PCC USP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

Vanderley M. John

CIMENTOS DE ESCÓRIA ATIVADA COM SILICATOS DE SÓDIO

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

SÃO PAULO
1995

John, Vanderley M.
Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio. São Paulo, 1995.
200 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1. Escória de alto forno. 2. Cimentos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t

AGRADECIMENTOS

Um trabalho de pesquisa é sempre uma atividade coletiva. As referências bibliográficas são o vestígio mais evidente deste esforço coletivo. Porém dificilmente conseguem reconhecer a participação de todos os envolvidos.

Em primeiro lugar, gostaria de registrar a importância de um grupo de pesquisadores que criou e desenvolveu o nosso Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Urbana da Escola Politécnica, o Núcleo Orientado para Inovação da Construção (NORIE) na UFRGS - onde fiz o curso de mestrado - e a extinta Divisão de Edificações no IPT. Eles iniciaram estudos de química dos materiais de construção, durabilidade, acústica, segurança ao fogo, instalações, patologia das construções, ciências dos materiais, conforto térmico, novos materiais, gerenciamento, etc. e, em menos de 20 anos, introduziram uma nova cultura científica na área cujo amadurecimento é observado pela crescente interação com o setor produtivo, que coloca os resultados da pesquisa a serviço da sociedade. Sem eles, este e muitos outros trabalhos não seriam possíveis.

Em um segundo grupo, gostaria de reunir o grande número de pessoas que me auxiliou diretamente no trabalho. Os colegas do Agrupamento de Materiais de Construção Civil da Divisão de Engenharia Civil do IPT - grupo do qual me orgulho de pertencer - colaboraram em discussões, críticas, leituras dos originais, na realização de um sem número de atividades e, inclusive, realizando tarefas que originalmente seriam minha atribuição. Gostaria de destacar a participação mais direta de Angelo Derolle, Antonio Jorgino, Claudio Sbrighi Netto, Éder Botura, João Carlos Marques, José Francisco de Paula, Kay Loh Uemoto, Maria Cecilia Florindo, Milton do P. F. de Carvalho, Neide N. M. Sato, Pedro C. Bilesky, Sidney Derolle, Valdecir A. Quarcioni, além dos meus estagiários, que em muitos momentos tiveram participação decisiva: Fabíola Rago, Marly Tudisco e Yuri M. F. Leichsenring. Ainda dentro do IPT, o apoio da equipe do Agrupamento de Tecnologia de Materiais Rochosos - em especial do Nilson de Paula, Mirian Cruxen B. de Oliveira e Jairo da Sant'Anna Tadeu - e do Laboratório de Medidas de Vazão e Máquinas de Fluxo, nas pessoas de Nilson M. Taira, Claudia dos Santos, Ismael Comparoto e Francisco C. Verderame. O apoio que obtive fora do IPT viabilizou parte importante deste trabalho. Os estudos de microssonda e difração de raios X foram realizados pela Sara L.R. Lenharo e Henrique Kahn, da equipe do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Depto. de Engenharia de Minas - EPUSP. Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizados na COPESP pela equipe do Prof. Humberto G. Riella. A equipe do Laboratório de Microssonda Eletrônica do Instituto de Geociências da UFRGS realizou os primeiros estudos por microssonda. O Eng. Dario de Souza Leite, da Gessy Lever - Div. Crossfield fornceu o silicato de sódio e a soda cáustica.

Finalmente à Maria Alba, pela amizade, pela compreensão e, também, pela orientação competente.

Este trabalho foi financiado com recursos do **Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT** e da **Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP.**

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO 1

2. A ESCÓRIA COMO AGLOMERANTE 7
2.1 HISTÓRIA 7
2.1.1 As primeiras experiências 7
2.1.2 O uso comercial da capacidade aglomerante da escória 8
2.1.3 Uso da escória como adição ao cimento Portland 15
2.1.4 O “desaparecimento” dos cimentos de escória 16
2.2 OS CONGRESSOS INTERNACIONAIS DE QUÍMICA DO CIMENTO 18
2.3 AS PESQUISAS NO BRASIL 22
2.4 POSSIBILIDADES DE MERCADO DOS CIMENTOS DE ESCÓRIA 23
2.4.1 Tendências de mudanças nas estratégias de mercado 24
2.4.2 Avanços no conhecimento dos materiais de construção 26
2.4.3 Conservação ambiental 28
2.4.4 Condições de mercado brasileiro 30
2.5 COMENTÁRIOS 33

3. A ESCÓRIA GRANULADA DE ALTO FORNO 35
3.1 A ORGANIZAÇÃO ATÔMICA 35
3.2 HIDRATAÇÃO DAS ESCÓRIAS 42
3.2.1 Uma visão histórica 42
3.2.2 A visão contemporânea 43
3.2.3 O processo de dissolução 45
3.2.4 O efeito do pH 47
3.2.5 Ativação das escórias 49
3.2.6 Compostos hidratados 52
3.3 REATIVIDADE DAS ESCÓRIAS DE ALTO FORNO 59
3.3.1 Teor de vidro 61
3.3.2 Composição química 62
3.3.3 Conclusões 66

4. ATIVAÇÃO DE ESCÓRIA COM SILICATOS ALCALINOS 67
4.1 OS SILICATOS DE SÓDIO 67

4.1.1 Produção de silicatos de sódio 68
4.1.2 Composição química 68
4.1.3 Natureza das soluções 69
4.2 REAÇÕES ENTRE SILICATOS DE SÓDIO E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO 71
4.3 CIMENTOS DE ESCÓRIA E SILICATOS ALCALINOS 75
4.3.1 Características das escórias 77
4.3.2 Composição química e concentração dos ativadores 79
4.3.3 Desempenho no estado plástico 82
4.3.4 Desempenho no estado endurecido 85
4.3.5 Comentários 91

5. PROJETO EXPERIMENTAL, MATERIAIS E MÉTODOS 93
5.1 PROJETO EXPERIMENTAL 93
5.2 MATERIAIS EMPREGADOS 98
5.2.1 Escória de alto forno 98
5.2.2 Silicato de sódio e soda cáustica 98
5.2.3 Cimento Portland 99
5.2.4 Areia 100
5.2.5 Cal hidratada 100
5.3 MÉTODOS DE ENSAIO 101
5.3.1 Preparação das diferentes composições dos silicatos de sódio 101
5.3.2 Resistência à compressão 102
5.3.3 Trabalhabilidade e variação da trabalhabilidade 102
5.3.4 Retração por secagem 103
5.3.5 Carbonatação 103
5.3.6 Calor de hidratação 105
5.3.7 Grau de hidratação 106
5.3.8 Distribuição de poros por intrusão de mercúrio 109
5.3.9 Absorção de água 110
5.3.10 Análise por microssonda eletrônica 111
5.3.11 Difração de Raios X 112
5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA 112

6. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E CONSISTÊNCIA 114
6.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO 114
6.1.1 Efeito do teor de SiO_2 115
6.1.2 O efeito do Na_2O 119
6.1.3 O efeito do $Ca(OH)_2$ 121
6.2 CONSISTÊNCIA 122
6.2.1 Discussão dos resultados 126

7. CARBONATAÇÃO, RETRAÇÃO E CALOR DE HIDRATAÇÃO 128
7.1 RETRAÇÃO POR SECAGEM 128

7.1.1 Discussão 130
7.2 CARBONATAÇÃO 131
7.2.1 Profundidade de carbonatação *versus* tempo 133
7.2.2 Profundidade de carbonatação *versus* resistência mecânica 134
7.2.3 Conclusões 136
7.3 CALOR DE HIDRATAÇÃO 136
7.3.1 Calor de hidratação aos 7 dias 136
7.3.2 Velocidade de liberação do calor (dQ/dT) 137
7.3.3 Discussão dos resultados 140

8. POROSIDADE E GRAU DE HIDRATAÇÃO 142
8.1 POROSIDADE 142
8.1.1 Distribuição de poros 142
8.1.2 Volume total de poros 146
8.1.3 Porosidade total *versus* resistência à compressão 148
8.1.4 Discussão dos resultados 150
8.2 GRAU DE HIDRATAÇÃO 152
8.2.1 Água não evaporável 153
8.2.2 Sólidos hidratados 156
8.2.3 Grau de hidratação e resistência à compressão 157
8.2.4 Discussão dos resultados 159

9. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MICROSSONDA ELETRÔNICA 160
9.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X 160
9.1.1 Discussão dos resultados 162
9.2 ANÁLISE POR MICROSSONDA ELETRÔNICA 165
9.2.1 Discussão dos resultados 168

10. CONCLUSÕES 160

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 178

APÊNDICE I - DADOS BRUTOS

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Influência do teor de Na_2O na composição química da água e do gel formado a partir de misturas contendo SiO_2=1,31g/l 73
Figura 4.2 - Influência do teor de CaO na água de mistura, expresso pela relação C/S nas concentrações CaO e SiO_2 na solução em contato com o gel (eixo esquerdo) e na relação C/S do gel. 73
Figura 5.1 - Esquema da câmara de carbonatação acelerada 105
Figura 6.1 - Influência do teor de SiO_2 na resistência à compressão a diferentes idades e para diferentes teores de $Ca(OH)_2$, com 5% de Na_2O. 116
Figura 6.2 - Influência do teor de SiO_2 na resistência à compressão a diferentes idades e para diferentes teores de $Ca(OH)_2$, com 2,5% de Na_2O 116
Figura 6.3 - Influência do teor de Na_2O na resistência à compressão para diferentes idades e teores de $Ca(OH)_2$ com SiO_2=0% 120
Figura 6.4 - Influência dos teores de SiO_2, $Ca(OH)_2$ e tempo na consistência de argamassas com 5% de $Ca(OH)_2$ 123
Figura 6.5 - Influência do teor de Na_2O na consistência para diferentes tempos, teores de $Ca(OH)_2$ e SiO_2. 125
Figura 7.1 Influência da idade e composição química na expansão e retração por perda de água de argamassas. 129
Figura 7.2 - Tempo *versus* profundidade de carbonatação, para profundidades < 20 mm.. 133
Figura 7.3 Relação entre da resistência e profundidade de carbonatação. 135
Figura 7.4 - Calor de hidratação acumulado *versus* tempo para diferentes composições de cimento.. 139
Figura 7.5 - Velocidade de crescimento do calor de hidratação (dQ/dT) para diferentes composições de cimento. 139
Figura 8.1 - Volume de intrusão de mercúrio para diferentes composições químicas 144
Figura 8.2- Influência da porosidade, medida de diferentes formas, na resistência à compressão 149
Figura 8.3 - Influência do teor de SiO_2 na resistência à compressão, em duas idades (Na_2O=5% e $Ca(OH)_2$ =2,5%) 158
Figura 9.1 - Difratogramas para diferentes composições químicas de cimento, aos 28 dias de idade. 161
Figura 9.2 - Imagens de elétrons retroespalhados de argamassa com 5% de Na_2O, 0% de SiO_2 e 5% de $Ca(OH)_2$. 167
Figura 9.3 - Imagens de elétrons retroespalhados de argamassa com 5% de Na_2O, 7,4% de SiO_2 e 5% de $Ca(OH)_2$.. 167

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição química típica das escórias de alto forno e do cimento Portland 27
Tabela 3.1- Compostos identificados em cimentos de escória sem clínquer.. 58
Tabela 4.1 - Resumo da composição química de ativadores encontrada na bibliografia 79
Tabela 5.1 - Esquema experimental adotado. 96
Tabela 5.2 - Composição química da escória 98
Tabela 5.3 - Composição química do silicato de sódio e da soda cáustica 99
Tabela 5.4 - Composição química do cimento Porltland empregado nos ensaios de carbonatação 99
Tabela 5.5 - Composição química do cimento Portland empregado nos ensaios de calor de hidratação. 100
Tabela 5.6 - Composição química da cal hidratada 101
Tabela 5.7 - Características físicas da cal hidratada 101
Tabela 6.1 - Resumo da ANOVA. O asterisco indica influência significativa. 115
Tabela 7.1 - Resumo da ANOVA da retração hidráulica. 128
Tabela 7.2 - Tabela resumo de ANOVA da profundidade da carbonatação. 132
Tabela 7.3 Resumo dos parâmetros da regressão $C= k\, t^{1/2}$ 134
Tabela 7.4 - Resumo de regressão não linear com o modelo $C = A.RC^{B}$ 135
Tabela 7.5 - Influência da composição química do cimento no calor de hidratação acumulado até os 7 dias 137
Tabela 8.1 - Diâmetros médios de limite (*threshold*) e da máxima concentração de poros. 143
Tabela 8.2 - Porosidade média total medida por absorção de água e intrusão de mercúrio e volumes de poros para diferentes faixas. 146
Tabela 8.3 - Resumo da ANOVA ($S=SiO_2$; $C=Ca(OH)_2$) 147
Tabela 8.4 - Resumo da ANOVA da absorção de água 148
Tabela 8.5 - Resumo da regressão conforme modelo $RC = a.P^{b}$ 150
Tabela 8.6 - Valores médios de água não evaporável e sólidos hidratados para diferentes idades e composições químicas. 153
Tabela 8.7 - Resumo da ANOVA para o teor de água não evaporável com Na_2O=5%. 154
Tabela 8.8 - Resumo da ANOVA da influência do Na_2O no teor de água não evaporável. 155
Tabela 8.9 - Resumo da ANOVA para o teor de água não evaporável com Na_2O=5%. 156
Tabela 8.10 - Resumo da ANOVA da influência do teor de Na_2O no teor de sólidos hidratados 157

RESUMO

Os cimentos de escória apresentam boas possibilidades de mercado, especialmente em aplicações em que o cimento Portland não possa ser utilizado ou onde o seu uso provoque uma elevação dos custos. A confecção de matrizes para fibras sensíveis aos álcalis e a produção de cimentos com baixo calor de hidratação são exemplos.

Neste trabalho, a escória foi ativada com silicato de sódio e cal hidratada. O ativador foi formulado de maneira a proporcionar teores de Na_2O de 2,5% e 5%, SiO_2 de 0% a 14,8% e $Ca(OH)_2$ de 0%, 2,5% e 5%.

O aumento dos teores de Na_2O e de SiO_2, dentro de determinados limites, propicia um notável crescimento da resistência à compressão. Este crescimento da resistência está associado a uma diminuição da porosidade, para um mesmo fator/água aglomerante. Certamente a diminuição da porosidade é devida a um menor grau de organização cristalina dos produtos hidratados, decorrente do aumento da velocidade de precipitação de hidratados e de gel de N-C-S-H. A adição de $Ca(OH)_2$ diminui a velocidade de perda da trabalhabilidade.

Os cimentos de escória ativada com silicatos de sódio podem apresentar resistência à compressão de até 100 MPa, superior à dos cimentos Portland, com calor de hidratação da mesma ordem de grandeza. A velocidade de carbonatação destes cimentos é equivalente a dos cimentos Portland de mesma resistência. No entanto, estes cimentos apresentam maior retração hidráulica.

ABSTRACT

Binders based on ground granulated blast furnace slag (BFS) are suitable for the building industry, mainly if the use of Portland cement is expensive or may cause problems, such as: alkali sensitive fibre-reinforced cement and concretes and low heat-hydration concretes.

BFS is activated by sodium silicates and hydrated lime. The compound's proportions are: Na_2O - 2.5 and 5.0%; SiO_2 from 0 to 14.8%; $CaOH_2$ - 0, 2.5 and 5%.

The increase of Na_2O and SiO_2 amounts allows a considerable improvement of binder strength, with values up to 100 MPa. This increase of the strength is related to the decrease of the porosity for a constant water-binder ratio. The porosity is affected certainly by the reduction of the degree of cristalynity of the hydrated compounds, due to the increase of the speed of precipitation of the hydrates or the N-C-S-H gel.

It is possible to obtain BFS binders stronger than the Portland cement, with similar hydration heat. The carbonation rate of these new binders is equivalent to those of Portland cement specimens with similar strength. However these BFS binders have higher drying shrinkage.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho tem por objetivo estudar de forma sistêmica a ativação da escória de alto forno com silicato de sódio, em diversos níveis de alcalinidade e de concentração de sílica, expressos em porcentagens de Na_2O e de SiO_2, respectivamente. O efeito da adição de diversos teores de $Ca(OH)_2$ no sistema será também investigado. Um objetivo decorrente é analisar o impacto da composição química dos produtos de hidratação, particularmente do C-S-H e sua relação C/S, no desempenho de cimentos formados pelo sistema SiO_2-CaO-Al_2O_3, que inclui os cimentos Portland.

Buscar-se-á explicar o efeito destas variáveis na (a) resistência à compressão em diversas idades, (b) consistência e sua variação no tempo, (c) calor de hidratação; (d) carbonatação acelerada; e (e) retração por secagem - requisitos de desempenho indispensáveis à análise da adequação de um aglomerante a determinada aplicação - através do seu efeito sobre (c) calor de hidratação, (f) água combinada ou de hidratação; (g) escória e sólidos combinados; (h) porosidade; (i) análise da microestrutura por elétrons retroespalhados. As técnicas de análise química, calor de hidratação, porosidade e de análise da microestrutura fornecem, juntamente com os dados da bibliografia, informações para o entendimento das causas e mecanismos de ação, permitindo a generalização dos resultados.

A utilização da escória como aglomerante elimina a etapa de calcinação da matéria prima, o que permite a redução do consumo de energia e do custo de produção dos cimentos. O Brasil é um grande produtor de escória de alto forno sendo apenas uma

parcela das escórias básicas consumida na forma de adição ao cimento Portland. A quase totalidade das escórias ácidas, produzidas por altos fornos a carvão vegetal, ainda se constituem resíduo que se acumula na usinas.

Por outro lado, as condições de absorção de uma tecnologia de cimentos de escória pelo mercado brasileiro vem crescendo no último período, conforme será detalhado na segunda parte do capítulo dois. Em primeiro lugar, a privatização do parque siderúrgico aumentou o interesse desta indústria em maximizar o seu faturamento com este subproduto. Os preços de escória subiram até 20 vezes após o processo de privatização e encontram-se hoje muito próximos do custo de produção do clínquer Portland. Desta maneira, a criação de mercados alternativos ao oligopsônio[1] cimenteiro é a única forma que as siderúrgicas dipõem para aumentar ainda mais o preço das escórias. Em segundo lugar, o preço do cimento no mercado brasileiro é superior ao do mercado internacional, tornando viável o emprego de ativadores de preços elevados. Em terceiro lugar, o conhecimento atual de ciência dos materiais permite, pela primeira vez, desenvolver cimentos destinados a aplicações específicas onde os cimentos de escória apresentem vantagens competitivas em relação aos cimentos Portland. O atendimento a necessidades específicas, denominado "*customization*"[2] é, hoje, a grande tendência na indústria e já está atingindo a produção cimenteira no Brasil e a forma de produção dos cimentos de escória - moagem mais adição de diferentes ativadores - tornam possível a formulação de diferentes cimentos sem alteração da estrutura produtiva, desde que estejam disponíveis os conhecimentos necessários.

---

[1]Oligopsônio, segundo o AURÉLIO, é uma "estrutura de mercado onde há apenas reduzido número de compradores".

Várias são as razões para a seleção dos silicatos de sódio como ativadores. Ao contrário da maioria dos ativadores, eles permitem a produção de cimento a partir de escórias ácidas, mercado ainda inexplorado no Brasil. A bibliografia indica que estes cimentos podem ter resistência à compressão muito superior à máxima possível nos cimentos Portland. O emprego de concretos de alta resistência vem crescendo rapidamente no mundo e no Brasil.

Finalmente, por incluir na sua composição a sílica (SiO_2) já dissolvida, a utilização deste ativador em combinação com a adição de $Ca(OH)_2$, permite variar a relação C/S nos cimentos produzidos dentro de um amplo espectro . Podem ser atingidas relações C/S <1, valor extremamente baixo se for considerada que esta relação nos cimentos Portland é tipicamente igual a 3. A análise destes resultados pode lançar luzes sobre o efeito da composição química do C-S-H no desempenho mecânico dos cimentos em geral, contribuindo para o entendimento mais completo dos mecanismos de influência das pozolanas nos cimentos Portland.

Desenvolvida na *ex-URSS* na segunda metade dos anos 50 e contando com usinas de produção deste cimento já a partir dos anos 60, este cimento foi apresentado pela primeira vez ao público ocidental através dos trabalhos de Voinovitch, Raverdy e Dron (Lab. Ponts et Chaussées, França) e Glukhovski, Rostovskaja e Rumina (Ucrânia) em 1980 no Congresso Internacional de Química do Cimento de Paris. A partir desta data, o número de Centros que pesquisam este produto tem crescido rapidamente, podendo-se destacar os estudos realizados no Canadá (CANMET e Universidade de Sherbrooke), Ucrânia (Kiev Civil Engeneering Institute), Finlândia (Technical Research Center e

---

[2]O termo vem do inglês *customer*, que significa cliente.

Divisão de Cimento da empresa Oy Partek Ab), China (Nanjing Institute of Chemical Technology), Inglaterra (Imperial College e a Universidade de Oxford), entre outros. No Brasil as pesquisas de cimentos de escória sem clínquer iniciaram-se há 15 anos no Agrupamento de Materiais de Construção Civil do IPT, que até hoje mantem uma linha sistemática de estudos.

Apesar do crescente número de publicações, devido aos interesses econômicos (patentes) envolvidos, a quase totalidade dos trabalhos limita-se a divulgar partes desconexas dos resultados obtidos. Por exemplo, até o momento, nenhuma teoria que tente justificar o elevado desempenho mecânico obtido por estes cimentos foi publicada. Assim, os mecanismos de ação e a tecnologia básica para a produção destes cimentos permanecem inéditas.

Por outro lado, o crescimento da resistência mecânica de concretos com cimentos Portland freqüentemente obtido, quando se empregam adições de microssílica e outras pozolanas, tem sido justificado por: (a) redução da zona de transição; (b) consumo da portlandita liberada na hidratação; (c) pelo efeito de microfíler; e (d) diminuição no volume de poros. Pouca ou nenhuma atenção tem sido dada à mudança na composição química do C-S-H e organização cristalina, por exemplo.

O trabalho está organizado em três partes. Na primeira parte, limitada ao capítulo dois, são investigados os condicionantes e possibilidades atuais para o emprego de cimentos de escória sem clínquer. Esta parte condicionou todo o desenvolvimento posterior do trabalho, incluindo o planejamento do experimento. A segunda parte (capítulos 3 e 4) apresenta uma revisão bibliográfica sobre escórias, silicatos de sódio e a produção de

cimento pela mistura destes. A terceira e última parte (capítulos 5 em diante) compreende a apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos.

O capítulo 2 inicia com uma revisão bibliográfica da história do emprego do poder aglomerante das escórias até os dias de hoje. Em seguida são apresentados os fatores que determinaram o seu virtual desaparecimento do mercado. Estabelecido o quadro histórico, são discutidas as possibilidades e os fatores condicionantes do emprego dos cimentos de escória sem clínquer no futuro próximo, tendo como referência o mercado de cimento, suas tendências de mudanças e os avanços no conhecimento científico. Adicionalmente é apresentado um resumo da discussão da escória nos Congressos Internacionais de Química do Cimento.

Em seu início, o capítulo 3 apresenta as principais características que conferem à escória granulada de alto forno o poder aglomerante. A seguir detalha-se o mecanismo de hidratação das escórias, com ênfase na participação do sódio no processo e sua incorporação nos produtos de hidratação, uma vez que, no âmbito deste estudo, o processo de hidratação deu-se em meio contendo concentrações significativas deste elemento. Todos os dados foram obtidos a partir de levantamento bibliográfico.

O capítulo 4 apresenta um resumo da bibliografia pertinente à ativação de escória por silicatos alcalinos. A primeira parte apresenta os silicatos de sódio, incluindo a natureza das soluções com que a escória vai entrar em contato. A segunda parte discute as possibilidades de reação química entre os silicatos alcalinos e a cal adicionada utilizada para controle da pega dos cimentos de escória ativada com silicatos de sódio. A última parte resume a bibliografia referente aos cimentos produzidos pela ativação da escória por silicatos de sódio. São destacadas as concentrações usuais dos diferentes

componentes dos ativadores, as características desejáveis das escórias, o desempenho no estado plástico e no estado endurecido, incluindo durabilidade.

O capítulo 5 apresenta a caracterização dos materiais empregados, o projeto dos experimentos, bem como os métodos de ensaio, produção, cura, estocagem e preparação das amostras utilizadas. O capítulo 6 apresenta o impacto das variáveis nos indicadores de desempenho: resistência à compressão de argamassas e consistência. Os resultados obtidos nos estudos de carbonatação natural e acelerada, calor calor de hidratação em garrafa de Langavant, bem como da retração por secagem são apresentados no capítulo 7. O capítulo 8 mostra a influência dos ativadores na porosidade, medida através de absorção de água e de intrusão de mercúrio, e no grau de hidratação, medido através de teor de água não evaporável e da fração de sólidos hidratados por dissolução seletiva. O capítulo 9 mostra a influência dos ativadores na composição das fases hidratadas, identificadas através de difração de Raios-X, bem como uma apreciação da morfologia de pastas e argamassas através de microssonda eletrônica, buscando especialmente detectar diferenças entre a matriz e a sua interface com o agregado. Os capítulos 6, 7 e 8 incluem resumos das análises estatísticas realizadas. Finalmente, o capítulo 10 apresenta as conclusões obtidas. Os principais resultados experimentais não tratados, estão apresentados no Apêndice I.

2. A ESCÓRIA COMO AGLOMERANTE

2.1 HISTÓRIA

2.1.1 As primeiras experiências

Para alguns autores a capacidade aglomerante da escória granulada de alto forno já era conhecida antes que Aspdin registrasse sua patente do cimento Portland em 1824. MATHER (1957) afirma que em 1774 Loriot observava o poder aglomerante de escórias misturadas com cal hidratada. Para VENUAT (*apud* BATTAGIN & ESPER, 1988), em 1818, Vicat já considerava a possibilidade de produção de aglomerante a partir da escória.

Para outros, foi somente em 1862 ou 1863 que Emil Langen, diretor-chefe da Friedrich-Wilhelm Iron and Steelworks, em Troisdorf, Alemanha, produziu cimentos de escória[3] pela primeira vez (GUTTMANN *apud* SCHRÖDER, 1969; SMOLCZYK, 1980), adicionando cal hidratada à escória granulada. Já para CLÉRET DE LANGAVANT (1949) a capacidade aglomerante da escória somente foi descoberta em 1880.

A verificação do poder aglomerante das escórias provavelmente esteve ligada à disponibilidade de escória vítrea, uma vez que, como será descrito posteriormente, as escórias cristalinas não possuem poder aglomerante. Como a granulação da escória, responsável por sua vitrificação, foi introduzida cerca de dez anos antes da experiência

[3]Neste trabalho a expressão "cimentos de escória" identifica cimentos de escória sem clínquer Portland. Em contraposição, a expressão "cimentos com escória" identifica os cimentos Portland com adição de escória.

de Langen (SCHRÖDER, 1968), em 1853 (SMOLCZYK, 1980), parece mais razoável supor que a verificação experimental tenha sido posterior à introdução da granulação.

2.1.2 O uso comercial da capacidade aglomerante da escória

O primeiro registro de utilização comercial da capacidade aglomerante da escória é de 1865 (KERSTEN, 1921). Operavam na Alemanha fábricas capazes de produzir diariamente até 70 mil blocos de alvenaria,confeccionados com escória granulada moída e cal hidratada.

A norma suiça de materiais para a fabricação de argamassas, elaborada por TETMAJER em 1900, e aprovada em agosto de 1901 pela Associação dos Fabricantes de Cal e Cimentos e pela Sociedade Suiça de Engenheiros e Arquitetos (LEDUC & CHENU, 1912 p.227), inclui os cimentos de escória obtidos da mistura desta com cal hidratada ou hidráulica. Esta norma recomendava a aplicação destes cimentos em obras expostas à água ou à umidade e em concretagens submersas, desde que não fosse necessária uma resistência mecânica elevada. Exigia que os cimentos de escória possuissem finura inferior a 1% de retido na peneira de 900 malhas por cm^2, mais elevada do que os 5% exigidos para o cimento Portland. Estabelecia também uma resistência à compressão mínima, aos 28 dias, de 80% da especificada para os cimentos Portland.

LEDUC & CHENU (1912 p.91), também apresentam os cimentos de escória, obtidos pela mistura de cal aérea ou hidráulica com escória de alto forno básica e rica em alumínio. Consideram assim que a escória é um tipo de pozolana artificial.

SECO DE LA GARZA (1913) apresentava aos leitores de seu manual de cálculo do concreto armado os cimentos de escória ao lado dos cimentos Portland e romano. Segundo este autor, a escória básica moída recebia a adição de 15% a 30% de cal. Esta mistura era ainda submetida a mais duas moagens. Relata que na época operava em Sestao (Bilbao, Espanha) uma fábrica deste tipo de cimento. O autor considerava que os cimentos de escória apresentavam “as mesmas qualidades que os Portland” e eram mais baratos, apresentando no entanto algumas desvantagens: (1) pega muito lenta (8 a 12 horas); (2) necessidade de cura permanente para evitar fissuras; (3) elevado risco de danos por congelamento; (4) risco de ataque pela água do mar.[4]

MALETTE (1924 p. 390) cita que uma Comissão francesa de normalização, criada em 1918, elaborou as "Condições gerais aplicáveis ao mercado de fornecimento de aglomerantes hidráulicos". Embora o autor não classifique as escórias como pozolanas, neste documento específico, os cimentos de escória são considerados um dos tipos de cimento pozolânico. A finura é uma característica considerada crítica para o desempenho destes cimentos. Sua pega é considerada lenta, e a resistência é satisfatória, sendo considerado mais recomendável em obras hidráulicas do que em obras aéreas.

PULVER (1922) apresenta os cimentos de escória e cal hidratada como de pega lenta e de emprego limitado a partes não importantes e não expostas das obras. Afirma ser este tipo de cimento pouco usado.

---

[4]Este último fato pode estar associado à presença de hidróxido de cálcio no produto hidratado, que apresenta elevada solubilidade e pode combinar-se com os sulfatos presentes na água do mar, resultando em expansão.

FOERSTER (1928 p.302) descreve os cimentos de escória como produtos de uma mistura de cal hidráulica e escória granulada de alto forno. Com proporção cal:escória de 1:2, os cimentos podiam ser de pega rápida (10 min) ou normal (30 min). Recomendava-se que estes cimentos não fossem aplicados durante o inverno, devido ao risco de congelamento, nem sob fluxo intenso de água, embora fossem adequados a obras hidráulicas. A resistência do cimento de pega normal era similar à do cimento Portland.

O mesmo autor também relata a produção de ladrilhos compostos de misturas de 5 a 6 partes de escória granulada de alto forno *in natura* com 1 parte de cal hidratada e, eventualmente, escória moida. Estes ladrilhos eram produzidos por prensagem e curados ao ar durante 7 ou 8 dias. Também relata a produção de lãs de escória e de blocos de alvenaria a partir da escória ácida fundida.

WITHEY & ASTON (1939), na oitava edição revisada de um compêndio sobre materiais de construção, editado desde 1897, relatam que em 1937 operavam no Alabama duas fábricas de cimento pozolânico [*sic*] tendo como matérias-primas cal hidratada e escória, além de uma pequena quantidade de hidróxido de sódio para acelerar a pega. No entanto, o efeito acelerador do hidróxido de sódio desaparecia com o envelhecimento dos cimentos. Segundo estes autores, a resistência mecânica era menor do que a do cimento Portland, possuiam baixa resistência ao atrito e o *United States Army Engineers* não recomendava este tipo de cimento para superfícies expostas permanentemente ao ar porque a oxidação dos sulfetos levava a uma destruição da superfície. Por outro lado, acreditava-se que apresentava maior resistência à água do

mar, porque tinham “maior conteúdo de silício”, opinião contrária àquela expressa por SECO DE LA GARZA (1913).

FÉRET (1939), em revisão ampla sobre o emprego de escória, afirma que os cimentos de escória misturada com clínquer Portland vinha tomando de maneira crescente o mercado dos cimentos de cal e escória. Na opinião do autor, este fato ocorria porque os primeiros apresentavam maior resistência química e mecânica. Na época, era prática corrente a adição de carbonato de sódio, cloreto de sódio, sulfato de sódio ou sulfato de cálcio para acelerar o ganho de resistência dos cimentos de escória e cal. A quantidade de informações apresentadas sobre os cimentos de escória ativadas com cal leva a crer que o seu emprego chegou a ser importante. Conforme este autor, o teor e a natureza da cal empregada influenciam a resistência mecânica e química dos produtos hidratados, e a resistência química máxima é obtida pela adição de um teor de cal hidratada levemente inferior ao necessário para a obtenção da resistência máxima.

ROGERS & BLAINE *apud* WITHEY & ASTON (1939) estudaram, em 1934, 41 cimentos de alvenaria existentes no mercado norte-americano dos quais 6 continham grande quantidade de escória.

PURDON (1940), ao apresentar a tecnologia de ativação de escórias de alto forno com álcalis, comenta que, na época, era comum o emprego de cal hidratada, cimento Portland e mistura de anidrita e cimento Portland para a ativação da escória. Considera que a escória ativada com cal hidratada (de 10% a 30%) apresenta emprego limitado pela sua velocidade de ganho de resistência excepcionalmente baixa, sendo empregada normalmente em fundações.

No livro de KLEINLOGEL (1950) editado em 1941, o verbete “cimento de escória” identifica os cimentos obtidos por mistura de cimento Portland e escória de alto forno. Nenhuma menção aos cimentos de escória sem clínquer é apresentada.

CLÉRET DE LANGAVANT (1949) afirma que as dificuldades de emprego estavam levando ao abandono da utilização dos cimentos de escória em diversos países, mas que a Alemanha e a França, grandes produtores de escória, utilizavam aproximadamente 1 milhão de toneladas anuais de cimentos com escória. Na Alemanha, segundo o autor, empregava-se normalmente os cimentos Portland com adição de escória, enquanto que na França, os cimentos de escória “propriamente ditos”, possívelmente sem clínquer.

Já no 2° Congresso Internacional de Química do Cimento (Londres, 1952), em abrangente revisão do estado-da-arte dos cimentos de escória, KIEL (1952) afirma que os cimentos de escória ativada com cal hidratada, chamados na Alemanha de *Mischbinder* ou *Shlackenbinder* ou de *ciment de laitier à la chaux* na França, surgem apenas em períodos de carência de aglomerantes ou têm apenas “importância local”. Devido à carbonatação da cal utilizada como ativador durante a estocagem do cimento, era usual adicionar um excesso de cal nos cimentos comercializados, com prejuízo da resistência mecânica inicial. Segundo o mesmo autor, por esta razão, estes aglomerantes eram considerados como “aglomerante hidráulico de qualidade inferior” e não possuiam mais importância. Na Alemanha, os cimentos de escória ativados com cal não podiam ser designados como “cimentos”, porque apresentavam resistência mecânica inferior ao mínimo exigido.

No mesmo trabalho, o autor identifica o crescimento na produção de cimentos de escória, devido ao interesse em: (1) redução do consumo de carvão; (2) redução do calor

de hidratação em concreto massa, embora apresentassem baixa resistência inicial e, consequentemente, sensibilidade a baixas temperaturas; e (3) alta resistência a águas sulfatadas, como a água do mar. KIEL ainda registra no mesmo trabalho o descobrimento da ativação da escória por sulfatos, feita por KÜHL, em 1908, o que levou ao desenvolvimento dos cimentos supersulfatados - uma mistura de escória, anidrita e pequena porcentagem de clínquer Portland - especialmente em países onde a escória continha alto teor de alumina, como Bélgica, Alemanha e França.

Ari Torres propôs em 1941 (TORRES, 1955), em texto que visava contribuir para as discussões futuras no âmbito da ABNT, três categorias de aglomerantes obtidos pela mistura de escória com cal hidratada (sem clínquer): (1) "aglomerante de escória com cal" para misturas com mais de 70% de cal; (2) "cal metalúrgica" para teores de escória menores do que 70%; e, (3) cimento metalúrgico sulfatado que deveriam conter escória, sulfato de cálcio, cal ou cimento Portland. No entanto, não existe qualquer registro da produção comercial de qualquer destes tipos de cimentos no Brasil (PIANCA, 1955; BATTAGIN & ESPER, 1988; PETRUCCI, 1978).

Em 1960, no momento em que no ocidente os cimentos de escória sem clínquer virtualmente desapareciam, começa-se a produzir na ex-URSS em uma planta piloto um cimento de escória ativada com compostos alcalinos, provavelmente o silicato de sódio. Quatro anos depois começa a produção em escala industrial (GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA, 1980). Segundo estes autores, em 1974, esta tecnologia já era empregada na Polônia; entre 1977 e 1979 foram confeccionadas as normas GOST para estes cimentos, e em 1980, já existiam fábricas produzindo cimentos com resistências variando entre 100 e 125 MPa nas cidades de Perm, Tula, Krivoj Rog,

Alma-Ata e Tashkent. Conforme VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON (1981) a possibilidade de ativação de escória por silicato de sódio foi descoberta acidentalmente por A.I. JILIN, o qual observou que ao adicionar como “carga” a escória granulada ao silicato de sódio, este último endurecia mais rapidamente, tendo sido as primeiras pesquisas desenvolvidas pelos russos OUTKIN e POUJANOV entre 1955 e 1960. Paradoxalmente KHOLIN & ROYAK (1960), no artigo apresentado no 4° Simpósio de Química do Cimento, em Washington, com o objetivo de apresentar os cimentos de escória na URSS, não fazem qualquer menção a essa tecnologia em desenvolvimento.

SCHRÖDER (1968) ainda detecta a produção de cimentos de escória ativada com cal hidratada em um pequeno número de países e em quantidades muito pequenas. Como exemplo, cita a França, onde seria produzido o “*ciment de laitier au Portland*” (*sic*). Para LEA (1970) no final dos anos sessenta a utilização dos cimentos de escória ativados com cal hidratada ¨estava praticamente abandonada (*died*)¨, embora em alguns países, como a Bélgica, a França e os Estados Unidos continuassem a constar da normalização técnica de cimentos de alvenaria.

SMOLCZYK (1980), em ampla e consistente revisão, não faz qualquer menção a cimentos de escória sem clínquer. REGOURD (1980) discute várias formas de ativação da escória, sem no entanto citar qualquer aplicação comercial dos produtos sem clínquer. Em datas posteriores nenhuma citação de emprego comercial de um cimento de escória tampouco foi citada.

Em resumo, os dados disponíveis indicam que, com exceção dos cimentos ativados com álcalis produzidos no Leste Europeu, não se observa produção significativa de cimento de escória sem clínquer no resto do mundo, a partir dos anos 50.

2.1.3 Uso da escória como adição ao cimento Portland

Se o cimento de escória sem clínquer desapareceu rapidamente, a adição de escória ao clínquer Portland cresceu continuamente em todo o período.

Segundo KIEL (1952), somente 20 anos depois do trabalho de Langen foi introduzida a adição de escória ao cimento Portland sendo que apenas em 1901, quando foi reconhecido que somente a escória vítrea granulada poderia ser utilizada, teria sido introduzido na Alemanha, sob considerável oposição, o nome "*Eisenportlandzement*". O autor ainda destaca os trabalhos de PASSOW que promoveu os cimentos de escória, o que levou à introdução dos cimentos de alto forno em 1907.

Segundo KERSTEN (1921) em dezembro de 1909 era editada a norma alemã de cimento Portland com adição de até 30% de escória de alto forno. Em 1917, conforme o mesmo autor, era editada a norma de cimento de alto forno, que permitia a adição de até 85% de escória. Em 1921 existia inclusive uma Associação Alemã de Fabricantes de Cimento de Alto Forno. Em 1911 era editada a norma russa para cimentos de alto forno, introduzido no mercado por volta de 1916 (KHOLIN & ROYAK, 1960).

Em 1952 a normalização em países como a Bélgica, Inglaterra, França, Alemanha, Holanda e Estados Unidos, permitiam a adição de 65% de escória nos cimentos de alto forno (KIEL, 1952). Neste mesmo ano, França, Alemanha e Bélgica produziam cimento supersulfatado, sendo que nos dois últimos havia normalização específica.

Em 1959 os cimentos de alto forno compreendiam aproximadamente 35,3% da produção de cimento na ex-URSS (KOLIN & ROYAK, 1960) e, no Japão, eram produzidas entre 1,5 e 2 milhões de toneladas (NAGAI, 1960).

Na década de 70 SMOLCZYK (1980) constatou que na Polônia, Holanda, Bélgica, Romênia, França e URSS mais de 30% do cimento produzido continha escória, em teores entre 5 e 95%.

No Brasil, a adição de escória de alto forno ao cimento Portland iniciou-se em 1952 (BATTAGIN & ESPER, 1988) e tem crescido continuamente. É importante lembrar que, dos 7 milhões de toneladas de escória de alto forno produzidas anualmente no Brasil, cerca de 2,5 milhões são provenientes da produção de ferro gusa em altos fornos que empregam carvão vegetal, gerando uma escória ácida, onde a relação[5] C/S < 1, menos reativa do que as escórias básicas (C/S>1) produzidas nos altos fornos que utilizam carvão coque. A ABCP (SOARES, 1982) apresenta um detalhado panorama da produção de escórias ácidas no Brasil e BATTAGIN & ESPER (1988) das escórias básicas, este útlimo incluindo dados sobre o seu emprego na indústria cimenteira nacional.

2.1.4 O "desaparecimento" dos cimentos de escória

A justificação do crescente desinteresse pela produção de cimentos de escória sem clínquer é certamente útil para melhor julgamento das possibilidades do emprego atual deste produto.

Na bibliografia consultada foram observadas várias desvantagens destes cimentos, dentre as quais a resistência mecânica relativamente baixa, especialmente nas primeiras idades, citada por vários autores, a começar pela norma elaborada por TETMAJER em 1900, citada por LEDUC & CHENU, 1912. PURDON (1940), SECO DE LA GARZA

(1912), FÉRET (1939), WITHEY & ASTON (1939), entre outros, embora esta característica dependa de vários fatores, dentre os quais as características de cada escória. Esta baixa velocidade de ganho de resistência tem decorrências fundamentais no processo de construção, exigindo cura prolongada e expondo o concreto ao risco de congelamento em períodos de baixa temperatura (SECO DE LA GARZA, 1912; FOERSTER, 1928; PULVER, 1922).

LEA (1970) atribui o abandono do cimento de escória ativado com cal hidratada tanto à sua baixa resistência mecânica como também à deterioração, pela carbonatação da cal, durante os longos períodos de armazenagem, que reduzia ainda mais a resistência mecânica. O mesmo fato é citado por FOERSTER (1928), FÉRET (1939) e WITHEY & ASTON (1939). Provavelmente o cimento Portland é tão ou mais suscetível a degradação durante o estoque pela ação da umidade. No entanto, enquanto que a deterioração por carbonatação dos cimentos de escória ativada com cal hidratada é praticamente ¨invisível¨, a degradação do cimento Portland é evidenciada pela formação de grumos de hidratados.

Outros problemas são também citados, como a tendência à fissuração (SECO DE LA GARZA, 1913), a ocorrência de deterioração superficial quando em contato com o ar (WITHEY & ASTON, 1939), resistência química inferior à obtida pela mistura cimento de escória e cimento Portland (FÉRET, 1939).

A única vantagem citada de maneira repetida é a resistência ao ataque pela água do mar. Quando é adicionado excesso de cal aos cimentos sem clínquer, estes tornavam-se

---

[5]Adota-se a terminologia usual em química do cimento: C=CaO; S= SiO_2; A= Al_2O_3; F=Fe_2O_3

sensíveis ao ataque pelos sulfatos presentes, conforme pode ser deduzido de SECO DE LA GARZA (1913).Mas, mesmo neste particular, os cimentos Portland com adição de escória apresentavam desempenho superior, aliado a uma resistência mecânica maior (FÉRET, 1939).

Assim, segundo a maioria dos autores citados, os cimentos de escória ativada com cal não apresentavam nenhuma vantagem competitiva frente a cimentos Portland e misturas destes com escória moída, exceto, talvez, o seu custo de produção. Por outro lado, apresentavam desvantagens importantes, como a baixa resistência mecânica inicial.

2.2 OS CONGRESSOS INTERNACIONAIS DE QUÍMICA DO CIMENTO

No 1.º Simpósio de Química do Cimento, em Estocolmo (1938), FORSÉN, em artigo que debate produtos que afetam a pega dos cimentos, discute a hidratação da escória. Neste Congresso, os cimentos de escória incluem tanto os ativados com cal hidratada ou com clínquer Portland. TAWERS (1938), discute as idéias de FORSÉN. No mesmo Congresso, LEA (1938) diferencia escórias de alto forno de pozolanas. Discute-se o efeito de diversas substâncias sobre a hidratação da escória, particularmente do hidróxido de sódio e dos sulfatos. São apresentados estudos de variação da água combinada e da dissolução de escória.

No Congresso de Londres, em 1952, na revisão dos avanços no conhecimento da hidratação de cimentos, LEA (1952) afirma que *a principal questão relativa aos cimentos com escória é a compreensão dos fatores que controlam a hidraulicidade das escórias*. No mesmo Congresso, KEIL (1952) apresenta extensa revisão sobre cimentos contendo escória. Este trabalho está centrado fundamentalmente em critérios para

avaliação da hidraulicidade da escória e da determinação do conteúdo de escória nos cimentos Portland de alto forno, embora apresente também um breve histórico do uso da escória como aglomerante. O autor já registra o crescente desinteresse pelos cimentos de escória sem clínquer. As discussões do artigo de KEIL concentram-se quase todas em torno da avaliação da hidraulicidade da escória. A única exceção é a discussão de PURDON (p.576), que tendo realizado trabalhos recentes na ativação de escória por hidróxido de sódio, carbonato de sódio e/ou cal hidratada (ver PURDON, 1940) afirma que os cimentos de escória sem clínquer apresentam maior resistência ao ataque por sulfatos. A bibliografia citada por KEIL (1952) apresenta 63 trabalhos concentrados principalmente nos diversos aspectos da adição da escória aos cimentos Portland.

No 4° Simpósio, realizado no final de 1960, em Washington, KRAMER (1960) apresenta uma longa revisão de escórias de alto forno e cimentos de escória. O trabalho pode ser dividido em duas partes. Na primeira, o autor apresenta extensa revisão do papel da escória na produção do ferro gusa, analisando os impactos no desempenho da escória como aglomerante. Na segunda parte, discute formas de avaliar a hidraulicidade da escória. KHOLIN & ROYAK (1960) apresentam a experiência do emprego de cimentos de escória na ex-URSS, incluindo resultados de pesquisas sobre hidraulicidade, hidratação e mesmo produção de clínquer a partir da escória ainda líquida, emprego de escórias com elevada área específica. No entanto, não faz qualquer referência aos trabalhos de OUTKIN e POUJANOV, citados por VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON (1981). NAGAI (1960) apresenta resultados de um estudo que visa desenvolver no Japão um cimento de alvenaria. Neste trabalho são apresentados, pela primeira vez, em um Simpósio de Química de Cimento, resultados experimentais do emprego de silicatos de sódio como ativadores.

Os comentários ao trabalho de KRAMER (1960) discutem aspectos variados, como o número de coordenação do Al^{3+} (KONDO e SMOLCZYK), a composição ótima da escória (KONDO), processos de moagem (KONDO), formas de avaliação da escória (KONDO e WELCH), além de apresentar resultados diversos como a hidratação (MALQUORI, SERSALE e GIORDANO-ORSINI) e ativação (KONDO e WILLIAMS & CHOPRA).

Durante o Congresso de 1960 o uso do termo "ativador" ainda não está consolidado. KRAMER adota igualmente os termos acelerador e ativador. Todos os comentários adotam o termo ativador, exceto o de KONDO que prefere excitador. NAGAI (1960) utiliza o termo acelerador para os compostos químicos que entram em pequena proporção e considera a cal como um segundo material básico, ao lado da escória.

No 5.º Congresso, em Tóquio (1964), o artigo principal da Sessão "Escórias e Cimentos de Escórias" é elaborado por Fritz Schröder e sua equipe (SHRÖDER, 1968). Um extenso relatório com 50 páginas e 277 referências bibliográficas atestam o avanço do conhecimento sobre cimentos de escória. O trabalho aborda desde aspectos do papel e da formulação da escória de maneira adequada ao processo siderúrgico até aspectos de durabilidade dos cimentos de escória frente à carbonatação, à corrosão do aço e ao ataque por sulfatos, passando por discussões sobre o estado vítreo, granulação, critérios para avaliação da hidraulicidade. Os demais artigos discutem novas possibilidades de adição de escória aos concretos de cimento Portland (IWAI, MORI, YODA & OSHIMA, 1968 e STUTTERHEIM, 1968), hidratação da escória na presença de clínquer (SATARIN & SYRKIN, 1968, CESARENI & FRIGIONE, 1968; e YANG, 1968), estrutura atômica da escória, em especial o número de coordenação do alumínio

(CHOPRA & TANEJA, 1968), a influência da composição química na hidraulicidade (CHERON & LARDINOIS, 1968; MINATO, 1968), metodologia de avaliação do teor de escória adicionada ao clínquer e do teor de escória hidratada (KONDO & OSHAWA, 1968). De maneira geral, a discussão está limitada ao emprego da escória associada ao clínquer Portland.

No 7° Congresso, em Paris, três relatórios principais abordam as escórias: SMOLCZYK (1980), REGOURD (1980) e DAIMON (1980). O primeiro apresenta uma extensa revisão bibliográfica sobre a escória, sua estrutura, métodos para avaliação da hidraulicidade, durabilidade dos cimentos contendo escória, além de uma revisão geral do emprego de escória como aglomerante. O terceiro aborda o mecanismo e a cinética de hidratação dos cimentos de escória quando ativada com diferentes compostos químicos. REGOURD (1980) apresenta uma visão das reações de hidratação, da microestrutura dos compostos hidratados e da escória, utilizando diversos ativadores. Neste Congresso, o emprego do termo ativador está definitavamente consolidado e é perceptível o interesse em pesquisas visando a ativação da escória por outros compostos além do clínquer Portland. É evidente o avanço na compreensão da estrutura atômica do vidro e algum avanço na avaliação da hidraulicidade. Neste mesmo Congresso, GLUKHOVSKY; ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) apresentam artigo sobre a experiência da ex-URSS em ativação alcalina de escórias utilizando silicatos de sódio. VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON (1981) apresentam os primeiros resultados de uma pesquisa sobre ativação de escória com silicato de sódio e gipsita. Ele marca um crescimento quase explosivo da pesquisa da escória como aglomerante, especialmente na França, totalizando 18 artigos.

No 8° Congresso, no Rio de Janeiro, REGOURD (1986) apresenta o relatório principal sobre as características e ativação das adições, dentre os quais se inclui a escória. A novidade é a existência de dois novos cimentos de escória sem clínquer: o obtido por ativação com metassilicato de sódio e gipsita, o cimento F, também baseado em ativação alcalina. Observa-se um avanço na compreensão e avaliação da organização atômica do vidro da escória (REGOURD, 1986; UCHIKAWA, 1986, DRON, 1986, GOVOROV, 1986), novos trabalhos na avaliação da hidraulicidade das escórias (DRON, 1986, SHOKOLNICK, 1986, BATTAGIN, 1986) e na hidratação (SATO; KONISHI & FUKAYA, 1986, MARCHESE, 1986, SILSBEE, MALEK & ROY, 1986, LOU *et al., 1986*), e um aumento no número de trabalhos sobre ativação alcalina (MALOLEPSZY, 1986, MALOLEPSZY & PETRI, 1986, PARAMESWARAN & CHATTERJEE, 1986), totalizando cerca de 20 trabalhos.

2.3 AS PESQUISAS NO BRASIL

No Brasil, a pesquisa de cimentos de escória sem clínquer acontece no início dos anos 80 com dois diferentes grupos do IPT desenvolvendo abordagens complementares.

TEZUKA, FLORINDO & SILVA (1984) apresentam os resultados do que provavelmente é a primeira pesquisa de cimentos de escória sem clínquer no Brasil, realizada no IPT. Estes autores estudam as influências da finura na resistência mecânica, retração e expansibilidade em escória ativada com soda cáustica e cal hidratada.

CINCOTTO *et al.* (1986) e CINCOTTO (1989) apresentam os resultados de estudo de ativação de escória com cal dolomítica, cálcica e residual da indústria de acetileno, em diferentes teores. Resultados de outra pesquisa do efeito do teor de cal hidratada na

ativação de escória podem ser encontrados em SILVA, FLORINDO & ALMEIDA (1991). SILVA & ALMEIDA (1986) apresentam resultados da avaliação do emprego da escória básica como agregado miúdo. Posteriormente foi efetuada uma pesquisa abrangente sobre a ativação da escória com cal e gipsita, visando a produção de aglomerante de baixa alcalinidade para utilização com fibras vegetais (CINCOTTO & JOHN, 1990). TANGO & VAIDERGORIN (1991) apresentam resultados de estudo de ativação sulfato-cálcica de escória francesa.

Além do IPT, a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) realizou pesquisas sistemáticas na área, visando especialmente o seu emprego como adição aos cimentos Portland. BATTAGIN & ESPER (1988) apresentam uma panorâmica deste emprego. BATTAGIN (1986) apresenta metodologia rápida para análise da basicidade das escórias. SOARES (1982) investiga as possibilidades de utilização das escórias ácidas como adição ao cimento. TANGO, SILVA & JOHN (1991) apresentam um resumo dos trabalhos realizados no IPT. CINCOTTO & BATTAGIN (1992) resumem os resultados das pesquisas no Brasil.

2.4 POSSIBILIDADES DE MERCADO DOS CIMENTOS DE ESCÓRIA

Para avaliar as possibilidades atuais e os condicionantes para a entrada no mercado de cimentos de escória é necessário considerar (1) as mudanças nas estratégias de mercado; (2) o avanço do conhecimento na área de materiais de construção; (3) a crescente consciência de preservação ambiental; além de (4) condições específicas do mercado brasileiro.

2.4.1 Tendências de mudanças nas estratégias de mercado

Qualidade não significa o atendimento de especificações técnicas, mas, antes de mais nada, a satisfação das necessidades dos usuários ou clientes, sejam elas conscientes ou não (ABNT, NB 9000). Nos últimos anos, a adoção destes conceitos tem sido crescente nas empresas do Brasil e exterior, com decorrências importantes, tanto do ponto de vista da capacitação técnica das empresas como da estratégia de *marketing*[6].

Por esta razão, a indústria começa a adotar uma estratégia de *marketing* designada em inglês pela palavra *customization.* 'É a era da produção flexível, em que as fábricas se curvam ao gosto do consumidor e tentam oferecer a cada um exatamente o que ele quer...:" (EXAME, 1994 p. 91). Esta forma de produzir atinge inclusive o mercado de apartamentos residenciais em São Paulo, onde 5 construtoras oferecem, dentro de alguns limites, possibilidades dos compradores alterarem a planta do apartamento (FIGUEIREDO, 1994).

A indústria do cimento tende a acompanhar a tendência. Produtores médios nacionais vêm desenvolvendo uma estratégia que visa a "produção de cimentos diferenciados, específicos para cada aplicação existente" planejando inclusive "fabricar conforme os projetos, garantindo o desempenho nas diferentes etapas da construção civil, com uma gama variada de tipos de cimento" (MINÉRIOS/MINERALES, 1993). Nos EUA pode ser observado atualmente um grande esforço de pesquisa e desenvolvimento de materiais e tecnologias destinadas a atender necessidades específicas, como por exemplo, tapar buracos em rodovias e aumentar a vida útil de pontes e viadutos (STIX,

1983). KLATT (1987), partindo do pressuposto que o fato dos cimentos atenderem normas técnicas estabelecidas a longo tempo não significa que estes sejam os mais adequados em todas as diferentes aplicações, sugere que a diversificação de materiais pode gerar economia, o que interessaria particularmente aos países mais pobres. Sugere, então, a produção de cimentos de baixa resistência mecânica e menor custo de produção, adequados a serviços como assentamento e revestimento de alvenaria e mesmo pequenos pré-fabricados.

NAGAI (1960) justifica o desenvolvimento de cimentos de alvenaria, destinados ao revestimento e assentamento de alvenarias tanto com possibilidade de redução de custos e várias necessidades específicas, como pega mais lenta, menor risco de fissuração e o menor risco de eflorescências que as obtidas com o emprego do cimento Portland convencional.

Por outro lado, tem se observado, históricamente, um aumento da resistência mecânica dos concretos, especialmente com o desenvolvimento recente dos concretos de alta resistência. Assim, pode-se detectar que existe demanda no mercado cimenteiro para: (1) cimentos destinados a alvenarias, com baixa resistência mecânica, pega lenta, etc.; (2) cimentos para concretos de baixa resistência, destinados a pequenas construções; (3) cimentos para concretos de alta resistência; (4) cimentos especiais, destinados a ambientes agressivos, indÚstrias de pré-moldados, etc.

---

[6]Seguindo sugestão de PICHI (1993) adota-se aqui o termo em inglês, de uso consagrado no Brasil.

2.4.2 Avanços no conhecimento dos materiais de construção

O estágio atual de conhecimento de materiais de construção, de métodos de cálculo e de controle da qualidade em todas as fases, tornam possível um aproveitamento integral da variedade de produtos, em benefício da economia. Com o avanço do conhecimento, torna-se cada vez mais concreta a possibilidade de que os materiais sejam "projetados" para cada aplicação específica, buscando sempre a solução de menor custo global.

Um exemplo: no cimento Portland e seus derivados, a durabilidade está indissoluvelmente ligada à sua resistência mecânica (excetuando-se as nada desprezíveis possibilidades de controle da vida útil através de detalhes de projeto das peças de concreto). O custo unitário do metro cúbico do concreto cresce com a durabilidade. Junto surgem problemas como calor de hidratação, retração por secagem, etc... São evidentes as enormes possibilidades de mercado de um cimento que torne possível a obtenção de durabilidade adequada sem a necessidade de elevada resistência mecânica, ou ao contrário, obtenção de elevada resistência mecânica sem necessidade de elevados consumos de aglomerantes e seus problemas decorrentes.

Específicamente nos cimentos de escória, a ampliação dos conhecimentos tem sido notável. Os cimentos de escória ativada com sais alcalinos como o silicato de sódio, permitem a obtenção de resistências substancialmente mais elevadas que a dos cimentos Portland convencionais em prazos extremamente curtos. GLUKHOVSKY; ROSTOVSKAJA; RUMYNA (1980) relatam que estes cimentos podem atingir resistências de até 120 MPa aos 28 dias e 75 MPa aos 3 dias, com baixo calor de hidratação e sem o uso de aditivos superplastificantes. Rompe-se desta maneira uma das principais causas para o abandono do uso do cimento de escória, uma vez que com

escória e sem clínquer é possível produzir cimentos com maior resistência mecânica do que com os tradicionais.

O emprego de fibras vegetais e fibras de vidro convencionais (*E-glass*) com cimentos Portland não é possível uma vez que a alcalinidade elevada deste cimento ataca as fibras (AGOPYAN & JOHN, 1993). Assim, o desenvolvimento de cimentos de baixa alcalinidade pode viabilizar o emprego destas fibras de baixo custo como reforço de materiais de construção. Conforme mostrado na Tabela 2.1 a escória de alto forno contém menor relação C/S do que o cimento Portland, abrindo possibilidade de obtenção de um cimento menos agressivo às fibras, através da ativação com baixo teor de álcalis (MEHTA, 1986, AGOPYAN, 1991). Este desenvolvimento já foi adotado com sucesso (AGOPYAN, 1991, AGOPYAN & JOHN, 1992; JOHN & AGOPYAN, 1993), ativando-se a escória de alto forno básica com 2% de cal hidratada e 6 % de gipsita.

Tabela 2.1 - Composição química típica das escórias de alto forno e do cimento Portland

	Escória Básica (BATTAGIN & ESPER, 1988)	**Escória Ácida** (adaptado de SOARES, 1982)	**Cimento Portland** (TAYLOR, 1992)
CaO	40 - 45	24 - 39	66
SiO_2	30 - 35	38 - 55	22
Al_2O_3	11 - 18	8 - 19	5
MgO	2,5 - 9	1,5 - 9	-
Fe_2O_3	0 - 2	0,4 - 2,5	3
FeO	0 - 2	0,2 - 1,5	-
S	0,5 - 1,5	0,03 - 0,2	-
CaO/SiO_2 média	1,31	0,68	3

2.4.3 Conservação ambiental

Nos últimos anos tem sido crescente a preocupação com a conservação do meio ambiente. Um exemplo evidente do impacto destas políticas na construção civil é dada por MEHTA (1986), em seu manual de concreto, quando, para avaliar o futuro do concreto, inclui considerações econômicas, energéticas e ambientais.

Neste contexto, tem aumentado o interesse pela reciclagem de resíduos, como as escórias. Do ponto de vista dos produtores, o maior controle ambiental sobre as formas de deposição, aliado ao aumento do preço do solo tem elevado os custos de deposição (THE ECONOMIST, May 29th 1993).

A crescente consciência ambiental dos consumidores tem transformado o tema proteção ambiental e reciclagem em importante argumento de *marketing* em muitos países.

A Comunidade Européia instituiu através da Council Regulation (EEC) no.880/92 de 23 de Março de 1992, *Ecolabel*, uma marca que atesta o baixo impacto ambiental de um produto, incluindo a área de construção civil. A avaliação inclui todo o ciclo do produto (*cradle-to-grave)*, desde a obtenção de matérias-primas até a sua deposição ao final de sua vida útil. HUNT, SELLER, e FRANKLIN (1992) e KEOLEIAN, MENEREY (1993) apresentam um resumo desta metodologia.

No Canadá a Associação dos Construtores da Grande Toronto associou-se à empresa ORTECH em um programa chamado "*Build Green*" cujo objetivo é promover e desenvolver a reciclagem de resíduos na construção de casas. Em 1992 o programa já registrava 23 grupos de produtos identificados pela marca do programa, incluindo portas, placas de gesso, painéis para paredes (BUILD GREEN, [1992]).

A redução do consumo de energia tem sido um outro argumento para a reciclagem de resíduos, particularmente na indústria cimenteira, grande consumidora deste insumo. BRODERSEN *apud* SMOLCZYK (1980) calculou que a adição de 65% de escória ao cimento Portland reduz o consumo energético de 3,53 GJ/t para 1,67 GJ/t, incluindo aí energia para secagem da escória e o maior consumo energético da escória durante a moagem. A partir destes dados é possível concluir que o processamento da tonelada de escória consome apenas 0,67 GJ, ou seja, menos de 20% do consumo energético para processamento de 1 tonelada de cimento Portland. Adicionalmente, a produção de 1 tonelada de cimento implica na mineração de 1,5 toneladas de matéria-prima, principalmente argila e calcário (SMOLCZYK, 1980). SOARES (1982) estima que cada tonelada de escória permite a economia de 100 kg de óleo combustível ou 928 kcal/kg ou 3,9GJ/t de escória, equivalente ao consumo energético para a produção do clínquer menos a energia para secagem da escória, cerca de 10% do total. MEHTA (1986) apresenta dados de ALASALMI & KUKKO onde o consumo de energia para a produção de cimento Portland é de 1300kwh/ton, cerca de 4,75 GJ/t, situação na qual a substituição do cimento pela escória é evidentemente mais favorável. Para FOLLIOT (1982) a produção do clínquer requer aproximadamente 3,35GJ/ton, enquanto que a moagem deste requer, aproximadamente, 0,1GJ/ton. Evidentemente estes valores são variáveis e devem ser tomados apenas como referência..

CINCOTTO (1983) apresenta o primeiro trabalho de pesquisa no Brasil sobre as possiblidades de emprego de sub-produtos e resíduos na indústria da construção civil. Nesta época, os cimentos Portland já incorporavam grande quantidade de resíduos, como escórias de alto forno básicas e cinzas volantes. Em 1991, o tema do Prêmio Jovem Cientista promovido pelo CNPq, a Fundação Roberto Marinho e o Grupo Gerdau

foi a RECICLAGEM DE REJEITOS INDUSTRIAIS (1993). Por outro lado, pode ser observado um crescente volume de pesquisas na área de reciclagem de resíduos, algumas das quais já estão sendo aplicadas, como a dos resíduos de demolição e construção de edifícios (PAULA PINTO, 1994).

Como a indústria cimenteira tem capacidade de reciclar quantidade impressionante de resíduos (cerca de 2,5 milhões de toneladas de escória em 1993, cerca de 50% do total produzido) os cimentos de escória somente deverão competir com os derivados dos cimentos Portland se tiverem melhor relação preço/desempenho. Neste sentido, a diminuição da velocidade de ganho de resistência mecânica dos cimentos Portland com adições como escória e cinza volante, e a exigência de elevado consumo de cimento e emprego de aditivos superplastificantes para a produção de concretos de alta resistência, são importantes limitações para o futuro do clínquer Portland.

2.4.4 Condições de mercado brasileiro

a) Preço dos cimentos Portland

Segundo MEHTA (1986) em 1984 o preço do cimento Portland nos EUA oscilava entre US$ 40 e 50 a tonelada, enquanto que no Brasil dificilmente o preço atinge valores inferiores a US$ 100 (com IPI de 50%). Por outro lado, a escória básica granulada tem sido vendida no Brasil a preços inferiores a US$ 10 por tonelada[7]. Esta diferença de preços entre o cimento Portland e a escória torna possível o uso intensivo de ativadores, mesmo os de maior preço, viabilizando no Brasil tecnologias que em outros países não seriam competitivas.

Um eventual aumento do preço da escória , ou redução do preço do cimento Portland, tende a diminuir esta vantagem.

b) Privatização do parque siderúrgico

Das aproximadamente 5 milhões de toneladas de escória básica produzidas anualmente no Brasil (IBS, 1995)[8] cerca de 3 milhões são incorporados ao cimento Portland (MARQUES, 1994).

No entanto, a disponibilidade comercial da escória é inferior, porque alguns contratos, mais antigos, possuem cláusula proibindo as siderúrgicas de venderem o produto para terceiros[9].

Como após a privatização cresceu o interesse das siderúrgicas na criação de um mercado alternativo ao oligopsônio cimenteiro - na busca tanto de um aumento do faturamento na venda de resíduos, quanto de reconhecimento social - estes contratos deverão ser progressivamente alterados.

Mantendo como consumidor a indústria cimenteira, a possibilidade de aumento do faturamento pelo aumento do preço tem como limite o custo do clínquer. Os preços de escória subiram até 20 vezes após o processo de privatização e encontram-se hoje muito próximos do custo de produção do clínquer Portland. Por outro lado, se vendida na forma de um cimento ou mesmo como escória moída para adição ao cimento Portland na betoneira (MARQUES, 1994), diretamente ao consumidor final, como operado

---

[7]Informações fornecidas ao autor por equipes de diferentes siderúrgicas brasileiras.

[8]Quantidade estimada a partir dos dados do IBS (1995), adotando-se uma quantidade média de 300 kg de escória ácida por tonelada de gusa e uma relação produção de gusa /produção de aço de 0,95.

normalmente em países como Estados Unidos e Canadá, a escória beneficiada passa a competir com um produto que tem valor superior a US $100. Além disso os fabricantes de cimento passariam a ter competidores, aumentando a estabilidade das siderúrgicas. Pode-se esperar portanto, um aumento na oferta de escórias básicas para terceiros.

Às escórias básicas devem ser somadas cerca de 800 mil toneladas anuais de escória ácida[10] produzidas, e que por serem raramente utilizadas pela indústria cimenteira (SOARES, 1982) são fonte de matéria-prima hoje disponível.

A colocação no mercado de um cimento com menor preço possibilita a redução do custo da habitação, inclusive a popular que, particularmente quando na forma de pré-moldados de concreto, é usuária intensiva de cimento. Esta ação, que combina a idéia de preservação ambiental com a solução de um grave problema social brasileiro, contribuiria para a melhora da imagem das siderúrgicas perante a sociedade.

c) Dificuldades de introdução de novos produtos na construção civil

O setor de construção civil é caracterizado por uma baixa velocidade de inovação tecnológica. Nos EUA, por exemplo, em média uma nova tecnologia para a área de construção civil leva 17 anos para entrar no mercado[11]. Uma das causas da dificuldade de introdução das inovações é a ausência de normalização para um novo produto.

---

[9] DE PAULO, M.M. Comunicação oral durante debates. **Simpósio Resíduos Industriais ...** Vitória, 1994. São Paulo : IPT : UFES, 1994.

[10]Quantidade estimada a partir dos dados do IBS (1995), adotando-se uma quantidade média de 180 kg de escória ácida por tonelada de gusa (SOARES, 1982).

[11]BERNSTEIN, H. Comunicação apresentada **no Int. Sem. Importance of Technical Approval in the Civil Construction Quality Development,** São Paulo, jun 1994.

Internacionalmente, esta barreira vem sendo diminuida pela implantação de sistemas de "Aprovação Técnica". A "Aprovação Técnica" pode ser definida como sendo um parecer técnico favorável sobre a adequação ao uso de um produto para determinado uso, baseado no atendimento de requisitos essenciais aplicáveis à função para a qual o produto é usado (MEYER, 1994).

Trata-se de documento emitido por órgão de reconhecida capacidade técnica, atestando a adequação ao uso de um produto para o qual ainda não existe normalização disponível, facilitando o acesso deste produto ao mercado.

No Brasil, o IPT já está colocando no mercado a "Referência Técnica" a versão nacional deste serviço. Com este tipo de apoio técnico, a introdução no mercado de novos produtos, e do cimentos de escória em particular, poderá ser facilitada.

2.5 COMENTÁRIOS

As possibilidades de mercado atuais dos cimentos de escória são, certamente, significativas. Aliado à questão ambiental, o mercado apresenta fortes mudanças, que incluem mecanismos que facilitam a aceitação de novas tecnologias.

No entanto, inclusive devido à limitada disponibilidade de escórias no mercado, os cimentos de escória não substituirão os Portland nas aplicações convencionais. No entanto, poderão ser empregados em aplicações onde apresentem vantagens competitivas, ou preferencialmente, onde os cimentos Portland não possam ser aplicados. A exploração da flexibilidade da produção de diferentes cimentos de escória em uma mesma planta industrial, variando-se somente a composição dos ativadores, pode vir a ser uma fonte de vantagem competitiva decisiva.

Assim, o acúmulo de conhecimentos que permitam detectar vantagens competitivas em áreas específicas, diagnosticar aplicações potenciais nas quais os cimentos Portland não possam competir, e formular (ou *customizar*) cimentos de escória para as diferentes necessidades dos clientes, deve orientar as investigações na área.

3. A ESCÓRIA GRANULADA DE ALTO FORNO

3.1 A ORGANIZAÇÃO ATÔMICA

A importância da organização atômica da escória é determinante porque se cristalizada ela não apresenta propriedades aglomerantes enquanto que no estado vítreo possui capacidade aglomerante.

A escória sai do alto forno na forma de um líquido viscoso com temperatura entre 1350°C e 1500°C. Nesta situação, a escória possui aproximadamente 1700 kJ/kg de energia térmica. Se a escória for resfriada lentamente até atingir temperaturas inferiores a 800°C ou 900°C ela começa a cristalizar-se, formando uma solução sólida de cristais de merwinita, melilita entre outros (SMOLCZIK, 1980, REGOURD, 1986). Na forma cristalina a escória não possui capacidade aglomerante. Porém, se a temperatura da escória for diminuida em velocidade suficientemente elevada, não havendo tempo hábil para que os íons se organizem em forma cristalina, é formada uma estrutura vítrea, sem a periodicidade e a simetria que caracterizam os sólidos cristalinos. Este fato ocorre porque a redução da temperatura de um líquido provoca uma diminuição da mobilidade dos seus íons, impedindo desta forma que eles atinjam uma organização cristalina. Existem evidências empíricas (DRON, 1986) que demonstram que a estrutura atômica dos vidros é “uma imagem da configuração instantânea do líquido” que lhe dá origem. No caso da escória, o processo que provoca a redução rápida da temperatura é conhecido como granulação porque também reduz a escória a grãos similares aos da areia natural.

vmjohn
\\john\dados\tese\tese\t\tese.doc; 01/09/99 9:44h;

A estrutura vítrea retém a energia de cristalização, sendo no caso das escórias de alto forno granuladas de aproximadamente 200 kJ/kg (SMOLCZIK, 1980). Portanto, possuem nível de energia superior à dos cristais. Este nível de energia maior do que o da escória cristalizada explica termodinamicamente o poder aglomerante da escória, uma vez que os compostos hidratados têm menor nível de energia, sendo por isso mais estáveis.

Embora KEIL (1952) afirme que já em 1901 a reatividade da escória, entendida como uma medida da solubilidade da escória em água e da capacidade de precipitação de compostos hidratados insolúveis, era associada à sua estrutura vítrea, é improvável que antes do desenvolvimento da difração de raios X por von Laue e W.L. Bragg, em 1912, tenha sido possível analisar o arranjo atômico de um sólido, principalmente constituido de vários elementos químicos. Por esta razão, é mais provável que o poder aglomerante das escórias tivesse sido relacionado apenas ao resfriamento brusco da escória “ainda na temperatura do vermelho esbranquiçado” (LEDUC & CHENU, 1912 p.134-135).

Uma teoria consistente para descrever o arranjo atômico nos vidros somente foi elaborada por ZACHARIESEN, em 1932, a partir de inúmeros resultados experimentais disponíveis, especialmente de difração de raios X. Segundo esta teoria, em um vidro, os átomos estão organizados em redes aleatórias (*random network structure*), sem simetria e periodicidade, observando-se contudo o balanço de cargas. A afirmação de que os átomos estão distribuídos de maneira estatisticamente homogênea somente foi comprovada diretamente com a microssonda (REGOURD, 1986), embora já tivesse sido justificada pela constatação da isotropia dos vidros e pela inexistência de um ponto de fusão.

No entanto, no Simpósio de Química de Cimento, de 1938 as idéias de ZACHARIESEN ainda não estavam consolidadas. Para FORSÉN (1938) as escórias com poder aglomerante são compostas de silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio, na forma vítrea. TRAVERS (1938), discutindo o artigo de FORSÉN no mesmo evento, e FÉRET (1939) afirmam que as escórias resfriadas rapidamente são formadas primordialmente por βC_2S, enquanto que se resfriadas lentamente contêm γC_2S, composto que, hoje se sabe, dificilmente reage com água (TAYLOR, 1990). No entanto, do ponto de vista termodinâmico, havia concordância entre os pesquisadores. Segundo FÉRET (1939) LE CHATELIER explicava a "energia química" da escória resfriada bruscamente pelo fato de reter ela o calor de cristalização, hipótese confirmada por PROST, através do calor de dissolução de escórias vítreas ou cristalinas em ácido clorídrico e por difração de raios X. CLÉRET DE LANGAVANT (1949) não incorpora estes conhecimentos, preferindo considerar as escórias compostas de uma fase cristalizável, contendo C[12], M, F e da maior parte de S que começa a cristalizar durante o resfriamento, e de uma parte vítrea, constituída de uma rede predominantemente de S e baixo conteúdo dos demais.

Hoje esta teoria é a mais aceita[13] (DRON, 1984 e SMOLCZYK, 1980). Segundo ela, os vidros são constituídos por uma rede tridimensional randômica de óxidos (*random-network structure*), caracterizados por baixo raio iônico e por valências normalmente superiores a 4 (ZACHARIASEN, 1932; WARREN, 1941; SMOLCZYK, 1980). Esta

---

[12]Neste trabalho, sempre que julgado conveniente, será adotada a tradicional nomenclatura abreviada para identificar os óxidos fundamentais que constituem os aglomerantes: C=CaO, M=MgO, F=Fe_2O_3, S=SiO_2, A=Al_2O_3.

[13]Outra teoria é a dos cristalitos, desenvolvida por LEBEDEV. Embora tenha adotado como ponto de partida o estado sólido enquanto ZACHARIASEN adotou os líquidos ambas levam basicamente às mesmas conclusões (DRON, 1984 e SCHRÖDER, 1968)

estrutura fundamental é alterada pela presença de cátions, por isso denominados *modificadores de cadeia.*

No caso das escórias, a cadeia é *formada* por átomos de silício conectados através de ligações covalentes a quatro átomos de oxigênio (SiO_4), formando um tetraedro. Nesta estrutura, cada oxigênio está ligado a no máximo 2 átomos de silício. Assim, as configurações possíveis são:

```
      |                  |                 O⁻                O⁻
      O                  O                  |                 |
      |                  |                 |                 |
– O – Si – O –     – O – Si – O –     – O – Si – O –     – O – Si – O⁻ –
      |                  |                 |                 |
      O                  O⁻                O⁻                O⁻
      |
      X                  Y                 E                 Z
```

A configuração “X” corresponde a um cruzamento de duas cadeia. A “Y” uma bifurcação. A “E” um grupo de cadeia linear e a “Z” um final de cadeias. Combinando estes grupos funcionais formam-se polímeros com dimensões variadas. Em todos os grupos apresentados existem entre um (“X”) e três (“Z”) átomos de oxigênio que estão ligados somente a um átomo de silício.

Em oposição ao Si, considerado *formador* de cadeia, os outros elementos presentes na forma de cátions, denominados *modificadores* de cadeia, que equilibram as valências dos oxigênios, estão ligados somente a um átomo de silício (grupos funcionais Y, E e Z). Na escória, o íon Ca^{++}, com número de coordenação[14] 6, é o modificador de cadeia mais típico . Os modificadores estão ligados iônicamente à rede covalente de silício. A

[14] Número de coordenação é definido como o número de grupos ou íons que cercam e estão ligados a um grupo ou íon ou molécula (SHARP, 1990).

quantidade e as características dos cátions modificadores, como raio iônico e carga, afetam de maneira notável o comportamento dos vidros, como a solubilidade por exemplo, uma vez que a água atua nos pontos de ligação iônica.

De uma maneira geral, um aumento na quantidade de cátions modificadores em um vidro diminui também o ponto de fusão, por exemplo (WELDES & LANGE, 1969), devido à variação do grau de polimerização da cadeia de silicatos (DRON, 1986, SMOLCZYK, 1980). UCHIKAWA (1986) apresenta vários resultados experimentais que confirmam a diminuição no grau de polimerização dos silicatos com o aumento no teor de modificadores no vidro. Dados de KONDO (*apud* DAIMON, 1986) mostram que vidros com mais de 50% de CaO e menos de 20% de SiO_2 hidratam-se sem a presença de ativadores, o que evidencia o efeito dos modificadores na velocidade de dissolução, isto é, na reatividade. De fato,GOVOROV (1980) apresenta evidências empíricas de que o aumento na relação C/S aumenta a solubilidade das escórias.

A função dos outros dois principais componentes da escória de alto forno, o alumínio e o magnésio foi objeto de longa investigação.

Por ocasião do Congresso de Washington, SMOLCZYK (1962), afirma que a opinião dominante é a de que uma parcela destes elementos é formadora da cadeia enquanto a parcela restante cumpre papel de modificadores de cadeia. O alumínio e o magnésio, quando com o número de coordenação igual a quatro substituem átomos de silício na formação da cadeia.

Neste mesmo Congresso, KRAMER (1962) faz uma aplicação dos estudos da influência do alumínio e magnésio na viscosidade da escória fundida, partindo da hipótese de que a viscosidade cresce com o grau de polimerização dos silicatos fundidos. Observa que

uma vez que tanto o magnésio como o alumínio abaixam o ponto de fusão e diminuem a viscosidade (Al_2O_3 < 20 %) das escórias básicas (C/S >1) eles devem ser considerados modificadores de cadeia. Ressalva, no entanto, que a função do alumínio parece depender também de sua quantidade, porque teores de alumínio em torno de 25 a 28% aumentam a viscosidade. KONDO (1962) no mesmo Congresso, apresenta conclusões contrárias às de KRAMER.

CHOPRA & TANEJA (1969) estudaram vidros sintéticos (C/S=1,17) e concluem que o magnésio e o alumínio estão presentes nos vidros com número de coordenação igual a quatro, sendo, portanto, formadores de cadeia.

CHERON & LARDINOIS (1969) estudaram vidros com C/S variável e concluiram que o número de coordenação do alumínio depende fundamentalmente da relação C/S. À medida que cresce a relação C/S o alumínio passa de maneira crescente de modificador (número de coordenação seis) para formador de cadeia (número de coordenação quatro).

Citando diferentes trabalhos dos russos SATARIN e ROYAK, SMOLCZYK (1980) afirma que a proporção de MeO_6/MeO_4 [15]depende da composição química e do processo de granulação da escória.

LOU, XU, YANG & SHENG (1986) estudaram vidros (C/S < 1) e também concluíram que o Al_2O_3 é o menos estável de seus componentes.

Os dados experimentais apresentados por RUNZHANG, WIONGYNING & SHIXI (1988) confirmam a influência da composição química na função do alumínio. Neste

---

[15]MeO_6 indica o óxido do elemento com número de coordenação igual a seis enquanto que MeO_4 o do elemento com número de coordenação igual a quatro.

estudo, quando a relação C/S sobe de 0,5 para 0,95 a proporção AlO_6/AlO_4 cai de 0,75 para 0,25. Significativamente, a equação obtida por regressão linear, com os dados de RUNZHANG, WIONGYNING & SHIXI (1988) prevê que para relações C/S > 1,14 o alumínio estará presente somente com número de coordenação igual a quatro, sendo formador de cadeia. Esta estimativa é aderente com estudos como o de CHOPRA & TANEJA (1969).

Atualmente existe quantidade suficiente de resultados experimentais que justificam a opinião de que tanto o magnésio como o alumínio podem exercer ambas as funções. A existência de opiniões divergentes como a de UCHIKAWA (1986) podem ser justificadas pelas dificuldades experimentais, e as múltiplas variáveis que influenciam no estudo como a relação C/S, do teor de alumínio, e a história térmica dos vidros.

A opinião de DRON (1986) de que, em escórias básicas (C/S >1), tanto o alumínio como o magnésio exercem função exclusiva de modificadores está embasada na observação de que um aumento na quantidade de alumínio aumenta a velocidade de dissolução dos vidros. Esta evidência experimental, isoladamente, permite concluir apenas que o aluminio auxilia na reatividade da escória. Ela não é suficiente para conclusões sobre o grau de coordenação, uma vez que já em 1962 SMOLCZYK (1962) apontava que as ligações com o alumínio serão o ponto mais fraco da cadeia por serem menos covalentes do que as do silício. Ou seja, o alumínio sempre colabora no aumento da velocidade de dissolução do vidro, indepedentemente da sua função (modificador ou formador) no vidro em questão. Esta opinião foi confirmada por REGOURD (1986).

Outros elementos químicos, presentes em baixos teores nas escória, cumprem, via de regra, papel de modificadores de cadeia. No entanto, alguns destes cátions possuem

elevada carga elétrica e pequeno raio atômico. Estão ligados fortemente à cadeia de silícios que, embora diminuam o grau de polimerização, dificultam a dissolução da escória. CHOPRA & TANEJA (1969) observaram que o manganês está presente com o número de coordenação igual a seis. O TiO_2, em teores abaixo de 4 % é modificador de cadeia enquanto que acima de 4% passa a ser formador.

Resumindo:

a) A escória granulada vítrea é formada por uma cadeia de estrutura polimérica aleatória de átomos com número de coordenação igual a 4. Estes átomos são ligados por pontes covalentes de oxigênio. Todo o silício e uma parte variável do alumínio e do magnésio são formadores de cadeia.

a) Os átomos modificadores, com número de coordenação igual a seis, quebram esta cadeia polimérica. Isto ocorre porque o equilíbrio de cargas exige que alguns oxigênios próximos não liguem dois átomos formadores da cadeia.

a) O cálcio e uma parcela variável do alumínio e do magnésio são os principais modificadores da cadeia, que conferem a reatividade para o vidro.

3.2 HIDRATAÇÃO DAS ESCÓRIAS

3.2.1 Uma visão histórica

Inicialmente, o processo de hidratação das escórias era considerado igual ao das pozolanas (TETMAJER *apud* LEDUC & CHENU (1912), LEDUC & CHENU (1912), FOERSTER (1928), WHITHEY & ASTON (1939). MALETTE (1924) não classifica as escórias como pozolanas artificiais, mas apresenta várias referencias normativas, especialmente francesas, que o fazem.

Mas, já no Simpósio de Química do Cimento de 1938, em artigo sobre pozolanas, LEA (1938) considera existirem evidências suficientes para concluir que a capacidade aglomerante das escórias independe da presença de cal. No mesmo evento, FORSÉN (1938) considerava que o processo de hidratação da escória era virtualmente o mesmo do cimento Portland, envolvendo a dissolução dos compostos anidros, seguida pela precipitação dos compostos hidratados, tal como proposto por LE CHATELIER. FÉRET (1939 p.2) afirma que, diferentemente das pozolanas, as escórias necessitam somente de uma "excitação apropriada" para desenvolverem suas propriedades aglomerantes.

No entanto, em 1969, no Congresso de Tóquio CELANI, MOGGI & RIO (1969) ainda estudavam comparativamente a hidratação das escórias e das pozolanas, concluindo o que já se sabia há 30 anos.

3.2.2 A visão contemporânea

Através da hidratação, a escória consegue atingir um nível de energia mais baixo do que o do vidro no estado anidro (DRON, 1984). A hidratação permite a ".. passagem de um estado metaestável (fase vítrea + água) para um estado estável (fase cristalina hidratada) através do estado dissolvido" (VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON, 1982).

Atualmente, existe comprovação experimental de que o processo de hidratação da escória é o proposto inicialmente por LE CHATELIER. Ao entrar em contato com a água, os elementos que constituem a escória passam para a solução até atingir a condição de saturação, na qual os compostos hidratados são precipitados (DRON, 1982, VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON, 1982). Os compostos formados por precipitação

em meio aquoso ao redor do grão são denominados produtos da camada externa ao grão de hidratação ou *outer shell products* (RICHARDSON *et all*, 1994). Enquanto houver solução intersticial suficiente o processo “dissolução - precipitação” prossegue. A partir deste ponto a reação prossegue por difusão ionica através da camada que cobre os grãos anidros e reação topoquimica. Estes produtos são chamados de produtos da camada interna ou *inner shell products*.

Mas, a dissolução da escória tende a um equilíbrio. Este equilíbrio é caracterizado pelo produto de solubilidade[16] k_d.em relação à escória, função da concentração de íons dissolvidos no equilíbrio. A precipitação dos compostos hidratados - e o ganho de resistência - ocorrerá somente se

$$k_d > k_p$$

onde k_p é o produto de solubilidade dos íons dissolvidos em relação ao produto hidratado.

DRON (1986 p.128) distingue no processo de hidratação dois equilíbrios: o equilíbrio de dissolução do produto anidro, caracterizado pelo produto de solubilidade da escória, e o equilíbrio de precipitação dos produtos hidratados, ambos em equilíbrio com a água intersticial ou água do poro.

---

[16]: É comprovado experimentalmente que existe um equilíbrio entre os íons em solução e o sólido quando a solução encontra-se saturada a uma dada temperatura. Este equiíbrio é caracterizado pelo *produto de solubilidade* k

$$A_aB_b \leftrightarrow aA + bB$$

$$k = \frac{[A]^a.[B]^b}{[A_a B_b]}$$

onde [X] é a concentração de equiíbrio expressa em moles/litro.

3.2.3 O processo de dissolução

Para DRON (1982) uma vez que os compostos hidratados em cimentos de escória são os mesmos dos cimentos Portland, a velocidade de cristalização (ou precipitação), em ambos, deve ser da mesma ordem. Sendo assim, o que limita a velocidade de endurecimento da escória é a sua velocidade de dissolução.

A idéia de que a velocidade de dissolução governa a capacidade aglomerante da escória não é nova. FÉRET (1939) e KEIL (1952) citam os trabalhos de CHASSEVENT (1937) que buscou relacionar a resistência mecânica de cimentos de escória com a quantidade de escória dissolvida no período de 1,5 h em uma solução de 0,5 g NaOH por litro de água.

DRON (1984) estudou a cinética de dissolução de escórias e vidros empregando suspensões de escória em soluções de ativação de NaOH 0,04 N (pH=12,6), com relação solução/escória entre 10 e 130. Medindo a concentração de CaO, Al_2O_3, SiO_2 e $Mg(OH)_2$ ele constatou que a concentração total "m" varia com o tempo de reação "t" conforme a equação hiperbólica:

$$\frac{M_\infty}{m} - \frac{T_{50}}{t} = 1$$

onde "M_∞" é a concentração correspondente ao nível de saturação (assíntota da hipérbole) e "T_{50}" o tempo para a concentração atingir a metade do nível de saturação.

A velocidade inicial de dissolução ($t \rightarrow 0$) é dada pela equação

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_o = \frac{m_\infty}{T_{50}}$$

Observou que tanto a massa total dissolvida como a velocidade inicial são características da escória. Os dados obtidos tornaram evidente que um aumento no teor de Al_2O_3 aumenta a solubilidade de maneira geral. A presença de íons cálcio e silício na solução de ativação não altera a cinética do processo e portanto, provavelmente devem reduzir o tempo necessário para serem atingidas as concentrações de equilíbrio de dissolução.

Com as equações anteriormente apresentadas, é possível, a partir da medida da solubilidade da escória durante as horas iniciais do processo de hidratação, determinar a concentração de equilíbrio de dissolução para os principais componentes da escória. DRON (1982, 1984, 1986) provou também que existe uma relação entre a solubilidade da escória e a sua composição química e também com o desempenho mecânico dos cimentos correspondentes.

A dissolução da escória é incongruente, isto é, as proporções dos íons que passam em solução é diferente daquela observada na escória que está sendo dissolvida. No início do processo a solução é mais rica em cálcio e alumínio e apenas traços de magnésio estão presentes.

3.2.4 O efeito do pH

Embora o mecanismo fundamental de hidratação seja o mesmo que o do cimento, diferentemente deste último a escória quando colocada em contato com a água não se hidrata ($k_d < k_p$) ou, o faz muito lentamente, inviabilizando o seu emprego na maioria das situações.

No entanto, quando a escória é colocada em contato com a água com pH elevado a sua velocidade de dissolução aumenta e formam-se produtos hidratados estáveis. A dissolução da escória é por ataque hidroxílico (ataque pelos íons de OH^-),enquanto a do clínquer se dá por ataque hidrolítico (ação das moléculas de água) (DRON,1982; LOU, XU, YANG & SHENG, 1986).

A baixa velocidade de hidratação da escória em água pura é devida à sua baixa solubilidade em água, por duas causas fundamentais.

Em primeiro lugar, a elevação do pH aumenta a solubilidade de vidros de sílica de maneira geral (ILLER, 1979 p.48). Logicamente esta constatação vale também para a escória (VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON, 1982).

Em segundo lugar, existem evidências empíricas que mostram que uma camada de sílico-aluminato hidratado é formada na superfície da escória, dificultando e até mesmo impedindo o prosseguimento da dissolução. ILER (1979 p.56-58) apresenta algumas evidências da formação de silicatos insolúveis na superfície de sílicas amorfas que contenham impurezas de alumínio, cálcio, magnésio, entre outros. Estes silicatos hidratados dificultam a dissolução do vidro mesmo se formados em quantidades muito pequenas.

FORSÉN (1938) demonstrou a formação deste sílico-aluminato hidratado insolúvel pela comparação entre a água combinada em duas soluções de escória, água e areia. A primeira foi mantida em repouso. A outra era agitada durante 10 horas por dia. Após 7 dias, a primeira apresentava 3% de água combinada e a segunda 31%.

KONDO (*apud* DAIMON, 1986) observou experimentalmente a formação do gel com espessura aproximada de 0,2 μm e estequeometria aproximada de ASH_6. O surgimento

desta envoltória de baixa permeabilidade reduz a velocidade de dissolução da escória e diminui conseqüentemente as concentrações de CaO, SiO_2 e Al_2O_3 na água de solução.

LOU, XU, YANG & SHENG (1986), com base em termodinâmica e resultados experimentais, demonstram que em soluções aquosas com $3,2 < pH < 10,7$ o Al_2O_3 é estável com baixa solubilidade, inclusive pela formação do gel superficial. O produto de solubilidade cresce na razão direta do aumento do pH para valores superiores a 10,7. Para VOINOVITH, RAVERDY & DRON (1981) a elevação do pH para valores maiores do que 12,5 possibilita a formação do íon[17] $[Al(OH)_4]^-$,solúvel, que não impede assim a continuação da hidratação.

A elevação do pH da água de hidratação das escórias é realizada por compostos químicos variados e que pelo efeito produzido na hidratação são denominados ativadores.

3.2.5 Ativação das escórias

A ativação da escória consiste na aceleração do processo de dissolução das escórias seguido pela precipitação dos produtos hidratados.

Este termo é provavelmente empregado em analogia aos complexos ativados, substâncias formadas transitoriamente durante uma reação química (QUAGLIANO & VALARINO, 1973 p.586) e que não estão presentes no produto final da reação. Conforme VOÏNOVITCH & DRON (1976) o termo expressa uma “noção tecnológica intuitiva...” e “....abrange, do ponto de vista químico, uma combinação de fenômenos

---

[17] $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$,

relativamente complexos ...". De maneira geral, os ativadores não podem ser considerados catalisadores, uma vez que participam das reações de hidratação. Embora existam suficientes evidências da incorporação do NaOH nos produtos de hidratação, VOÏNOVITCH & DRON (1976) afirmam que a ação deste é apenas catalisadora.

FÉRET (1939) emprega o termo ativador para designar as substâncias que propiciavam uma "excitação" da escória. Embora durante o Congresso de Londres, o termo já tenha uso generalizado, no Congresso de Washington KONDO (1962) ainda emprega o termo "*exciters*" para designar os ativadores, a mesma expressão utilizada por TRAVERS (1938). PURDON (1938) utiliza o termo acelerador para designar os compostos ativadores. Hoje o termo consagrado é ativador.

REGOURD (1986) classifica a ativação em química, mecânica ou térmica. A ativação mecânica é obtida pela moagem da escória de maneira a atingir superfícies específicas elevadas. Isto ocorre porque a velocidade de dissolução depende da área de contato com a solução (DRON, 1984 p.128; QUAGLIANO & VALARINO, 1973 p.415). SATO *et all* (1986) apresentam resultados de estudo que avalia o impacto da área específica na hidratação das escórias. REGOURD (1986) cita trabalho de DIMITRIEV *et al.* onde a escória é moída a finuras tais que a cadeia de silício é destruída, ativando-se os íons oxigênio a ela ligados. Trata-se, aparentemente, de utilizar a energia da superfície formada.

A ativação térmica é obtida pela elevação da temperatura da solução escória e água. ILLER (1979 p.45) apresenta vários resultados experimentais que mostram que a solubilidade de vidros de sílica cresce com aumento da temperatura até pelo menos esta

atingir 200 °C. SATARIN & SYKRIN (1969) e TRAWERS (1938) apresentam estudo da hidratação de escórias a diferentes temperaturas.

Isoladamente, estas duas formas de ativação têm limitadas possibilidades de aplicação. São, no entanto, freqüentemente empregadas em combinação com a ativação química. GOVOROV (1980) apresentou resultados de ativação térmica de escórias e misturas de escórias com cal hidratada, atestando sua eficiência para diversas relações C/S. SATO (1986) estudou a influência da finura da escória na velocidade de hidratação, demonstrando que a quantidade de escória hidratada depende da sua área específica.

No caso da ativação química, de maior interesse prático, a aceleração do processo de hidratação das escórias se dá pela combinação de dois fatores:

a) elevação da velocidade de dissolução através da elevação do pH;

b) antecipação do inicio de precipitação dos compostos hidratados devido ao aumento da concentração de íons na solução já no início do processo de dissolução ou pela alteração da solubilidade dos compostos da escória.

Entre os ativadores químicos mais comuns estão a cal hidratada ($Ca(OH)_2$), os sulfatos de cálcio hidratados como a gipsita, hemidrato e a anidrita, hidróxidos de metais alcalinos como KOH e NaOH, os silicatos alcalinos de sódio ou potássio ($R_2O.nSiO_2$), o cimento Portland ou mesmo mistura destes compostos.

A cal hidratada eleva o pH para um máximo de 12,5, evitando a formação do gel pouco permeável sobre as partículas anidras (ver item 3.2.3). Além disso, como a concentração de Ca^{2+} na solução está mais próxima da saturação com relação aos hidratados, a precipitação inicia-se mais rapidamente. Em algumas escórias, as concentrações de equilíbrio de dissolução estão abaixo das concentrações de saturação com relação aos

hidratados (DRON, 1984). Para estas escórias o ativador não apenas acelera a dissolução, mas a presença de íons Ca^{2+} torna possível a precipitação.

Os sulfatos de cálcio hidratados não alteram significativamente o pH da solução. A ativação utilizando este composto é lenta (DAIMON, 1980). O alumínio dissolvido é retirado da solução por combinação com o SO_4^{2-} formando a etringita - $C_3A.3CaSO_4.32H_2O$ (WILLIAMS & CHOPRA, 1962; VOINOVITH & DRON, 1976). GOTO, KIYOSHI & DAIMON (1992) sugerem que a diminuição do teor de Al_2O_3 no gel que cobre os grãos anidros aumenta a sua permeabilidade, aumentando conseqüentemente a velocidade de hidratação da escória. Este efeito explica a ação ativadora dos sulfatos.

Os hidróxidos de sódio e potássio formam soluções aquosas de elevado pH, acelerando a dissolução da escória. Por outro lado, diminuem a solubilidade do CaO na solução (FORSÉN, 1938) facilitando a precipitação. Os silicatos alcalinos também produzem soluções de pH relativamente elevados, ricas em SiO_2 , acelerando a precipitação dos produtos de hidratação.

Como demonstrado fartamente na bibliografia (VOINOVITH & DRON, 1976; REGOURD, 1986; GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMINA, 1980; ROBINS & JOLICOEUR, 1991) os ativadores reagem com os íons solubilizados da escória e modificam a composição química e mineralógica dos produtos hidratados. Por esta razão, cada mistura escória + ativador produz um cimento “diferente”.

3.2.6 Compostos hidratados

A precipitação dos compostos hidratados inicia-se quando o produto de solubilidade do C-S-H, o primeiro composto a ser precipitado, é atingido (DRON, 1986). A partir deste ponto a concentração de CaO e SiO_2 na solução declina (GOTO, KIYOSHI & DAIMON, 1992; DRON, 1986).

Os compostos hidratados dependem, naturalmente, dos reagentes; conseqüentemente, nos cimentos de escória dependem, em grande medida, dos ativadores empregados (UCHIKAWA, 1986). No entanto, independentemente do ativador usado, os produtos da hidratação da escória sempre envolvem o C-S-H (REGOURD, 1980).

3.2.6.1 O silicato de cálcio hidratado “C-S-H”

O C-S-H é o composto fundamental de todos os cimentos, incluindo os de escória (TAYLOR, 1990; REGOURD, 1980; DRON, 1984a,b; VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON, 1981; UCHIKAWA, 1986; SCHRÖDER,1969), embora a a relação C/S seja variável. É também consensual que o C-S-H formado nos cimentos de escória é menos rico em cálcio do que o formado no cimento Portland (TAYLOR, 1990; UCHIKAWA, 1986).

Estudos do equilíbrio do C-S-H com a solução intersticial demonstram que a concentração de íons presentes governa em grande medida a composição do C-S-H. STEINOUR (1954) mostra que para concentrações de CaO na solução de 2 mmol/l (0,11 g/l) o equilíbrio metaestável produz um C-S-H com uma relação Ca/Si de 0,8. Esta relação cresce na razão direta do aumento da concentração de CaO na solução até atingir uma relação Ca/Si≅1,4 a uma concentração de 22 mmol/l. Acima e abaixo destas

concentrações extremas ocorrem descontinuidades com a formação, respectivamente, de silicatos hidratados e hidróxido de cálcio. Estes dados são reapresentados por TAYLOR (1990, p.154).

Estes dados são consistentes com os apresentados por JENNINGS (1986), a partir de uma extensiva recompilação de dados de terceiros. Este autor apresenta o que considera a curva de solubilidade do C-S-H em relação ao CaO e ao SiO_2 na condição de equilíbrio. Alem desta apresenta também uma segunda curva que, segundo o autor, foi obtida aparentemente em situações onde existia ainda produto anidro (C_3S) em curso de hidratação, ou seja, com a reação apenas tendendo ao equilíbrio. Esta curva corresponde a concentrações superiores de CaO e SiO_2 em solução e poderia estar relacionada com o equilíbrio de precipitação proposto por DRON (1986 p.128-29). A curva em questão está de acordo com as concentrações de CaO e SiO_2 estimadas por DRON (1984) como sendo as correspondentes à precipitação do silicato com relação C/S=1,5. No entanto, para estas concentrações os resultados de STEINOUR (1954) estimam uma relação C/S de apenas 1,3 contra o valor 1,5 estimado por DRON.

Estudos do equilíbrio no sistema quaternário Na_2O-SiO_2-CaO-H_2O, a partir de soluções aquosas de silicatos de sódio e cal hidratada apresentam resultados similares (KALOUSEK, 1944; MACPHEE *et all.*, 1986). Os dados mostram que um aumento no teor de Na_2O na água provoca uma diminuição da concentração de CaO e um aumento na concentração de SiO_2. Uma parte pequena do Na_2O pode ser incorporado ao gel C-S-H formado. A relação N/S pode atingir um máximo de 0,15 para concentrações de Na_2O entre 20g/l a 101g/l (≅0,3 a 1.7M) (KALOUSEK, 1944) ou mesmo 0,59 com

concentrações de Na_2O de 0,8 M (MACPHEE, 1989). Ambos os estudos demonstram que a quantidade de Na_2O incorporado ao C-S-H cresce na razão inversa da relação C/S.

STADE (1989) estudou a incorporação de hidróxidos alcalinos em C-S-H previamente formado, concluindo que o teor de álcalis (NaOH ou KOH) incorporado cresce na razão inversa da relação molar C/S e também na razão direta da concentração de álcalis na solução. Na opinião do autor isto ocorre porque os álcalis ligam-se com grupos SiOH presentes na face interna do espaço interlamelar, sem quebra significativa das cadeias, isto é, sem causar despolimerização. Foi também observado que elevados teores de álcalis na solução produzem uma substituição de Ca^{++} do C-S-H por álcalis (Na^+ ou K^+), levando ao aparecimento de $Ca(OH)_2$ livre e que a presença de Al no C-S-H diminui a incorporação de álcalis.

A quantidade de NaOH ou KOH incorporados no C-S-H, medida neste estudo, é inferior ao teor observado nos trabalhos precedentes (KALOUSEK, 1944 e MACPHEE, 1989), embora tenham sido utilizadas soluções mais concentradas de álcalis. Esta discrepância pode ser atribuída ao fato de neste experimento a incorporação dos álcalis dar-se em um C-S-H já hidratado, enquanto que nos demais esta ocorre durante o processo de hidratação ou também atribuída a perdas durante o processo de lavagem do C-S-H para a análise.

Os dados disponíveis demonstram que, no caso de cimentos de escória com ativação de metais alcalinos como o sódio uma quantidade razoávelmente maior de sódio deverá ser incorporada no C-S-H, tal como citado por TALLING & BRANDSTETR (1989) e ZIVICA (1993).

Embora o C-S-H de todos os cimentos incorporem íons $Al_2O_3^{3+}$, Fe^{3+} ou SO_4^{2-}, em proporções íon/Si de até 0,17 e proporções menores de Mg, Na ou K (TAYLOR, 1989 p. 213; TAYLOR & ROY, 1980) a quantidade de sódio incorporada quando o C-S-H é formado nestas condições é suficientemente elevada para MACPHEE (1989) denominar o gel formado de N-C-S-H. Isto ocorre porque as escórias, de maneira geral, possuem uma quantidade maior de Al_2O_3 e MgO do que os cimentos. RICHARDSON *et all* (1994), dando prosseguimento a estudo sistemático dos produtos de hidratação da escória por ativação alcalina (KOH 5M) encontraram relações Al/Si entre 0,155 e 0,21 e K/Ca entre 0,1 a 0,21. Esta relações pareceram decrescer entre as idades 1 e 8 anos. Adicionalmente, para estes autores a fração da camada interna do C-S-H está intimamente misturada com uma fase rica em Mg e Al, com Mg/Al≈2,5.

O C-S-H dos cimentos de escória incorpora também uma quantidade maior de MgO e Al_2O_3 do que as encontradas no cimento Portland, o que levou TALLING & BRANDSTETR (1989) a classificar como silicato de cálcio-magnésio hidratado ((CM)-S-H).

A proporção C/S depende da disponibilidade destes dois reagentes (KALOUSEK, 1944; UCHIKAWA, 1986). A relação C/S nas escórias de alto forno varia amplamente, aproximadamente entre 0,7 < C/S<1,4, mas permanece sempre muito inferior à do clínquer Portland, cuja relação se encontra em torno de 3 (TAYLOR, 1990 p.1). Assim, salvo o efeito dos ativadores, parece razoável supor que na hidratação das escórias seria formado o C-S-H(I), com composição química mais próxima da 1,4 ηm-Tobermorita. Dependendo do comprimento da cadeia, a relação Ca/Si neste composto varia entre 0.8 e 1.2 (TAYLOR, 1990). A proporção é muito variável (TAYLOR & ROY, 1980): Ca/Si

no cimento Portland permanece em torno de 2 e Al/Ca em torno de 0,06 (TAYLOR, 1990 p. 211).

DRON *apud* REGOURD (1980) observou por microssonda eletrônica uma relação Ca/Si em torno de 1 em escórias ativadas com hidróxido de sódio. RICHARDSON *et all* (1994), observaram por microscopia eletrônica de transmissão que a escória comercial (de composição: Ca/Si=1,10, Al/Si=0,37, Mg/Si=0,32) ativada com solução de KOH 5M, com um ano de idade a relação Ca/Si no C-S-H da camada interna foi de 1,1 e da camada externa 1,15. Com oito anos de idade a relação observada foi 0,99 na camada interna de produtos de hidratação e 1,178 na camada externa.

Como a dissolução da escória não é congruente é razoável esperar que seja observada uma relação C/S ou Ca/Si nos hidratados variável com a idade e diferente da observada na escória anidra.

TAYLOR (1990 p.151) apresenta cálculos matemáticos que evidenciam que a diminuição do fator C/S provoca um aumento no comprimento da cadeia do C-S-H e que o grau de polimerização também cresce com o tempo (p.138). DUREKOVIC (1988) e DURECOVIC & POPOVIC (1986) concluíram que a adição de pozolanas (cinza volante ou microssílica) provoca um aumento no comprimento de cadeia do C-S-H. TAYLOR (1990 p.214) também mostra dados que demonstram que os íons estranhos incorporados ao silicatos não substituem o Si^{4+} e, portanto, não causam redução no comprimento da cadeia. Por outro lado, para RICHARDSON *et all* (1994) um crescimento na relação Al/Si provoca uma diminuição do comprimento da cadeia.

3.2.6.2 Outros compostos hidratados

Os demais compostos hidratados presentes nos cimentos de escória não são detalhadamente estudados. A Tabela 3.1 apresenta uma revisão dos compostos identificados na bibliografia como prováveis de ocorrer em cimentos de escória sem clínquer. Ênfase maior é dada aos cimentos produzidos por ativação da escória por silicatos de sódio.

Para TALLING & BRANDSTETR (1989) muitos compostos similares aos que ocorrem na natureza podem ser detectados, mas a sua formação precisaria ser melhor avaliada do ponto de vista quantitativo. Estes autores afirmam que muitos trabalhos revelam que as estruturas amorfas das primeiras idades lentamente arranjam-se em estruturas microcristalinas, com ganho de resistência.

O grupo das zeólitas, citado por TALLING & BRANDSTETR (1989) entre outros, são silicatos de aluminio ou outra base, contendo água, que pode ser extraída sem destruir o cristal (WINCHEL & WINCHEL, 1951).

Tabela 3.1- Compostos identificados em cimentos de escória sem clínquer. Sempre que possível são apresentadas as fórmulas estequeométricas disponíveis.

Ativador	Composto	Fórmula	Fonte[1]
Silicato de Sódio	Gelenita Hidratada ou Strätlingita (8)	C_2ASH_8 (1)[1] C_2ASH_6 (3)	1, 2, 3
	Aluminato Tetracálcico Hidratado	C_4AH_x (1) C_4AH_{13} (2)	1, 2, 3[2], 4
	Gismondita (zeólita)	CAS_2H_x (5) $CaAl_2Si_2O_8.4H_2O$ (6)	5, 6, 7
	Nefelina hidratada	NAS_2H_x	5
	Natrolita (zeólita)	NAS_3H_x $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$ (6)	
	Analcita (zeólita)	NAS_4H_x	
	Muscovita e paragonita	$NA_3S_6H_x$	
	Hidrogranada	C_2ASH_8(2) $Ca_3Al_{1,2}F_{0.8}\,SiO_{12}H_8$ (8)[3]	2, 5, 7
Carbonato de Sódio ou Silicato de sódio	Thomsonita (zeólita)	$NCa_2Al_5Si_5O_{20}.6H_2O$ (6)	9
	Girolita		7
	Calcita	$CaCO_3$	
	Epistilbite		
	Scolecita		
	Analcima	$\alpha C_2A.8H_2O$	
	Gismondita (zeólita)	CAS_2H_x (5) $CaAl_2Si_2O_8.4H_2O$ (6)	
	Natrolita (zeólita)	NAS_3H_x $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$ (6)	
Alcalina (KOH)	AFm	$C_4(A,F)X_2\,H_y$ ($X = OH^-, SO_4^{2-}$) (8)	8, 10
	Hidrotalcita	$[Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2](CO_3)_{0,125}(H_2O)_{0,5}$ (8) $Mg_6\,Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$ (6)	
	Sjörnita	$Mg_6\,Fe_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$(6)	8
mista com gipsita	Etringita	$C_3A.3CaSO_4.32H_2O$	1, 3
	Hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	2
	Etringita	$C_3A.3CaSO_4.32H_2O$	1, 3
mista com $Ca(OH)_2$ em excesso	Gelenita hidratada (2) ou Strätlingite (8)	C_2ASH_8	2, 3

[1]**FONTES**: (1) VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON (1981); (2) REGOURD (1980); (3) UCHIKAWA (1986); (4) VOÏNOVITCH & DRON (1976); (5) GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMINA (1980); (6) WINCHEL & WINCHEL (1951); (7) TALLING & BRANDSTETR (1989); (8) TAYLOR (1990); (9) MALOLEPSZY & PETRI (1986); (10) RICHARDSON *et all* (1994)

[2] Convertido em hidrogranada com a idade.

[3]As citações de (8) quando na coluna FONTE não são relacionadas a qualquer ativador específico.

RICHARDSON *et all* (1994) observaram por microscopia eletrônica de transmissão a presença de AFm[18] em mistura íntima com o C-S-H da camada externa em escórias de até 8 anos de idade ativadas com KOH 5 M. No entanto, o estudo de difração de Raios X revelou a presença de hidrotalcita. Para TAYLOR (1990) a semelhança entre estas duas fases torna difícil distinguí-las por difração de Raios X, especialmente se for considerado que estas fases aparecem em proporções muito inferiores ao C-S-H (RICHARDSON *et all*, 1994).

3.3 REATIVIDADE DAS ESCÓRIAS DE ALTO FORNO

A reatividade da escória pode ser definida como sendo uma medida potencial do seu desempenho como aglomerante. Este significado é diferente do proposto por DRON (1984), onde a reatividade é sinônimo de solubilidade em meio básico.

Como o desempenho deve ser avaliado em função das necessidades concretas de cada aplicação e vai depender em maior ou menor medida da forma de ativação, a avaliação da reatividade deve ser considerada apenas como um indicador inicial.

Quase a totalidade dos trabalhos que buscam avaliar a reatividade da escória correlacionam a composição química e/ou outras propriedades da escória com resistência mecânica obtida em determinadas condições.

Devido ao já citado efeito da forma de ativação, combinado com o da área específica, estes resultados são freqüentemente contraditórios.

---

[18] A fase AFm tem formula geral $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6].X.xH_2O$, onde X é um anion mono negativo ou meio anion dinegativo, via de regra OH^-, CO_3^{2-} ou SO_4^{2-}.

Dada a baixa solubilidade da fração cristalina o teor de vidro é um primeiro condicionante da reatividade. Uma escória totalmente cristalina não será capaz de, em condições normais de temperatura e pressão, hidratar-se.

Em segundo lugar, a composição química do vidro vai influenciar a solubilidade da escória (ver item 3.1), a possibilidade de precipitação de hidratados e, juntamente com os ativadores, a composição química dos hidratados. Boa parte da metodologia estabelecida reside em "módulos hidráulicos" da escória, que relacionam a composição química total (vidros + cristais) com o desempenho mecânico em determinadas condições.

A interação composição química *x* ativadores não tem sido considerada. Por exemplo, a ativação de uma escória por Ca_2SO_4 nH_2O é mais eficiente se esta for rica em Al_2O_3, certamente pela formação de sulfoaluminatos, reação mais rápida do que a de formação dos silicatos.

SCHRÖDER (1969) demonstra bem esta dependência. Estudando a relação entre resistência à compressão de cimentos de escória com o teor de vidro, variando de 0 a quase 100%, observou que a resistência à compressão cresce linearmente com o teor de vidro. Adicionalmente, 96% dos desvios desta reta de regressão podem ser explicados através da variação da composição química.

A influência das condições de granulação e, em particular, da temperatura da escória líquida, antes do choque térmico produzido pela granulação, é também considerada importante (KIEL 1950; KRAMER, 1962; SCHRÖDER, 1969). Ela pode ser ao menos parcialmente atribuída ao início da cristalização e também ao fato da composição química da escória condicionar a temperatura de funcionamento do alto forno. No

entanto, MAAS & PETERS (1978) descrevem a operação de um alto forno no qual a temperatura de operação é mais elevada do que a necessária para o processo siderúrgico para favorecer a hidraulicidade da escória. Embora a discussão em torno da temperatura de granulação tenha sido praticamente abandonada, parece merecer maior discussão futura.

3.3.1 Teor de vidro

O teor de vidro pode ser determinado por contagem da fração cristalina por microscopia ótica ou mesmo por difração de raios X.

De maneira geral, embora o elevado conteúdo de vidro favoreça a hidratação da escória (HOGAN, 1983; SCHRÖDER, 1969), os resultados apresentados por FREARSON & UREN (1986) e REGOURD (1980) demonstram que, em determinadas condições, a ocorrência de fração cristalizada em valores de até 25% pode aumentar a reatividade da escória, porque a cristalização altera a composição química (ver item 3.3.2) da fração vítrea, tornando-a mais reativa. Este fato ocorreria no caso da fração cristalizar-se como merwinita.

As plantas modernas de granulação de escória podem produzir escórias com elevado teor de vidro. As escórias das principais siderúrgicas nacionais apresentam teores de vidro acima de 90%. MACAULEY & DUCKETT (1982) apresentam detalhes da planta de granulação da Açominas e MAAS & PETERS (1978) descrevem as condições de operação de uma planta de granulação visando melhorar a reatividade das escórias.

HOGAN (1983) estudou escórias com diferentes teores de vidro e concluiu que um aumento da fração cristalina facilita também a sua moagem.

3.3.2 Composição química

Como apresentado no item 3.1, é a composição química que determina a organização atômica e a solubilidade do vidro e, conseqüentemente, a sua reatividade.

A relação entre a composição química e a reatividade é normalmente expressa através de *módulos de hidraulicidade*[19]. Embora para SMOLCZYK (1980) estes módulos sejam adaptações dos módulos de basicidade adotados na siderurgia, de maneira geral eles podem também ser analisados do ponto de vista da teoria de ZACHARIESEN (1934). Segundo esta ultima interpretação estes módulos devem expressar a proporção entre os *modificadores* "*m*" de cadeia e os *formadores* "*f*" de cadeia:

$$Mh = \frac{\sum m}{\sum f}$$

O módulo mais simples é aquele que relaciona apenas os dois compostos mais importantes da escória, o modificador C e o formador S. Geralmente chamam-se de escórias ácidas aquelas que apresentam C/S <1 e escórias básicas aquelas onde existe mais CaO do que SiO_2. Este índice não é critério suficiente para avaliar a hidraulicidade das escórias conforme SMOLCZYK (1980), uma vez que, mesmo escórias ácidas podem ser utilizadas como aglomerante (GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA, 1980).

Menos freqüente é a apresentação dos módulos de "hidraulicidade" através de equações matemáticas, onde os formadores de cadeias aparecem com sinal negativo (reduzem a

---

[19]O termo "hidraulicidade" é o consagrado na bibliografia para os aglomerantes minerais em geral. Neste trabalho preferiu-se o termo reatividade porque na hipótese do teor de silício ser muito baixo o

hidraulicidade) e os modificadores com sinal positivo. Quanto maior o módulo de hidraulicidade, maior a hidraulicidade. Outros módulos, destinados à avaliação do uso da escória como adição ao cimento, expressam a sua hidraulicidade em função da porcentagem da resistência do cimento Portland puro (KIEL, 1952).

A norma suíça de 1901, provavelmente o primeiro texto normativo sobre utilização aglomerante da escória, não estabelece qualquer critério baseado na composição química, preferindo os de desempenho e finura. MALLETE (1924 p.327) atribui a TETMAJER o estabelecimento dos critérios C/S >1 e S/A>0,45 ou 0,5 para utilização como cimentos de escória obtidos pela mistura de 35% de cal com 65% escória.

LEDUC & CHENU (1912 p.133) afirmam que para ser empregada como aglomerante a escória deve ser básica (C/S >1), o mais rica possível em alumínio e conter a menor quantidade possível de manganês, magnésio e enxofre.

Apresenta também (p.404) especificações do *Service des Ponts et Chaussées et des Travaux de la Ville de Paris*, que exige para os cimentos de escória teores de C>42%, A<15% e S<3%.

As normas alemãs para cimento Portland de escória (1909) e alto forno (1917) já apresentam estes índices (FOERSTER, 1928 p.300-303; CLARÉT DE LANGAVANT, 1949). A primeira norma, adapta um dos módulos de basicidade da siderurgia (SMOLCZYK, 1980), que limita a composição química da escória a:

$$\frac{C + M}{S + A} > 1$$

---

aglomerante continuaria muito reativo. No entanto passaria a não ser mais um aglomerante hidráulico uma vez que os produtos hidratados seriam bastante solúveis em água.

enquanto que para a segunda deve ser tal que

$$\frac{C + M + 0,33A}{S + 0,77A} > 1 \quad \text{e} \quad MnO < 5$$

A partir de então, inúmeros módulos de hidraulicidade foram propostos e SMOLCZYK (1980) apresenta uma compreensiva revisão destes índices. A maior parte destes índices são desenvolvidos a partir de estudos correlacionando a composição química com a resistência mecânica de concretos de escória e cimento Portland, conforme pode ser observado em KIEL (1952), SMOLCZYK (1980) e CHERON & LARDINOIS (1969).

Estudos empregando até 190 escórias (SMOLCZYK, 1980) indicaram que em termos práticos há pouca diferença no grau de correlação entre os diversos índices e a resistência mecânica de concretos obtidos a partir de diferentes combinações de escória e clínqueres. Ficou evidente também que a correlação é maior nas primeiras idades, o que poderia ser explicado porque, segundo a teoria de ZACHARIESEN (1934) eles estão relacionados principalmente com a solubilidade do vidro.

DRON (1984 e 1986), partindo do pressuposto de que é a dissolução que limita a capacidade aglomerante da escória, correlacionou a taxa de dissolução da escória em solução 0,04 molar de NaOH com a sua composição química, sugerindo a seguinte relação:

$$R' = \frac{A.C}{(A+S)^2}$$

No entanto, o coeficiente de correlação do *R'* com a resistência mecânica das escórias utilizadas no experimento que lhe deu origem não se mostrou significativamente melhor do que o de outros índices de hidraulicidade.

Esta “imprecisão” dos índices de hidraulicidade em estimar a resistência à compressão, pode ser relacionada com diversos fatores. A resistência mecânica do cimento depende não só da velocidade de hidratação (solubilidade) mas também da composição dos produtos de hidratação. Esta última é produto da interação escória-ativador. Por outro lado, a solubilidade vai depender, em certa medida, do meio, ou seja, da mistura ativador-água de amassamento. Um exemplo destas influências são os dados empíricos apresentados por SMOLCZYK (1980) que mostram que a natureza do clínquer influencia o desempenho mecânico dos cimentos de alto forno.

Como já citado, a ocorrência de cristalização de uma parcela variável da escória também pode alterar a composição química, e conseqüentemente, a estrutura atômica e a reatividade do vidro remanescente. Desta maneira, o *processo de granulação pode afetar também a composição e a reatividade do vidro*. Neste sentido, PARKER & NURSE (*apud* KEIL, 1952) propuseram no final da década de 40 um índice que considera apenas a fração vítrea da escória.

Apesar destes limites, a composição química da escória é um fator importante no desempenho dos cimentos. Neste sentido, CLÉRET DE LANGAVANT (1949) propôs que a composição química da escória fosse controlada de maneira a aumentar a sua capacidade aglomerante. Como existe uma relação de dependência entre a composição química da escória e parâmetros fundamentais para o desempenho do alto forno, como temperatura, capacidade de dessulfuração, e viscosidade (SCHRÖDER, 1969), a variação da composição da escória deve obedecer a limites estreitos. Trinta anos após, MAAS & PETERS (1978) e CASTELIJNS, BAKER & TOXOPEUS (1988) atestam que esta sugestão já está sendo colocada em prática.

3.3.3 Conclusões

A reatividade das escórias depende, em primeiro lugar, da organização atômica. Somente a fração vítrea das escórias é capaz de, em condições normais de temperatura e pressão, hidratar-se.

A composição química da fração vítrea é responsável pela velocidade de dissolução do vidro em um *determinado* meio. Os módulos de hidraulicidade tendem, de maneira geral, a expressar a solubilidade potencial da escória através da composição química.

No entanto, o desempenho mecânico do aglomerante depende não só da solubilidade, mas também da composição química do produtos hidratados, resultado da interação das composições química do(s) ativador(es) e da fração vítrea.

Assim, somente uma avaliação direta do desempenho permite conclusões definitivas sobre a adequação da escória como aglomerante destinado a um determinado uso. Alguns módulos de hidraulicidade podem ser úteis como uma primeira avaliação da aptidão aglomerante da escória.

VMJOHN

4. ATIVAÇÃO DE ESCÓRIA COM SILICATOS ALCALINOS

4.1 OS SILICATOS DE SÓDIO

Os silicatos de sódio são os silicatos solúveis mais comuns. Em 1640 van Helmont observou que vidros com excesso de álcalis apresentavam elevada solubilidade em água e, no final da secunda década do século 19 von Fuchs iniciou estudos experimentais sistemáticos com estes produtos., que chamou de "*wasserglass*" ou "vidros líquidos" (VAIL, 1952 p.6). Fuchs observou que estes produtos poderiam ser usados como adesivos, cimentos e pinturas à prova de fogo (ILER, 1979 p. 116). Em 1841 Kuhlman, professor da Universidade de Lille, implantou uma fábrica para produzí-lo (VAIL, 1952 p.6).

KLEINLOGEL (1941) cita a prática de pintar repetidamente as superfícies de concreto utilizando silicatos de sódio diluidos frios ou quentes. Esta prática, que denomina "silicatação do concreto", diminui a permeabilidade do concreto à água, melhorando levemente sua resistência a ácidos. Por esta razão, pode ser usada para proteção de tanques destinados à armazenagem de vinhos, sucos, etc.

Atualmente, os silicatos de sódio são utilizados na produção de moldes perdidos na indústria de fundição, na produção de detergentes e sabões, como defloculantes, colas , produção de silica precipitada, gel e sois (ILER, 1979 p. 121-122).

4.1.1 Produção de silicatos de sódio

Vários são os processos para a produção dos silicatos de sódio. O primeiro é a fusão a aproximadamente 1300 °C de misturas de sílica e carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou,

menos frequentemente, de sulfato de sódio (Na_2SO_4). O segundo processo envolve a dissolução de mineral silicoso (areia, calcedônia, opala, diatomita, etc.), em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a alta temperatura e pressão (ILER, 1979 p.118). No Brasil a produção é feita com esta tecnologia.

4.1.2 Composição química

A composição química dos silicatos solúveis varia em faixa ampla. Para o caso dos silicatos de sódio a razão SiO_2/Na_2O, denominada *módulo de sílica,* varia entre 1,6 e 3,75, em massa (ILER, 1979 p.119). Embora seja possível produzir silicatos com módulo de silica superior a 4, eles na prática apresentam solubilidade muito baixa (WELDES & LANGE, 1969). Podem ser comercializados em forma de soluções aquosas ou de sólidos parcialmente hidratados.

A concentração máxima de silicato de sódio em solução é limitada pela viscosidade, uma vez que não existe limite de saturação (VAIL, 1952 p.25). Com aumento da concentração a solução vai aumentando sua viscosidade até tornar-se um sólido.

À medida que cresce a relação SiO_2/Na_2O, cresce a viscosidade (WELDES & LANGE, 1969). Por esta razão, soluções comerciais com maior módulo de sílica são fornecidas com menor concentração de sólidos totais.

O pH das soluções cresce com o aumento do teor de Na_2O e diminui com o crescimento do módulo de sílica. WELDES & LANGE (1969) e VAIL (1952 p. 106) apresentam os mesmos gráficos relacionando o pH com diferentes variáveis. Uma solução de metassilicato de sódio com 10% de Na_2O possui um pH superior a 13,5. Já um silicato com o mesmo teor de sódio e 33% de SiO_2 possui um pH de aproximadamente 11,2.

Comparativamente, o pH de uma solução de NaOH com o mesmo teor de Na_2O produziria um pH superior a 14 e uma solução saturada de hidróxido de cálcio um pH em torno de 12,6 (DRON, 1984). Além de possuirem um pH relativamente elevado, os silicatos também são poderosos tampões (WELDES & LANGE, 1969).

De acordo com WELDES & LANGE (1969), as soluções de silicato de sódio podem ser identificadas completamente a partir de duas das seguintes variáveis: densidade, concentração de álcalis, viscosidade e o módulo de sílica. VAIL (1952 p.79) apresenta um gráfico que relaciona as concentrações de Na_2O e SiO_2 com a densidade Baumé. VAIL (1952) apresenta nas páginas 33 e subsequentes metodologia de ensaio para caracterização. Uma discussão mais atual é apresentada por ILER (1979) nas páginas 94 a 104.

4.1.3 Natureza das soluções

Embora considere que a química das soluções de silicatos de sódio não é inteiramente compreendida, ILER (1979 p.116) propõe, a partir de variados resultados experimentais, uma teoria, que pela sua maior atualidade e aderência com observações empíricas, será adotada neste trabalho.

Conforme este autor (p.126-130), uma solução concentrada de silicatos de sódio ou potássio, com razão SiO_2/Na_2O entre 1 e 2 (base molar), consiste principalmente de íons SiO_3^{2-} e $HSiO_3^-$.

Para módulos de sílica maiores, uma proporção crescente da sílica forma íons poliméricos tridimensionais de silicato “extremamente pequenos”. Geralmente, estas partículas carregadas têm forma simétrica ou esférica. “Os átomos de silício no interior

(da partícula) estão ligados somente a outros átomos de silício através de átomos de oxigênio, porém cada átomo de silício na extremidade liga-se pelo menos a um grupo OH^-."

As partículas poliméricas em solução estão em equilíbrio com os monômeros $Si(OH)_4$ que, por sua vez, está em equilíbrio com os íons monoméricos, citados acima.

Elevando-se o pH, normalmente através de aumento da concentração de Na_2O, ocorre uma ionização destes polímeros e o tamanho das partículas com cadeia polimérica diminui. ILER (1979) apresenta nas páginas 124-126 resultados experimentais obtidos por diferentes métodos e autores que demonstram que o tamanho das partículas cresce com a redução do módulo de sílica. Os dados o levam a concluir que as partículas formadas possuem diâmetro menor do que 30 nm. VAIL (1952 p.98) já constatava a existência de "grandes unidades de silica" em soluções com módulo de sílica igual a 3,3.

A adição de compostos de cálcio a soluções de silicato de sódio promove a precipitação de silicatos insolúveis (ILER, 1979 p.161; KALOUSEK, 1944) conforme foi fartamente demonstrado no capítulo anterior.

4.2 REAÇÕES ENTRE SILICATOS DE SÓDIO E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

Como no controle da pega dos cimentos de escória ativada com silicatos alcalinos é empregado especialmente o $Ca(OH)_2$ (ver item 4.3), faz-se necessário discutir as interações possíveis entre este e a solução de silicato de sódio, no curto período de tempo entre a mistura e o endurecimento. A bibliografia consultada de cimentos de

escória ativada com silicatos alcalinos não apresenta qualquer referência ao mecanismo de ação.

Para ILER (1979 p.161-163), quando uma solução de silicato solúvel é misturada com sais metálicos de outros grupos que não o dos alcalinos, é precipitado um silicato insolúvel e amorfo. A natureza destes precipitados depende da intensidade de agitação durante a mistura e das proporções entre os reagentes. Quando a mistura é feita sob forte agitação, forma-se um silicato amorfo gelatinoso. O autor descreve estes géis como uma "mistura coloidal que pode ser visualizada como uma adsorção dos íons metálicos na sílica gelatinosa, ou como uma coagulação mútua de colóides dos hidróxidos metálicos carregados positivamente com os colóides de sílica carregados negativamente".

KALOUSEK (1944) observou que misturas de silicato de sódio com $Ca(OH)_2$ produzem "gel de soda-cal-silicato" e hidróxido de cálcio como únicos sólidos presentes. Em soluções com elevada concentração de SiO_2 é formado um gel altamente solvatado. Por outro lado, quando a concentração de Na_2O é alta e a de SiO_2 é baixa, formam-se grãos de gel.

O autor realizou estudo com concentrações de $0,64<SiO_2<2$ g/l e $0,4<CaO<1,9$ g/l e $0,2<Na_2O<155$ g/l. As concentrações máximas de SiO_2 e CaO são muito diferentes das usuais para cimentos de escória ativada com silicato de sódio. As concentrações mais altas de Na_2O encontram-se na mesma ordem de grandeza das usuais na ativação de escórias. Após um período de repouso de até 7 semanas, os grãos de gel formados foram submetidos a processo de lavagem. A seguir foi realizada a análise química do gel e da solução que estava em equilíbrio com ele.

Os dados apresentados pelo autor demonstram claramente que mantidas constantes as concentrações de CaO e SiO_2 na água de mistura, um aumento na concentração de Na_2O provocou uma redução no teor de CaO e um aumento na de SiO_2 na água que está em equilíbrio com o gel (Figura 4.1). Conseqüentemente, observou-se um aumento no teor de CaO e uma redução no teor de SiO_2 no gel, aumentando a relação C/S do gel formado (Figura 4.1). A concentração de CaO somente apresentou crescimento significativo para Na_2O<20 g/l.

A Figura 4.2 apresenta a influência da variação do teor de CaO presente na mistura na composição química tanto da solução quanto do gel, em duas concentrações de Na_2O. Em ambos os casos, um aumento no teor de CaO na mistura provocou uma redução na concentração de SiO_2 presente na solução de equilíbrio com o gel até uma determinada concentração de SiO_2 mínima. O valor desta concentração mínima cresceu com o aumento da concentração de Na_2O, confirmando-se os valores apresentados na Figura 4.1. É um fenômeno cuja causa está na solubilidade dos compostos envolvidos. O Na_2O diminui a solubilidade do $Ca(OH)_2$ mas aumenta a de sílica por serem os silicatos de sódio muito solúveis Por outro lado, como a concentração de CaO na água de amassamento sofre redução muito pequena para Na_2O > 20g/l, a redução na concentração de SiO_2 no gel implicou em um aumento significativo na relação C/S do gel. Através deste deslocamento do equilíbrio a relação C/S do gel permaneceu em valores superiores a aproximadamente 1, mesmo quando os teores de CaO foram de tal magnitude que a relação C/S da mistura atinge valores tão baixos como 0,55.

Praticamente todo o Na_2O permanece na água de equilíbrio do gel, sendo que a proporção molar máxima Na_2O:SiO_2 no gel permaneceu em torno de 0,2.

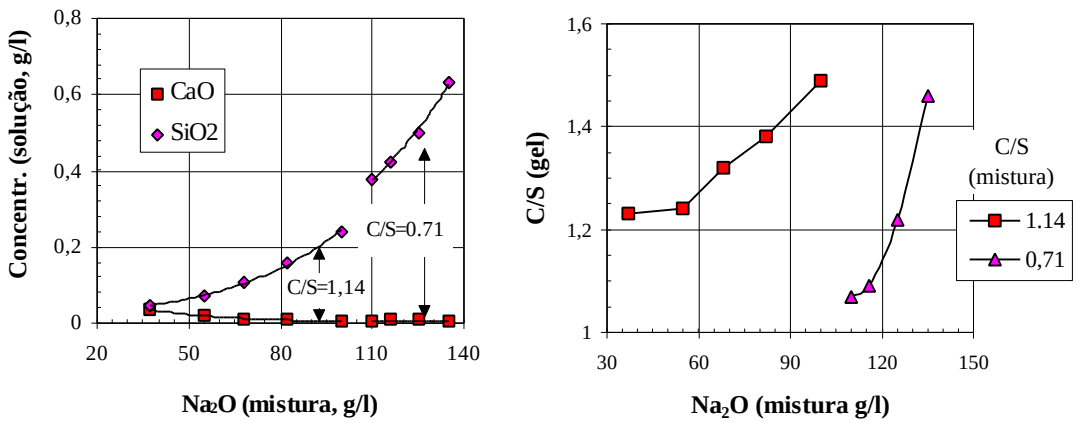

Figura 4.1 - Influência do teor de Na_2O na composição química da água e do gel formado a partir de misturas contendo SiO_2=1,31g/l, com dois teores de CaO: 1,49 g/l (C/S=1.14) e 0,932 g/l (C/S=0,71). A partir de dados de KALOUSEK (1944)

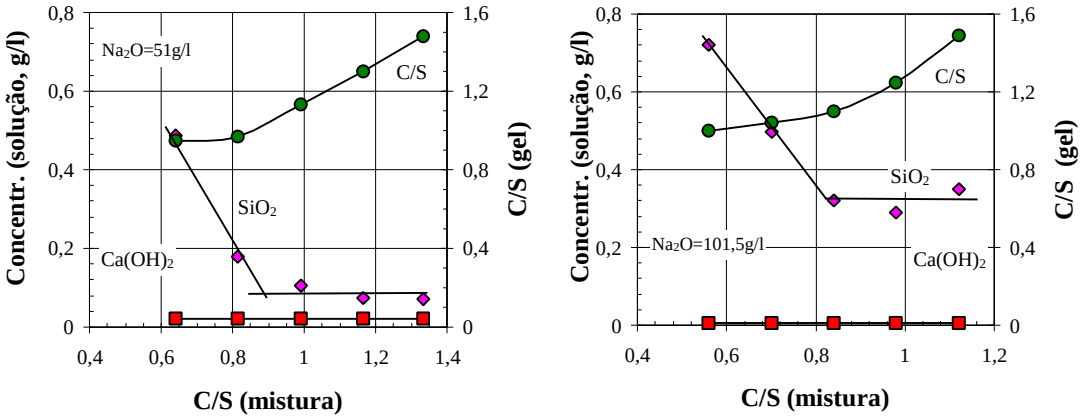

Figura 4.2 - Influência do teor de CaO na água de mistura, expresso pela relação C/S nas concentrações CaO e SiO_2 na solução em contato com o gel (eixo esquerdo) e na relação C/S do gel. Teor de Na_2O=51 g/l e SiO_2=1,705 (esquerda) e Na_2O=101,5 g/l e SiO_2=1,772 g/l (direita). A partir de dados de KALOUSEK (1944).

MACPHEE *et al.* (1989) apresentam estudo similar ao de KALOUSEK (1944), porém limitando as concentrações de Na_2O a valores muito inferiores, e, portanto, menos aplicáveis a este estudo. A reação envolveu 8g/l de SiO_2, 8<CaO<15,2 g/l em uma solução de 250 ml de NaOH, que equivale a 7,75<Na_2O<24,8 g/l. Em linhas gerais, os resultados levam às mesmas conclusões obtidas por KALOUSEK (1944). Uma diferença significativa observada é a ocorrência de dois tipos de gel: um tipo C-S-H, e

um tipo especial de gel que classificaram como um “gel de sílica contendo significativos teores de Na^{+} e Ca^{++}”. Este segundo tipo de gel, com relação C/S de até 0,89, foi encontrado nas menores concentrações de CaO, preferencialmente em idades mais avançadas. Foi medida também uma variação significativa na composição do gel (e da água de equilíbrio) com o decorrer do tempo. A relação N/S variou entre 0,01 e 0,59 e, conforme apontado pelos autores, os valores medidos na solução e no gel não são coerentes com o balanço de massas, podendo-se suspeitar da confiabilidade das medidas. Não apresentam também nenhuma relação com o fator C/S, descartando uma substituição de Ca^{++} por Na^{+}.

Os estudos citados (KALOUSEK, 1944 e MACPHEE *et al.*, 1988) consideraram géis com uma idade mínima de 14 dias, enquanto a interferência sobre o tempo de pega do cimento é produto de uma reação produzida em alguns minutos. Um primeiro condicionante para a formação do gel é o da velocidade de solubilização do $Ca(OH)_2$, caso este seja adicionado em pó. Esta velocidade de solubilização depende de fatores como tamanho das partículas, velocidade de agitação, temperatura, além da natureza do composto, óxido ou hidróxido (FORSÉN, 1938). A parcela de Ca^{2+} solubilizado a cada momento está disponível para a reação com o Si, Na e água em uma velocidade que depende da cinética da reação entre os diversos íons. Assim, no curto espaço de tempo entre a mistura e o início da pega, este gel pode ser visto como uma mistura coloidal tal como proposto por ILER (1979).

Deve-se considerar também a influência do $Ca(OH)_2$ na solubilidade da escória. Como demonstrado por FORSÉN (1938) a solubilidade da cal é muito reduzida pela presença de Na^{+} e K^{+} em solução e que "a ação dos álcalis pode ser reduzida pela adição de sais

de cálcio e magnésio através da neutralização dos sais de álcalis". Conclui-se que a adição de cal hidratada impede a dissolução do Ca^{++} da escória até que a cal adicionada seja removida pela reação com o SiO_2 e, simultaneamente o gel formado se deposita na superfície dos grãos anidros.

Os dados disponíveis permitem concluir que:

a) forma-se um gel C-S-N-H, similar ao C-S-H, com relação C/S mínima em torno de 1;

a) a proporção Na_2O:SiO_2 típica permanece abaixo de 0,25;

a) para cada concentração de Na_2O existe um teor mínimo de SiO_2 e um máximo de $Ca(OH)_2$ presentes na solução em equilíbrio com o gel;

a) a ação retardadora do $Ca(OH)_2$ em um primeiro momento se deve, provavelmente, ao bloqueio da dissolução da escória combinada com a deposição do gel sobre os grãos de escória.

4.3 CIMENTOS DE ESCÓRIA E SILICATOS ALCALINOS

A revisão mais ampla sobre os cimentos de escória ativada com silicatos alcalinos é de TALLING & BRANDSTETR (1989).

Embora a ativação com soda cáustica ou carbonato de sódio (Na_2CO_3) já seja conhecida desde 1940 (PURDON, 1940), o avanço significativo no conhecimento sobre a ativação da escória foi a tecnologia de ativação por silicatos alcalinos desenvolvida no final dos anos 50 (ver capítulo 2) na ex-URSS, que permitiu a elevação significativa das resistências mecânicas obtidas. No entanto, é somente no Simpósio de Paris que GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) apresentam os primeiros

trabalhos acessíveis aos ocidentais. Simultaneamente surgem os trabalhos de VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON (1981). Já no Congresso do Rio a revisão apresentada por REGOURD (1986) cita dois "novos cimentos de escória" ativados por silicatos alcalinos: o "*silicociment*" de VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON e o "*ciment F"* de FROSS (1983). A partir desta data surgem novos estudos na Suécia (ANDERSSON & GRAM, 1986), Canadá (DOUGLAS & BRANDSTETR, 1990), China (XUEQUAN *et al*, 1991), Inglaterra (RICHARDSON *et all.*, 1994 e WANG, SCRIVENER & PRATT, 1994) entre outros.

A bibliografia é limitada (QUING-HUA & SARKAR, 1994) e, por envolver interesses econômicos e registros de patentes, normalmente revela apenas resultados parciais, impedindo conclusões mais genéricas sobre a influência de diversos fatores no desempenho dos cimentos no estado fresco e endurecido. Somente em meados de 1994 surge a primeira publicação que apresenta alguns dados sistemáticos sobre escórias ativadas com silicatos de sódio (WANG; SCRIVENER; PRATT, 1994). De maneira geral os mecanismos de ativação dos silicatos alcalinos é pouco compreendido (QUING-HUA & SARKAR, 1994).

4.3.1 Características das escórias

Conforme a bibliografia, utilizando-se silicatos alcalinos é possível ativar uma grande variedade de escórias, sendo que para TALLING & BRANDSTETR (1989) estes podem ativar qualquer escória vítrea, cuja composição química esteja compreendida nos limites abaixo:

$$0,50 \leq \frac{C}{S} \geq 2,0$$

$$0,1 \leq \frac{A}{S} \geq 0,6$$

Além das escórias de alto forno básicas ou escórias ácidas, é também possível utilizar outras escórias, como as oriundas da produção elétrotérmica de fósforo (TALLING & BRANDSTETR, 1989; GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA,1980; FORSS, 1983b). A capacidade dos silicatos ativarem escórias que não são ativadas por outros produtos, como o $Ca(OH)_2$, deve estar relacionada a uma combinação dos fatores: (1) pH mais elevado, que garante a dissolução; (2) presença de Na_2O na solução, que afeta a solubilidade do CaO; (3) presença de SiO_2 na água de amassamento. Estes dois últimos fatores aceleram a precipitação dos hidratados.

WANG, SCRIVENER & PRATT (1994) estudaram inclusive duas escórias com relação C/S < 1. Os resultados mostram que, embora as escórias mais básicas possibilitem a obtenção de maior resistência mecânica, mesmo escórias ácidas apresentam resultados que podem ser considerados excelentes. Concluíram que a composição da escória determina a composição química mais adequada de ativador. Para GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) este efeito depende do módulo de sílica do silicato de sódio.

TALLING & BRANDSTETR (1989) afirmam que para ativação de escórias ácidas é recomendável uma adição de $Ca(OH)_2$, sendo preferíveis escórias com Al_2O_3 entre 12% e 15%. Também afirma que as escórias ácidas produzem concreto com maior resistência à corrosão química.

Para FORSS (1983b), no caso do *F-cement*[20] que possui também a adição de aditivos orgânicos, a finura usual está entre 400 e 500 m^2/kg, embora a resistência à compressão cresça até à finura Blaine de 700 m^2/kg. VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON (1981) empregaram escórias com finuras entre 300 e 400 m^2/kg. DOUGLAS *et al*. (1991) empregaram escória com superfície Blaine de 460 m^2/kg.

A finura da escória é também fator importante. TALLING & BRANDSTETR (1989) recomendam finuras Blaine entre 250 e 700 m^2/kg. WANG, SCRIVENER & PRATT (1994) variaram a finura das escórias entre 300 e 700 m^2/kg. Concluiram que a finura afeta mais as resistências nas primeiras idades. Observaram também que, a partir da finura 500 m^2/kg aproximadamente, a resistência à compressão aos 28 dias é afetada negativamente, considerando mais recomendáveis finuras entre 400 e 600 m^2/kg. Para uma escória básica um incremento na finura de 300 para 500 m^2/kg praticamente duplica a resistência à compressão aos 28 dias.

ANDERSSON & GRAM (1986) demonstraram que para escórias com finura Blaine de 670 m^2/kg o tempo de pega é bastante inferior ao obtido com a finura 530 m^2/kg. ANDERSSON & GRAM (1988) observaram que, para ativação com silicato de sódio com módulo de sílica igual a 0,9, a resistência mecânica não cresce significativamente quando a finura da escória é elevada de 530 para 670 m^2/kg. GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) afirmam que a elevação da finura acima de 900 m^2/kg não traz ganhos de resistência significativos.

---

[20]Marca comercial de cimento obtida pela ativação alcalina de escória na presença de aditivos plastificantes orgânicos.

4.3.2 Composição química e concentração dos ativadores

Na bibliografia consultada, a caracterização da composição química do ativador é feita através da determinação da concentração de Na_2O, do módulo de sílica e do teor de $Ca(OH)_2$ em relação a escória ou ao aglomerante total. Algumas vezes é apresentada também a densidade do silicato de sódio. A Tabela 4.1 resume os dados encontrados na bibliografia.

Tabela 4.1 - Resumo da composição química de ativadores encontrada na bibliografia

Na_2O (%)	Módulo de sílica	$Ca(OH)_2$ (%)	Fonte
2 a 7	1-2	2-5	TALLING & BRANDSTETR (1989)
	0,5-2,5		GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980)
	1,9-2,2		VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON (1981)
3,3 a 4,5	1,22-1,47	3,75-4,5	DOUGLAS *et all* (1990 e 1991), DOUGLAS, BILODEAU & MALHOTRA (1991)
0,9 a 5,4	0,9-3,5		ANDERSSON & GRAM (1988)
2,8 a 5	1-1,5 (C/S>1) 0,75-1 (C/S<1)		WANG, SCRIVENER & PRATT (1994)

Para TALLING & BRANDSTETR (1989) o teor de Na_2O em relação à massa da escória varia entre 2 e 7% e silicatos de sódio com módulo de sílica entre 1 e 2 são os mais adequados. O crescimento do módulo de sílica acelera demasiadamente a pega, de maneira que, para concretos normais, a faixa é mais restrita, sendo a mais adequada entre 1,2 até 1,6. Segundo os autores, normalmente é adicionado de 2 a 5% de $Ca(OH)_2$, com objetivo de retardar a pega.

Para GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) o módulo de sílica pode variar entre 0,5 e 2,5, mas a faixa de 0,5 a 1,5 produz cimentos com maior velocidade de

crescimento da resistência. VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON (1981) concluiram que para argamassas é mais adequado manter módulo de sílica entre 1,9 e 2,2. Paradoxalmente, para concretos consideraram mais eficiente o módulo de sílica 1.

ANDERSSON & GRAM (1988) utilizaram silicatos de sódio com módulo de sílica de 0,9 , 1,80 e 3,35. O teor de Na_2O não é detalhado, mas admitindo que a quantidade de silicato de sódio apresentada refere-se somente aos sólidos pode-se calcular que o teor deste variou entre 0,9 e 5,7%, dependendo inclusive do módulo de sílica. Nos experimentos não foi empregado $Ca(OH)_2$.

DOUGLAS *et al*. (1991) utilizaram silicatos com módulo de sílica igual a 1,36 e 1,47, adotando concentrações de Na_2O entre 3,6 e 5,14% em relação ao aglomerante total e $Ca(OH)_2$ variando entre 2,5 e 3,5%. DOUGLAS *et all* (1990) utilizaram silicato de sódio com módulo de sílica de 1,48 e 1,22, variando o teor de Na_2O entre 4 e 5,5% do aglomerante e o teor de $Ca(OH)_2$ de 2,5 a 4,7%. DOUGLAS, BILODEAU & MALHOTRA (1991) empregaram Na_2O entre 3,3 e 4,5%, mantendo praticamente inalteradas as demais variáveis.

WANG, SCRIVENER & PRATT (1994), no único estudo que apresenta resultados sistemáticos, concluiram que o teor de ativador que fornece resistência mecânica máxima está na faixa de 3 a 5,5 % da massa da escória. Já o módulo de sílica mais adequado depende da composição química da escória. Para escórias ácidas este módulo deve variar entre 0,75-1,25 e para escórias básicas entre 1 a 1,5. Assim, a porcentagem de Na_2O em relação ao aglomerante total deve variar entre 2,79 % e 5,02%, dependendo também módulo de sílica. Para estes autores, dosagens muito elevadas de Na_2O aumentam o risco de eflorescência e a fragilidade do produto hidratado. A necessidade

de uma solução mais alcalina para dissolver um vidro com menor quantidade de elementos modificadores de cadeia pode explicar a interação módulo de sílica e composição da escória.

QUING-HUA & SARKAR (1994) fixaram módulo de sílica em 1,5, variando o teor de Na_2O entre 2,3 e 8% do aglomerante total. O teor de $Ca(OH)_2$ variou entre 0 e 5%.

Os dados analisados permitem concluir que:

a) os teores de Na_2O mais usuais estão entre 2 e 5% do aglomerante total;
a) é usual o emprego de $Ca(OH)_2$ entre 2 e 5%;
a) o módulo de sílica mais comum para ativação de escórias básicas situa-se entre 1,2 e 1,5, embora valores fora desta faixa apresentem resultados igualmente interessantes;
a) de maneira geral o módulo de sílica deve ser menor para ativação de escórias mais ácidas.

4.3.3 Desempenho no estado plástico

ANDERSSON & GRAM (1986) detectaram que as argamassas com silicato de sódio têm trabalhabilidade muito melhor do que as de cimento Portland. No entanto, este efeito plastificante dos silicatos alcalinos é reduzido rápidamente pelo início das reações com as escórias, sendo que em usos correntes é necessário a adição de retardadores (TALLING & BRANDSTETR, 1989). Os fosfatos (PO_4^{3-}), boratos (BO_3^{3-}) e o hidróxido de cálcio são eficientes retardadores das reações químicas de hidratação. Para estes autores o aumento da relação água/escória acima de 0,6 é também retardadora, mas afeta negativamente as resistências, especialmente nas primeiras idades.

DOUGLAS *et al.* (1991) produziu concreto (3,4% de Na_2O; SiO_2/Na_2O= 1,47) com traço 1:6 (aglomerantes : agregado, em massa) com água/materiais sólidos “h” de 10 % obtendo um abatimento no tronco de cone de 16,5 cm. Com h = 7 % o abatimento foi de 14,0 cm, apesar de 6,5 % do agregado passar pela peneira de 150 μm (6% de Na_2O; SiO_2/Na_2O= 1,36). A queda da trabalhabilidade é rápida e depende da quantidade de água. Na mistura com maior concentração de íons na água de amassamento o abatimento foi reduzido de 14 para 7 cm em 30 minutos.

Para ANDERSSON & GRAM (1988) a redução do módulo de sílica aumenta a plasticidade. A redução do fator água/aglomerante reduz o tempo de pega, prejudicando inclusive a compactação dos corpos-de-prova e a resistência mecânica.

Mantendo o módulo de sílica constante em 1,47, traço de 1:6, variando simultaneamente o teor de $Ca(OH)_2$ de 4,5 para 3,75% e o teor de Na_2O de 5,6 para 4,7% do aglomerante, com ar incorporado entre 4 e 7%, DOUGLAS, BILODEAU & MALHOTRA (1991) observaram abatimentos do tronco de cone médios de 3 cm para os teores mais elevados a 19 cm para os inferiores. Embora os resultados apresentem considerável dispersão, parece haver uma tendência de *aumento da trabalhabilidade quando se reduz os teores de* $Ca(OH)_2$ *e* Na_2O *simultaneamente*. Esta observação é conflitante com o fato dos silicatos serem considerados plastificantes. No entanto, este pode ser um efeito da variação do teor de $Ca(OH)_2$.

TALLING & BRANDESTR (1989) afirmam que no estágio inicial o material é tixotrópico. Assim, a mistura contínua evita a pega e mesmo concretos aparentemente rígidos podem ser trabalháveis desde que submetidos a vibração. Esta afirmação é confirmada pelos estudos de QUING-HUA & SARKAR (1994), que atribuem este fato

à floculação resultante da atração das partículas coloidais pelas forças de Van der Waals. que produz um gel. Observaram que quanto maior o teor de Na_2O maior e o esforço de cisalhamento necessário para destruir a rede formada.

Os estudos de reologia desenvolvidos por estes autores compreenderam o ensaio conhecido por "*mini-slump*" pastas (x=0,48; módulo de sílica=1,85) e tempo de pega pela agulha de Tetmajer. Observaram que a adição de Na_2O diminui a trabalhabilidade e que teores crescentes provocam uma perda mais rápida da trabalhabilidade. Quando adicionaram $Ca(OH)_2$ a trabalhabilidade foi também reduzida, tendo sido impossível realizar o ensaio para tempos maiores que 30 minutos quando se adicionou 5 % de Na_2O e 3% ou mais $Ca(OH)_2$.

Todas as misturas produziram tempos de início e fim de pega rápidos, muito semelhantes e sempre significativamente inferiores a 1h. A única exceção foi a mistura com 2,4% de Na_2O e 4% de $Ca(OH)_2$ que apresentou tempo de fim de pega de aproximadamente 2h30.

QUING-HUA & SARKAR (1994) atribuem a rápida perda de trabalhabilidade e reduzidos tempos de pega a reação entre o silicato com o CO_2 atmosférico formando Na_2CO_3 e um gel rico em silica (mSiO$_2$.nH$_2$O) e adicionalmente, quando está presente o $Ca(OH)_2$, de um gel sílico-cálcico ($CaOSiO_2$ aquoso). Para VAIL (1952 p. 42) apenas quantidades muito pequenas de CO_2 estão usualmente presentes nos silicatos líquidos, embora sua presença nos sólidos mereça maior atenção (p.99). O CO_2 é um reagente típico para a formação de gel, mas a sua difusão nos silicatos líquidos é muito lenta (p.101). Assim, a hipótese de redução de trabalhabilidade ser atribuída a reação com o

CO_2 atmosférico pode ser considerada improvável. Por outro lado, existe farta documentação da rápida reação entre o $Ca(OH)_2$ e os íons SiO_2 (ver capítulo 3).

Pode-se concluir que os cimentos de escória ativada com silicatos de sódio apresentam pega rápida e perda de trabalhabilidade. O fator água/aglomerante também afeta a velocidade de perda de pega. O $Ca(OH)_2$ é utilizado como retardador e aparentemente reduz a trabalhabilidade inicial, tendo sido observados teores de até 5% do aglomerante total. Porém, de uma maneira geral, as causas deste comportamento não são esclarecidas.

4.3.4 Desempenho no estado endurecido

4.3.4.1 Resistência mecânica

Segundo GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) os cimentos produzidos por ativação alcalina da escória possuem resistência à compressão entre 40 e 120 MPa (ensaio normal GOST), velocidade de ganho de resistência superior à dos cimentos aluminosos e menor calor de hidratação. Os resultados observados na bibliografia consultada, envolvendo diferentes materiais, traços e métodos de ensaio, atingem, de fato, valores entre 40 e 120 MPa.

Dados apresentados por ANDERSSON & GRAM (1988) indicam que a resistência na idade de 91 dias é pouco afetada quando se passa o módulo de sílica de 0,9 para 1,8, mantendo-se em torno de 60 MPa. Já em argamassas com módulo de sílica igual a 3,35, o endurecimento é lento e a resistência é reduzida a um terço do valor anterior. Quando se aplica cura térmica esta variável praticamente não influencia a resistência mecânica.

Os dados de DOUGLAS, BILODEAU & MALHOTRA (1990), DOUGLAS *et al.* (1991), indicam que, de maneira geral, a resistência mecânica cresce com o aumento do teor de Na_2O, mantido o módulo de sílica. Recentemente, esta tendência foi confirmada por WANG, SCRIVENER & PRATT (1994), embora considerem que os dados são conflitantes quanto aos limites de concentração de Na_2O, a partir do qual ele passa a não afetar significativamente a resistência mecânica. PURDON (1949) em seu trabalho pioneiro sobre ativação de escória com soda cáustica observou o limite de 8% no teor de NaOH, o que equivale a 6,2% de Na_2O. Os dados de ANDERSSON & GRAM (1988) permitem vislumbrar que o valor máximo deste limite depende do módulo de sílica.

Dados de QUING-HUA & SARKAR (1994) observaram que quando curada a 80°C durante 3h30 não se observa diferença significativa na resistência mecânica de pastas produzidas com 2,4 e 5% de Na_2O. Porém, quando a cura é realizada em condições de laboratório a resistência é praticamente dobrada. Com ambos os teores de Na_2O a adição de $Ca(OH)_2$ aumentou a resistência às idades de 1 e 28 dias, sendo que o efeito foi mais significativo para o menor teor de Na_2O.

Dados de WANG, SCRIVENER & PRATT (1994), publicados quando a parte experimental deste trabalho já estava concluída, mostram que, havendo Na_2O suficiente para promover a hidratação, um aumento no módulo de sílica provoca um aumento na resistência mecânica.

Estes cimentos têm processo de endurecimento através de formação de compostos hidratados similares ao dos cimentos Portland. Como este processo consome um volume limitado de água, o excesso de água eventualmente disponível evapora deixando vazios que reduzem a resistência mecânica. Assim, é de se esperar que a relação

água/aglomerante tenha efeito similar ao observado no cimento tradicional por Abrahms. No entanto ANDERSSON & GRAM (1988) observaram que a redução do fator água cimento de 0,43 para 0,37 provocou uma diminuição da resistência à compressão. Atribuíram esta redução à aceleração da pega.

Outros autores observaram um aumento da resistência à compressão quando o fator água/aglomerante foi reduzido. Este é o caso de DOUGLAS, BILODEAU & MALHOTRA (1991) que ensaiaram corpos-de-prova com fator água/aglomerante de 0,48 e 0,41, mantendo a concentração de Na_2O em relação à escória e as demais variáveis praticamente inalteradas.

O efeito observado por ANDERSSON & GRAM (1988) ocorre porque a redução da água total implica no aumento da concentração iônica, acelerando a precipitação de hidratados. Assim, se a redução da água for de tal ordem que as concentrações atingem ou quase atingem o equilíbrio de precipitação, a pega será praticamente instantânea. Assim, a relação água/aglomerante deve ser válida também para estes cimentos, existindo um limite para a redução do fator água/aglomerante diferente do observado para os cimentos Portland, relacionado exclusivamente à perda de trabalhabilidade.

GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) atribuem o aumento da resistência mecânica à formação de compostos com menor teor de $Ca(OH)_2$ e, portanto, mais resistentes.

Todos os resultados indicam que, com o emprego de silicatos de sódio como ativadores de escória é possível a produção de concretos com resistências mecânicas mais elevadas do que as obtidas com cimentos Portland e que, dentro de determinados limites, a resistência mecânica cresce com o teor de SiO_2. No entanto, as razões desta elevada

resistência mecânica não são claramente demonstradas e a hipótese levantada por GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) pelo menos se contrapõe aos resultados apresentados por QUING-HUA & SARKAR (1994). Mesmo o efeito da variação da relação água/aglomerante é controverso.

4.3.4.2 Aspectos relacionados com a durabilidade

GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) apontam que o C-S-H formado a partir da escória é menos básico do que o dos cimentos Portland e, por esta razão, apresenta *menor solubilidade* em água. Para estes autores os demais compostos alcalinos possíveis de serem formados na presença de Na_2O são ainda menos solúveis do que o C-S-H. TALLING & BRANDSTETR (1989) corroboram estas afirmações.

GLUKHOVSKI, ZAITSEV & PAKHOMOV (1983) afirmam que o pH permanece elevado (entre 11,5 e 12) e a velocidade de corrosão de armaduras é de 2 a 2,5 vezes menor do que nos concretos convencionais. Estes cimentos resistem muito bem a sulfatos, água do mar, produtos orgânicos e águas de baixa dureza.

Para DOUGLAS, BILODEAU & MALHOTRA (1990) a resistência à penetração do íon Cl^-, medida aparentemente pela resistividade, diminui com o aumento do teor de silicato de sódio, mas é equivalente à de cimentos Portland de baixa relação água/aglomerante ou a cimentos com mais de 50% de escória. Segundo estes autores este fato pode ser explicado pela maior quantidade de microfissuras observada na pasta contendo o teor mais elevado de silicato de sódio (SiO_2/Na_2O=1,47, Na_2O igual a 5,7% e 4,1%).

Estas mesmas fissuras foram observadas por ANDERSSON & GRAM (1988) para vários módulos de sílica embora na opinião dos autores não tenham afetado as

resistências à compressão ou tração na flexão. HÄKKINEN (1993a, 1993b), estudando escórias ativadas com 5 % de NaOH, observou que estas fissuras provavelmente são geradas nas primeiras idades e favorecem a propagação da carbonatação. Para o autor, estas fissuras provocaram uma *"quase"* ductilidade menor, comparativamente ao cimento Portland. Observou que, diferentemente dos concretos de cimento Portland e Portland de alto forno, existe uma relação fraca entre a resistência mecânica e a profundidade de carbonatação nos cimentos de escória ativada com soda cáustica. Os resultados de até 12 meses de carbonatação normal mostram que concretos feitos com cimentos Portland com ou sem escória, com resistências mecânicas levemente superiores, carbonatam mais lentamente do que os cimentos de escória ativada com até 5% de NaOH. As mesmas conclusões são obtidas no ensaio de carbonatação acelerada (CO_2=10%). Anteriormente a mesma autora (HÄKKINEN, 1987) apresentou dados mostrando que a carbonatação de concretos feitos com o *F-cement* carbonatam mais rapidamente que os feitos com cimento convencional e que estes apresentam maior permeabilidade a gases. Observou que a carbonatação ocorre através das microfissuras na pasta, que considera produto da hidratação.

MALOLEPSZY & DEJA (1987) observaram concretos obtidos com cimentos de escória ativada com silicatos de sódio e não foi possível observar fissuras em concretos com 11 anos de idade e nos submetidos à cura térmica (90° C). Sugerem que, com o avanço da hidratação, estas fissuras diminuem e desaparecem. Pode-se sempre observar que a existência de microfissuras é, ao menos parcialmente, contraditória com as elevadas resistências mecânicas dos cimentos de escória ativada com silicato de sódio, mas mais aceitável em cimentos de escória ativada com soda cáustica, onde a resistência mecânica parece ser inferior.

A permeabilidade em concretos ativados com NaOH, mesmo os não submetidos à secagem prévia, é superior à dos concretos convencionais com resistências similares, conforme resultados obtidos por HÄKKINEN (1993a). No entanto, a absorção capilar é igual ou inferior à dos cimentos convencionais, o que levou a autora a concluir que as microfissuras têm dimensões tais que reduzem o efeito de capilaridade.

4.3.4.3 Outros aspectos

ANDERSSON & GRAM (1988) mediram a retração por secagem de argamassas de cimento ativado com silicatos de sódio. Observaram que *a retração é três vezes superior à de argamassas similares de cimento Portland, aumentando com o módulo de sílica*. Já corpos-de-prova submetidos à cura térmica (80°C) apresentaram retração muito inferior à do cimento Portland. ANDERSSON & GRAM (1987) apresentam dados que mostram uma possível influência do teor de SiO_2 na retração hidráulica final.

DOUGLAS *et al.* (1991b) observaram que a retração é superior à dos cimentos Portland, mesmo os com adição de escória (DOUGLAS, BILODEAU & MALHOTRA, 1990) e que um aumento no teor de Na_2O, com módulo de sílica mantido constante, aumenta a retração.

VOÏNOVITH, RAVERDY & DRON (1981) observaram que a retração de cimentos de escória ativados com silicatos de sódio tem valores entre 10 a 15% superiores à dos cimentos Portland.

Em artigo recente, ZHOU *et al.*(1993) apresentam um abordagem inicial da cinética de hidratação destes cimentos, considerando: calor de hidratação, água combinada e grau de hidratação medido por dissolução seletiva. Utilizam escória com finura Blaine igual a

600 m^2/kg, e silicatos com módulo de sílica variando entre 0,3 e 2,3, com duas concentrações de Na_2O. FROSS (1983) também apresenta dados do calor de hidratação para o F-Cement.

HÄKKINEN (1987) estudou, entre outros, a retração de argamassas (1:1,4:0.4) de cimento Portland e *F-cement*. Em termos globais a retração do *F-cement* foi superior à do cimento Portland, especialmente porque a retração foi medida durante a cura úmida (100% RH). Em seu trabalho de 1993 (HÄKKINEN , 1993a e 1993b) observou que a retração de cimentos de escória ativada com NaOH é maior do que a dos cimentos Portland e prossegue por longo tempo, presumivelmente devido à natureza. Foi também observada expansão dos corpos-de-prova mantidos em água.

4.3.5 Comentários

A bibliografia consultada apresenta apenas uma visão fragmentada, e freqüentemente contraditória, deste tipo de cimento. Mesmo as publicações mais recentes, não disponíveis quando da realização do projeto do experimento não permitem ter-se uma visão clara da influência dos diversos fatores no desempenho do cimento, bem como a compreensão desta influência, do ponto de vista da química do processo e da microestrutura. Os aspectos de durabilidade, microestrutura, resistência à compressão, etc. necessitam de uma revisão mais adequada e sistemática.

No entanto, dos dados recolhidos é possível concluir que:

a) dentro de determinados limites, um aumento no teor de Na_2O, mantido o módulo de sílica , provoca um aumento da resistência mecânica;

a) o módulo de sílica afeta tanto a pega como a resistência mecânica dos cimentos;

a) teores de Na_2O muito elevados, finuras elevadas e relações água/cimento baixos, aceleram a pega dos cimentos de escória, dificultando inclusive a moldagem de corpos-de-prova e, conseqüentemente, a resistência mecânica;

a) a perda de trabalhabilidade é um fator decisivo no emprego destes cimentos.

5. PROJETO EXPERIMENTAL, MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 PROJETO EXPERIMENTAL

Apesar da ausência de informações sistemáticas na bibliografia, é possível observar que a ativação de escórias por silicatos de sódio é capaz de produzir cimentos com características de desempenho bastante variáveis em função da sua composição.

Assim, é necessário o desenvolvimento de um conjunto de experimentos capazes de fornecer informações sistemáticas sobre o efeito das principais variáveis nas diversas características de desempenho do cimento.

Conforme apontado no capítulo 2, existe no mercado mundial a tendência de venda de produtos adequados às necessidades específicas dos consumidores. Esta tendência mercadológica afeta também os programas experimentais que visem o desenvolvimento de produtos que pretendam disputar o mercado. Adotando esta tendência, o presente trabalho experimental não será organizado para determinar uma composição ótima, mas para acumular conhecimentos que tornem possível a alteração das propriedades do cimento de acordo com as necessidades de cada aplicação específica. Em outras palavras, busca-se informações capazes de permitir o *projeto* do cimento desejado em cada caso.

A geração do conhecimento necessário ao projeto do cimento é simplificada se forem compreendidas as *causas* e *mecanismos* de ação das diferentes variáveis, tornando possível a generalização das informações empíricas obtidas. A ausência desta

vmjohn
\\john\dados\tese\tese\t\tese.doc; 01/09/99 9:44h;

capacidade de generalização limita assim as conclusões à escória ensaiada e às medidas tomadas diretamente.

Por esta razão, este projeto não procura determinar uma faixa ótima para cada variável, como é mais comum, mas fornecer algumas informações fundamentais que permitam iniciar o acúmulo de conhecimento necessário ao projeto de cimentos de escória a partir de ativação alcalina.

É importante salientar que o experimento foi planejado em 1992. Assim sendo, a bibliografia de data posterior citada no capítulo 4 não foi considerada no seu desenvolvimento.

A nível experimental serão estudadas as seguintes *variáveis*:

a) teor de Na_2O;

a) teor de SiO_2;

a) teor de $Ca(OH)_2$;

O fator água/aglomerante e a finura serão mantidos constantes.

É importante observar que neste arranjo é adotada a consideração direta do teor de SiO_2 adicionado e não através do módulo de sílica, como foi observado em *todos* os trabalhos analisados. Esta abordagem tem algumas vantagens importantes sobre a que se tem adotado tradicionalmente: (a) facilita a visualização da quantidade de reagentes envolvidos; (b) facilita a avaliação estatística, uma vez que o módulo de sílica não é independente do teor de Na_2O; (c) o efeito do módulo de sílica (SiO_2/Na_2O) é obtido estatisticamente através da análise da interação das duas variáveis.

Como *indicadores de desempenho* serão utilizados:

a) resistência à compressão (Rc) aos 1, 7, 28 e 90 dias de idade;

a) trabalhabilidade e variação da trabalhabilidade (vt);

a) carbonatação (ca);

a) retração por secagem (re);

a) calor de hidratação (ch).

Com o objetivo de fornecer informações que ajudem a entender as causas da alteração dos indicadores de desempenho quando se adotam diferentes combinações das variáveis, serão realizados estudos através de:

a) microssonda eletrônica, que permite a análise visual e a separação de fases de diferente composição química (ms);

a) porosidade através da intrusão de mercúrio (pm);

a) absorção de água (ab);

a) água não evaporável (ac);

a) fração hidratada, por dissolução seletiva (ds);

a) difração de raios X (drx);

a) calor de hidratação (ch).

Embora o pH influencie a velocidade de dissolução das escórias, foi impossível medir o pH das águas de amassamento com os ativadores, porque ocorreu uma reação entre a solução fortemente alcalina e o eletrodo de vidro convencional disponível para o ensaio.

Devido ao custo e dificuldades maiores para a realização destes últimos ensaios, estes foram realizados em uma quantidade menor de combinações de variáveis. Em todas as situações foram selecionadas composições químicas de cimentos que apresentem

desempenho marcadamente diferentes em relação ao tempo de pega e resistência mecânica, bem como as composições químicas extremas.

O arranjo experimental é resumido na Tabela 5.1. O ensaio de resistência à compressão e trabalhabilidade foram realizados para todas as combinações de variáveis, exceto as hachuriadas. Os demais ensaios estão marcados através de suas siglas. As casas hachuriadas indicam combinações de variáveis não ensaiadas, por ser a confecção de corpos-de-prova inviável tecnicamente.

Tabela 5.1 - Esquema experimental adotado. Casas hachuriadas identificam combinação de variáveis não ensaiadas.

SiO_2 (%)	**$Ca(OH)_2$** (%)	**Na_2O (%)**		
		0	**2,5**	**5**
0	**0**		Rc	drx ms ac dspm ab
	2,5	Rc	Rc	drx ms ac ds
	5	drx ms ac ds ch pm ab	Rc	ch pm ab
3,7	**0**		ch pm ab	Rc
	2,5		Rc	Rc
	5		ch pm ab	Rc
4,8	**0**		Rc	Rc
	2,5		Rc	Rc
	5		Rc	Rc
7,4	**0**		Rc	drx ms ac ds ch pm ab
	2,5		drx ms ac ds	drx ms ac ds
	5		Rc	ch pm ab
9,6	**0**			Rc
	2,5			Rc
	5			Rc
14,8	**0**			drx ms ac ds pm ab
	2,5			drx ms ac ds pm ab
	5			Rc

Os valores de Na_2O (0, 2,5 e 5) foram selecionados a partir dos resultados disponíveis na bibliografia. Os diversos teores de SiO_2 compreendidos na faixa de 0 a 14,4 foram fixados a partir de tripla consideração de (a) referências bibliográficas sobre o módulo de sílica (relação Na_2O/SiO_2), que variavam na faixa de 0 a ≈2, (b) a composição química do silicato de sódio disponível no mercado que limita o módulo de sílica a um máximo de ≈3; (c) de maneira a permitir que o maior número de misturas com Na_2O = 2,5 e Na_2O = 5 tivessem mesmo módulo de sílica, facilitando a comparação com a bibliografia disponível. Todas as concentrações dos ativadores estão expressas como porcentagem do aglomerante total, em base seca. Aumentando-se o total de ativadores, diminui-se na mesma proporção o teor total de escória.

Os diferentes teores de $Ca(OH)_2$ também seguem os indicados na bibliografia internacional. O objetivo aqui foi investigar outros efeitos além dos de retardador de pega citados na bibliografia estudada. Embora o seu uso, para concretos convencionais, tenha sido considerado pela bibliografia como quase obrigatório, foi incluída uma série sem a utilização deste ativador para servir de referência.

Para servir de referência foi também confeccionada uma série de corpos-de-prova com ativação exclusiva por $Ca(OH)_2$=5%.

5.2 MATERIAIS EMPREGADOS

5.2.1 Escória de alto forno

Utilizou-se neste experimento escória da COSIPA, usada previamente em um grande número de estudos realizados pelo IPT utilizando outros ativadores. A escória foi moída em moinho de bolas de laboratório, em lotes de 20 kg, posteriormente homogeneizados.

A composição química da escória está apresentada na Tabela 5.2. Trata-se de uma escória básica, com relação C/S = 1,24, com teor de vidro determinado por contagem ao microscópio, de 97% e índice de refração de 1,65. A difração de raios-X (Cu α) não revelou a presença de produtos cristalinos, apenas do halo vítreo centrado em 31° (2θ).

Foi empregada amostra com finura Blaine (NBR 7224/84) de 581 m^2/kg, adotada como referência em todos os ensaios.

Tabela 5.2 - Composição química da escória

Componente	**Teor (%)**	**Componente**	**Teor (%)**
SiO_2	34,48	CaO	42,72
Al_2O_3	11,49	MgO	6,79
SO_3	0,02	K_2O	0,42
Fe_2O_3	0,85	Na_2O	0,28
Mn_2O_3	1,04	TiO_2	0,84
Fe^o	0,57	Resíduo Insolúvel	0,22

5.2.2 Silicato de sódio e soda cáustica

As características do silicato de sódio e da soda cáustica, ambos dissolvidos em água, são apresentadas na Tabela 5.3 determinada de acordo com ILER (1979) e VAIL (1954). A relação Na_2O/ SiO_2 do silicato é 3,27, em massa.

Tabela 5.3 - Composição química do silicato de sódio e da soda cáustica

	Silicato de Sódio (%)	**Soda cáustica (%)**
Na_2O	8,77	37,96
SiO_2	28,73	-
H_2O	62,50	62,04

5.2.3 Cimento Portland

Os cimentos Portland empregados como referência foram avaliados de acordo com a NBR 7205.

Nos ensaios de carbonatação foi utilizado como referência o cimento Portland CP II E 32, área específica Blaine 429 m^2/kg, tempo de início de pega de 3h 12min e fim de pega de 5h 30min. Este cimento apresentou resistência mecânica de 32 MPa aos 7 dias e 42,3 MPa aos 28 dias. A consistência da argamassa normal medida foi de 170mm. A Tabela 5.4 apresenta a composição química.

Tabela 5.4 - Composição química do cimento Porltland empregado nos ensaios de carbonatação

Componente	**Teor (%)**	**Componente**	**Teor (%)**
SiO_2	20,32	CaO	56,5
Al_2O_3	5,43	MgO	5,69
SO_3	2,63	K_2O	0,79
Fe_2O_3	2,93	Na_2O	0,12
S^{2-}	0,24	CaO livre	1,72
CO_2	2,88	Resíduo Insolúvel	1,59

A composição química do Cimento Portland CP II E 32 utilizado como referência nos ensaios de calor de hidratação está apresentada na Tabela 5.5. Este cimento apresentou com área específica Blaine 402 m^2/kg, tempo de pega início de pega de 2h20min e fim de pega de 4h30min. A resistência à compressão média foi de 28,56 MPa aos 7 dias e 36,97 MPa aos 28 dias. A consistência da argamassa normal foi de 154mm.

Tabela 5.5 - Composição química do cimento Portland empregado nos ensaios de calor de hidratação.

Componente	**Teor (%)**	**Componente**	**Teor (%)**
SiO_2	20,1	CaO	58,2
Al_2O_3	5,87	MgO	4,04
SO_3	3,08	K_2O	0,69
Fe_2O_3	2,79	Na_2O	0,12
S^{2-}	0,10	CaO livre	1,13
CO_2	4,36	Resíduo Insolúvel	0,34

5.2.4 Areia

Em todos os ensaios onde necessário, foi utilizada a Areia Normal Brasileira, produzida pelo IPT de acordo com a norma NBR 7214 (1968) - Areia Normal para Ensaio de Cimento.

5.2.5 Cal hidratada

À exceção dos ensaios de água combinada, microestrutura e difração de raios-X, nos quais foi utilizado o $Ca(OH)_2$ p.a., nos demais ensaios foi utilizada a cal hidratada comercial alto cálcio, cujas características química e física são apresentadas, respectivamente, na Tabela 5.6 e Tabela 5.7. A cal hidratada, de marca comercial Ical,

foi selecionada por apresentar teor de óxidos totais hidratados muito superior à média do mercado.

Tabela 5.6 - Composição química da cal hidratada

Determinação	**(%)**	**Determinação**	**(%)**
Umidade	0,46	R_2O_3	0,42
Perda ao fogo	24,9	CaO	72,3
Resíduo insolúvel + SiO_2	0,62	MgO	0,76
Óxidos não hidratados	0,0	SO_3	0,46
Óxidos totais	97,8	CO_2	2,01

Tabela 5.7 - Características físicas da cal hidratada

Determinação	**Cálcica (C)**
Retido na peneira n°30 NBR 9289 (%)	0,26
Retido na peneira n°200 NBR 9289 (%)	4,00
Plasticidade NBR 9206 (%) água/cal (em massa)	106 0,943
Estabilidade NBR 9205	sem cavidades ou protuberâncias

5.3 MÉTODOS DE ENSAIO

5.3.1 Preparação das diferentes composições dos silicatos de sódio

A variação do teor de Na_2O e SiO_2 foi obtida pela mistura do silicato de sódio com uma solução de soda cáustica cuja mistura apresentou reações exotérmicas. Por esta razão, a moldagem dos corpos-de-prova de argamassa ou pasta foi realizada somente após a mistura atingir a temperatura ambiente.

5.3.2 Resistência à compressão

A resistência à compressão é um dos principais critérios de especificação de concretos e inexistem dados que demonstrem claramente a influência das diferentes variáveis sobre este requisito de desempenho.

Neste trabalho, os ensaios de resistência à compressão foram realizados em argamassas traço 1:3:0,48 (aglomerante : agregado : água, em massa), seguindo as recomendações da NBR 7215/1991, norma destinada à avaliação da resistência à compressão de cimentos Portland. Foi estudada a resistência à compressão nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. Para as duas primeiras idades foram moldados 3 corpos-de-prova de cada mistura e para as duas últimas apenas dois.

Deve ser registrado que, devido ao ataque dos álcalis do silicato à galvanização das formas cilíndricas padrão de 50 x 100 cm, foi necessário confeccionar formas de PVC, com diâmetro de 48 mm e altura de 96 mm, mantida a relação 1:2 dos corpos-de-prova padrão. Os corpos-de-prova permaneceram em cura úmida até a data de capeamento com enxofre e ruptura.

5.3.3 Trabalhabilidade e variação da trabalhabilidade

Conforme apontado no capítulo anterior, a bibliografia ressalta que a perda de trabalhabilidade é um dos aspectos cruciais em cimentos obtidos pela ativação da escória com silicatos alcalinos. Por outro lado, inexistem dados sistemáticos que demonstrem a influência dos diferentes fatores neste importante requisito de desempenho.

Neste trabalho, a trabalhabilidade foi medida em argamassas normais (NBR 7125), utilizando-se a mesa de consistência (NBR 7125) em argamassas produzidas de maneira idêntica às destinadas aos ensaios de resistência à compressão.

Para o estudo de perda de trabalhabilidade, após a mistura padronizada pela NBR 7215 para ensaio de resistência à compressão de cimentos Portland, a amostra foi mantida dentro da cuba da misturadora, coberta com estopa úmida. Antes da retirada das amostras para ensaio a argamassa foi remisturada durante 1 minuto. A trabalhabilidade foi ensaiada aos 5, 15 e 30 minutos contados após o término da primeira mistura. Para cada mistura foi realizada uma determinação em cada idade.

5.3.4 Retração por secagem

Os dados de retração por secagem de argamassas obtidas com o emprego de cimentos de escória ativada com silicatos alcalinos são esparsos, mas indicam que estes cimentos podem apresentar retrações significativamente maiores do que à dos cimentos tradicionais. Trata-se, portanto, de um ítem que pode ser considerado crítico.

Neste trabalho, a retração por secagem foi determinada de acordo com a NBR 8490. Os corpos-de-prova foram mantidos em câmara úmida até os 16 dias de idade, tendo permanecido em câmara seca após este período. A primeira medida foi realizada aos 7 dias de idade. Para cada mistura foram confeccionados 3 corpos-de-prova.

5.3.5 Carbonatação

A corrosão de armaduras devida à carbontação é uma das principais formas de degradação de estruturas de concreto armado. No entanto, nestes cimentos existe uma

preocupação adicional com a carbonatação porque o avanço da carbonatação depende da quantidade de $Ca(OH)_2$ disponível para a reação (HELENE, 1993) e quando se adiciona SiO_2 no ativador a sua concentração está sendo diminuida.

Para a realização dos ensaios de carbonatação foi desenvolvida uma câmara de carbonatação, de circuito aberto e alimentação contínua, esquematizada na Figura 5.1. Nesta câmara, a concentração de CO_2 é controlada pela proporção entre as vazões de CO_2, oriundo de um cilindro de gás, e ar atmosférico, na vazão de 1,05 l/min, injetado por bomba de ar empregada em oxigenação de aquários. A vazão de CO_2 é controlada indiretamente através da variação da pressão de alimentação de um tubo capilar de cobre, empregado em geladeiras domésticas. A pressão é medida diretamente em coluna de água. Para controle e regulagem da pressão de CO_2 é empregada uma válvula redutora de pressão, utilizada em instalações industriais. O sistema apresenta grande estabilidade, dispensando regulagens freqüentes, uma vez que, enquanto houver CO_2 líquido no interior do tubo, a pressão de alimentação do sistema não varia significativamente.

DE CEUKELAIRE &VAN NIEUWENBURG (1993) e MANNS & WESCHE (1969) adotaram para ensaios acelerados concentrações de CO_2 de 10%. Neste trabalho foi empregada a concentração de 5% porque os cimentos ensaiados apresentavam resistências mecânicas e composições químicas muito variáveis. A adoção de uma concentração muito elevada poderia reduzir o número de medidas possíveis de serem tomadas antes da carbontação total de alguns dos corpos-de-prova, dificultando a análise estatística. A temperatura permaneceu constante em 21,5 ± 1,5 °C e a umidade no interior da câmara foi registrada.

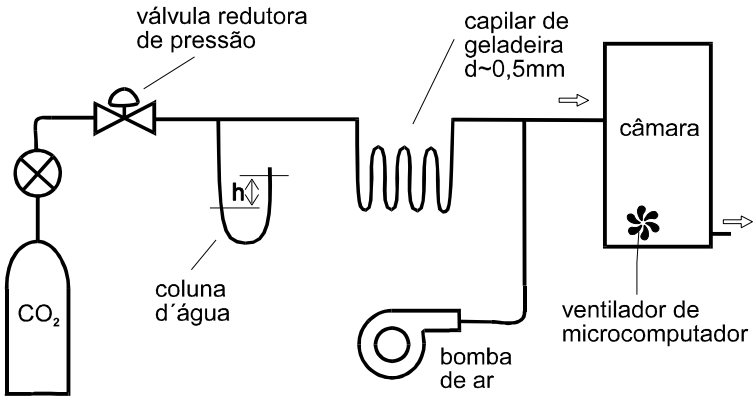

Figura 5.1 - Esquema da câmara de carbonatação acelerada

Outra série de corpos-de-prova foi submetida à carbonatação natural, em ambiente de laboratório.

Foram utilizados corpos-de-prova prismáticos de 4 x 4 x 16 cm. A profundidade de carbonatação foi medida nas quatro faces de uma fratura transversal recente, utilizando-se fenoftaleína diluída em álcool etílico (5%). Após a medida, a superfície fraturada era recoberta com uma mistura de cera de abelha com parafina.

Foi realizada uma medida da profundidade de carbontação em cada uma das 4 faces do corpo-de-prova, procurando-se sempre detectar a profundidade típica. Pontos de um corpo-de-prova com profundidade de carbonatação muito acima da média da face em análise foram desprezados, de acordo com recomendação de MEYER (1969).

MANNS & WESCHE (1969) e HELENE (1993) apresentam uma revisão abrangente sobre carbonatação, incluindo resultados de carbontação acelerada.

5.3.6 Calor de hidratação

O calor de hidratação é um dos importantes requisitos de desempenho quando se trata de concretos ricos em aglomerante, como os de alta resistência e/ou de peças de dimensões

elevadas. Simultaneamente, o calor de hidratação é um instrumento valioso para acompanhamento da taxa de reações químicas de hidratação no cimento.

Neste trabalho, a determinação do calor de hidratação de diferentes composições, foi realizado em pastas utilizando garrafas de Langavant, em uma adaptação da NBR 12006.

5.3.7 Grau de hidratação

Uma das hipóteses que podem explicar a variação da resistência mecânica quando se varia a composição química do ativador de uma mesma escória, é a mudança na quantidade de produtos hidratados a uma determinada idade.

Neste trabalho o grau de hidratação foi medido de duas formas diferentes: teor de água não evaporável e sólidos hidratados.

5.3.7.1 Preparação de amostras

Para o estudo foram confeccionados corpos-de-prova de pasta, com relação água/aglomerante de 0,55.

Todos os cuidados foram tomados para minimizar a contaminação da amostra, inclusive pelo CO_2. As pastas foram imediatamente acondicionadas em frascos herméticos de polietileno[21], isentos de desmoldante. Para evitar o CO_2 foram utilizados $Ca(OH)_2$ p.a. marca Mettler e água deionizada.

---

[21]Foram utilizados cilindros de filmes fotográficos, com um pequeno orifício no fundo para permitir a desforma. Antes da moldagem o orifício era selado com mastique à base de silicone. Foi também realizado um enchimento da tampa do cilindro para evitar a formação de bolsa de ar junto à reentrância da

Para controle da segregação, os cilindros foram rolados continuamente à velocidade aproximada de 10 rpm durante 18 horas. Após este período, os frascos lacrados foram acondicionados em câmara úmida até a ocasião do ensaio.

Na data do ensaio, as amostras eram desmoldadas e imediatamente cortadas fatias de aproximadamente 1,2 mm. A seguir estas fatias eram secas durante 1 h em estufa ventilada a 105°C e moídas em moinho de bola. Após a moagem estas foram acondicionadas em vidros herméticos dentro de um dessecador. Para remoção do CO_2 eventualmente presente no dessecador foi colocada uma quantidade pequena de hidróxido de bário.

5.3.7.2 Água não evaporável[22]

Segundo TAYLOR (1990) e GIERTZ-HEDSTRÖM (1938), a água não evaporável é uma boa estimativa empírica do grau de reação entre a água e os aglomerantes. Para amostras não carbonatadas a água não evaporável é definida por TAYLOR (1990) como a diferença de massa entre a condição de equilíbrio em um ambiente com umidade relativa de 11% (*D-dried*) e a perda ao fogo. Segundo o mesmo autor, a diferença de massa entre a condição seca em estufa livre de CO_2 a 105 °C e a perda ao fogo fornece uma estimativa equivalente.

Neste trabalho a água não evaporável foi estimada pela perda de massa por aquecimento em forno tubular com atmosfera de nitrogênio, até a temperatura de 580 ^{o}C, de amostras

---

tampa. A horizontalidade dos cilindros durante o período de rolamento foi obtida pela aplicação de uma camada externa de fita adesiva.

previamente secas a 105 °C em estufa ventilada. Este procedimento teve por objetivo eliminar o efeito do CO_2 eventualmente incorporado durante a moagem em moinho de bola e secagem da amostra em estufa ventilada. Este critério parte do fato de que a quase totalidade da água de hidratação é liberada em temperaturas inferiores a 650 ^oC (GIERTZ-HEDSTRÖM, 1938). No entanto, a temperatura máxima de aquecimento não pode ser estabelecida claramente porque, em algumas faixas de temperatura, ocorre a decomposição de mais de um composto. TAYLOR (1990) ilustra este fato afirmando que as perdas de massa a partir de 550^oC são devidas tanto à volatização do CO_2 quanto à desidratação final do C-S-H e que valores superiores a 3% indicam séria carbonatação. Como o mesmo autor afirma também que 98% da água de hidratação do $Ca(OH)_2$ se perde até 580°C (p.208), optou-se por uma solução de compromisso entre o CO_2 e a água de hidratação. Outros autores adotam ainda outos critérios. ROBINS & JOLICOEUR (1991) adotam a perda de massa entre 200 e 500 °C para a mesma determinação utilizando termogravimetria. Já ZAMPIERI (1993) adota a faixa de 80 a 550 °C no mesmo equipamento. KONDO & OSHAWA (1969) adotam como temperatura máxima 700 °C. LEA (1970) emprega o termo “água combinada” para a perda de massa por aquecimento entre 100 °C e 550 °C.

Para os cimentos aqui em análise esta discussão é, no entanto, de pouco significado prático, uma vez que a perda entre 580°C e 1000°C em todas as amostras foi praticamente desprezível, permanecendo sempre abaixo de 0,13% da perda ao fogo (ver Apêndice I).

---

[22]Adotou-se a expressão ¨água não evaporável¨ seguindo sugestão de POWERS & BROWNYARD (1946) porque a medida obtida no ensaio pode não incluir toda a água de hidratação ou constituição ou,

Neste experimento o teor de água não evaporável é expresso como porcentagem da massa remanescente após o ensaio de perda ao fogo (1000 °C) (TAYLOR, 1990).

5.3.7.3 Sólidos combinados

O teor de sólidos foi calculado a partir da determinação da massa de escória não hidratada através de dissolução seletiva. Foi adotado o método apresentado por KONDO & OSHAWA (1968) e aperfeiçoado por DEMOULIAN (1980). Este método foi selecionado por LUKE & GLASSER (1987) como o mais adequado para determinar a fração hidratada da escória, embora seja incapaz de dissolver fases do tipo hidrotalcita.

O ponto de partida do método é que a escória não é dissolvida em valores de pH ≈ 11,6. Desta maneira, assume-se que os compostos hidratados são inteiramente dissolvidos e que o resíduo insolúvel é constituído somente de escória.

Para determinar-se a quantidade de produtos hidratados não dissolvidos, o resíduo insolúvel foi submetido à secagem por uma hora a 105 °C e perda ao fogo a 1000°C. Para cada composição foram realizados dois ensaios.

5.3.8 Distribuição de poros por intrusão de mercúrio

A metodologia para preparação de amostras adotada foi a sugerida por FELDMAN & BEAUDOIN (1991). Corpos-de-prova preparados da mesma forma que o descrito no ítem anterior, após 7 dias de cura úmida, foram fatiados (espessura ≈ 1,2 mm) e imersos em álcool isopropanol por um período mínimo de 10 dias. Após as amostras terem sido secas em estufa a vacuo com temperatura de 50 °C, por 18 horas. Até o momento do

---

por outro lado, incluir água que não a de hidratação.

ensaio as amostras permaneceram acondicionadas em dessecador contendo hidróxido de bário.

Cada amostra era constituída por fatias retiradas de 3 corpos-de-prova diferentes, fraturadas manualmente e homogeneizadas. Para cada composição foram realizados dois ensaios, empregando 1 g de cada amostra.

Os ensaios foram realizados nos laboratórios da COPESP-Iperó utilizando um equipamento Micromeritics, com pressão de intrusão máxima de 400 MPa. Para cálculo do diâmetro dos poros, de forma cilíndrica, foram adotados ângulo de contato de 130° e tensão superficial de 485 dyne/cm. Nestas condições o diâmetro mínimo medido foi de 3 μm.

Foram confeccionadas curvas de volume de intrusão *x* diâmetro, determinado o diâmetro limite (*threshold diameter*) definido como o diâmetro a partir do qual a intrusão de mercúrio permanece maior do que zero (COSTA & MASSAZZA, 1987).

5.3.9 Absorção de água

Também denominado volume de água de gel ou porosidade capilar (TAYLOR, 1990). O volume medido inclui o espaço interlamelar do C-S-H, resultando portanto em valores superiores aos obtidos com intrusão de mercúrio, especialmente para os produtos com maior grau de hidratação. Estes dados complementam os dados obtidos com intrusão de mercúrio.

A absorção de água foi medida pela diferença de massa entre o corpo-de-prova seco e a condição de saturação por imersão em água, à temperatura ambiente, até constância de

massa. Considerou-se que a constância de massa foi alcançada quando a absorção em 24 h foi menor do que 0,1% da massa seca.

Foram empregadas fatias de 5 mm extraídas de corpos-de-prova preparados de acordo com o apresentado no ítem 5.3.7.1, imersas em álcool isopropanol aos 7 dias de idade. A remoção do álcool foi realizada em estufa a 50 °C até constância de massa.

5.3.10 Análise por microssonda eletrônica

O principal objetivo deste ensaio foi analisar uma possível influência da composição química do cimento em sua microestrutura. Particularmente, havia o interesse de observar-se a possibilidade de variação da resistência à compressão ser produto, ao menos parcial, da mudança das dimensões da zona de transição pasta-agregado (MONTEIRO, 1993).

A preparação dos corpos-de-provas seguiu, em termos gerais, as recomendações de KJELLSEN, DETWILER & GJORV (1991). Os corpos-de-prova de pasta e argamassa, com 28 dias de idade, preparados da mesma forma que os empregados na determinação do grau de hidratação, foram fatiados (espessura de 2 mm) e imersos em acetona. Após um mínimo de 10 dias, as amostras foram secas em estufa a vácuo (40 °C por 18 horas). A seguir foram embutidas a vácuo em resina epóxi e polidas com pasta de diamante de até 2,5 μm. Após remoção dos detritos do polimento por ultrassom as amostras foram recobertas com filme de carbono.

As amostras foram observadas em microssonda CAMBRIDGE Stereoscan 440, com 4 detectores de silício. Adotou-se a aceleração de 15kV e uma corrente de 4 nA conforme recomendado por SCRIVENER & PRATT (1984) e STUTZMAN (1990).

GOODHEW & HUMPHREYS (1988), REED (1993) e STUTZMAN (1990) fornecem informações que permitiram estimar o contraste entre as diferentes fases que haviam sido detectadas previamente na bibliografia.

5.3.11 Difração de Raios X

A difração de raios X permite identificar as diferentes fases cristalizadas presentes em quantidade significativa.

Para este ensaio foram utilizadas fatias de corpos-de-prova com 28 dias de idade, submetidas ao mesmo processo de secagem das destinadas à microssonda. Estes discos, após desbaste utilizando lixa #600, foram fixados em suportes e analisados por raios X.

Foi utilizado difratômetro Philips, modelo MPD 1880 (radiação Cu α, varredura com passo de 0,02 (2Θ) com tempo de coleta de 1s por passo).

5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A execução dos ensaios foi sempre aleatorizada para garantir a independência das observações (BOX, HUNTER & HYBTER, 1978).

Para análise estatística dos resultados foi utilizado o pacote "*STATISTICA for Windows*", versão 4.0. Para testar a significância estatística do efeito das diferentes variáveis no parâmetro medido foi utilizada a Análise de Variância (ANOVA). As regressões lineares foram empregadas para estabelecer correlações entre duas ou mais variáveis e/ou parâmetros medidos.

O modelo matemático da ANOVA pressupõe que a variância seja homogênea entre os diversos grupos e que os resíduos apresentem distribuição normal. Para verificar a

homogeneidade da variância foi empregada a combinação dos métodos de Hartley, Cochran e χ^2 de Barttlet disponível no pacote. Adicionalmente, uma análise visual, realizada através dos gráficos de variância *versus* valores médios, permitiu avaliar uma possível correlação entre as duas variáveis. A normalidade dos resíduos foi testada através do Gráfico de Probabilidade Normal, tanto dos dados como um todo quanto dos valores agrupados nos diversos tratamentos. Não se considerou que desvios moderados da normalidade dos dados brutos invalidam o modelo, uma vez que a ANOVA é considerada robusta contra este tipo de anomalia (RYAN, 1989), desde que respeitada as demais hipóteses. Alguns autores, como NANI (1986) nem mesmo citam esta exigência.

Para validação dos modelos de regressão foram realizados os mesmos testes, exceto pelo teste de Hartley, Cochran e χ^2 de Barttlet, que não está disponível no módulo de regressão linear.

Para todas as análise realizadas, as hipóteses sobre homogeneidade de variância e distribuição normal dos resíduos foram testadas e, a menos que explicitamente indicado, não puderam ser rejeitadas.

Em todos os testes, foram considerados significativos os resultados com nível significância igual ou superior a 95%.

6. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E CONSISTÊNCIA

6.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Para analisar a influência dos ativadores na resistência à compressão de argamassas normais de cimento, foi realizado um experimento básico com arranjo fatorial, considerando:

a) teor de Na_2O nos níveis 2,5 e 5%;

a) teor de SiO_2 nos níveis 0, 3,7 e 7,4%;

a) teor de $Ca(OH)_2$ nos níveis 0, 2,5 e 5%;

a) idade de 1, 7, 28 e 90 dias.

Para cada combinação de variáveis (tratamento) com idades 1 e 7 dias foram confeccionados 3 corpos-de-prova de uma mesma massada e para as demais idades dois corpos-de-prova. A seqüência de produção dos corpos-de-prova foi sorteada.

A natureza do experimento permite avaliar, através da Análise de Variância (ANOVA), a significância estatística do efeito de todos os fatores e suas interações. Visando complementar a informação obtida através da estatística foram moldados corpos-de-prova com tratamentos adicionais. Os resultados destes estão incluídos apenas nos gráficos apresentados. Não foram incluídos na análise estatística porque tornariam impossível um arranjo experimental que permitisse a avaliação de todos os fatores e suas interações, imprescindíveis para a compreensão abrangente dos efeitos.

A Tabela 6.1 apresenta o resultado da ANOVA para o experimento fatorial realizado, removidos 10 valores individuais considerados estatisticamente espúrios, em um total de 180 resultados. Os dados brutos podem ser encontrados integralmente no Apêndice I.

Tabela 6.1 - Resumo da ANOVA. O asterisco indica influência significativa. (N=Na_2O; S=SiO_2;C=$Ca(OH)_2$;I=idade)

Origem	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	Nível de Significância
N	1*	19834.20*	50827.83*	0.000000*
S	2*	8283.37*	21227.25*	0.000000*
C	2*	83.37*	213.65*	0.000000*
I	3*	9229.97*	23653.06*	0.000000*
NS	2*	4588.19*	11757.85*	0.000000*
NC	2*	84.91*	217.59*	0.000000*
SC	4*	200.95*	514.97*	0.000000*
NI	3*	216.61*	555.08*	0.000000*
SI	6*	293.96*	753.30*	0.000000*
CI	6*	90.27*	231.33*	0.000000*
NSC	4*	54.60*	139.93*	0.000000*
NSI	6*	70.11*	179.66*	0.000000*
NCI	6*	4.67*	11.98*	0.000000*
SCI	12*	24.97*	63.99*	0.000000*
NSCI	12*	30.01*	76.91*	0.000000*
Erro	97	0.390223		

6.1.1 Efeito do teor de SiO_2

A Figura 6.1 apresenta a variação da média da resistência à compressão de corpos-de-prova de argamassa com Na_2O=5%, em diferentes idades e teores de $Ca(OH)_2$ e SiO_2. São apresentados dados não incluídos na ANOVA, em especial os com teores de 14,8% de SiO_2.

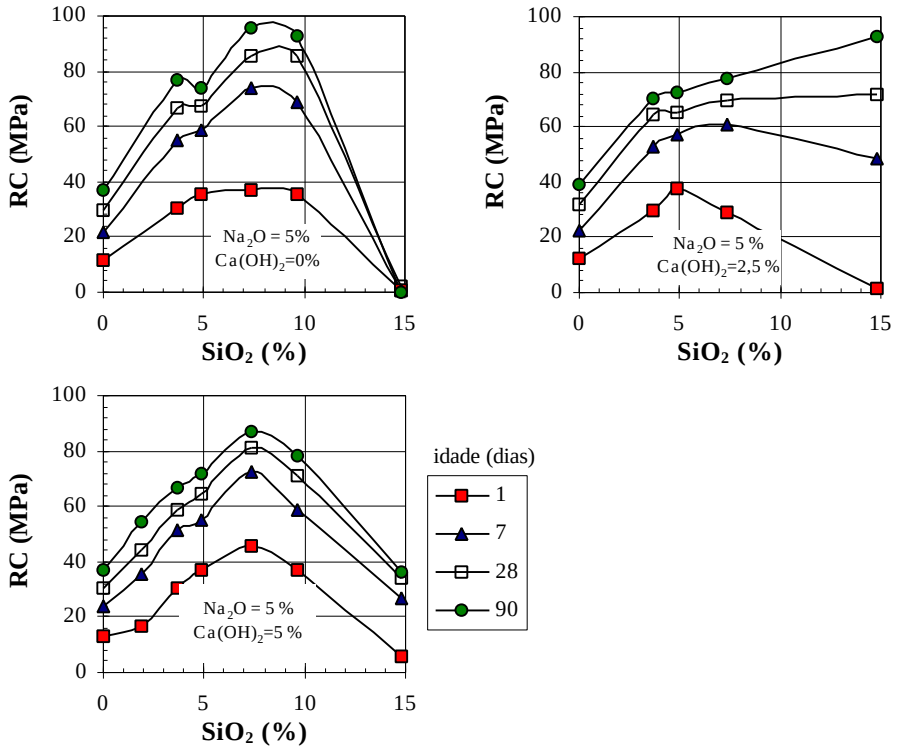

Figura 6.1 - Influência do teor de SiO_2 na resistência à compressão a diferentes idades e para diferentes teores de $Ca(OH)_2$, com 5% de Na_2O.

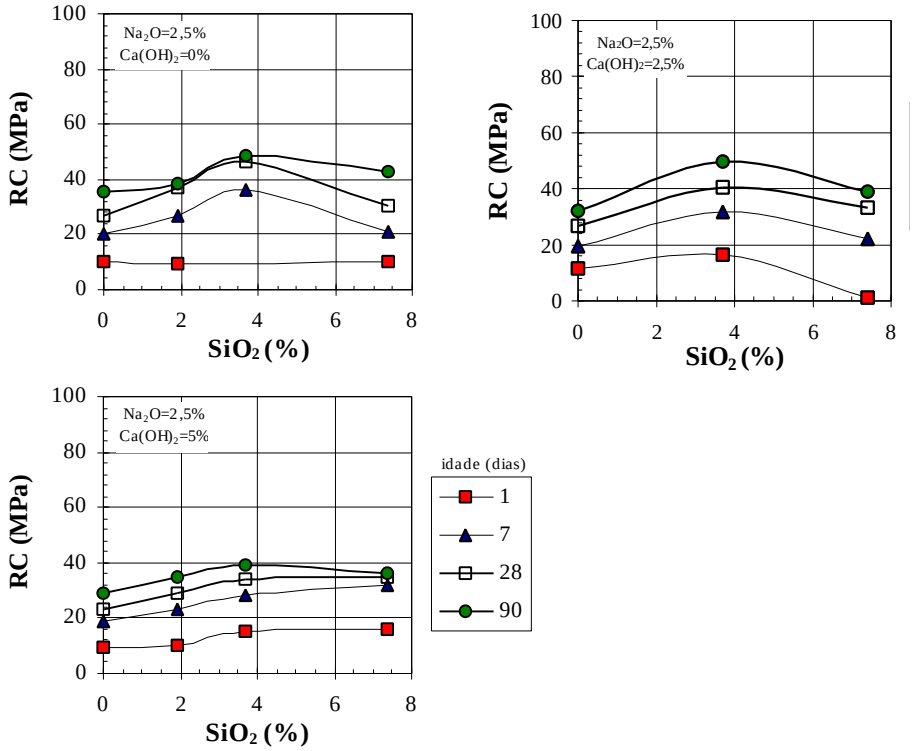

Figura 6.2 - Influência do teor de SiO_2 na resistência à compressão a diferentes idades e para diferentes teores de $Ca(OH)_2$, com 2,5% de Na_2O

A Figura 6.2 apresenta a influência do teor de SiO_2 na resistência à compressão para diferentes idades e teores de $Ca(OH)_2$ mantendo-se constante 2,5% de Na_2O. Embora os gráficos possuam a mesma escala vertical (de 0 a 100 MPa) deve-se notar que nesta última série, o teor de SiO_2 varia entre 0 e 7,4% enquanto que na série com 5% de Na_2O o teor varia de 0 a 14,8%.

Os resultados da ANOVA, já apresentados, confirmam que a variação do teor de SiO_2 possui efeito estatisticamente muito significativo que depende da interação com os demais fatores. A análise das figuras anteriores demonstra que este ganho de resistência é também significativo do ponto de vista da engenharia. Para 5% de Na_2O a resistência à compressão no ensaio normal de cimento passa de valores em torno de 30 MPa (0 % SiO_2) para valores acima de 80 MPa (7,4 a 9,7 % SiO_2) aos 28 dias de idade. Como é mantida a relação água/aglomerante, o consumo de aglomerante também não varia. Estes valores estão acima da resistência dos cimentos nacionais, que nas mesmas condições de ensaio raramente atingem resistências de 40 MPa.

As interações SiO_2 *x* Na_2O e SiO_2 *x* $Ca(OH)_2$ e SiO_2 *x* idade foram estatisticamente significativas com grau de confiança superior a 99,9%, embora a análise estatística não tenha incluído a série de dados correspondentes a 14,8% de SiO_2, onde as duas últimas interações são mais importantes.

Em termos gerais, um aumento no teor de SiO_2 propicia um aumento na resistência à compressão. Existe porém um limite que, depende do teor de Na_2O, acima do qual o efeito depende da idade e do teor de $Ca(OH)_2$. Analisando as Figuras 6.1 e 6.2 observa-se que este limite é de 3,7 e 7,4% de SiO_2 respectivamente para 2,5 e 5% de Na_2O. A

interação Na_2O *x* SiO_2 é expressa na bibliografia pelo módulo de sílica (MS) e estas concentrações de SiO_2 e Na_2O correspondem a um MS=1,48.

Quando o MS ultrapassa este valor, o pH da água de amassamento atinge valores muito baixos, para os quais a dissolução da escória é muito lenta. Como conseqüência, a resistência mecânica começa a diminuir. Quando se adiciona $Ca(OH)_2$ esta baixa alcalinidade é possivelmente compensada porque parte dos íons silicato presentes na solução são neutralizados, combinando-se com $Ca(OH)_2$ e formando géis N-C-S-H. Eleva-se então o pH e a dissolução da escória é acelerada, propiciando um crescimento da resistência. Esta formação de gel foi constatada pela simples mistura da água de amassamento com os ativadores e, conforme demonstrado, é uma forma tradicional de produção de C-S-H para estudo. Este efeito é observado claramente na série de misturas contendo 5% de Na_2O e 2,5% de SiO_2. No entanto, quando o gel formado ocupa volume muito grande ocorre uma redução acentuada na consistência da argamassa, conforme será demonstrado adiante. Em situações extremas, como a representada pela combinação de 5% de Na_2O, 14,7% de SiO_2 e 5% de $Ca(OH)_2$ (Figura 6.1) esta redução de consistência impede o perfeito adensamento do corpo-de-prova.

O efeito do SiO_2 depende também do teor de Na_2O. É facilmente observável que o impacto do crescimento do teor de SiO_2 é maior para misturas com 5% de Na_2O do que para as com apenas 2,5%, tanto proporcionalmente como em valores absolutos. Para 2,5% de Na_2O o crescimento máximo observado aos 28 dias fica em torno de 70% enquanto que para o teor de 5% o ganho de resistência observado ultrapassa os 125%.

Por outro lado, a resistência à compressão do cimento com 5% de Na_2O e 14,8% de SiO_2 é nula mesmo aos 90 dias, enquanto que a do cimento com 2,5% de Na_2O e 7,4%

de SiO_2 é cerca de 20 MPa já aos 7 dias, embora o módulo de sílica e o pH da solução de ativação seja o mesmo. Este comportamento pode ser explicado pelos efeitos negativos da presença de quantidade elevada de SiO_2 ná água de amassamento. Altas concentrações de SiO_2 e Na_2O produzem soluções de alta viscosidade, limitando a difusão de ions de cálcio. Consequentemente o produto de hidratação, que se deposita sobre a escória, é muito rico em sílica e impermeável, bloqueando a continuidade da reação de hidratação.

Finalmente, o efeito do teor de SiO_2 depende da idade porque, quando a alcalinidade e a velocidade de hidratação da escória são relativamente reduzidas, a velocidade de ganho de resistência é diminuída, sem afetar a resistência em idades mais avançadas. Como este fato é particularmente visível em misturas contendo 2,5% de $Ca(OH)_2$, em parte a interação deve ser tripla, Na_2O *x* SiO_2 *x* idade.

6.1.2 O efeito do Na_2O

A Figura 6.1 e a Figura 6.2 apresentam o efeito da variação do teor de Na_2O entre 2,5 e 5%, para diferentes teores de SiO_2. A Figura 6.3 complementa as anteriores apresentando o efeito da variação do teor de Na_2O em misturas com SiO_2=0%, ou seja, ativação com soda cáustica, expressa em termos de Na_2O, e por misturas desta com 2,5 e 5% $Ca(OH)_2$. A série inclui dois casos de ativação com cal hidratada pura (0% de Na_2O).

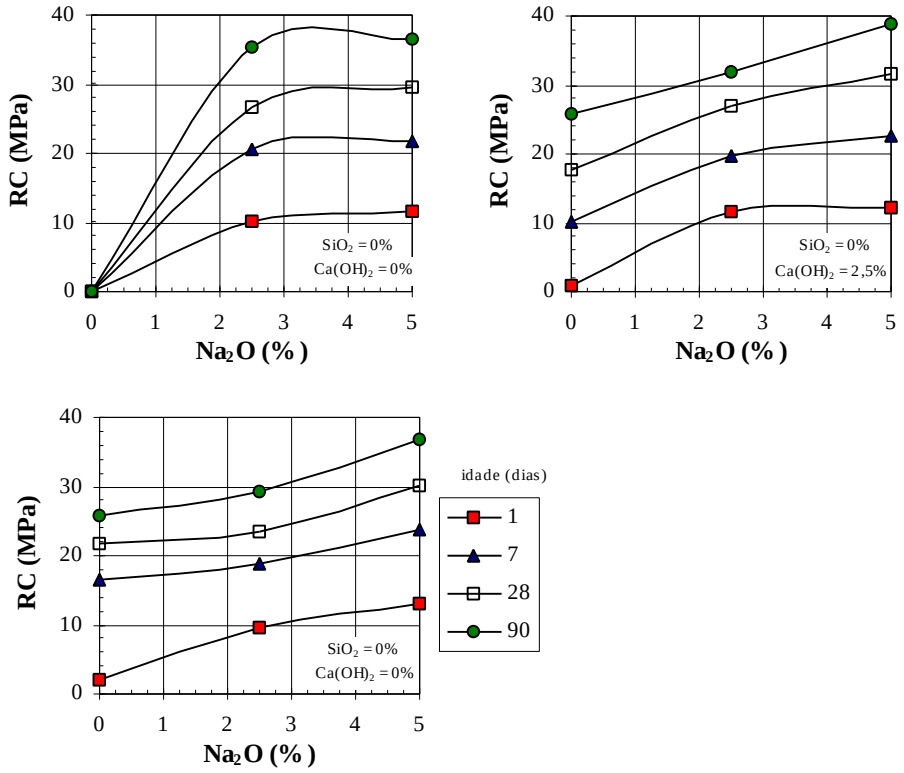

Figura 6.3 - Influência do teor de Na_2O na resistência à compressão para diferentes idades e teores de $Ca(OH)_2$ com SiO_2=0%

Conforme pode ser observado em todas as figuras, um aumento no teor de Na_2O significa um aumento na resistência à compressão. A análise estatística confirma que este aumento é muito significativo.

O crescimento da resistência à compressão devido ao aumento do teor de Na_2O é muito mais significativo quando esta acontece na presença de SiO_2. Os dados apresentados na Figura 6.3 revelam que aumentando o teor de Na_2O de 2,5 para 5% a resistência cresce de aproximadamente 25% aos 90 dias, somente quando $Ca(OH)_2$>0%. Quando há SiO_2 presente(Figuras 6.1 e 6.2), o mesmo incremento no teor de Na_2O praticamente dobra a resistência à compressão. Aparentemente não existe vantagem significativa no aumento

do teor de Na_2O acima de 2,5% quando o teor de SiO_2=0% este tampouco a adição de $Ca(OH)_2$, que pode, inclusive, reduzir a resistência.

Quando na presença de SiO_2,o efeito do aumento do teor de Na_2O de 2,5 para 5% é mais significativo nas baixas idades. A grosso modo, a resistência à compressão com 1 dia é, triplicada enquanto que aos 90 dias ela é aumentada em até 100%. A análise estatística confirma que a interação Na_2O *x* SiO_2 *x* idade é muito significativa (confiança > 99,9%). Este efeito deve estar associado com o aumento do pH e, conseqüentemente, da velocidade de dissolução da escória.

6.1.3 O efeito do $Ca(OH)_2$

A cal hidratada é citada na bibliografia como retardador de pega. No entanto, os resultados da análise demonstram que a adição de $Ca(OH)_2$ reduz a resistência mecânica de maneira estatisticamente muito significativa.

Embora na análise estatística a média geral das resistências mecânicas das misturas com 2,5% $Ca(OH)_2$ tenha sido inferior à média das com 5% de $Ca(OH)_2$ esta redução se deve a dificuldades de adensamento, à rápida perda de consistência das argamassas com 2,5% de $Ca(OH)_2$ e 7,4 e 9,8% de SiO_2. Esta dificuldade é ilustrada pelo abandono da série de dados com 9,8% de SiO_2 e 2,5% de $Ca(OH)_2$, que apresentou resultados repetidamente muito baixos, e pelo fato da série com 7,4% de SiO_2 ter apresentado 3 em 10 dos resultados considerados estatisticamente espúrios e que foram removidos da análise. Conclui-se que 2,5% de $Ca(OH)_2$ são insuficientes para remover da solução uma quantidade suficiente de SiO_2 para retardar o início de pega do cimento quando os teores deste último encontram-se em valores entre 7 e 10% e o de Na_2O em 5%. Como será

apresentado a seguir, a presença de $Ca(OH)_2$ reduz a trabalhabilidade inicial. Sendo assim, nestas condições específicas, a adição de 2,5% de $Ca(OH)_2$ acelera a perda de trabalhabilidade em relação à mistura sem $Ca(OH)_2$, enquanto que 5% de $Ca(OH)_2$ retardam adequadamente. Porém, com 2,5% de Na_2O este efeito não é notado, especialmente porque a alcalinidade da solução é menor e, conseqüentemente, a velocidade de dissolução da escória também é menor, havendo menor necessidade de retardador. Esta interação $Ca(OH)_2$ *x* Na_2O *x* SiO_2 é, também, estatisticamente significativa.

A interação $Ca(OH)_2$ *x* idade foi também estatisticamente muito significativa. É possível observar um crescimento modesto da resistência mecânica na idade de 1 dia, enquanto que se observa uma redução nas idades maiores.

6.2 CONSISTÊNCIA

A consistência das argamassas de escória e silicato é inicialmente superior à de cimento Portland, mas esta trabalhabilidade é reduzida rapidamente para a maioria das composições. Como na medida da consistência, realizada por ocasião da moldagem dos corpos-de-prova destinados aos ensaios de resistência à compressão, o tempo decorrido entre o fim da mistura e a execução do ensaio na mesa de consistência não foi controlado, estes resultados, apresentados no Apêndice I, não serão aqui considerados. Foi então realizado um experimento com Na_2O=5% variando-se SiO_2 (0, 7,4, 9,7 e 14,8%) e $Ca(OH)_2$ (0 e 5%). Para analisar a influência do teor de Na_2O foi também realizada uma série adicional de ensaios, com Na_2O=2,5%, tendo sido ensaiados dois teores de SiO_2 (3,7 e 4,85%) e dois teores de $Ca(OH)_2$ (0 e 5%). Em ambas as séries de

dados a consistência foi medida com 5 e 30 minutos após a mistura. Os dados brutos são apresentados no Apêndice I.

A Figura 6.4 resume o efeito da variação de SiO_2 e $Ca(OH)_2$ na consistência de misturas com 5% de Na_2O, com 5 e 30 minutos.

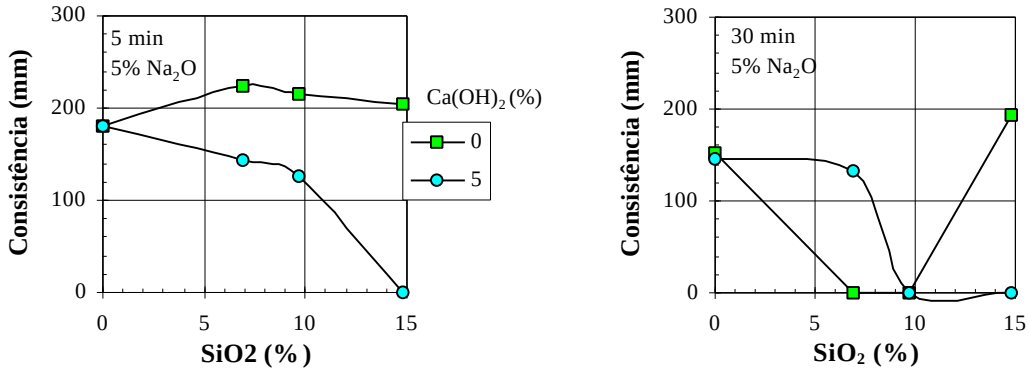

Figura 6.4 - Influência dos teores de SiO_2, $Ca(OH)_2$ e tempo na consistência de argamassas com 5% de $Ca(OH)_2$

Na ausência de $Ca(OH)_2$, embora possa ser identificado um ligeiro crescimento de valores, a consistência aos 5 minutos não é afetada significativamente pelo conteúdo de SiO_2. Já aos 30 minutos a trabalhabilidade de misturas com 7,4 e 9,8% de SiO_2 apresenta consistência zero, sendo que para a primeira este nível de consistência é atingido 7 minutos após a mistura. Estes resultados demonstram que em soluções que combinam uma concentração relativamente elevada de SiO_2 a uma alcalinidade elevada que possibilite uma dissolução rápida da escória, a perda de consistência é rápida. Já na argamassa com 14,8% de SiO_2, onde a alcalinidade é reduzida ao nível no qual a velocidade de dissolução da escória é muito baixa, como atestam os resultados de resistência à compressão e os apresentados no próximo capítulo, a trabalhabilidade é mantida devido à relativa estabilidade da solução.

Misturas com 5% ou 0% de $Ca(OH)_2$ e com 0% de SiO_2 apresentam a mesma consistência aos 5 minutos. Para concentrações de SiO_2>0% a consistência obtida com 5% de $Ca(OH)_2$ é sempre inferior à das misturas sem $Ca(OH)_2$, e diminui com o crescimento do teor de SiO_2. Para a concentração de 14,8% de SiO_2 a perda de consistência é instantânea. Esta redução na consistência é explicada pela formação imediata de um gel N-C-S-H, conforme descrito no capítulo 4. Esta formação imediata do gel foi verificada experimentalmente pela mistura sob agitação dos ativadores e da água de amassamento em um frasco de polipropileno.

Aos 30 minutos todas as misturas com $0<SiO_2\leq 9,7\%$ e $Ca(OH)_2=0\%$ apresentaram consistência nula. A sílica disponível na água de amassamento combina-se rapidamente com os produtos da dissolução da escória atacada pelos álcalis. Quando a alcalinidade é baixa, como na mistura com 14,8% de SiO_2 ,a possibilidade da sílica combinar-se com os produtos da dissolução é limitada, e a consistência é mantida nos mesmos níveis da obtida aos 5 minutos.

Quando 5% de $Ca(OH)_2$ estão presentes na água de amassamento, misturas com até 7,4% de SiO_2 apresentam consistência na faixa dos 150 mm, superior à das misturas com 0% de $Ca(OH)_2$. No entanto, em misturas com $SiO_2\geq 9,7\%$ a consistência medida é nula. Conforme já descrito no capítulo 4, o silicato presente na água de amassamento é, ao menos em parte, retirado pelo $Ca(OH)_2$, formando um gel de N-C-S-H. Concentrações maiores de reagentes (SiO_2 e $Ca(OH)_2$) possibilitam a formação mais rápida de quantidades crescentes de gel, que vão, de maneira progressiva, reduzindo a consistência. Esta afirmação foi confirmada através do acompanhamento do comportamento de soluções dos ativadores, simulando a água de amassamento. Na

mistura com concentrações equivalentes de SiO_2=7,4% e $Ca(OH)_2$=5% no cimento, o gel é formado e incorpora toda a solução apenas 2h após a mistura, enquanto que nas misturas com SiO_2=14,8% e 5% de $Ca(OH)_2$ a formação do gel é instantânea. Pode ser observado que, após no máximo 30 dias em repouso, todas as misturas contendo $Ca(OH)_2$ formaram gel, enquanto que as soluções de silicato de sódio permaneceram estáveis. Igualmente foi constatada a formação de grãos de gel em algumas misturas com 2,5% de $Ca(OH)_2$. Assim, o tempo que as reações entre SiO_2 e o $Ca(OH)_2$ levam para ocupar toda a solução depende da concentração inicial dos reagentes.

A Figura 6.5 compara a consistência de argamassas produzidas com diferentes teores de Na_2O em várias condições. Quando contém 5% de $Ca(OH)_2$ as argamassas com 2,5% de Na_2O apresentam consistência um pouco superiores àquela esperada para 5% de Na_2O. Este comportamento se repete aos 5 e 30 minutos.

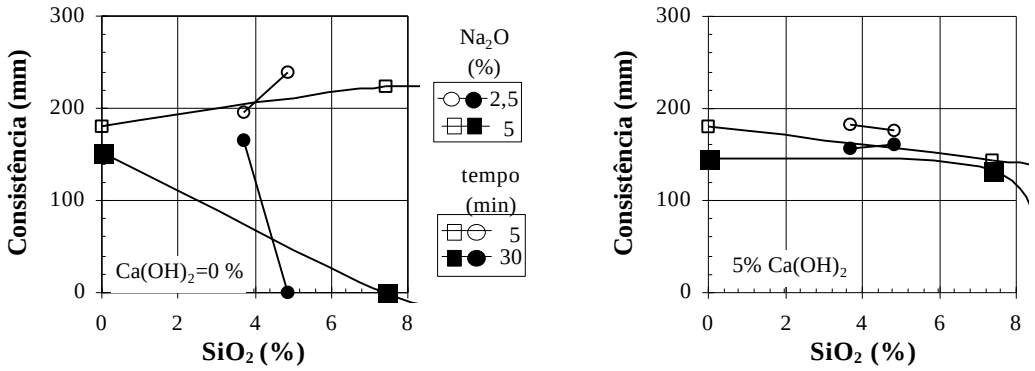

Figura 6.5 - Influência do teor de Na_2O na consistência para diferentes tempos, teores de $Ca(OH)_2$ e SiO_2.

Porém, na ausência de $Ca(OH)_2$ somente aos 5 minutos o comportamento pode ser considerado similar. Aos 30 minutos, a mistura com 3,7% SiO_2 e 2,5% de Na_2O apresenta consistência significativamente superior à estimada por interpolação para argamassas com 5% de Na_2O. No entanto, este valor necessita ser avaliado

cuidadosamente. Provavelmente, quando o teor de SiO_2 sobe para 4,85% a consistência para ambos os teores de Na_2O seja nula. A estimativa da consistência com Na_2O=5% e SiO_2=4,85%, a partir da interpolação linear de SiO_2 igual a 0 e 7,4%, deve estar resultando em valor superestimado. Conclui-se, então, que o efeito do teor de Na_2O na consistência não é significativo.

6.2.1 Discussão dos resultados

O fator que governa a perda da trabalhabilidade é o equilíbrio dissolução - precipitação, sendo a precipitação de compostos hidratados os responsáveis pela perda de trabalhabilidade. É a presença de SiO_2 que mais afeta este equilíbrio.

Na ausência de $Ca(OH)_2$, os sistemas que aliam uma velocidade elevada de dissolução da escória, decorrente de elevado pH, a uma concentração inicial elevada de SiO_2, sofrem uma rápida perda de trabalhabilidade. Quando o pH é baixo, mesmo em uma concentração elevada de SiO_2 a ausência de dissolução torna o sistema estável e a trabalhabilidade é mantida. Por outro lado, é na ausência de SiO_2 que o pH é máximo, no entanto isoladamente o pH não provoca a rápida perda de trabalhabilidade.

A adição de $Ca(OH)_2$ altera este equilíbrio pela formação rápida de gel em quantidades crescentes, produto da reação entre o SiO_2, $Ca(OH)_2$ e o Na_2O. Esta formação crescente de gel pode ser visualizada através da perda de trabalhabilidade aos 5 minutos das composições contendo $Ca(OH)_2$ (Figura 6.4). Este gel se deposita sobre os grãos anidros de escória, reduzindo a velocidade de dissolução. Nesta condição, a perda de trabalhabilidade ocorre fundamentalmente pelo crescimento do volume de gel formado pelos ativadores.

Uma concentração elevada de $Ca(OH)_2$ afeta o sistema de duas outras maneiras. Em primeiro lugar, a solubilidade do $Ca(OH)_2$ é reduzida pela presença de Na_2O, e para a dissolução da escória ser possível é necessária a precipitação do $Ca(OH)_2$ adicionado. Finalmente, efeito do ¨íon comum¨ permite prever que a presença de Ca^{++} na água de amassamento, oriundo do $Ca(OH)_2$ deve reduzir a solubilidade do Ca^{++} presente na escória. Estes mecanismos não devem ser determinantes uma vez que os resultados mostram que, na ausência de SiO_2, a adição de $Ca(OH)_2$ pouco ou nada afeta a perda de trabalhabilidade.

No entanto, em situações extremas, a adição de $Ca(OH)_2$ age como acelerador da perda de trabalhabilidade. Isto ocorre quando as concentrações iniciais de SiO_2 e $Ca(OH)_2$ são elevadas. Nesta situação observa-se um encurtamento do tempo que o gel leva para incorporar todo o sistema água-sólidos, reduzindo a trabalhabilidade dramaticamente.

7. CARBONATAÇÃO, RETRAÇÃO E CALOR DE HIDRATAÇÃO

7.1 RETRAÇÃO POR SECAGEM

Para análise da influência da composição química na retração por secagem, foram moldados corpos-de-prova com SiO_2 igual a 0 e 7,4% com 0 e 5% de $Ca(OH)_2$, todos com Na_2O=5%. Utilizou-se como referência uma série de corpos-de-prova confeccionados com escória ativada com cal hidratada (Na_2O=0%; SiO_2=0% e $Ca(OH)_2$=5%). Os corpos-de-prova contendo 2,5% de Na_2O e de cimento foram perdidos.

A Figura 7.1 apresenta a influência da composição química de argamassas na retração média. Os dados permitem concluir que a retração final das misturas contendo 5% de Na_2O é superior àquela medida na mistura de escória ativada com 5% de $Ca(OH)_2$ e 0% de Na_2O.

Tabela 7.1 - Resumo da ANOVA da retração hidráulica.

Origem	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	Nível de Significância
1	1*	647271*	104,0247*	0,000000*
2	1	11984	1,9261	0,170080
3	8*	1553610*	249,6850*	0,000000*
12	1*	432143*	69,4510*	0,000000*
13	8*	66408*	10,6727*	0,000000*
23	8	5239	,8420	0,569518
123	8	1248	,2005	0,989753
	63*	6222,278*		

A ANOVA realizada na série de dados com Na_2O=5% (com idade maior do que 16 dias para evitar a influência dos valores negativos no cálculo das médias), permitiu concluir

que a retração é afetada muito significativamente (confiança > 99,9%) pelo teor de SiO_2, pela idade e pelas interações entre SiO_2 *x* $Ca(OH)_2$ e SiO_2 *x* idade (Tabela 7.1).

Em média, as argamassas confeccionadas com teor de SiO_2=7,4% apresentaram retração superior à retração com SiO_2=0%. Esta influência depende da idade e do teor de $Ca(OH)_2$. As argamassas com 7,4% de SiO_2 apresentaram retração significativamente superior em idades de até 42 dias. No entanto, para idades superiores o nível de SiO_2 não afetou significativamente a retração. Os dados parecem indicar uma velocidade maior na retração de argamassas contendo SiO_2. Porém, como estas argamassas possuem resistência mecânica significativamente superior este fato não deve ser interpretado como uma tendência maior à fissuração resultante dos esforços de retração.

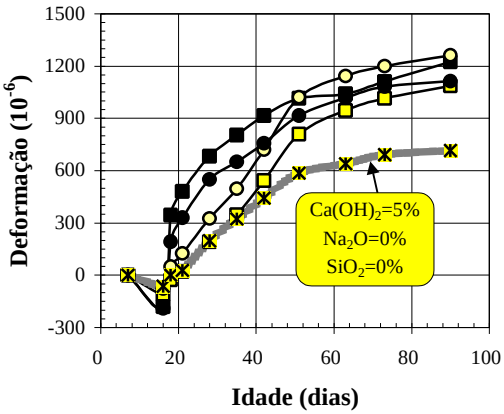

Figura 7.1 Influência da idade e composição química na expansão e retração por perda de água de argamassas. Valores médios de 3 corpos-de-prova.

A adição de cal reduziu significativamente a retração de argamassas de cimentos contendo 7,4% de SiO_2 e aumentou a retração daquelas com 0% de SiO_2. Quando $Ca(OH)_2$=0% as argamassas com SiO_2=7,4% apresentaram retração média superior àquelas com 0% de SiO_2. Porém, quando o nível de $Ca(OH)_2$ é de 5%, a retração das

argamassas com SiO_2=7,4% é praticamente igual à das com 0%. Isto ocorre porque a retração da primeira é reduzida e, a da segunda, aumentada.

Comparando-se as curvas de retração das misturas com Na_2O=5% com as das misturas com $Ca(OH)_2$=5% e Na_2O=0%, conclui-se que a ativação com Na_2O aumenta significativamente a retração final das argamassas em relação à ativação com $Ca(OH)_2$.

7.1.1 Discussão

Os resultados apresentados por TEZUKA, FLORINDO & SILVA (1984) mostram uma retração final das escórias ativadas com soda cáustica da mesma ordem de grandeza das aqui obtidas, enquanto que a retração observada nas escórias ativadas com cal é duas vezes superior à medida neste experimento. Já a retração medida no cimento Portland é de $500 \cdot 10^{-6}$, cerca de metade da observada neste experimento nos cimentos contendo Na_2O>0%.

De maneira geral, a retração hidráulica superior dos cimentos de escória ativada com álcali é confirmada pela bibliografia (DOUGLAS, BILODEAU & MALHOTRA, 1990; DOUGLAS *et al.*, 1991b; ANDERSSON & GRAM, 1988; VOINOVITH, RAVERDY & DRON, 1981).

A retração por secagem é associada à porosidade. Para METHA & MONTEIRO (1993) a retração aumenta quando o volume de poros na faixa de 3 a 20 nm (0,003 a 0,02 μm) cresce. Já para BENTUR *et al.* (1980, 1979) a retração aumenta com o volume de poros menores do que 30 nm, incluindo, portanto, os poros do espaço interlamelar do C-S-H. O modelo desenvolvido por estes autores considera a maior contribuição dos poros de menor diâmetro para a retração e a influência da área específica e do grau de

polimerização do C-S-H. Uma polimerização maior aumenta a estabilidade do composto, diminuindo a retração. O modelo proposto em BENTUR *et al.* (1980) mostrou-se adequado a pastas de C_3S e uma baixa correlação a pastas de cimento Portland. Esta dicrepância foi justificada pelos autores pela inadequação do método utilizado para determinar o grau de polimerização do C-S-H, mas pode também ser causada pela diferença na microestrutura em geral, incluindo a estequiometria do C-S-H.

Os resultados de porosidade confirmam que os cimentos de escória ativada com silicatos de sódio apresentam maior volume de poros abaixo de 0,030 μm, mas não foi possível observar uma correlação significativa entre o volume de poros abaixo de 0,030 μm e a retração final. Desta maneira, a microestrutura do C-S-H, onde se inclui a superfície específica, o grau de polimerização e, eventualmente, uma maior a tendência à polimerização dos C-S-H produzidos nestes cimentos.

7.2 CARBONATAÇÃO

O efeito da composição química na carbonatação foi avaliado através de um experimento fatorial, onde Na_2O é mantido constante igual a 5% e:

SiO_2: 0 e 7,4%;

$Ca(OH)_2$: 0 e 5%.

A Tabela 7.2 apresenta o resumo da análise de variância. Nesta análise apenas os dados pertencentes à série exposta à câmara de carbonatação acelerada foram considerados, porque os resultados de carbonatação em ambiente natural apresentaram um grande número de profundidade de carbonatação nula. Foram também eliminados os resultados com tempo de exposição igual ou superior a 21 dias, devido ao grande número de

corpos-de-prova com carbonatação total. O Apêndice I apresenta os resultados completos. Todas as hipóteses adotadas para a realização da ANOVA foram atendidas. A homogeneidade da variância não pode ser rejeitada (p=0,54) e tampouco apresentou correlação significativa com as médias. Os resíduos apresentaram distribuição normal quando analisados no papel de probabilidade.

É possível concluir que a influência do nível de SiO_2 na profundidade de carbonatação é estatisticamente muito significativa. As argamassas com 7,4% de SiO_2 apresentam profundidade de carbonatação significativamente inferior às com 0% de SiO_2.

Tabela 7.2 - Tabela resumo de ANOVA da profundidade da carbonatação. (Fatores: 1=SiO_2; 2=$Ca(OH)_2$; 3=idade).

Origem	**Graus de Liberdade**	**Média Quadrática**	**F**	**Nível de Significância**
1	1*	140,0833*	109,6304*	0,000000*
2	1*	12,0000*	9,3913*	0,004116*
3	2*	29,5208*	23,1033*	0,000000*
12	1*	52,0833*	40,7609*	0,000000*
13	2	3,5208	2,7554	0,077007
23	2	0,0625	0,0489	0,952327
123	2	0,1458	0,1141	0,892463
Erro	36	1,277778		

Em média, as argamassas contendo 5% de $Ca(OH)_2$ apresentaram profundidade de carbonatação menor. No entanto, o efeito do $Ca(OH)_2$ depende do teor de SiO_2 (a interação SiO_2 *x* $Ca(OH)_2$ é muito significativa). Em argamassas com 0% de SiO_2, a adição de 5% de $Ca(OH)_2$ reduz a carbonatação. Porém, quando a argamassa contém 7,4% de SiO_2, a adição de $Ca(OH)_2$ aumenta a profundidade de carbonatação. Este último efeito pode ser confirmado em série adicional de corpos-de-prova contendo Na_2O=2,5%, SiO_2 3,7% e com 0 e 5% de $Ca(OH)_2$.

7.2.1 Profundidade de carbonatação *versus* tempo

Da mesma forma que nas argamassas de cimento Portland, a profundidade de carbonatação (C) de todos cimentos analisados aumenta linearmente com a raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$), conforme o modelo:

$$C = k\, t^{1/2}$$

onde *k* é uma constante (HELENE, 1993).

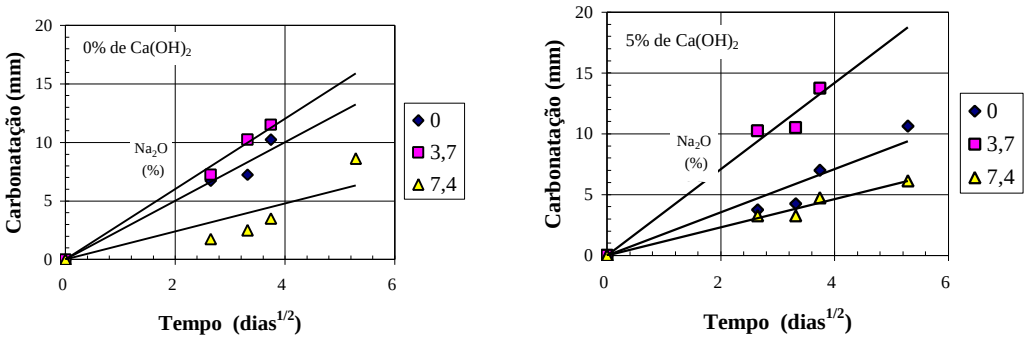

Figura 7.2 - Tempo *versus* profundidade de carbonatação, para profundidades < 20 mm. Para simplificação somente são apresentados os valores médios.

Os valores de *k* para as diferentes argamassas confirmam os resultados obtidos pela ANOVA: a adição de $Ca(OH)_2$ aumenta a velocidade de carbonatação para SiO_2>0% e diminui quando SiO_2= 0%.

A Figura 7.2 apresenta graficamente esta relação. A Tabela 7.3 mostra os resultados da regressão. Com exceção da argamassa com 5% de Na_2O, 7,4% de SiO_2 e 0% de $Ca(OH)_2$, os resíduos apresentaram distribuição normal, quando examinados no papel de probabilidade e mantiveram-se relativamente constantes no intervalo estimado, revelando a adequação estatística do modelo adotado.

Tabela 7.3 Resumo dos parâmetros da regressão C= $k\ t^{1/2}$

Na_2O (%)	SiO_2 (%)	$Ca(OH)_2$ (%)	*k*	R^2	Nível de Significância
2,5	3,7	0	3,26	97,27	0,0000
2,5	3,7	5	3,54	97,56	0,0000
5	0	0	2,57	98,50	0,0000
5	0	5	1,83	97,10	0,0000
5	7,4	0	1,01	86,60	0,0000
5	7,4	5	1,35	96,15	0,0000

7.2.2 Profundidade de carbonatação *versus* resistência mecânica

Considerando as argamassas com Na_2O>0% como um conjunto, a profundidade de carbonatação aos 7, 11 e 14 dias apresenta excelente correlação com a resistência à compressão aos 28 dias, medida em corpos-de-prova 4 x 4 x 16 cm moldados da mesma massada. Dos modelos analisados, o que apresentou o melhor ajuste foi:

$$C = A.RC^{B}$$

onde "C" é a profundidade de carbonatação; RC a resistência à compressão e *A* e *B* são constantes. Esta curva é semelhante à apresentada por concretos tradicionais, conforme mostra JOHN (1993). Os resultados estão resumidos na Tabela 7.4. A idade de 102 dias refere-se à profundidade da carbonatação em laboratório correlacionada à resistência à compressão dos mesmos corpos-de-prova. Para as demais idades, a profundidade de carbonatação em câmara acelerada é correlacionada à resistência à compressão de corpos-de-prova aos 28 dias de idade. Em todas as situações foram desprezadas profundidades de carbonatação iguais a 20 mm.

Tabela 7.4 - Resumo de regressão não linear com o modelo C = $A.RC^B$. Argamassas com Na_2O > 0%. Carbonatação: acelerada para idade ≤28 dias; natural para idade = 102 dias.

Idade (dias)	*A* (mm)	*B*	R^2
7	2749,78	-1,679	89,6%
11	2412,31	-1,603	90,9%
14	1182,51	-1,326	99,8%
28	2412,31	-1,603	90,9%
102	166,09	0,915	81,18

s resíduos, quando observados no papel de probabilidade, apresentaram distribuição considerada normal e, de maneira geral, mantiveram-se uniformes em relação aos valores previstos.

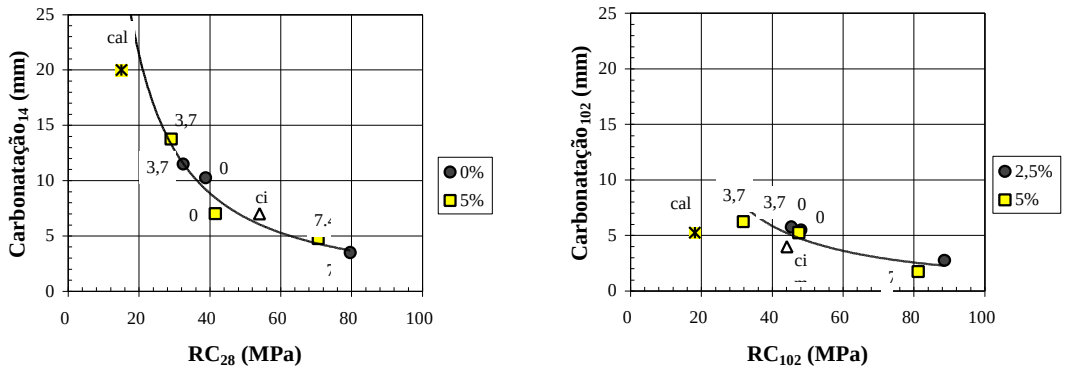

Figura 7.3 Relação entre da resistência e profundidade de carbonatação. Os números indicam o teor de SiO_2 **(%).** O gráfico da esquerda refere-se a carbonatação acelerada (14 dias na câmara de carbonatação) e o da direita à carbonatação natural.

A Figura 7.2 apresenta duas das curvas profundidade de carbonatação *versus* resistência à compressão. Na mesma figura podem ser observados os pontos referentes às argamassas de cimento Portland e de escória ativada somente com $Ca(OH)_2$. Observa-se que estes pontos não se afastam demasiadamente da curva média prevista para argamassas com Na_2O > 0%, com exceção talvez da última para o caso de carbonatação natural.

7.2.3 Conclusões

Conclui-se, portanto, que há uma estreita relação entre a resistência à compressão é a profundidade de carbonatação, sendo que a variação da resistência à compressão é capaz de justificar pelo menos 80% da variabilidade da profundidade de carbonatação. Esta conclusão é diferente da apresentada por HÄKKINEN (1993).

Neste experimento observou-se também que as argamassas com Na_2O > 0% apresentaram profundidade de carbonatação da mesma ordem de grandeza de argamassas de cimento Portland, com a mesma resistência mecânica, quando submetidas à carbonatação acelerada e um pouco inferiores quando no ensaio de carbontação natural.

7.3 CALOR DE HIDRATAÇÃO

7.3.1 Calor de hidratação aos 7 dias

A adição de Na_2O aumenta o calor de hidratação aos 7 dias (Tabela 7.5 e Figura 7.4). Efeito idêntico, porém em intensidade menor, é provocado pela adição de SiO_2. Ao contrário, a adição de $Ca(OH)_2$ em misturas contendo Na_2O>0% provoca uma redução do calor de hidratação, sendo os efeitos mais significativos observados nas primeiras horas (Figuras 7.4 e 7.5).

Os cimentos contendo 5% de Na_2O apresentaram calor de hidratação da mesma ordem de grandeza do cimento Portland ensaiado. Considerando que sua resistência pode ser o dobro da obtida pelos cimentos Portland com mesmo fator água/cimento, eles tornam possível a produção de concretos com alta resistência mecânica com um menor consumo

de cimento, e consequentemente, menor calor de hidratação por unidade de massa de concreto.

Tabela 7.5 - Influência da composição química do cimento no calor de hidratação acumulado até os 7 dias.

Na_2O (%)	**SiO_2** (%)	**$Ca(OH)_2$** (%)	**Calor de Hidratação (J/g, 7 dias)**
2,5	3,7	0	129,87
5	0	0	211,31
5	7,4	0	221,08
0	0	5	87,19
2,5	3,7	5	105,6
5	0	5	196,08
5	7,4	5	207,82
cimento Portland			231.83

7.3.2 Velocidade de liberação do calor (dQ/dT)

A Figura 7.5 apresenta a velocidade de hidratação dos diferentes cimentos estudados. Nas misturas contendo 5% de Na_2O, a adição de 7,4% de SiO_2 não parece afetar a quantidade de calor liberado entre 10 minutos[23] e 30 minutos porque tanto as velocidades (Figura 7.5) como o valores acumulados (Figura 7.4) são praticamente iguais.

É após este período que o efeito do SiO_2 é mais evidente. Nos cimentos com SiO_2=0% e Na_2O=5% a velocidade de liberação do calor aumenta, com valor máximo por volta das 2 horas. Com a adição de SiO_2, a velocidade diminui acentuadamente por um período que depende do nível de $Ca(OH)_2$. Após este período variável de relativa "dormência" a

velocidade volta a crescer, surgindo um segundo pico. Os cimentos com SiO_2=0% liberaram ao final de 2 h de hidratação quase 50% do calor de hidratação aos 7 dias, enquanto aqueles com 7% de SiO_2, após 4 h, liberaram apenas 25%.

Quando o $Ca(OH)_2$ está presente como ativador observa-se uma redução significativa na velocidade inicial (entre 10 e 30 minutos) de liberação de calor (Figura 7.5), bem como no calor acumulado (Figura 7.4). A redução na velocidade inicial atinge 50% quando Na_2O=5% e valor superior quando Na_2O=2,5%. Nos cimentos em que SiO_2>0% a presença deste ativador provoca uma redução no período de dormência relativa, bem como um aumento na velocidade máxima do pico subseqüente. Por exemplo, no cimento contendo 5% de Na_2O, 7,4 % de SiO_2 e 0% de $Ca(OH)_2$ esta "quase dormência" durou aproximadamente 5 horas. Quando o nível de $Ca(OH)_2$ passou a 5% o período de relativa dormência foi reduzido para aproximadamente 2,5h, porém com velocidade máxima significativamente inferior à da mistura sem $Ca(OH)_2$. Ou seja, o efeito retardador do $Ca(OH)_2$ consiste em reduzir a intensidade do primeiro pico, para a seguir encurtar e aprofundar o período de "quase dormência".

23Momento no qual, em média, iniciaram-se as leituras de temperatura.

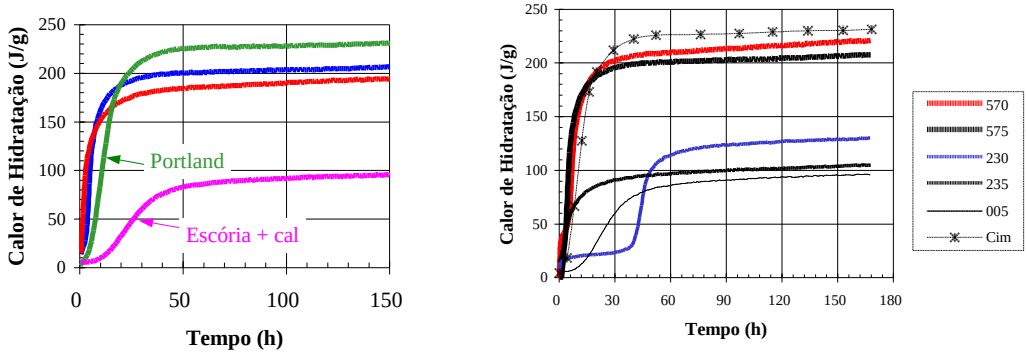

Figura 7.4 - Calor de hidratação acumulado *versus* tempo para diferentes composições de cimento. Legenda: Os números representam o primeiro dígito dos teores de Na_2O, SiO_2 e $Ca(OH)_2$, respectivamente. Cimento identifica cimento Portland.

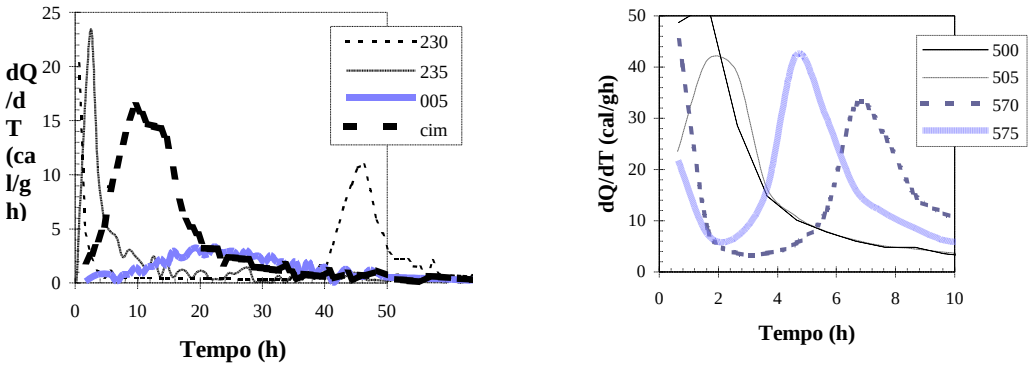

Figura 7.5 - Velocidade de crescimento do calor de hidratação (dQ/dT) para diferentes composições de cimento. *Observar que as escalas verticais e horizontais são diferentes.* Legenda: Os números representam o primeiro dígito dos teores de Na_2O, SiO_2 e $Ca(OH)_2$, respectivamente.

Este efeito múltiplo também pode ser observado comparando-se as duas misturas com Na_2O=2,5%, onde, no cimento sem $Ca(OH)_2$, após um rápido pico inicial (dQ/dT ≈ 50), entra em um período de "quase dormência" de quase 40h, quando adicionado o $Ca(OH)_2$ foi reduzida para menos de 2h (Figura 7.5). Na Figura 7.4 pode ser constatado que até 2 h o calor acumulado liberado pela mistura com 5% $Ca(OH)_2$ é inferior ao da mistura com 0%, especialmente devido ao pequeno pico inicial desta última.

7.3.3 Discussão dos resultados

Estes resultados são consistentes com os obtidos por ZHOU *et al.* (1993). Utilizando diferentes misturas de escória e silicatos de sódio e utilizando calorímetro de condução, estes autores observaram os dois picos para relações $SiO_2/Na_2O > 0,3$. Para estes autores o primeiro pico é produto da reação entre os íons de sílica e o cálcio dissolvido da escória. A redução da velocidade de hidratação subseqüente a este pico inicial é devida à deposição do gel de CSH na superfície dos grãos. O tempo em que o segundo pico ocorre é reduzido com o aumento do pH, chegando inclusive a se sobrepor ao primeiro quando a relação SiO_2/Na_2O é tão baixa quanto 0,3. O segundo pico foi atribuído à formação de C-S-H e outros compostos hidratados complexos. Aumentando-se a concentração de silicato de sódio e mantendo-se a relação SiO_2/Na_2O, o segundo pico é acelerado. A redução da velocidade de hidratação subseqüente estaria relacionada à diminuição da quantidade de água e pelo crescimento da cobertura de produtos hidratados. Os autores apontam um possível crescimento do pH em soluções contendo SiO_2/Na_2O elevado devido ao consumo do SiO_2 pelas reações de hidratação.

O fato da cal hidratada diminuir a intensidade do primeiro pico mesmo em cimentos com SiO_2 =0% pode ser explicado pela baixa da solubilidade do $Ca(OH)_2$. Desta maneira, antes de iniciar a dissolução da escória liberando calor de hidratação em quantidades significativas, é necessário precipitar o $Ca(OH)_2$ adicionado. No entanto, quando SiO_2>0% a deposição do gel de N-C-S-H formado pela reação do SiO_2 e da $Ca(OH)_2$ e, minoritariamente, Na_2O dos ativadores, que forma uma camada protetora que dificulta a dissolução deve ser importante. Em ambos os casos o efeito do íon comum também pode dificultar a dissolução do Ca^{2+} da escória.

A aceleração do momento em que o segundo pico acontece, quando se adiciona $Ca(OH)_2$ em cimentos com Na_2O>0%, pode ser relacionada a um consumo mais rápido do SiO_2 do ativador pelas reações com a cal adicionada, aumentando rapidamente o pH e facilitando a dissolução da escória. Por outro lado, a presença de Ca^{++} e silicato na água de amassamento faz com que o sistema atinja a saturação mais rapidamente, antecipando a precipitação dos compostos hidratados.

8. POROSIDADE E GRAU DE HIDRATAÇÃO

8.1 POROSIDADE

A porosidade foi avaliada através de intrusão de mercúrio e absorção de água. Para estudar estatisticamente o impacto do teor de SiO_2 e $Ca(OH)_2$ foi confeccionada uma série básica de exemplares, mantendo-se constante Na_2O=5%, com SiO_2 igual a 0% e 7,4% e $Ca(OH)_2$ de 0 e 5%. Complementarmente foram moldados exemplares com Na_2O=0%, SiO_2=5% e $Ca(OH)_2$=5% e Na_2O=2,5%, SiO_2=3,7% com 0 e 5% de $Ca(OH)_2$.

8.1.1 Distribuição de poros

A variação na composição química do ativador produz importantes modificações na estrutura de poros do cimento hidratado, especialmente para poros maiores do que 0,3 μm. A Tabela 8.1 e a Figura 8.1 resumem os resultados obtidos. Em todas as amostras analisadas, incluindo as de cimento Portland, foram medidos poros na faixa de 10 a 130 μm, seguidos de uma larga faixa, genericamente entre 1 e 10 μm onde o volume de intrusão foi praticamente nulo. Estes poros, atribuídos a falhas de moldagem, não estão apresentados na Figura 8.1.

A adição de 5% Na_2O como ativador não parece provocar alterações significativas na distribuição dos poros, como se pode observar comparando-se as composições Na_2O=5%, SiO_2=0% e $Ca(OH)_2$=5% com a Na_2O=0%, SiO_2=0% e $Ca(OH)_2$=5%. Já a adição de cal hidratada provoca um maior volume de poros na faixa de máxima

concentração. Simultâneamente, o diâmetro médio da faixa de máxima concentração de poros se desloca de valores sempre menores que 0,15µm para $Ca(OH)_2$=0% para 0,4µm, com a única exceção do cimento contendo 7,4% de SiO_2, onde a adição de cal aparentemente não altera a distribuição de poros. O nível de SiO_2 parece ter efeito mais significativo em reduzir a faixa de concentração máxima quando na presença de $Ca(OH)_2$ (Figura 8.1).

A análise do comportamento do diâmetro limite (*threshold*) quando se varia a composição química dos ativadores confirma as conclusões acima.

Tabela 8.1 - Diâmetros médios de limite (*threshold*) e da máxima concentração de poros.

Na_2O (%)	SiO_2 (%)	$Ca(OH)_2$ (%)	Máxima concentração (µm)	Limite *(threshold)* (µm)
2,5	3,7	0	0,015	0,08
5	0		0,010	0,09
5	7,4		0,008	0,08
0	0	5	0,025	0,15
2,5	3,7		0,040	0,55
5	0		0,040	0,17
5	7,4		0,008	0,07
cimento Portland			0,035	0,35

Os cimentos de escória ativada podem apresentar menores diâmetros de máxima concentração de poros e de limite (*threshold*) que o cimento Portland analisado. Este resultado é mais visível nos cimentos de maior resistência à compressão e com 0% de $Ca(OH)_2$.

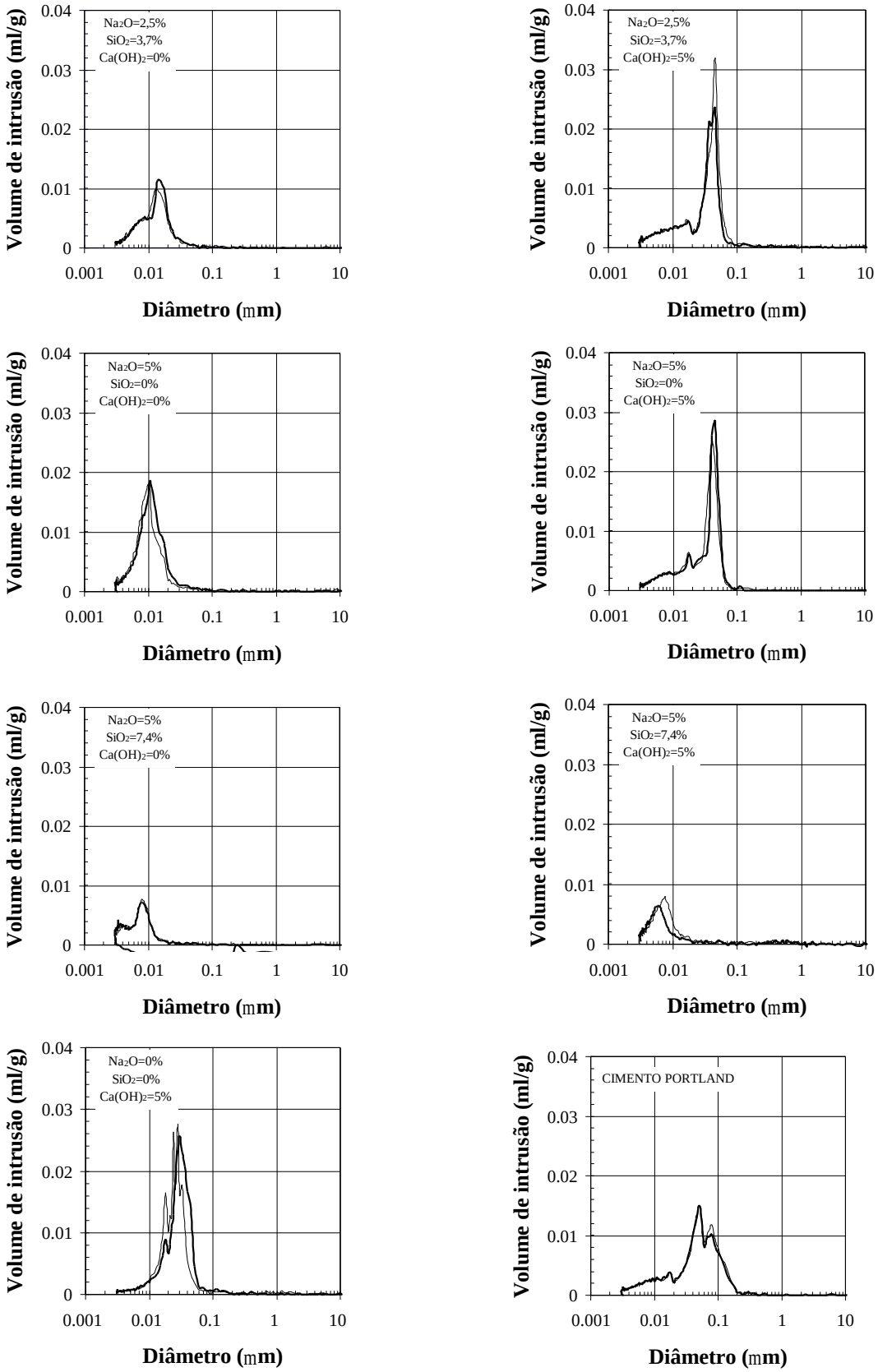

Figura 8.1 - Volume de intrusão de mercúrio para diferentes composições químicas

O volume de poros abaixo de 0,003 μm, constituído principalmente pelo espaço interlamelar do C-S-H, pode ser estimado pela diferença entre a absorção de água e o volume total de intrusão de mercúrio. Os valores apresentados na Tabela 8.2 mostram que as composições envolvendo silicato de sódio apresentam volume de poros abaixo de 0,003 μm muito inferiores aos medidos no cimento Portland e na escória ativada com cal hidratada, indicando uma mudança substancial na microestrutura dos hidratados, particularmente em relação a esta última, que apresenta menor grau de hidratação.

Esta mudança na microestrutura pode provocar, por exemplo, um aumento na tendência à polimerização do C-S-H durante o processo de secagem (BENTUR, 1980). Coincidentemente, as composições ativadas com silicato de sódio apresentaram retração significativamente superior às demais, sendo possível esperar destes uma maior redução no volume de absorção de água nesta faixa de poros.

Por outro lado, durante o ensaio de absorção de água os corpos-de-prova aumentam seu grau de hidratação, pois permanecem entre 3 e 6 dias imersos em água para atingir a saturação. Assim sendo , o volume de poros abaixo de 0,003μm está subestimado, principalmente para aquelas amostras de maior resistência à compressão e menor porosidade, que levaram mais tempo para saturar. Considerando que o crescimento do grau de hidratação entre 1 e 28 dias foi de 20%, a hipótese de mudança substancial na microestrutura e na distribuição de poros nesta faixa não pode ser afastada.

De maneira geral as composições de cimento que apresentaram maior resistência (7,4% de SiO_2) apresentaram também um deslocamento da distribuição de poros para faixas de menor diâmetro, excluíndo-se a abaixo do 0,003μm. Este deslocamento da distribuição de poros para as faixas de menor diâmetro é também observado quando a resistência

mecânica de pastas de cimento Portland é aumentada pela redução do fator água/cimento, ou seja, para valores menores do que aproximadamente 0,25 (BEAUDOIN & FELDMAN, 1985).

8.1.2 Volume total de poros

A Tabela 8.2 apresenta os resultados médios do volume total de poros, medidos por absorção de água e intrusão de mercúrio.

Tabela 8.2 - Porosidade média total medida por absorção de água e intrusão de mercúrio e volumes de poros para diferentes faixas.

Na_2O (%)	**2,5**	**5**	**5**	**2,5**	**5**	**5**	**0**	**Cimento Portland**
SiO_2 (%)	**3,7**	**0**	**7,4**	**3,7**	**0**	**7,4**	**0**	
$Ca(OH)_2$ (%)	**0**			**5**			**5**	
Água (%)	31,84	40,82	21,40	29,91	30,78	18,68	34,39	31,88
Água (ml/g)	0,3184	0,4082	0,2140	0,2991	0,3078	0,1868	0,3439	0,3188
Mercúrio (ml/g)	0,2100	0,3485	0,1865	0,2712	0,2550	0,1984	0,2778	0,2475
< 0,030 mm (ml/g)	0,3066	0,3868	0,2046	0,1719	0,1896	0,1787	0,2203	0,1736
< 0,003 mm (ml/g)	0,1084	0,0597	0,02755	0,0279	0,0528	-0,0116*	0,0661	0,07135
0,03-0,003mm (ml/g)	0,1982	0,3271	0,1770	0,1440	0,1368	0,1787	0,1542	0,1022
0,03-0,003 mm (%)	62,3	80,1	82,7	48,2	44,4	95,7	44,8	32,1
< 0,003 mm (%)	34,0	14,6	12,9	9,3	17,2	-*	19,2	22,4
> 0,030 mm (%)	3,7	5,3	4,4	42,5	38,4	4,3	35,9	45,6

*Este valor negativo pode ser atribuído ao aumento no grau de hidratação durante o ensaio de absorção de água, que provocou uma redução no volume de poros. No entanto não pode ser descartada troca da amostra com a Na_2O=5%, SiO_2=7,4% e $Ca(OH)_2$ =0%. Mesmo que tenha ocorrido a troca, as principais conclusões não são alteradas

8.1.2.1 Intrusão de mercúrio

A Tabela 8.3 apresenta os resultados da ANOVA realizada. O teor de SiO_2 é o que apresenta a maior influência no volume de poros total. O aumento do teor de SiO_2 provoca uma redução acentuada no volume de poros. Já o efeito do $Ca(OH)_2$ é menos importante, embora estatísticamente significativo. A sua adição reduz o volume de

poros em composições com SiO_2=0% e, provavelmente provoca um pequeno aumento quando SiO_2=7,4%.

Comparando-se o cimento de escória ativada com 5% de $Ca(OH)_2$ com a ativada com 5% de Na_2O e 5% de $Ca(OH)_2$ observa-se que a adição de Na_2O provoca uma leve redução da porosidade. Esta redução é estatisticamente significativa com 95% de confiança.

Os cimentos de escória ativada com silicatos de sódio podem apresentar porosidade total significativamente inferior à do cimento Portland. Já os obtidos pela ativação da escória com Na_2O=5% e SiO_2=0% podem apresentar volume de poros superior, embora apresentem resistência mecânica similar.

Tabela 8.3 - Resumo da ANOVA (S=SiO_2; C=$Ca(OH)_2$)

Origem	**Graus de Liberdade**	**Média dos Quadrados**	**F**	**Nível de Significância**
S	1*	0,018307*	1739,215*	0,000002*
C	1*	0,002705*	256,958*	0,000089*
SC	1*	0,06780*	644,133*	0,000014*
Erro	4	0,000011		

8.1.2.2 Absorção de água

A Tabela 8.2 apresenta os resultados médios de absorção de água para as diferentes composições químicas e a Tabela 8.4 resume a ANOVA realizada. Os teores de SiO_2, $Ca(OH)_2$, bem como a interação entre ambos exercem influência muito significativa na massa de água absorvida na saturação.

Novamente o efeito do SiO_2 é o mais significativo. Exceto pela divergência sobre o efeito da adição de $Ca(OH)_2$ em composições contendo SiO_2=7,4%, que será discutida adiante, os resultados levam às mesmas conclusões que os de intrusão de mercúrio.

Tabela 8.4 - Resumo da ANOVA da absorção de água ($S=SiO_2$; $C=Ca(OH)_2$)

Origem	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	Nível de Significância
S	1*	496,5504*	1799,236*	0,000002*
C	1*	81,4790*	295,237*	0,000067*
SC	1*	26,7729*	97,011*	0,000596*
Erro	4	0,275978		

Comparando-se o cimento de escória ativada com 5% de $Ca(OH)_2$ com a ativada com 5% de Na_2O mais 5% de $Ca(OH)_2$ observa-se que a adição de Na_2O provoca uma redução da absorção de água. Embora esta redução não possa ser considerada estatisticamente significativa com grau de 95% de confiança, a adição de Na_2O corresponde a um aumento significativo da resistência à compressão.

8.1.3 Porosidade total *versus* resistência à compressão

De uma maneira geral, existe uma relação inversa entre a resistência mecânica dos materiais e a porosidade. Para os dados em questão, o modelo que melhor aderência forneceu foi

$$RC = a.P^b$$

onde P é o volume de poros, RC a resistência à compressão aos 7 dias e a e b as constantes. Este modelo se aproxima dos adotados quase que universalmente, como por

POWERS (1958) e TAYLOR (1977) e pode ser linearisado através da transformação logarítmica tanto da variável dependente como independente.

A Figura 8.2 apresenta a correlação entre a resistência mecânica e a porosidade total, medida através de absorção de água e intrusão de mercúrio, para os cimentos de escória ativada com silicato de sódio, com ou sem cal hidratada. Embora esta correlação seja significativa do ponto de vista estatístico, somente 83,4 e 72,8% da variabilidade da resistência mecânica pode ser explicada pela variação do volume de poros, respectivamente para estimativas a partir da absorção de água e intrusão de mercúrio. Assim, outros fatores, decorrentes da composição química, apresentam também influência importante.

A inclusão na análise por regressão de dados obtidos com escória ativada com cal hidratada reduziria ainda mais a correlação, uma vez que estes encontram-se abaixo da curva média. Por outro lado, a inclusão do ponto referente ao cimento Portland não deveria afetar significativamente a curva, uma vez que o mesmo se encontra sempre próximo da curva média.

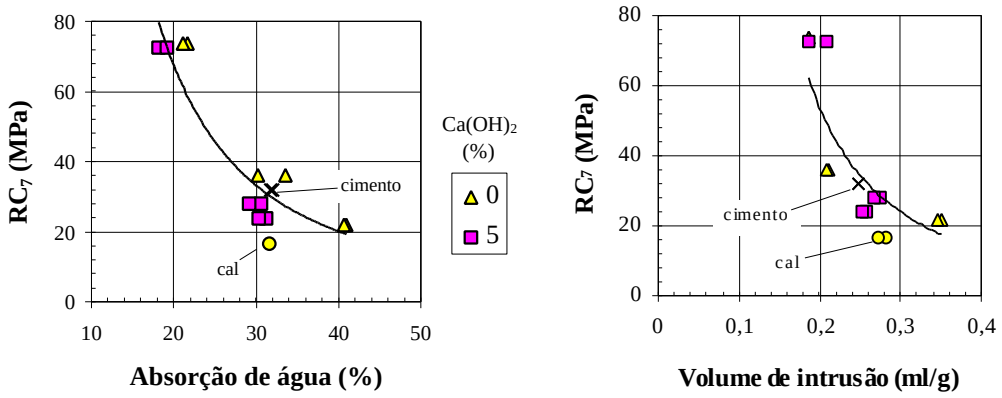

Figura 8.2- Influência da porosidade, medida de diferentes formas, na resistência à compressão

A importância da composição química na relação volume de poros *x* resistência à compressão pode ser observada pela aglomeração de pontos na faixa de 30% de absorção de água. Nesta faixa a resistência à compressão varia entre 18 e 36 MPa para uma porosidade aproximadamente constante.

A correlação entre a resistência à compressão e o volume de poros medido por intrusão de mercúrio é inferior à obtida com volume de absorção de água, evidenciando que os poros menores do que 0,003 μm, internos ao C-S-H e aos produtos de hidratação exercem influência significativa na resistência.

Tabela 8.5 - Resumo da regressão conforme modelo $RC = a.P^b$

Forma de Medida	***a***	***b***	**Nível de Significância de *b***	**Coeficiente de Correlação (%)**
Água	1207,7	-1,7485	0,000021	83,4
Mercúrio	2,1533	-1,9984	0,000257	72,8

8.1.4 Discussão dos resultados

A mudança na composição química dos ativadores, particularmente do teor de SiO_2, influencia tanto na distribuição de poros como no seu volume total. Este efeito é significativo do ponto de vista técnico e importante do ponto de vista científico.

A adição de SiO_2 produz uma redução acentuada no volume de poros, inclusive abaixo de 0,003 μm. Simultâneamente, observa-se um significativo aumento na resistência mecânica.

A adição de $Ca(OH)_2$ aumenta a fração de poros de maior diâmetro, como pode ser constatado pelo crescimento do diâmetro de limite (*threshold)* e diâmetro de máxima concentração de poros. Ela também diminui o volume dos poros de menor diâmetro. Por esta razão as medidas do volume total de poros obtidas com água e o mercúrio são aparentemente divergentes ao medir o impacto da adição de $Ca(OH)_2$ em cimentos com teor de SiO_2 > 0%. Através de absorção de água, observa-se que a adição do $Ca(OH)_2$ diminui o volume de poros nos cimentos com 3,7 e 7,4% de SiO_2, enquanto que a intrusão de mercúrio fornece resultados contrários. Não obstante, ambos os métodos detectam uma diminuição do volume de poros quando se adiciona $Ca(OH)_2$ em cimentos com 0% de SiO_2. A absorção de água inclui o espaço interlamelar do C-S-H (<0,003 μm) e a intrusão de mercúrio está limitada a poros maiores do que 0,003 μm. Assim, esta divergência permite sugerir que a adição do $Ca(OH)_2$ simultaneamente ao SiO_2 causa um aumento na faixa de poros maiores do que 0,003 μm e uma diminuição no volume de poros do C-S-H.

A variação da porosidade é capaz de justificar, em média, aproximadamente 80% da variação da resistência mecânica dos cimentos de escória ativada com silicatos de sódio e cal. Não obstante, também foi demonstrado que é possível variar em até 100% da resistência à compressão sem alterar o volume total de poros.

Em consequência, é possível esperar que outros fatores, decorrentes da mudança da composição química dos ativadores, afetem também significativamente o desempenho mecânico. Segundo BEAUDOIN & FELDMAN (1985) variações no tipo de C-S-H e na forma dos poros, entre outros, podem afetar esta correlação.

Finalmente, a influência do teor de sílica coloidal ou solúvel, adicionada a cimentos Portland na correlação resistência à compressão *x* porosidade já foi demonstrada por BEAUDOIN & FELDMAN (1985). Dados apresentados por estes autores mostram que, dentro de alguns limites, um aumento no teor de sílica adicionada, permite que maiores resistências sejam atingidas com porosidade aproximadamente igual.

Para conclusões definitivas é recomendável um prosseguimento nas investigações utilizando, inclusive, outros métodos de avaliação da distribuição de poros.

8.2 GRAU DE HIDRATAÇÃO

O grau de hidratação foi avaliado através da porcentagem de sólidos hidratados, medido através de dissolução seletiva, e da água não evaporável, definida como a perda de massa entre 100°C e 580°C.

Para realização da análise estatística foi desenvolvido um experimento, com 5% de Na_2O, variando-se o teor de $Ca(OH)_2$ entre 0 e 2,5%, SiO_2 de 0, 7,4 e 4,8%, nas idades de 1 e 28 dias. Para analisar a influência do teor de Na_2O foi realizada uma série adicional com 2,5% de Na_2O, 7,4% de SiO_2 e 2,5% de $Ca(OH)_2$, além da série de referência com a escória ativada com 5% de $Ca(OH)_2$. Para facilitar a análise estatística, nesta série de dados, assume-se que a composição de ativadores Na_2O=5%, SiO_2=14,8% e $Ca(OH)_2$=0% não é capaz de hidratar a escória. Esta hipótese é muito razoável, uma vez que a resistência aos 28 dias desta série de dados é nula. A Tabela 8.6 apresenta as médias da água não evaporável e sólidos hidratados para as diferentes composições químicas e idades. Os dados brutos podem ser encontrados no Apêndice I.

Tabela 8.6 - Valores médios de água não evaporável e sólidos hidratados para diferentes idades e composições químicas.

Na_2O (%)	SiO_2 (%)	$Ca(OH)_2$ (%)	idade (dias)	Água não evaporável (%)	Sólidos hidratados (%)
0	0	5	1	4,70	33,33
2,5	7,4	2,5		7,06	38,72
5	0	0		11,50	50,53
5	0	2,5		13,57	49,47
5	7,4	0		12,88	52,14
5	7,4	2,5		11,48	53,63
5	14,8	2,5		4,31	21,62
0	0	5	28	9,81	41,57
2,5	7,4	2,5		14,94	60,48
5	0	0		15,81	51,62
5	0	2,5		14,90	56,10
5	7,4	0		15,29	63,26
5	7,4	2,5		14,58	65,06
5	14,8	2,5		15,14	60,89
escória				1,59	2,85

8.2.1 Água não evaporável

A ANOVA da série de dados com 5% de Na_2O, demonstra que a influência da composição química no teor de água não evaporável é muito significativa (Tabela 8.7).

Como era de se esperar, um aumento na idade de 1 para 28 dias provoca um aumento significativo na quantidade de água não evaporável com os produtos de hidratação. Este aumento é muito mais importante nas composições de baixa alcalinidade e, conseqüentemente, de baixa velocidade de hidratação, justificando-se a interação Na_2O *x* SiO_2 *x* idade. Para composições com alta alcalinidade, o teor de água combinada com

1 dia de idade é de aproximadamente 80% do atingido aos 28 dias, revelando a grande velocidade das reações de hidratação.

O efeito do teor de SiO_2 é o mais significativo do ponto de vista estatístico. No entanto, via de regra, o seu efeito no teor de água combinada é numericamente pequeno, exceto quando presente em quantidade capaz de reduzir o pH a níveis tão baixos que tornam a dissolução da escória muito lenta ou mesmo quase nula.

Exceto quando a presença do $Ca(OH)_2$ é decisiva para o desencadear das reações de hidratação, como quando SiO_2=14,8% e Na_2O=5%, esta variável apresenta efeito pequeno, embora estatisticamente significativo. Os resultados permitem sugerir que a presença da cal reduz a água não evaporável, excluíndo-se nas primeiras 24 h para a composição do SiO_2=0%.

Tabela 8.7 - Resumo da ANOVA para o teor de água não evaporável com Na_2O=5%. (I= idade, S=SiO_2 e C=$Ca(OH)_2$)

Origem	**Graus de Liberdade**	**Média dos Quadrados**	**F**	**Nível de Significância**
I	1	80,5702	842,988	0,000000
S	2	210,8771	2206,360	0,000000
C	1	57,1212	597,646	0,000000
IS	2	4,6016	48,146	0,000002
IC	1	12,1923	127,566	0,000000
SC	2	67,5286	706,537	0,000000
ISC	2	25,5728	267,562	0,000000
Erro	12	0,095577		

Um aumento no teor de silicato (SiO_2) tende, em média, reduzir a quantidade de água não evaporável. Sua interação com a idade, em que pese ser muito significativa em termos estatísticos, é, em termos numéricos, pequena. No entanto, para TAYLOR

(1990) os cimentos Portland com adição de escória de alto forno apresentam menor teor de água combinada que o Portland comun. Como a adição de escória, da mesma forma que a adição de SiO_2, neste experimento, reduz a relação C/S dos silicatos de cálcio hidratados, os resultados são coerentes.

Já a interação com o $Ca(OH)_2$ é muito singificativa, sob qualquer ponto de vista. Na ausência de $Ca(OH)_2$, a elevação do teor de SiO_2 de 0 para 14,8% reduz a água não evaporável a praticamente zero em ambas as idades. No entanto, quando na presença de 2,5% de $Ca(OH)_2$ a mesma elevação do teor de SiO_2 não afeta significativamente o teor de água não evaporável aos 28 dias, embora reduza em 75% o teor com 1 dia de idade. Este efeito é explicado pelo crescente aumento da alcalinidade consequente à retirada do SiO_2 da solução pelas reações de hidratação, que, em um primeiro momento, envolve o $Ca(OH)_2$ adicionado como ativador.

Tabela 8.8 - Resumo da ANOVA da influência do Na_2O no teor de água não evaporável.

Origem	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	Nível de Significância
I	1	60,34636	202,7038	0,000141
N	1	8,27880	27,8085	0,006198
IN	1	11,40045	38,2942	0,003466
Erro	4	0,297707		

A influência do teor de Na_2O foi analisada através de ANOVA, apresentada na Tabela 8.8. O efeito do nível de Na_2O depende da idade (interação com grau de confiança maior do que 99,6%). Quando o teor de Na_2O aumenta de 2,5 para 5% ocorre um aumento significativo no teor de água não evaporável nas primeiras 24 horas, quando a média passa de 7 para 15% (Tabela 8.6). Aos 28 dias o efeito do Na_2O não é importante,

podendo mesmo ser observada uma pequena redução no teor de água não evaporável. No entanto, nesta idade estas duas composições apresentam resistência mecânica muito diferentes. Por outro lado, comparando-se os resultados das composições com Na_2O=5%, SiO_2=0% e $Ca(OH)_2$=2,5%, com a composição ativada somente com 5% de $Ca(OH)_2$, observa-se que a primeira apresenta em ambas as idades maior teor de água não evaporável. A combinação destas duas observações permite sugerir que a elevação do teor de Na_2O acima de 2,5% apresenta efeitos limitados às primeiras idades.

8.2.2 Sólidos hidratados

A Tabela 8.9 apresenta um resumo da ANOVA do teor de sólidos hidratados, com 5% de Na_2O. Observa-se que um aumento no teor de SiO_2 provoca um aumento estatísticamente significativo no teor de sólidos combinados em qualquer das idades analisadas. Este resultado é divergente do obtido nos ensaios de água evaporável.

Tabela 8.9 - Resumo da ANOVA para o teor de água não evaporável com Na_2O=5%. (I= idade, S=SiO_2 e C=$Ca(OH)_2$)

Origem	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	Nível de Significância
I	1	8060,008	2002,659	0,000000
S	2	3278,939	81470,063	0,000000
C	1	1326,868	3296,823	0,000000
IS	2	124,595	309,576	0,000000
IC	1	339,626	843,855	0,000000
SC	2	1044,300	2594,736	0,000000
ISC	2	223,485	555,284	0,000000
Erro	12	0,402469		

Tabela 8.10 - Resumo da ANOVA da influência do teor de Na_2O no teor de sólidos hidratados

Origem	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	Nível de Significância
I	1	550,8488	1009,878	0,000006
N	1	189,8708	3480,092	0,000049
IN	1	53,2964	97,709	0,000588
Erro	4	0,545461		

Apesar desta incongruência, as principais conclusões que demonstram a importância do pH na hidratação são idênticas.

8.2.3 Grau de hidratação e resistência à compressão

Tanto o teor de água não evaporável como o de sólidos combinados apresentam uma baixa correlação com a resistência à compressão nas respectivas idades (1 e 28 dias). Na análise por regressão o modelo

$$RC = A\, e^{bx}$$

onde *A* e *b* são constantes e *x* a medida do grau de hidratação, foi o que se mostrou mais adequado, apesar de ser observada uma pequena tendência do crescimento dos resíduos na proporção direta dos valores estimados pela regressão. Admitindo-se este modelo como válido, com eles é possível justificar somente 82,2 e 86,2% da variação da resistência à compressão pela variação respectivamente do teor de água de não evaporável e sólidos combinados. A correlação seria ainda mais baixa se estivessem disponíveis um maior número de dados com Na_2O=2,5%, onde a resistência mecânica é cerca de 50% da obtida com Na_2O=-5% e o grau de hidratação é bastante similar.

Nos dados disponíveis, esta baixa correlação ocorre porque que o teor de SiO_2 afeta mais a resistência à compressão do que o grau de hidratação, conforme pode ser observado na Figura 8.3. Observando-se o gráfico referente aos 28 dias de idade, constata-se que alterando-se o teor de SiO_2 a resistência mecânica altera-se dramáticamente, enquanto que o teor de água combinada permanece praticamente inalterado. Conclusões semelhantes podem ser obtidas analisando-se os resultados de sólidos hidratados.

Estes resultados diferem dos obtidos por LEA & JONES (1935) que analisaram dez cimentos Portland diferentes e concluíram que o teor de água não evaporável (110°C a 550°C) possui uma forte correlação com a resistência à compressão dos concretos. Para estes cimentos, a composição química apresenta efeito pouco significativo, embora variações nos teores de alumina e óxido de ferro provoquem impactos importantes.

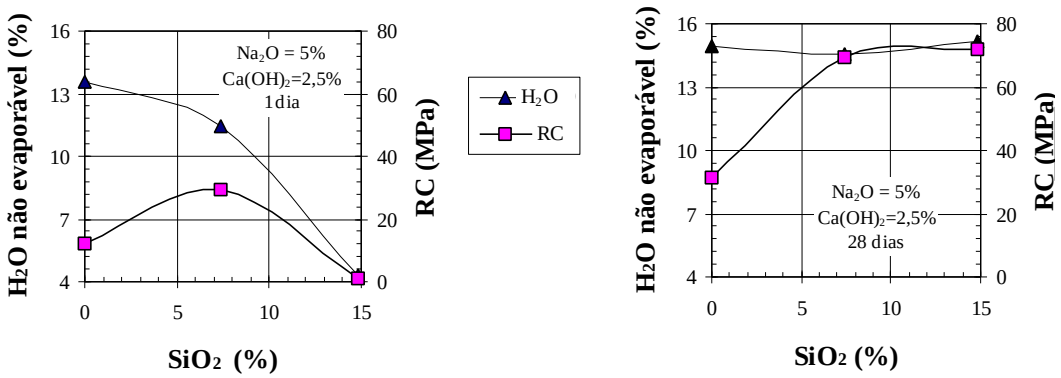

Figura 8.3 - Influência do teor de SiO_2 na resistência à compressão, em duas idades (Na_2O=5% e $Ca(OH)_2$ =2,5%)

8.2.4 Discussão dos resultados

Os resultados de água não evaporável e sólidos hidratados levam a conclusões muito semelhantes, revelando a adequação dos métodos adotadaos.

A influência mais significativa do teor de SiO_2 no grau de hidratação parece ocorrer apenas nas primeiras idades, e deve ser atribuída à redução do pH dos ativadores. O mesmo efeito é observado quando se aumenta o teor de Na_2O, mantendo-se SiO_2 constante. Assim, aos 28 dias o grau de hidratação é menos sensível aos teores de Na_2O e SiO_2.

O efeito da variação do teor de $Ca(OH)_2$ no grau de hidratação depende da alcalinidade do silicato de sódio presente. Quando a alcalinidade é baixa, a presença da cal é fator determinante do processo de hidratação. No entanto, quando a alcalinidade é elevada, o seu efeito é pequeno.

ZHOU *et al.* (1993) estudaram a cinética de hidratação até os 7 dias de idade de escórias ativadas com silicato de sódio, sem adição de cal hidratada, curadas à temperatura de 40°C, e chegaram a conclusões idênticas. No entanto, o teor de sólidos hidratados medido é, comparativamente, inferior aos aqui detectados, enquanto que o teor de água não evaporável é significativamente superior. Estas divergências podem ser produto tanto de variações menores nos métodos de ensaio como da diferença - importante - na temperatura de cura.

O fato do teor de água não evaporável ser reduzido e o teor de sólidos combinados ser aumentado quando se adiciona SiO_2 permite sugerir uma mudança no teor de água dos produtos hidratados. Este efeito é similar ao observado por TAYLOR (1990) quando se adiciona escória ao cimento Portland, sendo recomendável que seja estudado de maneira mais detalhada.

Os resultados demonstram ser possível variar em mais de cem por cento a resistência à compressão sem alterar significativamente o grau de hidratação.

9. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MICROSSONDA ELETRÔNICA

9.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 9.1 apresenta os resultados da difração de Raios-X. Em todos os compostos os picos principais do C-S-H(I) são claramente detectáveis. As composições de menor resistência mecânica apresentaram também todos os picos previstos por TAYLOR (1990) e RICHARDSON *et al*. (1993) para as fases AFm, provavelmente C_4AH_{13} e tipo hidrotalcita, além de picos relacionados com a hidrogranada e a produtos da carbonatação do AFm, como o monocarboaluminato de cálcio. As composições de maior resistência mecânica apresentaram um grau menor de organização cristalina, mas os principais picos do C-S-H, AFm e hidrotalcita continuam visíveis, embora sejam menos pronunciados.

Para TAYLOR (1990 p.185) é difícil distinguir entre hidrotalcita e AFm através de raios X, devido a similaridades e à variabilidade das caracerísticas morfológicas do AFm, cuja distância interplanar é influenciada pela quantidade de água fixada e pela carbonatação. Para RICHARDSON *et al.*(1994) a presença de um pico duplo por volta de 11,5° (2Θ) indica a presença tanto de hidrotalcita como de AFm. Este pico duplo pode ser observado em todas as amostras.

As composições com $Ca(OH)_2$=2,5%, apresentaram alguns dos picos do hidróxido de cálcio e/ou calcita. No entanto, como boa parte dos picos destes dois compostos se sobrepõe ao C-S-H e aluminatos, muitas vezes é difícil chegar uma conclusão definitiva.

vmjohn
\\john\dados\tese\tese\t\tese.doc; 01/09/99 9:44h;

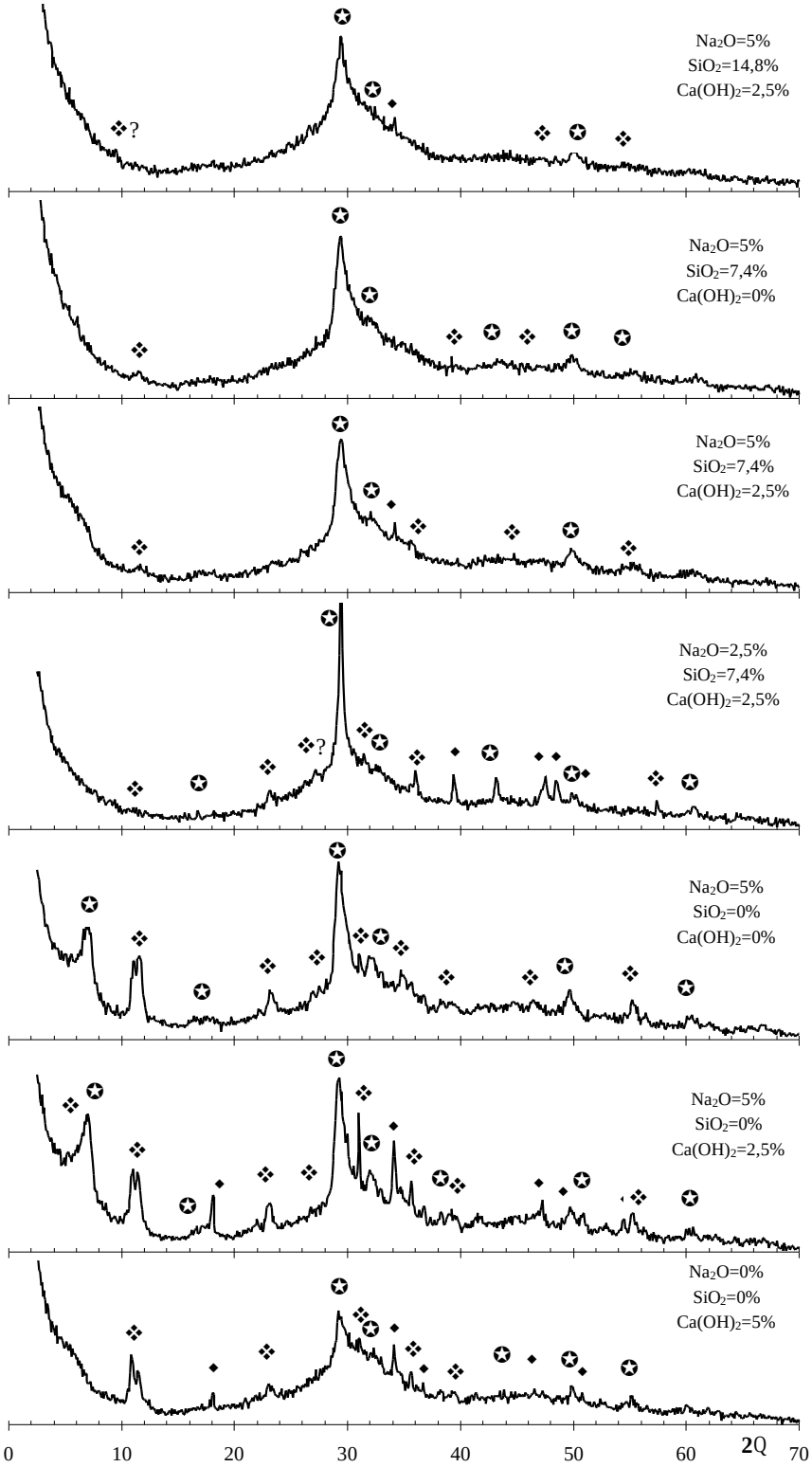

Figura 9.1 - Difratogramas para diferentes composições químicas de cimento, aos 28 dias de idade. Radiação Cu Kα, passo de 0,02° (2Θ), com contagem de 1 s.
Símbolos: ✪ C-S-H(I); ❖ Aluminatos hidratados (AFm, hidrotalcita ou hidrogranada); ◆ hidróxido de cálcio e/ou calcita.

A provável presença do hidróxido de cálcio em composições com elevado teor de SiO_2 introduz uma suspeita de falha na homogenização das pastas.

Não foi observado qualquer indício da presença de cristais de Na(OH) ou das zeólitas como a natrolita, que em sua estrutura tem a presença de Na_2O, sugerindo-se que os íons Na^+ estejam incorporados em outros hidratos, como detectado em uma grande variedade de estudos (KALOUSEK, 1944; MACPHEE, 1989; STADE, 1989, DOUGLAS *et al.*, 1990). O único indício de formação de zeólita que pode ser detectado foi a ocorrência de uma raia no ângulo 9,7 ° na composição com 14,8% de SiO_2. No entanto, esta raia pode ser um indicador de pesença da presença de uma fase AFm com uma grande distorção no espaço interplanar.

9.1.1 Discussão dos resultados

Os produtos de hidratação predominantes das escórias ativadas com silicatos de sódio são, possivelmente, C-S-H(I) e aluminatos hidratados, possívelmente AFm, hidrotalcita e hidrogranada. Não foi possível detectar a presença de compostos contendo sódio e, possívelmente, este elemento se encontre incorporado ao C-S-H. A presença de hidróxido de cálcio foi detectada nas composições com $Ca(OH)_2$=2,5% e 5%, sendo possível suspeitar de deficiência de homogenização.

Os resultados obtidos são consistentes com os de RICHARDSON *et al*.(1993) que observaram em escória ativada com KOH 5M, com 8 anos de idade, que os produtos hidratados são uma mistura de C-S-H com uma fase rica em magnésio e alumínio, tipo hidrotalcita e AFm.

As composições de maior resistência mecânica possuem menor grau de cristalinidade, com picos mais alargados, com menor número de picos do C-S-H (TAYLOR, 1969) embora contenham, em termos gerais, compostos hidratados de mesmo tipo. Pode-se supor, conforme sugerido por TAYLOR (1977), que esta menor cristalinidade seja uma das causas da redução da porosidade detectada e, desta maneira, colabore no aumento da resistência mecânica.

BEAUDOIN & FELDMAN (1985) apresentam um modelo onde, para uma dada porosidade, a resistência mecânica varia quando se altera a proporção entre os produtos cristalinos e semi-cristalinos. TAYLOR (1977), discutindo o modelo daqueles autores, sugeriu que para silicatos de cálcio hidratados em autoclave, um aumento da fração não cristalina pode propiciar um aumento na resistência mecânica, aliada a uma redução do volume de poros, embora de magnitudes diferentes das aqui observadas. Aparentemente os cimentos de escória ativada com silicato de sódio apresentam comportamento similar. Em todos os casos, as relações entre volume de poros, organização cristalina e composição química são complexas e a ativação de vidros com silicatos de sódio parece ser um instrumento valioso para o prosseguimento destes estudos.

Por outro lado, espera-se que ocorra um aumento da cristalinidade do C-S-H(I) quando se reduz a relação C/S (TAYLOR, 1990). Admitindo-se que a mudança na composição química dos ativadores afeta a composição dos produtos hidratados, e em especial a do C-S-H(I), neste experimento foi observado resultado contrário. A cristalinidade diminuiu quando foi aumentado o teor de SiO_2, reduzindo-se a relação C/S média no aglomerante de 1,24 (quando SiO_2=0% e $Ca(OH)_2$=0%) para aproximadamente 1 (quando SiO_2=14,7

e $Ca(OH)_2$=2,5%). Esta divergência pode ser explicada pelas condições nas quais a precipitação do C-S-H ocorreu nas diferentes composições.

Quando o início da precipitação é muito rápida, em função da elevada alcalinidade combinada ao elevado teor de íons em suspensão no início do processo, o produto final apresenta baixo grau de organização cristalina. A contradição desta hipótese com os resultados do calor de hidratação que demonstram um retardo na hidratação quando se adiciona SiO_2 é apenas aparente, uma vez que o calor de hidratação é muito mais influenciado pela quantidade de escória dissolvida e, quando o volume de SiO_2 é alto, é possível que ocorra a precipitação de hidratados para quantidades de escória dissolvida significativamente menores. Por outro lado, quando a velocidade de dissolução é baixa existe a tendência a uma maior organização cristalina. No entanto, quando a reação entre a sílica e o hidróxido de cálcio presentes nos ativadores forma rápidamente um grande volume de gel[24], torna-se difícil a formação de produtos mais cristalinos.

Desta maneira explica-se porque a composição contendo 5% de Na_2O, 14,8% de SiO_2 e 2,5% de $Ca(OH)_2$ possui baixa velocidade de crescimento da resistência mecânica e uma organização cristalina muito pequena e, por outro lado, porque a adição de $Ca(OH)_2$ que retarda a pega, parece acentuar os picos, colaborando na organização cristalina.

---

[24]Rigorosamente a formação do gel é o início da hidratação, sendo que nestas condições o inicio do processo de precipitação é mais rápido que em qualquer outra. Como a natureza do produto hidratado, especialmente a relação sólidos/água é muito diferente dos produtos normais de hidratação e este processo não fornece resistência mecânica apreciável, é preferível separar os mecanismos.

9.2 ANÁLISE POR MICROSSONDA ELETRÔNICA

O principal objetivo desta etapa de estudo é analisar, qualitativamente, as mudanças na interface pasta-agregado que possam justificar uma evolução da resistência mecânica quando se adiciona SiO_2 como ativador.

Para tanto foram comparadas argamassas com 5% de Na_2O, 5% de $Ca(OH)_2$ e 7,4% de SiO_2, de alta resistência mecânica, com outra com o mesmo teor de Na_2O e $Ca(OH)_2$ e 0% de SiO_2. Adicionalmente foram analisadas amostras de pastas, com diferentes composições.

As imagens por elétrons retroespalhados ou elétrons secundários demonstram que os produtos de hidratação das diferentes composições formam uma estrutura compacta e bastante homogênea. Utilizando os elétrons retroespalhados somente foi possível diagnosticar quatro fases principais: vazios, agregados especialmente sílica e feldspato, produtos hidratados e escória anidra. Nas Figuras 9.2 e 9.3 estas fases aparecem em escala de cinza a partir do preto (vazios) até o branco (escória anidra).

Foram observadas, em todas as amostras de escória ativada com silicato de sódio, fissuras especialmente na interface pasta-agregado. Estas fissuras devem ser resultados do processo de preparação das amostras, pois aparentemente não guardam relação com a composição química dos ativadores e se apresentam mais concentradas em algumas regiões de uma mesma amostra, e, finalmente, porque são incompatíveis com as altas resistências à compressão observadas em algumas das composições. SCRIVENER & GARTNER (1988) observaram este tipo de fissura, embora em menor intensidade, em concretos convencionais quando analisavam a zona de transição. As pastas analisadas também apresentaram fissuração, embora muito menos intensa.

Analisando-se a Figura 9.2, de menor resistência à compressão, não se constata a existencia de zona de transição tal como observada em concretos convencionais de mesma idade e resistência à compressão. Nestes concretos, a zona de transição forma uma camada mais porosa - incluindo de vazios chamados ¨grãos de Hadley¨ - com maior quantidade de hidróxido de cálcio e menor quantidade de anidros. Como consequência o número atômico médio diminui, efeito que é observado através de elétrons retroespalhados como uma faixa mais escura, que pode atingir mais de 20 μm (SCRIVENER & GARTNER, 1988; MONTEIRO, 1993).

Foi também realizada, através de energia dispersiva de raios X, contagem de átomos obre uma linha que corta uma interface pasta-agregado sem que fosse constatada qualquer variação na contagem sobre a interface que não fossem decorrentes das diferentes composições composição químicas entre agregados e pastas.

A inexistência de zona de transição tal como ocorre nos cimentos Portland, pode ser atribuída, ao menos em parte, às pequenas dimensões dos agregados (ϕ<4,8mm), uma vez que a zona de transição cresce com o tamanho dos agregados porque o filme de água formado em torno deste grão fica maior (MEHTA & MONTEIRO, 1993). A argamassa com maior resistência mecânica (Figura 9.3) apresenta morfologia semelhante a da com menor resistência. Conclui-se que a contribuição da interface pasta-agregado, tal como definida para os concretos convencionais, para a variação da resistência mecânica é, neste estudo, desprezível.

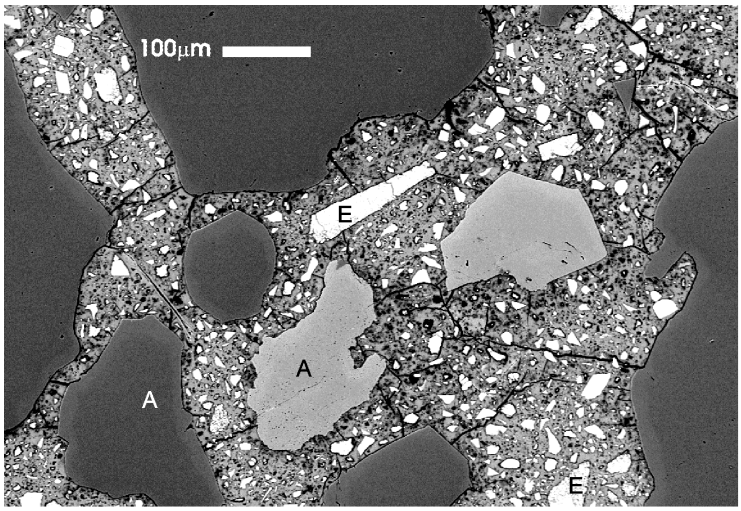

Figura 9.2 - Imagens de elétrons retroespalhados de argamassa com 5% de Na_2O, 0% de SiO_2 e 5% de $Ca(OH)_2$. A letra ¨A¨ identifica os agregados, ¨E¨, escória.

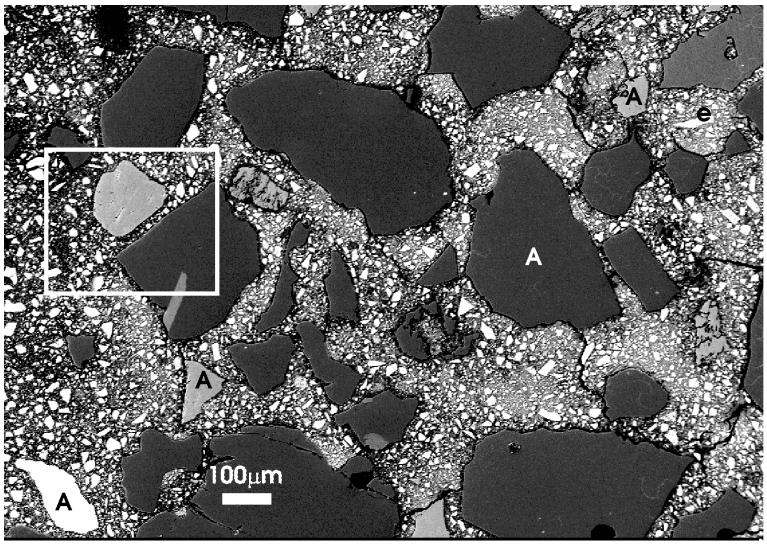

Figura 9.3 - Imagens de elétrons retroespalhados de argamassa com 5% de Na_2O, 7,4% de SiO_2 e 5% de $Ca(OH)_2$. O quadrado identifica a área reproduzida na Figura 9.4. A letra ¨A¨ identifica os agregados e ¨E¨, escória.

Foram observados bastonetes formados por aglomerados de partículas de escória anidra, conforme pode ser observado na Figuras 9.2. Estas formações provavelmente são

produto de atração eletrostática entre as partículas, uma vez que foi tambem constatada na escória moída embutida em resina epóxi.

Análises por de energia dispersiva de raios X (EDS) mostraram que os principais elementos (Na, Si, Ca e Al) distribuem-se na massa hidratada de maneira quase homogênea, evidenciando que os diferentes compostos hidratados não formam aglomerados de dimensões significativas.

9.2.1 Discussão dos resultados

A análise por microssonda mostrou que provavelmente o crescimento da resistência mecânica quando se adiciona sílica não está associado a mudanças significativas na zona de transição, tal como ocorre nos cimentos Portland. DOUGLAS *et al.* (1990) observaram em concretos de escória ativada com silicato de sódio que a zona de transição é compacta.

Os produtos de hidratação das escórias ativadas com silicatos de sódio são compactos, e aparentemente, homogêneos. A análise por energia dispersiva de raios X demonstrou que o Na se distribui de maneira mais ou menos homogênea sobre toda a área de hidratados, sendo provavelmente incorporado ao C-S-H, conforme já foi observado por KALOUSEK (1944), MACPHEE (1989), STADE (1989), entre outros. DOUGLAS *et al.* (1990) chegou a idêntica conclusão estudando concretos de escórias ativadas com silicatos de sódio e por muitos outros pesquisadores (ver capítulo 3).

10. CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a influência da ativação da escória granulada de alto forno por silicatos de sódio. O seu objetivo principal foi de esclarecer os principais mecanismos de ação destes silicatos, isolados ou em combinação com a cal hidratada, sobre a escória, bem como avaliar o seu impacto sobre alguns dos principais indicadores de desempenho do cimento assim produzido.

Inicialmente foi realizada uma revisão histórica do emprego da escória como aglomerante buscando detectar as causas do abandono da produção dos cimentos de escória sem clínquer. Também foi feita uma prospecção das tendências do mercado para cimentos de escória no Brasil. Desta forma foram detectados os condicionantes de uma retomada do emprego de cimentos de escória nos dias de hoje.

A revisão bibliográfica realizada compreendeu os vários aspectos relacionados à escória e sua utilização como aglomerante, em especial a ativação da escória por silicatos alcalinos. Forneceu também subsídios para o estabelecimento dos diferentes métodos de ensaio.

Com base nestes resultados, foi desenvolvido o programa experimental que incluiu a análise do efeito da composição e teor dos ativadores sobre alguns dos principais indicadores de desempenho do cimento - resistência à compressão, carbonatação, retração hidráulica e calor de hidratação. Com o objetivo de esclarecer os mecanismos de ação dos ativadores e, desta maneira, permitir a generalização dos resultados, também foi medido o efeito dos ativadores sobre o grau de hidratação, porosidade e microestrutura.

As principais conclusões obtidas são apresentadas a seguir.

Os dados da bibliografia indicam que a produção dos cimentos de escória sem clínquer, foi praticamente abandonada na década de 50, com exceção dos cimentos de escória ativada com álcalis. A baixa resistência inicial e o fato da degradação durante a estocagem não ser facilmente detectável foram as principais causas apontadas para o seu virtual desaparecimento. De maneira geral, os cimentos de escória não apresentavam vantagens competitivas significativas frente ao cimento Portland, exceto o preço.

Pode-se demonstrar que, atualmente, os cimentos de escória apresentam boas possibilidades de mercado no Brasil e no mundo, em áreas onde apresentem vantagens competitivas em relação ao cimento Portland ou, preferencialmente, em aplicações onde não seja possível o emprego do cimento Portland. A consolidação da consciência ecológica, que implica na redução do consumo de energia e na reciclagem dos resíduos e as mudanças recentes no mercado de escória no Brasil, são importantes. No entanto - em um mercado que de maneira crescente substitui a produção em massa de um padrão pela adequação dos produtos às necessidades específicas de cada usuário - provavelmente o principal fator que poderá facilitar o emprego destes cimentos está associado à possibilidade de produção de cimentos de escória com diferentes composições químicas e, possivelmente, diferentes desempenhos, sem alteração significativa da estrutura industrial. Mas, é somente nos dias de hoje, com o avanço do conhecimento na área de materiais de construção, que esta abordagem é possível.

A ativação de escória granulada de alto forno com silicatos de sódio permite produzir cimentos com características de desempenho muito diferentes. Foi demonstrado que, pela simples variação da quantidade de SiO_2, é possível produzir cimentos com resistência à compressão variando em aproximadamente 300% (sem alterar o fator

água/cimento), acelerar ou reduzir a velocidade de crescimento da resistência e calor de hidratação, etc. Considerando que outras variáveis, como os teores de Na_2O, $Ca(OH)_2$, fator água/aglomerante, finura e composição da escória também podem ser alterados, é potencialmente possível produzir cimentos capazes de atender a uma grande variedade de situações específicas.

Esta flexibilidade é decorrência da possibilidade de controlar, através da variação do teor e composição química dos silicatos, os dois mecanismos de ação dos ativadores sobre a escória: *velocidade de dissolução* da escória, resultado do controle do pH através do teor de Na_2O e do módulo de sílica; e a *velocidade de precipitação* dos compostos hidratados, obtida através da elevação da concentração de íons silicato e cálcio na solução.

Quando se adiciona SiO_2 até um limite que depende da composição da escória - que na escória analisada foi o equivalente ao módulo de sílica de aproximadamente 1,5 - a resistência mecânica cresce, podendo ser atingidos valores cerca de 2,5 vezes superiores aos dos cimentos Portland brasileiros da categoria 32. Este crescimento é mais significativo para teores mais elevados de Na_2O. Na ausência de $Ca(OH)_2$, aumentando-se o módulo de sílica para valores superiores a este limite, a resistência mecânica começa a cair. A diminuição da resistência está associada, em situações intermediárias, a uma aceleração da precipitação dos compostos hidratados, que dificulta a compactação. Porém quando o módulo de sílica é muito elevado (≈ 3) a diminuição da resistência decorre da redução acentuada do pH. A intensidade da queda é também mais significativa para teores de Na_2O e SiO_2 mais elevados.

Este comportamento pode ser explicado pelos efeitos negativos da quantidade de SiO_2 disponível na água de amassamento. A alta concentração de SiO_2 aumenta sensivelmente a viscosidade da solução limitando a difusão de íons de cálcio. Conseqüentemente o produto de hidratação que se deposita sobre a escória é muito rico em sílica e impermeável, bloqueando a continuidade da reação de hidratação.

Em termos gerais, aumentando-se o teor de Na_2O na presença de SiO_2, observa-se um significativo crescimento da resistência em todas as idades. Isto é válido exceto nas situações onde o pH é reduzido a valores menores do que um determinado limite, na ausência de $Ca(OH)_2$, conforme descrito no parágrafo anterior. Nesta situação, uma diminuição do teor de Na_2O é condicionante para o prosseguimento do processo de hidratação.

Com a adição do teor adequado de $Ca(OH)_2$ é possível compensar a diminuição do pH e retardar a perda de trabalhabilidade, evitando-se a redução da resistência mecânica para módulos de sílica maiores do que o citado limite. A reação do $Ca(OH)_2$ com o silicato e o Na_2O provoca a precipitação de um gel de N-C-S-H, aumentando o módulo de sílica efetivo do silicato de sódio remanescente e, conseqüentemente, o pH, acelerando as reações de hidratação. O seu efeito sobre a perda de trabalhabilidade será discutido adiante. Exceto nas situações extremas onde é condicionante para o processo de hidratação ou para o controle da trabalhabilidade, a adição de $Ca(OH)_2$ reduz a resistência mecânica nas idades mais avançadas, embora a aumente levemente nas primeiras 24 horas. O aumento da resistência às 24 horas é produto da aceleração do processo de hidratação, que ocorre quando superado o efeito retardador da cal. Este

aumento foi detectado no ensaio de calor de hidratação como a antecipação do segundo pico de aceleração da velocidade de liberação de calor.

Foi demonstrado que esta variação da resistência mecânica, em uma mesma idade, devido à variação da composição química dos ativadores, *não* é, fundamentalmente, um produto da variação do grau de hidratação. Os dados mostram que cimentos com grau de hidratação semelhantes, podem corresponder a resistências mecânicas diferentes em até 100%, através da variação do teor de Na_2O e/ou de SiO_2. Também não foi constatada, através da análise de imagens obtidas por elétrons retroespalhados, mudança significativa na interface pasta-agregado, tal como definida para concretos de cimento Portland, que pudesse contribuir significativamente para a elevação da resistência mecânica.

Por outro lado, os resultados apresentados permitem concluir que o crescimento da resistência está, em grande medida, correlacionada à diminuição da porosidade quando crescem os teores de Na_2O ou SiO_2. O volume de poros com diâmetro menor do que 0,003μm, normalmente atribuído ao espaço interlamelar do C-S-H, parece ser muito importante. A redução do volume de poros não pode também ser atribuída a um crescimento da água combinada - neste trabalho estimada através do teor de água não evaporável - porque foi observado que o crescimento do teor de SiO_2 provoca uma diminuição do seu teor. Significativamente, as composições de maior resistência à compressão, quando analisadas por difração de raios X, apresentaram menor grau de organização cristalina, embora seja possível esperar que os produtos hidratados mais importantes sejam sempre os mesmos: C-S-H(I), com diferentes relações C/S e

aluminatos hidratados do tipo hidrotalcita e AFm. Pode-se presumir então que a redução da porosidade seja uma decorrência da menor cristalinidade observada.

Como a adição de $Ca(OH)_2$ provoca um leve aumento no grau de organização cristalina, esta hipótese permite, inclusive, explicar as razões para a redução da resistência mecânica, simultaneamente a uma redução do volume de poros total.

O decréscimo do grau de cristalinidade observado, quando diminui a relação C/S total do aglomerante, contraria a tendência de organização atômica do C-S-H(I) apresentada na bibliografia, permitindo supor que o grau de cristalinidade é produto da velocidade de precipitação de produtos de hidratação e/ou de formação do gel pela reação entre o SiO_2 e o $Ca(OH)_2$. Sendo assim, resistências elevadas são resultado de um início de precipitação muito rápido e/ou da formação muito rápida de grande volume de gel. A contradição desta hipótese com os resultados do calor de hidratação, que mostram que a adição de SiO_2 retarda a liberação de calor, é apenas aparente, uma vez que o calor de hidratação é muito mais influenciado pela quantidade de escória dissolvida e, quando o volume de SiO_2 é alto, é possível a precipitação de compostos hidratados para quantidades de escória dissolvida significativamente menores. No entanto, esta hipótese necessita de confirmações adicionais.

Finalmente, embora não tenha sido investigada diretamente, a contribuição do comprimento da cadeia do C-S-H - que cresce na razão inversa da variação da relação C/S - não pode ser descartada.

As composições de escória e silicato de sódio que aliam elevadas alcalinidade e concentração de SiO_2, rapidamente perdem a trabalhabilidade. A adição de $Ca(OH)_2$ tem um efeito retardador das reações de hidratação propiciando, na maioria dos casos,

conforme observado através das medidas de calor de hidratação e ensaios de consistência, redução da velocidade de perda de trabalhabilidade. No entanto, ela sempre provoca uma leve redução da trabalhabilidade inicial, porque o $Ca(OH)_2$ reage com o SiO_2 e o Na_2O, formando um gel de N-C-S-H. Este volume de gel aumenta com o decorrer do tempo. Como o tempo que o gel demora para ocupar um volume tal que a consistência seja reduzida a zero, decresce com o aumento da concentração inicial de SiO_2 e $Ca(OH)_2$, existe um teor crítico para o qual este fato ocorre imediatamente após a mistura, dificultando o adensamento da argamassa. Nesta situação limite, a adição de $Ca(OH)_2$ se converte em acelerador da perda de trabalhabilidade.

Vários mecanismos colaboram provavelmente para a ação retardadora que o $Ca(OH)_2$ exerce. A rápida deposição do gel de N-C-S-H sobre os grãos de escória anidra, formando uma barreira à dissolução é um deles. A este fator, provavelmente se somam a redução da solubilidade do Na_2O pela adição do $Ca(OH)_2$ e o efeito do íon comum que dificulta a dissolução do Ca^{2+} da escória.

Não foi detectado qualquer indício da formação de compostos hidratados contendo o sódio, como zeólitas e hidróxido de sódio, sendo muito provável que este elemento esteja incorporado ao C-S-H formado. A análise por energia dispersiva de raios X permitiu observar uma distribuição aproximadamente homogênea do Na nos produtos hidratados, confirmando esta hipótese.

O calor de hidratação dos cimentos de escória ativada com silicatos de sódio, com ou sem cal hidratada, é equivalente ao dos cimentos Portland comuns e não é afetado significativamente pela adição de SiO_2, a menos que o pH seja reduzido a valores muito baixos. No entanto, como é possível obter resistências muito superiores às do cimento

Portland, a um mesmo fator água/cimento, e, portanto, mesmo consumo de cimento, a ativação da escória por silicatos alcalinos poderá tornar possível concretos e argamassas de alta resistência mecânica com menor calor de hidratação por volume de concreto. Pode-se destacar, ainda, que a escória ativada somente com cal hidratada libera uma quantidade de calor de hidratação muito inferior à dos demais cimentos estudados, apresentando enorme potencial para concreto massa.

A retração hidráulica de argamassas de cimentos de escória ativada com silicatos de sódio e soda cáustica é muito superior à dos cimentos de escória ativada com cal hidratada e, provavelmente, à dos cimentos Portland. Esta característica de comportamento precisa ser considerada no emprego destes cimentos. Como não foi observada uma correlação direta entre o volume de poros menores do que 0,03μm e a retração, sugere-se a realização de novos estudos, incluindo tanto a porosidade como aspectos relacionados à composição e morfologia dos produtos hidratados, particularmente do C-S-H.

A profundidade de carbonatação dos cimentos de escória ativada com silicatos de sódio e/ou cal hidratada aumenta na razão inversa da resistência à compressão, em comportamento similar ao observado para os cimentos Portland. Como resultado da diminuição da concentração de Ca^{2+} quando se eleva o teor de SiO_2 é de se esperar um aumento na velocidade de carbonatação. Este aumento não ocorre, provavelmente porque esta diminuição é compensada pela formação de uma estrutura mais compacta, onde o CO_2 tem menor difusividade. Por outro lado, o aumento do teor de Ca^{2+} pela adição de $Ca(OH)_2$, não consegue diminuir a carbonatação porque provoca a formação

de uma estrutura com poros maiores. Porém, existe grande divergência de dados na bibliografia consultada, sendo necessário o prosseguimento dos estudos.

É recomendável que a maioria das conclusões aqui apresentadas sejam confirmadas por experimentos adicionais independentes. Alguns itens para pesquisa futura já foram apresentados no decorrer do texto. Para um domínio maior da tecnologia é importante o estudo do efeito de outras variáveis, como fator água/aglomerante e finura da escória. Particularmente, seria muito útil para o melhor entendimento dos mecanismos de ação um estudo detalhado do pH das soluções de ativação e do grau de dissolução da escória nas primeiras horas. Pode-se sugerir, ainda, os seguintes estudos: durabilidade a longo prazo, frente a cloretos, sulfatos, ácidos, carbonatação, cinética de corrosão de armaduras, além de fluência e fissuração. Dada a enorme disponibilidade de escórias ácidas no Brasil, a investigação sistemática de ativação com este produto deve ser uma das prioridades. Por outro lado, os resultados aqui obtidos permitem divisar algumas aplicações específicas nas quais este tipo de cimento pode apresentar vantagens competitivas frente ao tradicional cimento Portland, como em matrizes de baixa alcalinidade para reforço com fibras sensíveis à alcalinidade e concreto projetado. Finalmente, o estudo da ativação de escórias por silicatos de sódio, pode ser um instrumento importante na compreensão dos diferentes fatores que governam a resistência mecânica de aglomerantes à base de silicato de cálcio hidratados.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOPYAN, V. **Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento:** o uso de fibras vegetais. São Paulo, 1991. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 204 p.

AGOPYAN, V.; JOHN, V.M. Durability evaluation of vegetable fibre reinforced materials. **Building Res. Inf.**, v.20, n.4, p.233-5, 1992.

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

ANDERSSON, R.; GRAM, H.E. Properties of alkali activated slag concrete. *In*: NORDIC CONCRETE FEDERATION. **Nordic concrete research**. Oslo, 1987. p.7-17.

BATTAGIN, A.F. The use of microscopy for estimating the basicity of slags in slag-cements. *In*: CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO**,** 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais*.** [São Paulo: ABPC], 1986. v.IV, thema 3, p.17-21.

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

BEAUDOIN, J. J.; FELDMAN, R. F. High-strength cement pastes - A critical appraisal. **Cement Concrete Research,** 1985. v.15, p.105-16.

BENTUR, A. *et al.* Influence of Microstructure on the Creep and Crying Shrinkage of Calcium Silicate Pastes. *In*: INT. CONGR. CHEMISTRY OF CEMENT**.** Paris, 1980. Paris : Septima, 1980. v.III, p.VI26-VI31.

BENTUR, A. *et al.* Creep and drying shirnkage of calcium silicate pastes. **Cement Concrete Research,** 1979. v. 9, p.83-96 e p.161-70.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for experimenters.** New York : John Wiley, 1978. 651p.

BUCCHI, R. Aperçus sur les ajouts et les ciments composés du point de vue de l'industrie. *In*: CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro,1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], 1986. v. I, p.185-98.

BUILD GREEN The official newsletter of the Build green program. Toronto : ORTECH Int., 1992. 4 p.

BYFORS, K. *et al.* Durability of concrete made with alkali activated slag. *In:* INTERNATIOANL CONGRESS FLY ASH, SILICA FUME,SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE. Detroit : ACI, 1989. v.2, p. 1429-66. (SP 114-70)

CASTELIJNS, BAKER & TOXOPEUS. Blast furnace slag cement of better quality by changing the slag composition. *In:* **Information day on utilization of blast furnace and steelmaking slags**. ***Proceedings.*** Liege, jan. 27, 1988.

CELANI, A., MOGGI, P.A.; RIO, A. The different action mechanism of pozzolanic materials and slags in the hydraulic binders. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. ***Proceedings.*** Tokyo, 1969. v.IV p.140-7. (Part IV - Admixtures and Specials Cements)

CESARENI, C.; FRIGIONE, G. A contribution to the study of the physical properties of hardened pastes of PC with granulated blast-furnace slag. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo,1968. ***Proceedings***. Tokyo, 1969. v.4, p.237-47. (Part IV - Admixtures and Specials Cement)

CHERON, M.; LARDINOIS, C. The role of magnesia and alumina in the hydraulic properties of granulated blast-furnace slags. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. ***Proceedings***. Tokyo, 1969. v.4, p.277-85. (Part IV - Admixtures and Specials Cement)

CHOPRA, S.K.; TANEJA, C.A. Coordination state of aluminium, magnesium and manganese ions in synthetic slag glasses. *In:* INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. ***Proceedings***. Tokyo, 1969. v.4, p.228-36. (Part IV -Admixtures and Special Cements)

CINCOTTO, M.A. Utilização de sub-produtos na indústria da construção civil. *In:* SIMP. DESEMPENHO DE MATERIAIS E COMPONENTES DE CONSTRUÇÃO CIVIL, 2. Florianópolis, 1989. ***Anais.*** Florianópolis : UFSC/ANTAC.

CINCOTTO, M.A.; BATTAGIN, A.F.; AGOPYAN, V. **Caracterização de escória granulada de alto-forno e seu emprego como aglomerante e agregado.** São Paulo, IPT , 1992. 33 p. (IPT, Boletim 65)

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

CINCOTTO *et al*. Selection of suitable lime-waste material proportions for mansonry cement production. *In*: CIB 86 - INT. CONGR. TRANSLATING RESEARCH INTO PRACTICE**.** Washington, sept. 1986. ***Proceedings.*** Gaithersburg : NIST, 1986. v.6, p.2015-20.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **Commission information on eco-labelling.** [Brussels], jan. 1993.

COSTA, U.; MASSAZZA, F. Remarks on the determination of the pore distribution of portland and pozzolanic cement pastes. *In*: RILEM CONGRESS**, 1.:From Materials Science to Construction. Engineering:** pore structure and materials properties. London : Chapmann and Hall, v.1, p.159-66, 1987.

DEMOULIN, E.; VERNET, C.; HAWTHORN, F.; GOURDIN, P. Détermination de la teneur en laitier dans les ciments par dissolutions sélectives. *In*: INT. CONGR. CHEMISTRY OF CEMENT, 7**.** Paris, 1980. Paris : Septima, 1980. v.II, p.151-6.

DOUGLAS, E. and BRANDSTETR, J. A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag. **Cement Concrete Research**, v.20, n.5, p.746-56, sep. 1990.

DOUGLAS, E. BILODEAU,A.; MALHOTRA,V.M. Alkali activated blast-furnace slag concrete: proportioning and properties. [Ottawa] : CANMET (for presentation in

Latin American Seminar on Utilization of Blast-furnace Slag in Concrete, Buenos Aires, june 1991) 1991. 13 p. (Division report MSL 91-29 (OP&J) Draft)

DOUGLAS, E. *et al*. Microstructure, properties and durability of alkali activated slag concrete. [Ottawa] : CANMET (for publication at the 93rd An. Meet. American Ceramic Soc, Cincinatti, 1991), 1991b. 33 p. (Division Repor MSL 91-43 (OP))

DOUGLAS, E., BILODEAU, A.; MALHOTRA,V. Properties and durability of alkali activated slag concrete. CANMET (for presentation at 4.Int. Conf. on Flay Ash, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, 1992. Canada : Crown, 1990. (Division Report MSL 90-108 (OP&J) Draft)

DOUGLAS, E., *et al.* Alkali activated ground granulated blast-furnace slag concrete: preliminary investigation. **Cement Concrete Research**, v.21, n.1, p.101-8, jan. 1991.

DRON, R. Structure et réactivité du laitier granulé. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], v.IV, p.81-6, 1986.

DRON, R. Facteurs chimiques et structuraux de la réactivité des latiers. **Silicates Industriels**, n.6, p.143-7, 1982.

DRON, R. Les nouveaux activants du laitier. **Latiers de Hauts Fourneaux.** v.57, p. 7-18, 1984b.

DRON, R. **Structure et réactivité des laitiers vitreux.** Paris, LCPC, 1984a. 185 p. (Rapports des Laboratoires - Série physique et chimie PC-3)

DUDA, W.H. **Cement Data-Book**: international process engineering in the cement industry. 2. ed. Weisbaden / London, Bauverlag / Macdonald & Sons, 1977. 539 p.

FELDMAN,R.F.; BEAUDOIN, J.J. Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements. **Cement Concrete Research,** v.21, n. 2/3, p.297-308, 1991.

FIGUEIREDO, T. Planta flexível personaliza apartamentos. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 5 jun. 1994. c.10, p.1-3.

FOERSTER, M. **Materiales de Construcción.** Tradução de R. Campalans. Barcelona: Labor, 1928.

FOLLIOT, A. Le ciment. *In*: **Le béton hydraulique.** Paris : Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1982. p.19-37.

FORSÉN, L. The chemistry of retarders and accelerators. *In*: SYMPOSIUM CHEMISTRY OF CEMENTS**,** Stockholm, 1938. ***Proceedings***. Stockholm, Royal Swed Inst. Eng. Res., p.298-363, 1938.

FORSS, B. Experiences from the use of F-cement; a binder based on alkali-activated blastfurnace slag. *In*: IDORN, G.M., org., **International Conference on Alkalis in Concrete**, 6. Copenhagen, 1983. p 101-4.

FORSS, B. F-Cement, a new low-porosity slag cement. **Silicates Industriels**, v.3, 1983b. p. 79-82.

FREARSON, J.P.H; UREN, J.M. Investigation of a Ground Granulated Blast Furnace Slag Containing Merwinitic Crystallization. *In*: MALHOTRA, V.M. **Fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete**. Detroit : ACI, 1986. v.2, p.1401-21. (ACI - Special Publication 91)

GIERTZ-HEDSTRÖM, S. The physical structure of hydrated cements. *In*: SYMPOSIUM. CHEMISTRY OF CEMENT. Stockholm, 1938. Royal Swedish Inst. for Eng. Res, 1938. p.505-33.

GLUKHOVSKY, V.D.; ROSTOVSKAJA,G.S.; RUMYNA, G.V. High strength slag-alkaline cements. *In*: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 7. Paris, 1980. ***Proceedings***. Paris : Spetima, 1980. v.V, p.164-8.

GOODHEW, P.J.; HUMPHREYS, V.M. **Electron microscopy and analysis. 2. ed.** London, Taylor & Francis, 1988. (Cap. 1, 5 e 6)

GOTO, S.; KIYOSHI,A.; DAIMON, M. Solubility of silica-alumina gels in diferent pH solutions - discussion on the hydration of slags and fly ashes in cement. **Cement Concrete Research** v. 33, n. 6, 1992. p.1216-23.

GOVOROV, A.A. Certains aspects de la structure des laitiers granulés. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], 1986. v. IV, p.128-32.

GOVOROV, A.A. L'hydratarion hydrothermale des laitiers. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE CHEMISTRY OF CEMENT, 7. Paris, 1980. ***Proceedings***. Paris : Septima, 1980. v. II, theme III, p. 7-12.

HÄKKINEN, T. Durability of alkali-activated slag concrete. **Nordic Concrete Research** Oslo, 1987. p.81-94.

HÄKKINEN, T. The influence of slag content on the microstructure, permeability and mechanical properties of concrete (part 1) : microstructural sudies and basic mechanical properties. **Cement Concrete Research,** V.23, n.2, p.407-21, 1993a.

HÄKKINEN, T. The Influence of slag content on the microstructure, permeability and mechanical properties of concrete (Part 2) - Technical properties and theoretical examinations. **Cement Concrete Research,** v.23, n.3, p.418-530, 1993b.

HELENE, P.R.L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado.** São Paulo, 1993. 231p. Tese: Livre Docência - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

HOGAN, F.J. Study of grinding energy required for pelletized and water granulated slags. **Silicates Industriels**, n.3, p. 71-8, 1983.

HUNT, R.G.; SELLER, J.D.;FRANKLIN, W.E. **Resources and environmental profile analysis:** a life cycle environmental assessment for products and processes**.** s.l. , MIT/Elsevier, s.d., 27 p. (preliminary manuscript accepted for Environmental Impact Assessment Revue)

ILLER, R.K. **The chemistry of silica** : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. New York: J. Wiley & Sons, 1979. (Cap. 1 - The Ocurrence, Dissolution, and Deposition of Silica; Cap. 2 - Polymerization of Silica; Cap. 3 - Water-Soluble Silicates)

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA **Estatísticas da siderurgia.** [São Paulo], Jan. 1995.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION. ISO 6241, (1984). **Performance standards in building**: principles for their preparation and factors to be considered, 1984. 10 p.

ISOZAKI, K. IWAMOTO, S.; NAKAGAWA, K. (1986) Some properties of alkali activated slag cement. *In:* CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], 1986. v. VI, p.395-9.

IWAI, T. et al A method of utilizing blast-furnace slag as a strength-improving agent for concrete. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. ***Proceedings***. Tokyo, 1969. v.4, p.208-16 (Part IV - Admixtures and special cements)

JENNINGS, H.M. Aqueous solubility relationships for two types of calcium siliate hydrate. **J. Am. Ceram. Soc.,** v.69, n. 8, p.614-8, 1986.

JOHN, V.M.; AGOPYAN, V. Materiais reforçados com fibras vegetais. *In:* SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE MATERIAIS REFORÇADOS COM FIBRAS PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL, São Paulo, 1993. São Paulo: EPUSP, 1993. p.29-38.

JOHN, V.M.; TUDISCO, M. Durabilidade e carbonatação do concreto armado na revisão da NBR 6118. *In:* SEMINÁRIO QUALIDADE E DURABILIDADE DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO**.** Porto Alegre, 1993. NORIE/ UFRGS, 1993. p. 62-73.

KALOUSEK, G.L. Studies of Portions of the quaternary system soda-lime-silica-water at 25°C. **J. Res. National Bureau of Standards**, v.32, p.285-302, Jun. 1944.

KEIL, F. Slags cements. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT**,** 3. London, 1952. London : Cement Concrete Association, 1952. p.530-81.

KEOLEIAN, G.A.; MENEREY, D. **Life cycle design guidance manual:** environmental requirements and the product system. Cincinnati: US Environmental Protection Agency, 1993. (Chap. 6 Environmental Analysis Tools)

KHOLIN, I.I.; ROYAK, S.M. Blast-furnace cement in the USSR. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 4. Washington, DC, 1960. ***Proceedings.*** Washington : National Bureau of Standards, 1960. v.II, p. 1057-65.

KJELLSEN, K.O., DETWILER, R.J.; GJORV, O.E. Backscattered electron image analysis of cement paste speciments: specimen preparation and analytical methods. **Cement Concrete Research,** v. 21, p. 388-90, 1991.

KLATT, H. New technology for production of building materials to satisfy low-cost housing purposes. **World Cement**, p.284-8, Sept. 1987.

KLEINLOGEL, A. **Influences on concrete.** Trad. de F.S. Morgenroth. New York: Frederick Ungar, 1950.

KONDO, R.; OSHAWA, S. Studies on a method to determine the amount of granulated blast furnace slag and the rate of hydration of slag in cements. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968, ***Proceedings***. Tokyo, 1969. v.4, p.255-62. (Part IV - Admixtures and Specials Cement)

KONDO, R. On the Structure of High-Lime Glass. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT,4. Washington, D.C., 1960. ***Proceedings***. Washington, NBS, v.II, p.973-5. (National Bureau of Standarts Monograph 43, v.II)

KRAMER, W. Blast-Furnace Slags and Slag Cements. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT,4. Washington, D.C., 1960. ***Proceedings***. Washington, NBS, v.II, p.957-73. (National Bureau of Standarts Monograph 43, v.II)

KUTTI, T., MALINOWSKI, R.; SREBNIK, M. Investigation of mechanical properties and structure of alkali activated blast-furnace slag mortars. **Silicates Industriels,** n. 6, p. 149-53, 1982.

LEA, The chemistry of pozzolans. *In*: SYMPOSIUM CHEMISTRY OF CEMENTS**,** Stockholm, 1938. ***Proceedings.*** Stockholm, Royal Swedish Inst. Eng. Res., p.461-88, 1938.

LEA, F. M. Cement Research and the Future. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, 3. London, 1952. ***Proceedings.*** London : Cement Concrete Association, 1952. p. xxxii.

LEA, F.M. **The chemistry of cement and concrete.** 3. ed. Glasgow : E. Arnold, 1970. 727p.

LEA, F.M.; JONES, F.E. **J. Soc. Chem. Ind.** London, 1935. v.54, p.63.

LEDUC, E.; CHENU, G. **Chaux ciments, plâtres.** Paris: s. ed., 1912. p. 91, 133-246. (Colletion Manuels pratiques d'analyses chimiques)

LOU, Z., XU, X., YANG, L.; SHENG, Q. Dissociacion of aluminium from slag glasses and formation of ettringite. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], 1986. v. IV, tema 3, p. 30-5.

LUKE, K.; GLASSER, F.P. Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements. **Cement Concrete Research,** v. 17, p.273-82, 1987.

MAAS, H.; PETERS, K.H. Influence of granulation on the hydraulic properties of blastfurnace slag. **Zement-Kalk-Gips**, n. 8, p. 183-4, 1978. (translation of n. 6/78)

MACAULEY, D.; DUCKETT, A.S. An advanced Blast Furnace Slag Granulation System as Applied at Aco Minas Gerais S.A. in Brazil. **Silicates Industriels** , n.6, p.135-41, 1982.

MACPHEE, D.E. *et al.* Solubility and aging of calcium siliate hydrates in alkaline solutions at 25 °C. **J. Am. Ceram. Soc.,** v. 72, n.4, p.646-54, apr. 1989.

MALEK, R.I.A, SILSBEE, M.; ROY, D.M. Zeta-potencial and rheological behavior of slag cement pastes. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO

CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], 1986. v. IV, p. 270-5.

MALETTE, J. **Analyse et essais des matériaux de construction**: chimie et physique appliquées aux travaux publics. 10 ed. Paris: Dunod, p. 327, 1924.

MALOLEPSZY, J. Activation of synthetic melilite slags by alkalies. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], v. IV, p. 104-7, 1986.

MALOLEPSZY, J.; DEJA, J. The influence of curing conditions on the mechanical properties of alkali-activated slag binders. *In*: **Alkali activated slag** (part 2). Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1988. p.65-81. (CBI Research to 1-88)

MALOLEPSZY, J.; PETRI, M. High strength salt-alkaline binders. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], v. IV, p. 108-11, 1986.

MANNS, W.; WESCHE, K. Variation in Strength of Mortars made of Different Cements Due to Carbonation. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. Tokyo, 1969. Part. III, vol.II/4, p.385-93.

MARCHESE, B. Interfacial microstructural alterations of mature blast furnace cement pastes. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], 1986. v. IV, p. 218-23.

MARQUES, J.C. **Escória de alto forno:** estudo visando seu emprego no preparo de argamassas e concretos. São Paulo, 1994. 175p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

MASSON, C.R. An approach to the problem of ionic distribution in liquid silicates**.** **Proc. of The Royal Society** (Series A Mathematical and Physical Science), vol. 287, n. 140931, aug. 1965, p.201-21.

MATHER, B. Laboratory tests of portland blast-furnace slag cement. **American Concrete Institute** ***Proceedings.*** 54, p.205-32, Sept. 1957.

MEHTA, P. K. **Concrete structure, properties and materials.** Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1986.

MEHTA, P. K. Durability of concrete - fifty years of progress**.** *In:* AVANÇOS NAS TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO E REPARO DE CONCRETOS EM MEIOS AGRESSIVOS, São Paulo, 1992. ***Anais***. São Paulo: EPUSP, 1992.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.R.M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo : Pini, 537p., 1993

METSO, J. The alkali reaction of alkali-activated finish blast furnace slag. **Silicates Industriels**, v.4-5, p.123-7, 1982.

MEYER, A. Investigations on the Carbonation of Concrete. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. Tokyo, 1969. Part. III, volII/4, p.394-401.

MEYER, H.G. Difference between certification and technical approval. *In*: INT. SEM. IMPORTANCE OF TECHNICAL APPROVAL IN THE CIVIL CONSTRUCTION QUALITY DEVELOPMENT**.** São Paulo, 1994. ***Proceedings.*** São Paulo : IPT/CIB/ITQC, 1994. (anexo aos proceedings)

MINATO, H. Mineral composition of blast-furnace slag. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. ***Proceedings***. Tokyo, 1969. v.4, p. 263-9. (Part IV - Admixtures and Specials Cement)

MINÉRIOS/MINERALES Novos produtos para o consumidor. **Minérios / Minerales**, n. 181, p.24-7, 1993.

MONTEIRO, P.J.M. **Caracterização da microestrutura do concreto:** fases e interfaces; aspectos de durabilidade e de microfissuração. São Paulo, 1993. 137 p. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

MONTEIRO, P.M. Concreto de alta resistência como resposta aos problemas de durabilidade. *In:* AVANÇOS NAS TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO E REPARO DE CONCRETOS EM MEIOS AGRESSIVOS. São Paulo, 1992. ***Anais***. São Paulo: EPUSP, 1992. (resumo)

NAGAI, S. Special masonry cement having high slag content. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT. 4. Washington, DC, 1960. Washington : Nat. Bureau of Standards, 1960. v.II, p.1043-55.

NANI, L.F. **Análise estatística de dados com uso de técnicas computacionais.** Porto Alegre : Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1986. 178p. (Caderno Técnico 30-81).

PAI, V.N.; HATTIANGADI, R.R. Reactive slag-like glasses of S-A-F-C-M system. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. ***Proceedings***. Tokyo, 1969. v.4, p.248-54. (Part IV - Admixtures and Specials Cement)

PARAMESWARAN, P.S.; CHATTERJEE, A.K. Alkali activation of indian blast furnace slags. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO. 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], 1986. v. 4, p.86-91.

PAULA PINTO, T. Reciclagem de resíduos da indústria da construção civil. *In:* SEMINÁRIO SOBRE RECICLAGEM DE RESÍDUOS PARA REDUÇÃO DE CUSTO NA CONSTRUÇÃO HABITACIONAL**.** Belo Horizonte, 1994. ***Anais***. São Paulo : IPT/CREA-MG/EPUSP : PMBH, 1994. p.49-55.

PERSONALIZE OU MORRA. **Exame,** São Paulo, abr. 1994. p. 91.

PETRUCCI, E. **Concreto de cimento portland**. Porto Alegre : **Globo**, 1979. 307 p.

PIANCA, J.B. **Manual do construtor.** Porto Alegre : Globo, 1955. 169 p., v.1.

POWERS, T.C**.** **The physical structure and engineering properties of concrete**. PCA Research and development laboratories, Chicago, 1958**.** v. 41, n.1, p.1-6. (Bulletin 90)

POWERS, T.C.; BROWNYARD, T.L. Studies of the Physical Properties of Hardeed Portland Cement Paste. **J. American Concrete Institute**, 1946. v.18, n.3, p.249-336.

PURDON, A.O The action of alkalis on blast-furnace slag. **J. Soc. Chemmical Industry**, vol. 59, sep. 1940. p.191-202.

RECLICLAGEM de rejeitos industriais. Rio de Janeiro : Fundação Roberto Marinho/CNPq/Grupo Gerdau, 1991. 112p.

REED, S.J. **Electron microprobe analysis.** Cambridge : Cambridge University Press, 1993. 326 p.

REGOURD, M. Caracteristiques et activation des produits d'addiction. *In***:** CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais.*** Rio de Janeiro, 1986. v. I, p.199-229.

RICHARDSON, I.G. *et al.* The caracterization of hardened alkali-activated blast furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. **Cement Concrete Research,** v.24, n. 5, p.813-29, 1994.

ROBINS, R.; JOLICOEUR, C. **Study of chemical activators for BF slags and high volume fly ash systems**. [Sherbrooke], May 31, 1991. 180p. (Final report presented to Dr. Mohan Malhotra - CANMET)

RUNZHANG, Y.; WIONGYNING, G.; SHIXI, O. Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism. **Silicates Industriels**, n. 3-4, p. 55-59, 1988.

RYAN, T.P. **Statistical methods for quality improvement.** New York : J. Wiley, 1989. 446 p.

SATARIN, V.; SYKRIN, Y.M. Investigation of the physicochemical processes of hardenig of slag portland cement. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. ***Proceedings***. Tokyo, 1969. v.4, p.215-27. (Part IV - Admixtures and special cement)

SATO, K. *et al.* Properties of very fine blast furnace slag prepared by classification. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], v. IV, p.239-44, 1986.

SATO, K., KONISHI, E.; FUKAYA,K. Hydration of blast furnace slag particle. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], v. IV, p. 98-103, 1986.

SCHRÖDER, F. Blast furnace slags and salg cements. *In:* INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. ***Proceedings.*** Tokyo, 1969. v.IV, p.149.

SCRIVENER, K. L.; GARTNER, E.L. Microstructural gradient in cement paste around aggregate particles. *In*: MAT. RES. SOC. SYMP. Materials Research Society, 1984. v.114, p.77-85.

SCRIVENER, K. L.; PRATT, P.L. Backscattered electron images of polished cement section in the scanning electron microscope. *In*: INTERANTIONAL

CONFERENCE OF CEMENT MICROSCOPY**,** 6. ***Proceedings.*** Albuquerque, 1984. Ducanville : Interantional Cemment Microscopy Association, 1984. p. 145-55.

SECO DE LA GARZA, R. **Cemento armado : cálculo rápido.** Madrid: P. Orrier, 1913. p. 108.

SEMINÁRIO IPT/UFES: **Resíduos industriais para redução de custo na construção habitacional.** Vitória, 1994. ***Anais***. Vitória : UFES/IPT, 1994. 72p.

SHARP, D.W.A. **Dictionary of Chemistry.** London : Peguin, 2nd. ed., 1990. 434p.

SHKOLNICK, Y. Sh. Physicochemical principles of the hydraulic activity of blast furnace slag. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], 1986. v. IV, p.133-6.

SILSBEE, M., MALEK, R.I.A.; ROY,D.M. Composition of pore fluids extruded from slag-cement pastes. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], 1986. v. IV p.263-9.

SILVA, E.; ALMEIDA, C. Escória de alto forno granulada como agregado miúdo para argamassa e concreto. *In*: SIMPÓSIO NACIONAL DE AGREGADOS, 1. São Paulo, 9-10/Jun. 1986. ***Anais***. São Paulo : EPUSP, 1986. p.255-73.

SILVA, E.; FLORINDO, M.C.; ALMEIDA, C. Estudo e avaliação comparativa do poder aglomerante da escória de alto-forno granulada. **Construção São Paulo**, São Paulo. n. 2252, p.21-4, abr. 1991. (Encarte Técnico Tecnologia de Construção Civil 21)

SMOLCZYK, H.G. Discussion. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT,4. Washington,D.C., 1960. Washington, NBS, v.II, p.975-6. (National Bureau of Standarts Monograph 43 v.II)

SMOLCZYK, H.G Structure of slags and hydration of slag cements. *In***:** INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY OF CEMENT, 7. Paris, 1980. ***Proceedings.*** Paris : Septima, 1980. vol. I, p.1/1-1/17.

SOARES, A.K. (coordenador do projeto) **Caracterização de escórias siderúrgicas com propriedades aglomerantes.** São Paulo: ABCP, 1982. 211 p.(Relatório Final do Projeto - Contrato de Comp. Cooperação Técnica e Financeira 24/81)

STADE, H. On the reaction of C-S-H(di,poly) with alkali hydroxides. **Cement Concrete Research,** v. 19, p.802-10, 1989.

STEINOUR, H. H. The reactions and thermochemistry of cement hydration at ordinary temperature. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 3. London, 1952. ***Proceedings.*** London: Cement Concrete Assoc., 1954. p.261-328.

STIX, G. Concrete solutions (trends in materials). **Scientific American**, apr. 1993. p. 72-80.

STUTZMAN, P.E. **Serial sectionning of hardened cement paste for scanning electron microscopy.** Gaithersburg : National Institute of Standards and Technology, 1990. 17p. (NISTIR 90-4235)

STUTTERHEIM, N. Portland Blast-furnace cements - A case for separate grinding of slag. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. ***Proceedings***. Tokyo, 1969. v.4, p. 270-6. (Part IV - Admixtures and Specials Cements)

TANGO, C.E.S; SILVA, E.; JOHN, V.M. Estudos IPT sobre cimento alternativo de escória de alto forno. *In*: JORNADAS SUL-AMERICANAS DE ENGENHARIA ESTRUTURAL, 25. Porto Alegre, nov 11-15, 1994. ***Anais***. Porto Alegre : UFRGS, 1994.

TANGO, C.E.S; VAIDERGORIN, E.Y.L. Cimento sem clínquer: um estudo da ativação de escória de alto-forno. **Construção São Paulo**, São Paulo, n. 2268, jul. 1991 e n.2272, ag. 1991. (Encarte Técnico Tecnologia de Construção Civil 25 e 26)

TAYLOR , H.F.W. **Cement chemistry**. London: Academic Press, 1990. 474 p.

TAYLOR, H.F.W. Discussion of the paper ¨Microstructure and Strength of Hydrated Cements¨ by R. F. Feldman and J.J. Beaudoin. **Cement Concrete Research,** 1977. v. 7, p.465-8.

TAYLOR, H.F.W; ROY, D.M. Structure and composition of hydrates. *In:* INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY OF CEMENT, 7. Paris, 1980. ***Proceedings*** Paris, Septima, 1980, v. I, p.II-2/1. (Principal Reports - Sub-theme II-2)

TEZUKA, Y.; FLORINDO, M.C.; SILVA, E. Cement based on blast-furnace slag. *In:* Ghavami and H.Y. Fang, ed. LOW-COST & ENERGY SAVING CONSTRUCTION MATERIALS. ***Proceedings.*** Rio de Janeiro, 1984. p.315-30.

TORRES, A. F. **Materiais de Construção**. São Paulo : ABCP, 1955. 69 p. (Notas de aula, fascículo 1)

TRAWERS, A. Mechanism of the setting of metallurgical cements. *In*: SYMPOSIUM CHEMISTRY OF CEMENTS, Stockholm, 1938. Stockholm : Royal Swedish Inst. Eng. Res., 1938. p. 379-81. (discussão do artigo de FÓRSEN)

UCHIKAWA, H. Effect of blending componentes on hydration and structure formation. *In*: CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. 1986, Rio de Janeiro. ***Anais***. [São Paulo : ABPC], v. I, p.248-80, 1986.

VAIL, J.G. **Soluble Silicates:** their properties and uses. New York: Reinhold, 1952. v.1.

VOINOVITCH, I. A.; RAVERDY, M.; DRON, R. Ciment de laitier granulé sans clinker. **Bull. Liason Lab. P. et Ch**., Paris, n.116, p.87-90, nov/dec 1981.

VOINOVITCH, I. A.; DRON, R. Action des différents activants sur l'hydratation du laitier granulé. **Silicates Industriels**, t. XLI, n. 415, p.209-12, avr/mai 1976.

WANG, S.; SCRIVENER, K.L.; PRATT, P.L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag **Cement Concrete Research,** v.24, n.6, p.1033-43, 1994.

WARREN, B.E. Summary of work on atomic arrangement in glass. **J. American Chemical Soc**., v. 24, n.8, p.256-61, aug. 1941.

WELDES, H.H.; LANGE, K.R. Properties of soluble silicates. **Ind. & Eng. Chemistry**, v. 61, n. 4, p.29-44, april 1969.

WINCHEL, A.N.; WINCHEL, H. **Elements of optical mineralogy**. New York: J. Willey & Sons, 1951. p.551.

WITHEY, M.O; ASTON, J. **Johnson's materials of construction.** 8. ed. New York : J. Wiley & Sons, 1939. p. 356-7.

XUEQUAN, W. *et al*. Alkali-activated slag cement based radioactive waste forms. **Cement Concrete Research**, v.21, n.1, p.16-21, jan. 1991.

YANG, J.C. Chemistry of slag-rich cements. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. ***Proceedings***. Tokyo, 1969. v.4, p. 296-309. (Part IV - Admixtures and special Cements)

YUJI, W. The effect of hydration products in steam treated steel slag on the hydration of steel slag-portland cement. *In*:. CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. ***Anais***. [São Paulo: ABPC], 1986. v. IV, tema 3, p. 36-40.

ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **J. American Chemical Soc**., v. 54, n. 10, p.3841-51, oct. 1932.

ZAMPIERI, V.A. **Cimento portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas:** fabricação, hidratação e desempenho mecânico. São Paulo, 1993. 233 p. Tese: (Doutoramento) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

ZHOU, H. *et al.* Kinetic Study on Hydration of Alkali-Activated Slag. **Cement Concrete Research,** v.23, p.1253-8, 1993.

ZIVICA, V. Alkali-silicate admixture for cement composites incorporating pozzolan or blast furnace slag. **Cement Concrete Research,** 1993. v. 23, n. 5, p.1215-22.

APÊNDICE I - Resultados experimentais e análise estatística

APÊNDICE I

DADOS BRUTOS