



UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SANTA CATARINA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
LABORATÓRIO DE VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS E MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

CIMENTO SULFOALUMINOSO EM ATIVAÇÃO
ALCALINA: CARACTERIZAÇÃO E MODELIZAÇÃO
DE REAÇÕES EM SISTEMAS HÍBRIDOS

Luís Urbano Durlo Tambara Júnior

Orientadora: Dr^a Janaíde Cavalcante Rocha

FLORIANÓPOLIS

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
LABORATÓRIO DE VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS E MATERIAIS

Luís Urbano Durlo Tambara Júnior

TESE DE DOUTORADO

CIMENTO SULFOALUMINOSO EM ATIVAÇÃO
ALCALINA: CARACTERIZAÇÃO E MODELIZAÇÃO
DE REAÇÕES EM SISTEMAS HÍBRIDOS

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de DOUTOR em Engenharia Civil.

Orientadora: Dr^a Janaíde Cavalcante Rocha

FLORIANÓPOLIS

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Durlo Tambara Júnior, Luís Urbano
Cimento sulofaluminoso em ativação alcalina :
Caracterização e modelização de reações em sistemas híbridos /
Luís Urbano Durlo Tambara Júnior ; orientador, Janaíde
Cavalcante Rocha, 2021.
203 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Cimento sulfoaluminoso. 3.
Ativação alcalina. 4. Sistema híbrido. 5. Cinza pesada. I.
Cavalcante Rocha, Janaíde. II. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil. III. Título.

Luís Urbano Durlo Tambara Júnior

Cimento sulfoaluminoso em ativação alcalina: Caracterização e modelização de reações em sistemas híbridos

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^{ta} Ana Fernández-Jiménez, Dr^a
Instituto de Ciencia de la Construcción Eduardo Torroja, Espanha

Prof Jorge Luís Akasaki, Dr
Universidade Estadual Paulista, Brasil

Prof Humberto Gracher Riella, Dr
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof Philippe Jean Paul Gleize, Dr
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Prof^{ta} Poliana Dias de Moraes, Dr^a
Coordenadora do programa

Prof^{ta} Janaíde Cavalcante Rocha, Dr^a
Orientadora

Florianópolis, 2021.

AGRADECIMENTOS

Quero dedicar estes próximos parágrafos a todas as pessoas e instituições que de alguma forma contribuíram para a realização da minha tese.

Sou imensamente grato a professora Dr^a Janaíde Rocha por ter me acolhido como orientadora deste projeto, obrigado pela paciência, conselhos, confiança no meu potencial mesmo nas minhas incertezas, agradeço por sempre me instigar a ir um pouco mais além e pelos anos de parceria que tivemos no doutorado e mestrado.

Ao professor Dr. Malik Cheriaf, por estar sempre presente durante esta jornada, pelas conversas e pelo apoio dentro e fora do ambiente acadêmico. Também agradeço a banca pelo tempo dedicado ao aprimoramento deste trabalho.

Ao programa de pós graduação em engenharia civil (PPGEC) e a própria UFSC, pela infraestrutura, pelos serviços e servidores que fazem funcionar todos os processos para a realização de uma pós graduação.

A CAPES e CNPq por tornarem possível minha permanência em Florianópolis para a realização da pesquisa através da bolsa de estudos, sem o auxílio destes órgãos tão importantes no país não seria possível a realização deste trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Novamente agradeço ao CNPq por me conceder uma bolsa de doutorado sanduíche através do projeto 208380/2017-5 onde pude experienciar um ano no Instituto de Ciencia de la Construcción Eduardo Torroja – Consejo (IETcc-CSIC).

Agradezco a la profesora Dr^a Ana Fernández-Jiménez, por aceptar ser mi asesora durante la estancia. Gracias por tu disponibilidad, dedicación y pasión por la investigación, eres una fuente de inspiración. Gracias a todos del grupo de química del cemento por todo su apoyo.

A mis compañeros de despacho y departamento durante mi estancia en el IETcc, gracias por la recepción, cariño y buenos momentos en los desayunos, comida o copas en el fin del día: Pilar, Laura, Guadalupe, Filipe, Claver, Paula, Eloy y Patri. A todas las personas que de alguna manera participaron de mi investigación: Angel, Alfredo, Paco, Belén, José.

Aos colegas do laboratório ValoRes: Carol, Lidi, Régis, Taylana, Genna, Henrique, assim como os colegas do Nanotec, agradeço pelos momentos descontraídos durante o processo de pesquisa.

Aos meus pais Cleuza e Luís, por sempre me apoiarem e estarem ao meu lado, minha base da vida. Aos amigos Jéssica, Bruna, Natasha, Leo, Jader, João, Lucas, Darlan por compartilharmos as boas e as ruins. Ao Wyliam pela parceria que tivemos no passado. A Made pelo seu incrível e enorme coração que vou levar pra sempre comigo. Ao Eduardo. Por fim, as energias que não compreendo que sempre estão ao meu lado me dando forças pra continuar meu caminho.

Meu muito obrigado.

**CIMENTO SULFOALUMINOSO EM ATIVAÇÃO ALCALINA:
CARACTERIZAÇÃO E MODELIZAÇÃO DE REAÇÕES EM SISTEMAS
HÍBRIDOS**

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	22
1.1. HIDRATAÇÃO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO	24
1.2. REAÇÃO DE ATIVAÇÃO ALCALINA	26
1.3. ESTABILIDADE DIMENSIONAL.....	30
1.4. ATAQUE POR SULFATOS.....	32
1.5. JUSTIFICATIVA	33
1.6. ORIGINALIDADE	34
1.7. HIPÓTESES DE PESQUISA.....	34
2. OBJETIVOS	36
3. ESTRUTURA DA TESE	38
4. EXPERIMENTAL	41
4.1. MATERIAIS DE PARTIDA E SEUS TRATAMENTOS.....	42
4.2. TÉCNICAS INSTRUMENTAIS APLICADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	43
4.2.1. Fluorescência de raios-X (FRX)	43
4.2.2. Difração de raios-X (DRX).....	43
4.2.3. Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR).....	44
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	44
4.2.5. Calorimetria de condução isotérmica.....	45
4.2.6. Análise Térmico Diferencial (ATD) e termogravimétrico (TG).....	45
4.2.7. Granulometria de Raio Laser	45
4.2.8. Velocidade de onda ultrassônica	45
4.2.9 Volume e distribuição de poro	46
4.2.10. Análise elemental de amostras líquidas: Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-AES).....	46
4.3. METODOLOGIA DE TRABALHO, PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E ENSAIOS FÍSICOS	47
4.3.1. Elaboração de pastas	47
4.3.2. Elaboração de argamassas.....	48
4.3.3. Espalhamento e massa específica das argamassas.....	49
4.3.4. Determinação de resistências mecânicas em pastas e argamassas.....	49

4.3.5. Absorção de água por capilaridade	50
4.3.6. Retração linear	51
4.3.7. Ataque por sulfatos	52
4.3.8. Método de congelamento da hidratação.....	52
4.3.9. Determinação dos tempos de pega.....	52
5. EVOLUÇÃO MINERALÓGICA NOS SISTEMAS DE CIMENTO SULFOALUMINOSOS	56
5. PARTE A: RESULTADOS SOBRE A HIDRATAÇÃO DO CLÍNQUER SULFOALUMINOSO COM DIFERENTES FONTES DE SULFATO.....	59
5.A.1. CARACTERIZAÇÃO DO CLÍNQUER SULFOALUMINOSO (CSAK) E SULFATOS.....	59
5.A.2. HIDRATAÇÃO DO CLÍNQUER CSA	61
5.A.2.1. Considerações gerais	61
5.A.2.2. Estudo da hidratação do clínquer CSA	63
5.A.2.3. Determinação do comportamento mecânico e mini-slump.....	64
5.A.2.4. Cinética de hidratação	65
5.A.3. ANÁLISE DOS PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO DO CSAK.....	67
5.A.3.1. Análise Mineralógica das pastas: DRX.....	67
5.A.3.2. Análise Microestrutural: FTIR.....	68
5.A.3.2. Análise Termodinâmica	70
5.A.4. DISCUSSÃO	72
5.A.4.1. Hidratação do clínquer:	74
5.A.4.2. Grau de hidratação:	77
5. PARTE B: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO (CSA) EM DIFERENTES PH	80
5.B.1. CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO (CSA).....	80
5.B.2. CARACTERIZAÇÃO DO CSA COM NAOH.....	83
5.B.2.1. Considerações gerais	83
5.B.2.2. Hidratação do CSA.....	84
5.B.2.3. Tempo de pega e calorimetria por condução isotérmica	84
5.B.2.4. Mini-slump e resistência mecânica	87
5.B.2.5. Análise Mineralógica das pastas: DRX.....	88
5.B.2.7. Análise Microestrutural: FTIR	91
5.B.2.8. Análise Térmico Diferencial (ATD) e Termogravimétrico (TG).....	92
5.B.2.9. Análise Microestrutural: MEV	94
5.B.2.10. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM).....	96

5.B.2.11. Velocidade de onda ultrassônica (UWV).....	97
5.B.3. DISCUSSÃO	98
5.B.3.1. Cimento em moderada e alta molaridade de NaOH.....	98
5. PARTE C: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO (CSA) EM MEIO A SAIS SÓLIDOS.....	104
5.C.1. HIDRATAÇÃO DO CSA COM SAIS.....	104
5.C.1.1. Considerações gerais	104
5.C.1.2. Hidratação do CSA com sais.....	105
5.C.2. CARACTERIZAÇÃO DO CSA COM SAIS.....	105
5.C.2.1. Cinética de hidratação e tempo de pega	105
5.C.2.2. Resistência mecânica e consistência	106
5.C.2.3. Análise Mineralógica das pastas: DRX.....	108
5.C.2.4. Análise Microestrutural: Deconvolução de FTIR	110
5.C.2.5. Análise Microestrutural: MEV	114
5.C.3. DISCUSSÃO	116
5.C.3.1. Hidratação com Na ₂ SO ₄	118
5.C.3.2. Hidratação com Na ₂ CO ₃	119
5.C.3.3. Influência do Silicato sódico	121
5. PARTE D: EFEITO DOS SAIS DE CLORETO NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO	124
5.D.1. HIDRATAÇÃO DO CSA COM CLORETOS	124
5.D.1.1. Considerações gerais	124
5.D.1.2. Hidratação do CSA com cloretos	124
5.D.2. CARACTERIZAÇÃO DO CSA COM CLORETOS	125
5.D.2.1. Cinética de hidratação e tempo de pega	125
5.D.2.2. Resistências à compressão do CSA com cloretos	126
5.D.2.3. DRX do CSA com cloretos	126
5.D.2.3. MEV do cimento CSA com cloretos aos 28 dias.....	127
5.D.3. DISCUSSÃO	129
5.E. CONSIDERAÇÕES FINAIS	131
6. ESTUDO DE ATIVAÇÃO ALCALINA DE RESÍDUOS E SUA INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO CSA.....	136
6. PARTE A: ATIVAÇÃO ALCALINA DOS RESÍDUOS	136
6.A.1. CARACTERIZAÇÃO DA CINZA VOLANTE, CINZA PESADA, LAMA VERMELHA, VIDRO	136
6.A.1.1. Cinza Volante (FA)	136

6.A.1.2. Cinza Pesada (BA)	140
6.A.1.3. Lama Vermelha (RM)	143
6.A.1.4. Resíduo de vidro branco moído (GG)	145
6.A.1.5. Análise do ataque seletivo dos resíduos	147
6.A.2. ATIVAÇÃO ALCALINO DOS RESÍDUOS	148
6.A.2.1. Considerações gerais	148
6.A.2.2. Estudo de ativação dos resíduos	148
6.A.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS E CINÉTICA DE REAÇÃO DA ATIVAÇÃO	149
6.A.3.1. Resistência mecânica e consistência	149
6.A.3.2. Cinética de reação	154
6.A.3.3. Análise Mineralógica e microestrutural das pastas: DRX e FTIR	157
6.A.4. CONTRASTE DE COMPORTAMENTO DAS ATIVAÇÕES REALIZADAS	159
6. PARTE B: UTILIZAÇÃO BINÁRIA/HÍBRIDA DOS RESÍDUOS COM CIMENTO SULFOALUMINOSO	161
6.B.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS E CINÉTICA DE REAÇÃO DO CSA COM RESÍDUOS	161
6.B.2.1. Considerações gerais	161
6.B.2.2. Resistência mecânica e fluidez	163
6.B.2.3. Cinética de hidratação	166
6.C. CONCLUSÕES FINAIS	169
7. EFEITO DE RETRAÇÃO E DURABILIDADE EM ARGAMASSAS HÍBRIDAS	172
RESUMO.....	172
7.1. ELABORAÇÃO DE ARGAMASSAS HÍBRIDAS	172
7.1.1. Considerações gerais	172
7.1.2. Densidade e espalhamento	173
7.1.3. Determinação do comportamento mecânico	174
7.1.4. Análise de Variação Dimensional	174
7.1.5. Absorção Capilar de água	175
7.1.6. Ataque por sulfatos;	177
7.2. CONCLUSÕES	179
8. CONCLUSÕES GERAIS	181
9. FUTURAS INVESTIGAÇÕES.....	184
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	186

RESUMO

Esta pesquisa insere-se num contexto de elevada demanda por materiais ecoeficientes que permitam aplicações principalmente de ligantes com baixo teor de CO₂. Ligantes de características híbridas podem ser desenvolvidos com a valorização de precursores de subprodutos industriais. O cimento sulfoaluminoso (CSA) se apresenta como um ligante ecoeficiente promissor, apresentando os principais compostos de ye'elimita, sulfato cálcico e belita que tem como principal produto de hidratação a etringita e AH₃. A presença deste ligante em meios alcalinos pode afetar na estabilidade da formação da etringita. A ativação alcalina é composta por minerais aluminossilicatos e uma solução alcalina, os principais compostos de reação para resíduos contendo baixo teor de cálcio são os géis N-A-S-H. A originalidade desta pesquisa está na realização de caracterização da hidratação de composições híbridas entre cimentos sulfoaluminosos, comercializados na Europa, e diferentes resíduos (cinza volante, cinza pesada e lama vermelha) ativadas alcalinamente, visando identificar seus compostos formados nestes sistemas. Inicialmente foi avaliado o comportamento das fases mineralógicas do clínquer de CSA em diferentes fontes de sulfatos e do cimento em diferentes fontes de álcalis, analisando as fases da hidratação destas pastas, enquanto a segunda etapa avaliou a aplicação de cimentos híbridos compostos de cimento CSA e cinza volante, cinza pesada e lama vermelha, ativados. Por fim foram avaliadas as propriedades de argamassas híbridas binárias de cimento CSA com cinza pesada e lama vermelha. Ao utilizar álcalis na hidratação de cimento CSA foi observado aceleração de cinética para moderadas alcalinidades (0,1 M e 1 M), formando maiores conteúdos de etringita e AH₃, responsáveis pelo aumento de resistência mecânica, já elevadas alcalinidades (4 M e 8 M) resultaram na formação de monossulfatos (fase-U) e tenardita, reduzindo a propriedade mecânica devido aumento de porosidade. Dentre os sais sólidos o silicato sódico contribuiu para aumento das resistências devido aumento de silicato na pasta, favorecendo formação de etringita, que resultou num maior preenchimento de poros do sistema. Para as pastas híbridas, 1 M de NaOH apresentou melhores resultados de aceleração de reações e ganho a longo prazo de resistência mecânica. Curas em temperaturas elevadas afetaram negativamente as resistências devido solubilização da etringita. Para todas as argamassas foram observadas baixa variação dimensional, mesmo com altas substituições (50% de resíduos). Substituições de 10% de resíduo apresentaram propriedades capilares similares a referência. Todas as amostras apresentaram ótima resistência à sulfatos, exceto argamassas produzidas com 50% de lama vermelha e ativadas com 1M de NaOH, devido rápida reatividade inicial provida pelo aumento de alumina fornecido pela lama vermelha. Os produtos híbridos de cimento sulfoaluminoso com resíduos elaborados neste trabalho apresentaram desempenho mecânico e durável similares ao do cimento sulfoaluminoso puro, com um maior apelo sustentável permitindo elevadas substituições de cimento por resíduos.

Palavras-chave: cimento sulfoaluminoso, ativação alcalina, cimento híbrido, cinza pesada, lama vermelha, cinza volante, sistemas híbridos.

ABSTRACT

This research is inserted in a context of high demand for eco-efficient materials that allow applications mainly of binders with low CO₂ content. Hybrid binders can be developed with the enhancement of precursors of industrial by-products. Calcium sulfoaluminate (CSA) cement is a promising eco-efficient binder. The main CSA phases are ye'elimite, calcium sulfate and belite whose main hydration product is ettringite and AH₃. CSA in presence of alkaline media can affect the stability of the ettringite formation. Alkali activation is composed of aluminosilicate minerals and an alkaline solution, the main reaction product for aluminosilicate with low calcium content are N-A-S-H gels. The originality of this research is the characterization of the hydration of hybrid compositions of sulfoaluminate cement, commercialized in Europe, and different alkali activated residues (fly ash, bottom ash and red mud), aiming to identify its compounds formed in these systems. Initially, the mineralogical phases of CSA clinker in different sources of sulfates and cement in different sources of alkalis were evaluated, analyzing the hydration phases of the pastes. The second stage evaluated the application of hybrid cement composed of CSA cement and alkali activated fly ash, bottom ash and red mud. Finally, the properties of binary hybrid cement mortars with bottom ash and red mud were evaluated. When using alkalis to hydrate CSA cement, acceleration of kinetics for moderate alkalinities (0.1 M and 1 M), higher ettringite and AH₃ formation was observed, increasing mechanical strength. For high alkalinity (4 M and 8 M) monosulfate (U-phase) and thenardite formation was observed, reducing mechanical strength due higher porosity. Among the solid salts, sodium silicate contributed to increase the strength due to the increase of silicate in the paste, favoring the formation of strätlingite, which resulted in a greater filling of pore of the system. For hybrid pastes, 1M NaOH presented better results in acceleration reactions and gain in long-term mechanical strength. Cures at elevated temperatures negatively affected the mechanical strength due to the ettringite solubilization. For all mortars, low dimensional variation was observed, even with high replacement (50% of residues). 10 % replacement presented similar capillary properties as reference. All samples showed excellent resistance to sulfates, except mortar produced with 50% of red mud and activated with 1M NaOH, due to the rapid initial reactivity provided by the increase in alumina. The hybrid products of sulfoaluminate cement with residues elaborated in this work presented similar mechanical and durability performance as pure sulfoaluminate cement. Hybrid products improve the sustainable appeal allowing high replacement of cement for residues.

Keywords: sulfoaluminate cement, alkali activation, hybrid cement, bottom ash, red mud, fly ash, hybrid systems.

LISTA DE ABREVIACÕES

S – SO₃;

A – Al₂O₃;

C – CaO;

F – FeO₂;

H – H₂O;

N – Na₂O;

S – SiO;

CSA – Sulfoaluminato de cálcio, cálcio sulfoaluminoso;

FA – Cinza volante;

BA – Cinza pesada;

RM – Lama vermelha;

AA – Ativação alcalina;

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;

DRX – Difração de raios-X;

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

PIM – Porosimetria de intrusão de mercúrio;

EDX – Energia dispersiva de raios-X;

NaOH – Hidróxido de sódio;

PC – Cimento Portland;

ValoRes – Laboratório de Valorização e Reciclagem de Resíduos Industriais na Construção Civil da Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina;

IETcc-CSIC- *Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja* pertencente ao *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*;

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

LVDT – Linear variable differential transformer;

NBR – Norma Brasileira de Referência;

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*;

COD – *Crystallography Open Database*;

MPa – Mega Pascal;

Tp: Tempo calorimétrico por pico;

Cp: Calor liberado no pico

ATD/TG – Análise Térmico Diferencial e termogravimétrico;

ICP-AES - Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado;

UWV - velocidade das ondas ultrassônicas;

USWT - Método de transmissão de ondas ultrassônicas;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de reação de ativação alcalina para a formação do gel N-A-S-H28	
Figura 2 - Modelo de ativação alcalina para cimentos com híbridos de 70% cinza volante e 30% cimento Portland.....	29
Figura 3 - Influência de adição de NaOH na água de amassamento de pastas de sistema etringíticos na cinética de hidratação (a) e na expansão (b).....	30
Figura 4 - Retração por secagem em amostras de FA ativada em ambiente e com cura térmica	31
Figura 5 - Organograma geral da estrutura da tese.....	38
Figura 6 – Etapas dos processos experimentais.....	41
Figura 7 – Organograma específico das etapas da pesquisa.....	42
Figura 8. Bancada de medição de velocidade de onda ultrassônica.....	46
Figura 9. Prensa para ensaios de resistência à flexão e de resistências à compressão ...	50
Figura 10. Difratoograma do clínquer CSA (ICSD N° 80361: C_4A_3S ; 9828: Bredigita; 81096 C_2S ; 9863: MgO; 151369: C_3A ; 160329: Gehlinita) legenda: (linha azul: diferença; preto: observado; vermelho: calculado)	59
Figura 11. Tamanho de partícula do clínquer CSA.....	60
Figura 12. FTIR do clínquer CSA	61
Figura 13. (a) representação da fluidez média e (b) resistências à compressão por tipo de sulfato das pastas	65
Figura 14 – a) Velocidade de evolução de calor; b) calor total liberado das pastas de K-REF, K-GES, K-HEM e K-ANI e c) velocidade de evolução de calor e d) calor total liberado das pastas de K-NS e K-FDG.....	67
Figura 15. Difratoogramas das amostras de clínquer anidro e hidratadas em a)3d, b) 28d e c) 90d.....	68
Figura 16. Espectros FTIR do clínquer CSA anidro e das pastas hidratadas com diferentes sulfatos em 3d, 28d e 90d	69
Figura 17 - Teor de fase calculado dos conjuntos de hidrato estável termodinâmico em cm^3 por 100 g de ligante seco.....	72
Figura 18. Evolução da quantificação das fases sólidas durante a hidratação do a)K-REF, b)K-GES, c)K-HEM, d)K-ANI, e)K-FGD, f)K-NS	76
Figura 19 – Fases calculadas (% massa / 100 g de ligante seco) de a) Termodinâmica para e b) Análise de Rietveld para 90 dias de hidratação das amostras	77
Figura 20. Evolução do grau de hidratação das pastas de clínquer através das análises de Rietveld.....	78
Figura 21. Difratoograma do cimento CSA (ICSD N° 80361: C_4A_3S ; 720916 : Anidrita; 9828: Bredigita; 81096 C_2S ; 9863: MgO; 151369: C_3A ; 160329: Gehlinita).....	80
Figura 22. FTIR do cimento CSA	82
Figura 23. Granulometria do cimento CSA.....	82
Figura 24. Tempo de pega das amostras contendo NaOH	85
Figura 25. a) Velocidade de evolução de calor; b) calor total liberado das pastas REF, 0,1 M e 1 M e c) velocidade de evolução de calor e d) calor total liberado das pastas REF, 4 M e 8 M (preto REF; azul: 0,1 M; vermelho 1 M, verde: 4 M; amarelo: 8 M) .	86
Figura 26. Velocidade de evolução de calor da amostra 8 M.....	87

Figura 27. Valores de (a) mini-slump e (b) resistência à compressão por molaridade de NaOH.....	88
Figura 28. Difratoograma de raios-X do CSA anidro e 2, 28 e 90 dias de hidratação das pastas ao incrementar pH (A: anidrita COD: 5000040; Y: ye'elimita COD: 4001772; E: etringita COD: 9011103; *: bredigita COD: 9000483; T: tenardita COD: 1011184; U: fase-U PDF: 44-0272; AH3: gibbsita COD 1011081; P: portlandita COD: 1008781)..	90
Figura 29. Zoom dos resultados de difração de raios-X do cimento CSA anidro e hidratado em (a) 2, (b) 28 e (c) 90 dias: influencia do conteúdo de alcalis. Legenda: E - etringita; CH - portlandita; AH ₃ - hidróxido de alumínio; T - tenardita; A - anidrita; C ₂ S - belita	91
Figura 30. Espectros de 2, 28 e 90 dias das pastas hidratadas com (a) moderada e (b) alta molaridade	92
Figura 31. (a) DTA e (b) DTG das pastas aos 28 dias.....	93
Figura 32. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 1000 e 5000 vezes) da pasta REF para 28 dias	95
Figura 33. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 1000 e 5000 vezes) de pastas de 28 dias com alcalinidade moderada	95
Figura 34. Micrografia MEV aos 28 dias das pastas de 4 M e 8 M (1000x e 5000x)....	96
Figura 35. Micrografia MEV aos 28 dias de pasta 8 M mostrando a fase-U (5000x e 10000X).....	96
Figura 36. Porosidade total (a) e curvas diferenciais (b), derivada do PIM, para CSA hidratado com água (REF), 0,1M, 1M, 4M e 8M de NaOH	97
Figura 37. Comportamento ao ultrassom do cimento CSA.....	98
Figura 38. Esquema representativo do efeito da alcalinidade no conteúdo das fases de cimento no conteúdo de a) REF, b) pH≤14 e c) pH>14 obtido por quantificação da difração de raio-X normalizada para 100g de cimento seco	99
Figura 39. a) Curva calorimétrica e b) calor total liberado com detalhe na curva calorimétrica do estudo de sais em CSA. Legenda: preto:água; vermelho: 5% Na ₂ SO ₄ ; verde: 5% Na ₂ SiO ₄ ; azul: 5% Na ₂ CO ₃	106
Figura 40. a) Resistência à compressão e b) tempo de pega das pastas com sal para 2, 28 e 90 dias de cura	107
Figura 41. Aparência física das pastas após 28 dias de exposição ao ar para a) REF, b) 5NS, c) 5NC e d) 5NSi	107
Figura 42 – Análise de FTIR da eflorescência de 5NC aos 28 dias	108
Figura 43.- 1. Padrões de DRX e 2. Região ampliada, do CSA anidro, 2-, 28- e 90- dias hidratados das pastas a) REF; b) 5NS c) 5NC; d) 5NSi. Legenda: A: anidrita; Y- Ye'elimita; E - Etringita; * Bredigita; T – Tenardita; C – Calcita; MgO – Periclase; G – Gesso; AH ₃ – Hidróxido de alumínio; S – Estratlingita (C ₂ ASH ₈); N - Nahcolita.....	109
Figura 44.2, 28 e 90 dias dos espectros de FTIR para as pastas de REF, 5NS, 5NC e 5NSi. Legenda: linha vermelha: AH ₃ , linha preta: etringita, linha verde: calcita, linha azul: tenardita, linha laranja: estratlingita.....	111
Figura 45. Espectros deconvoluídos para o CSA hidratado com água e vários sais alcalinos, em diferentes tempos de reação. Legenda: azul: Ye'elimita; amarelo: C\$; preto: C ₂ S; verde: AH ₃ ; roxo: Etringita; marrom: CaCO ₃ ; borgonha: estratlingita; violeta: C\$ + ye'elimita	113
Figura 46. Imagens de MEV de a) REF; b) 5NS; c) 5NC; d) 5NSi aos 28 dias de hidratação com magnitude de 1000x e 5000x	115

Figura 47. Imagens de MEV do AH ₃ a) em magnitude 5000x, b) magnitude de 10000x e c) tenardita da amostra 5NS	116
Figura 48. Imagens de MEV de amostras 5NSi a) zonas porosas b) zoom das poro de silicato insolúvel.....	116
Figura 49. Conteúdo de fases para a) REF, b) 5NS, c) 5NC e d) 5NSi obtido por deconvolução semiquantitativa do FTIR.....	118
Figura 50. Influência do NaCl e CaCl ₂ a) nas curvas de calor e b) na liberação de calor	126
Figura 51. Resistência à compressão dos CSA hidratados sobre diferentes condições de cloretos	126
Figura 52. Difratoformas para 2 d, 28 d e 90 d para a) REF, b) 5NCl e b) 5CCl.....	127
Figura 53. Micrografias e EDX da pasta REF.....	128
Figura 54. Micrografia e EDX da a) 5NCl e b) 5CCl.....	128
Figura 55. Intensidade das principais reflexões de a) hidratado com água, b) 5NCl e c) 5CCl em 2 d, 28 d e 90 d.....	130
Figura 56. Distribuição granulométrica das partículas de cinza volante.....	137
Figura 57. Difratoforma da cinza volante	138
Figura 58. Espectro FTIR da cinza volante	139
Figura 59. Micrografias da cinza volante	139
Figura 60. Microanálises do ponto a) 1 e b) 2 vistos na micrografia da cinza volante	140
Figura 61. Distribuição granulométrica das partículas de cinza pesada.....	141
Figura 62. Difratoforma da cinza pesada	141
Figura 63. Espectro FTIR da cinza pesada	142
Figura 64. a) Micrografia e b) EDX da cinza pesada	143
Figura 65. Distribuição granulométrica das partículas de lama vermelha	144
Figura 66. Difratoforma da lama vermelha.....	144
Figura 67. Espectro FTIR da lama vermelha.....	145
Figura 68. Micrografia da lama vermelha	145
Figura 69. Difratoforma do vidro moído	147
Figura 70. Espectro FTIR do resíduo de vidro branco	147
Figura 71. Valores de mini-slump para grupo de resíduos.....	150
Figura 72. Valores de a) resistência à compressão e b) resistência à tração para grupo de resíduos.....	151
Figura 73. Valores de mini-slump para composições binárias.....	152
Figura 74. Valores de a) resistência à compressão e b) resistência à tração para composições binárias.....	153
Figura 75. Valores de mini-slump para composições de RM e GG	153
Figura 76. Valores de a) resistência à compressão e b) resistência à tração para composições de RM e GG	154
Figura 77. a) Velocidade de evolução de calor, b) calor total liberado e c) zoom do calor liberado para as pastas de composição de resíduos	155
Figura 78. a) Velocidade de evolução de calor e b) calor total liberado para as pastas de composição binária	156
Figura 79. a) Velocidade de evolução de calor e b) calor total liberado para as pastas de composição de RM e GG	157

Figura 80. 2 e 28 dias dos espectros de FTIR para os anidros de FA, BA, RM e GG e das pastas de a) resíduos isolados, b) composições binárias com cinzas e c) lama vermelha com vidro branco moído	158
Figura 81. Identificação de gel aluminossilicato sódico para amostra 8M50RM. Legenda: N – sodalita, H – hematita, T – TiO ₂ , F – (FeKO ₆ Si ₂)	159
Figura 82 – Correlação entre conteúdo de lama vermelha e fluidez das pastas compostas com cinza volante	160
Figura 83. Espalhamento para a) 10% de substituição com 1M de NaOH, b) 50% de substituição para 1M de NaOH e c) 50% de substituição com sais sólidos	164
Figura 84. Resultados de resistências à compressão a) e flexão b) para hidratação de 10 % de substituição (A), 50 % de substituição (B) em 1M de NaOH e 50 % de substituição (C) com sais sólidos.....	165
Figura 85. Resultados de resistências à compressão a) e flexão b) para hidratação de 75 % de substituição de CSA por cinza volante entre 25 °C e 85 °C	166
Figura 86. Resultados de a) velocidade de calor de hidratação e b) calor total liberado para 10 % de substituição (A), 50 % de substituição (B) em 1M de NaOH e 50 % de substituição com sais sólidos (C).....	168
Figura 87 – Resistências à compressão para as argamassas híbridas	174
Figura 88 – Variação dimensional linear para a) 10% de substituição, b) 50% de substituição e perda de massa para c) 10% de substituição e d) 50% de substituição de CSA por resíduo	175
Figura 89 – Curvas de absorção capilar de água das argamassas para a) 2d e b) 28d..	176
Figura 90 – Sorptividade em água das argamassas para a) 2d e b) 28d	176
Figura 91 – Variação dimensional das argamassas durante ataque por sulfatos	177
Figura 92 – Ganho de massa das argamassas durante ataque por sulfatos.....	178
Figura 93 – Aparência da amostra 50RM1M aos 42 dias de ataque por sulfatos	179

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise química do clínquer CSA	60
Tabela 2. Bandas de absorção do clínquer CSA.....	61
Tabela 3. Composição das amostras de clínquer CSA e sulfatos.....	63
Tabela 4. Parâmetros obtidos através da calorimetria de condução isotérmica para as pastas contendo diferentes sulfatos.....	66
Tabela 5. Bandas FTIR dos hidratos do clínquer CSA associadas as vibrações de seus compostos	69
Tabela 6. Análise química do cimento CSA.....	81
Tabela 7. Bandas de absorção do cimento CSA.....	82
Tabela 8. Composição realizadas para as amostras de estudo com NaOH	84
Tabela 9. Parâmetros de calorimetria por condução isotérmica para pastas com NaOH.....	87
Tabela 10. Perda de massa para as bandas em ensaios de DTG entre os limites indicados	94
Tabela 11. Nomenclatura do material e sua composição para estudo de sais	105
Tabela 12. Parâmetros de isoterma de condução calorimétrica para estudo de sais em CSA	106
Tabela 13 – Posições e áreas nas bandas de espectro do FTIR deconvoluído para todos os sistemas para 0 d, 2d, 28d e 90d	112
Tabela 14. Tempo de pega final e inicial para uso de cloretos.....	125
Tabela 15. Composição química determinada para a cinza volante (% em massa)	136
Tabela 16. Identificação das bandas do FTIR de cinza volante	139
Tabela 17. Composição química determinada para a cinza pesada (% em massa).....	140
Tabela 18. Identificação das bandas do FTIR de cinza pesada	142
Tabela 19. Composição química determinada para a lama vermelha (% em massa).....	143
Tabela 20. Identificação das bandas do FTIR de lama vermelha.....	145
Tabela 21. Composição química determinada para o vidro branco moído (% em massa)	146
Tabela 22. Identificação das bandas do FTIR do vidro branco	147
Tabela 23. Resultados de resíduo insolúvel (R.I.) e de fase vítrea para cada resíduo..	147
Tabela 24. Relações de SiO ₂ e Al ₂ O ₃ reativo para os resíduos	148
Tabela 25. Nomenclatura do material e sua composição para estudo de ativação	149
Tabela 26 – Vantagens e desvantagens de cimentos aluminosos, cimentos sulfoaluminosos e ativações alcalinas	161
Tabela 27. Grupo de nomenclatura do material e sua composição para estudo das misturas de cimentos	163
Tabela 28 – Composições das argamassas para 100g de ligante.....	173
Tabela 29 – Massas específicas no estado fresco e espalhamento das amostras de argamassa.....	173
Tabela 30 – Sorptividade e r ² das absorções capilares aos 2 e 28 dias de cura.....	177

1. INTRODUÇÃO

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1. HIDRATAÇÃO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO	24
1.2. REAÇÃO DE ATIVAÇÃO ALCALINA	26
1.3. ESTABILIDADE DIMENSIONAL	30
1.4. ATAQUE POR SULFATOS.....	32
1.5. JUSTIFICATIVA	33
1.6. ORIGINALIDADE	34
1.7. HIPÓTESES DE PESQUISA.....	34
2. OBJETIVOS.....	36
3. ESTRUTURA DA TESE	38

1. INTRODUÇÃO

A necessidade do ser humano em se firmar em um território foi o primeiro passo para o desenvolvimento de tecnologias construtivas. Aprimorada pelos romanos, um dos primeiros materiais utilizados foram os cimentos à base de cal utilizados para a fabricação das estruturas. No século XIX o cimento Portland foi desenvolvido através da patente do empresário Joseph Aspdin em 1824.

Atualmente a base da indústria da construção volta-se para construções mais sustentáveis, sendo um dos principais tópicos de investigação o desenvolvimento de materiais que supram a alta demanda de produtos cimentícios, promovendo soluções a problemas econômicos, energéticos e ecológicos capazes de solucionar problemas específicos em aplicação (capacidade mecânica e de durabilidade). Os objetivos da *European Green Deal* visam reduzir as emissões de carbono da indústria cimenteira a neutralidade para o ano de 2050. A Associação Europeia de Cimento (CEMBUREAU) atualmente traça algumas metas para atingir este objetivo desafiador [1].

A produção de clínquer de cimento Portland convencional (PC) é responsável por aproximadamente 7% da emissão global de CO₂ [2]. O consumo racional e o uso de recursos naturais vem sendo fortemente debatidos no meio acadêmico onde diversos estudos são conduzidos para objetivar a redução do impacto da indústria no meio ambiente. Uma alternativa para esta problemática está na ótima capacidade que cimentos sulfoaluminosos (CSA) vem apresentando. O cimento sulfoaluminoso (CSA) é um exemplo de cimento ecológico, foi inicialmente manufaturado e utilizado em escala industrial na China nos anos 90 [3] e quando comparados com o cimento Portland apresentam maiores benefícios ambientais [4] em conjunto com ótimas propriedades mecânicas de durabilidade [5,6]. Apesar de serem mais sustentáveis, seu custo para comercialização ainda é muito elevado, uma vez que apresentam baixo volume de produção e fazem uso de fontes de bauxita como matéria prima. Por outro lado, os PC estão bem estabelecidos devido longo período de conhecimento e uso em composições normatizadas [7]. As principais fases constituintes do cimento CSA são a ye'elimita e sulfatos cálcicos que quando hidratados formam majoritariamente etringita (AFt) e hidróxido de alumínio (AH₃) [8–11].

Os primeiros estudos de ativações alcalinas (AA) foram registrados na década de 60 [12] e são apresentados como sistemas cimentantes altamente sustentáveis com possibilidade de fabricação inteiramente realizada com resíduos industriais. As AA são formadas de minerais precursores ricos em sílica e alumina, em conjunto com uma solução alcalina, geralmente hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) ou silicato de sódio. Metacaulim e cinza volante são precursores de alta reatividade devido tamanho de partícula e conteúdo de sílica e alumina solúveis [13]. Os produtos de reação das AA dependem do conteúdo de cálcio presente nos aluminossilicatos. Quando ricos em cálcio é necessário um meio alcalino não tão agressivo e o principal produto de reação é o gel C-A-S-H, muito similar ao gel C-S-H formado nos cimentos Portland. Quando há baixo conteúdo de cálcio (inferior a 10%) é necessário um meio de alta alcalinidade e condições de temperatura de cura alta. O principal produto de reação é o gel N-A-S-H [14]. A formação destes géis inicia pelo processo de dissolução dos aluminossilicatos dando lugar a novas ligações de cadeias poliméricas durante o processo de ativação [15].

Outra alternativa para reduzir as emissões da indústria cimenteira está na utilização de resíduos na produção de aglomerantes, parcialmente como no caso dos cimentos com adição ou por inteiro em ativações alcalinas. No âmbito de resíduos industriais, no sul do Brasil, encontram-se as principais reservas de carvão mineral. Entretanto seu uso energético é restrito, representado por 1% da matriz nacional, gerando elevado teor de cinzas (50%) e enxofre (2,5%), sendo uma das principais causas do baixo índice do seu aproveitamento [16]. A cinza pesada (BA), corresponde a cerca de 40% do material coletado, é a parcela menos nobre na geração de cinzas do processo de queima de carvão mineral em termoelétricas. A cinza volante (FA), é amplamente valorizada em aplicações cimentícias devido sua alta reatividade, por outro lado, resíduos com menor reatividade apresentam dificuldade de ativação, necessitando alcalinidade mais agressiva e/ou maiores temperaturas de cura [17]. Outro resíduo também gerado através da queima de carvão, é o FGDG (Gesso para dessulfuração de gases de combustão, *Flue Gas Desulfurization Gypsum*), rico em cálcio e enxofre, no qual são gerados até 20 toneladas desse gesso por hora [18], este resíduo possibilita substituição de sulfatos de cálcio em composições com principal produto de hidratação a etringita (composições etringíticas) com cimentos aluminosos [19,20].

No entanto, Shi et al. [21] admitem ser complexa a substituição em larga escala de cimento Portland por tipos de ligantes álcali-ativados a curto prazo, sugerindo a elaboração de misturas de ativação alcalina híbridas (AA de minerais silicoaluminosos com pequena parcela de cimento Portland ou outro mineral). Estudos em cimentos híbridos alcalinos surgiram em 1974 em composições de cinza volante, cimento Portland e compostos alcalinos [22]. A partir de então alguns estudos foram realizados para avaliar produtos reagidos e propriedades mecânicas de composições entre cinza volante e cimento Portland [23,24], cinza volante e FGDG [25], cimento aluminoso e escória [26], entre outros. No entanto ainda se faz necessário aprofundar os conhecimentos das propriedades mecânicas e de durabilidade nestes sistemas mais sustentáveis, conforme apontam trabalhos de Nath e Sarker [27], García-Lodeiro et al. [24,28] e Palomo et al. [29].

Desta forma, cimentos sulfoaluminosos possibilitariam aumentar a reação em AA de cinzas com baixa reatividade, entretanto, referente a formação de etringita em meio altamente alcalino, Damidot e Glasser [30] visualizaram estabilidade de formação de etringita entre os pH's de 10,4 e 12,5, solubilizando em valores fora desta faixa. Por outro lado, Chindaprasirt et al. [31] identificaram formação de etringita primária em ativações alcalinas de cinzas contendo sulfatos com solução de NaOH igual a 12M e pH superior a faixa definida na literatura. Gruskovnjak et al. [32] também verificaram formação de etringita primária mesmo em pastas com pH superior a 13 na solução de poro, ao ativar com KOH composições de escórias de alto forno e sulfato de cálcio (cimentos supersulfatados).

O pH do meio altera a morfologia da etringita, formando maiores comprimentos de agulha em meio menos alcalino (como pH obtido na hidratação do CSA, próximo a 10) e menores comprimentos quando em pH mais alcalino (acima de 12,5) [33]. Tendo em vista que sistemas híbridos de CSA e AA apresentam alta alcalinidade e que há lacunas de conhecimento da estabilidade de formação de etringita nestes ambientes alcalinos, se faz necessário analisar os aspectos que envolvam a hidratação e durabilidade destes sistemas. Elevada presença de sulfatos pode resultar em problemas dimensionais, devido expansão

resultante da formação de etringita secundária ou até mesmo retração devido retração devido instabilidade da etringita formada [34].

1.1. HIDRATAÇÃO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO

Investigações relacionadas ao uso de cimentos sulfoaluminosos (CSA) estão sendo amplamente realizadas atualmente, uma vez que estes cimentos apresentam grande potencial de sustentabilidade. Estes cimentos contêm como principal fase a ye'elimita (C_4A_3S) e são também conhecidos como cimentos de sulfoaluminato de cálcio. O cimento CSA é formado através da obtenção de clínquer feito das matérias primas de bauxita, calcário e sulfato de cálcio, calcinados entre 1100 e 1325°C, portanto, há menor gasto energético para a fabricação deste cimento comparado ao cimento Portland [35].

Além disso, o clínquer de cimento sulfoaluminoso é de fácil moagem [36]. As matérias primas citadas levam a um clínquer baseado no sistema quinário $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$ [37]. Usualmente é utilizado entre 15 e 25% de gesso integrado com o clínquer para otimizar o tempo de pega e ganho de resistência e estabilidade de volume [38]. Cimentos CSA apresentam diversas composições, porém uma das suas principais características é apresentar como principal produto de hidratação a etringita ($C_6A_3H_{32}$).

Classificar os cimentos contendo ye'elimita não é uma tarefa fácil, uma vez que ainda não existem normas que permitam esta classificação de cimento. Além do mais, diversos fatos interferem nas características destes ligantes, tais como a química e mineralogia do clínquer, quantidade e tipo de fonte de sulfato, relação água cimento e a mistura com outros tipos de ligantes [11,39]. A seguir são descritas de forma sucinta as principais fases dos clínqueres de cimentos sulfoaluminosos:

Sulfoaluminato de cálcio (C_4A_3S): a estrutura cristalina da ye'elimita consiste em uma estrutura tridimensional de tetraedros AlO_4 , na qual compartilha nas extremidades íons de Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Responsável pelo desenvolvimento inicial de resistência do cimento. Suas fases se tornam instáveis e se decompõem em temperaturas superiores a 1350°C [40]. A reatividade da fase decresce quando há substituição parcial de Al^{3+} por Fe^{3+} na estrutura da C_4A_3S [41].

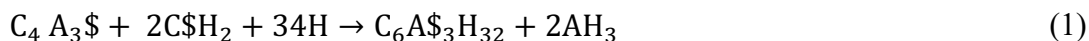
Belita (C_2S): A reação durante a hidratação do produto também conhecido como silicato dicálcico ocorre de forma lenta, contribuindo para ganho de resistência de longo prazo. A belita pode existir em cinco fases polimórficas, sendo estas α , α_L , α_H , β e γ . A forma β - C_2S é a tipicamente utilizada em cimentos Portland e sulfoaluminosos, apresentando forma mais cristalina, entretanto a utilização da fase α - C_2S é feita quando em conjunto de óxido (MgO , P_2O_5 , K_2O , BaO , SO_3 , Na_2O), agindo como ativadores, aumentando suas propriedades mecânicas [42,43].

Ferrita (C_4AF): Contribui para as resistências iniciais, o ferroaluminato tetracálcico é formado devido a presença de Fe_2O_3 da matéria-prima, apresentando maior reatividade em cimentos sulfobeliticos, devido menor energia de clinquerização [3].

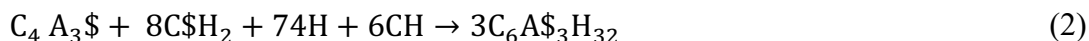
Sulfato de cálcio (CS): Permanece no clínquer quando houver maior conteúdo de SO_3 do que o necessário para converter Al_2O_3 em C_4A_3S .

Aluminatos de cálcio (CA e C₁₂A₇): Fase de rápida hidratação. Se não houver conteúdo suficiente de SO₃ na matéria prima para realização do clínquer sulfoaluminoso, não haverá conversão total de Al₂O₃ em C₄A₃\$ [44].

Para os processos de hidratação da ye'elimita o principal produto produzido pelo cimento sulfoaluminoso é a etringita (AFt) e o monossulfato (AFm). Nos minutos iniciais após hidratado, o CSA forma as substâncias conforme equação (1), na ausência de hidróxido de cálcio:



Na presença de hidróxido de cálcio ocorre a reação da equação (2):



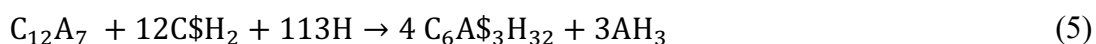
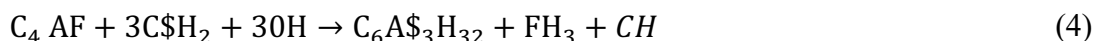
Quando o hidróxido de cálcio está presente na hidratação, a etringita produzida pelo cimento é expansiva, sendo de utilidade em aplicações especiais, como em cimentos com resistência a retração compensada e cimentos autotensionados, enquanto a etringita formada sem a presença do hidróxido de cálcio é não expansiva, gerando resistência elevada nas idades iniciais [45]. A reação completa de ye'elimita, gesso e água para formação da etringita requer uma elevada relação água/aglomerante (cerca de 0,6 para 30% em substituição em massa de sulfato de cálcio) [38].

Na ausência de sulfato de cálcio há a hidratação pura da fase ye'elimita, conforme a seguinte reação:



A equação (3) apresenta através da hidratação da ye'elimita, a formação de um tipo de fase de monossulfato (AFm), com diferentes conteúdos de água dependendo do tempo de hidratação, relação água cimento e fase inicial dos cimentos, em que x pode variar em 0,2 e 4 e também a formação de hidróxido de alumina [41].

Como há presença de menores compostos nos cimentos sulfoaluminosos, ocorrem as reações dessas fases nas primeiras horas de hidratação, gerando produtos principalmente amorfos, conforme as seguintes equações com a presença de sulfato de cálcio [46,47]:



Sem a presença de sulfato de cálcio:



Para os CSA, a relação molar entre sulfato de cálcio e ye'elimita, denominada valor-M, pode apresentar valores típicos entre 0 e 1,5 para cimentos com rápido endurecimento e tempo de pega, valores-M entre 1,5 e 2,5 são utilizados para compostos autotensionados e valor-M entre 2,5-6 corresponde a propriedades expansivas [8].

O clínquer dos cimentos sulfoaluminosos podem ser produzidos em fábricas de cimento Portland convencional, realizando ajustes nas proporções dos materiais, como menos calcário e mais alumínio. Quanto maior a produção de ye'elimita menor será a emissão de CO₂, entretanto, maior quantia de fonte de alumínio será necessário, aumentando o custo de produção desse cimento. Pesquisas recentes realizadas na Europa focam no uso

de cimentos “Belita Ye’elimita-Ferrita”, ou BCSA. Esses cimentos apresentam principal conteúdo de belita, 35% de ye’elimita e nível significativo de ferrita. A redução da ye’elimita possibilita a redução do uso de fontes de alumínio, reduzindo custos e 20% da emissão CO₂ quando comparados a cimentos Portland comum. Outra possibilidade para reduzir o custo desses cimentos é a utilização de fontes baratas de alumínio e ferro, como resíduos de bauxita [48].

Para os cimentos sulfobelíticos, como há maior presença de C₂S, é muito importante sua hidratação nesses sistemas. Conforme visto anteriormente, a produção de cimentos sulfobelíticos envolve a utilização de belita em diferentes formas reativas, β e α. Contudo, Cuberos et al. [46] verificaram que durante a hidratação dos cimentos sulfobelíticos ocorre a formação da estratlingita, visto na equação (10), sendo resultado da reação da belita e dos hidratos amorfos de alumina devido a hidratação da fase rica em alumina.



A reação obtida na equação (10) é definida como a fase de aumento de resistência mecânica nas idades iniciais. Independente da forma em que a belita encontra-se no cimento, suas reações de hidratação serão similares as que ocorrem ao hidratar os cimentos Portland, quando esgotado as fontes de AH₃ no sistema, associando esta formação para idades mais tardias, conforme visto na equação (11).



Estudos de Gartner e Macphee [49] mostraram que outras reações em menor escala podem ocorrer, como a apresentada na equação (12), em que é consumida a ferrita, resultando na formação de portlandita (CH).



Por fim, o CH é consumido pela estratlingita, produzindo ampla quantidade de katoita, visto na equação (13). A formação deste composto é relevante para os aspectos de durabilidade dos cimentos sulfobelíticos, uma vez que consome a portlandita [5].



Referente a estudos de composição de cimentos sulfoaluminosos (CSA) e cinzas volantes, foi verificado que também há a dissolução das cinzas, mesmo apresentando pH de solução de poro inferior ao dos PC, entretanto, esta dissolução ocorre de forma mais lenta [11]. Já Garcia-Mate et al. [50] verificaram acréscimo de reatividade ao utilizar FA, devido ao efeito filler da mesma. Martin et al. [51] por outro lado, verificaram redução de monossulfato e maior formação de strätlingite e C-S-H. Porém, apenas pequenas substituições do CSA podem ser realizadas sem afetar a estabilidade e resistências das amostras (até 15% em massa).

1.2. REAÇÃO DE ATIVAÇÃO ALCALINA

Aglomerantes de ativação alcalina (AA) servem como alternativa para reduzir o impacto ambiental da fabricação de cimentos. Para realização da ativação é necessário material sólido rico em sílica e alumina, denominados silicoaluminosos, em conjunto com uma solução com média ou alta alcalinidade, esta última dependente da composição química do mineral pulverulento.

Palomo [14] classificam em três grandes modelos as ativações alcalinas de acordo com a natureza do mineral, sendo:

Cimentos moderadamente ricos em cálcio [sistemas $(Na, K)_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$]: presença de CaO superior a 10% e presença de $SiO_2 + CaO > 70\%$ sob condições alcalinas moderadas, como no caso da ativação de escórias de alto forno. principal produto dessa reação é o gel C-S-H, porém com pequena presença de Al na sua estrutura (gel C-A-S-H).

As principais propriedades que contribuem para melhorar a reatividade dos materiais cimentante deste modelo são: apresentar conteúdo vítreo superior a 85%, ser uma escória básica, com relação $(CaO+MgO)/SiO_2 > 1$ e apresentar superfície específica de 400-600m²/kg [52,53]. Estes cimentos apresentam condição de cura para endurecimento em temperaturas ambientes e podem ser ativados com concentração molar de NaOH inferior a 3M.

Cimentos de baixo cálcio [sistemas $(Na, K)_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$]: materiais com baixo conteúdo de CaO (< 10%), como o metacaulim e a cinza volante, sendo estes materiais precursores os mais difundidos no meio, apresentando elevado grau de reatividade para obtenção de potenciais ativações alcalinas. Estes graus de reatividades estão associados a composição vítrea, sílica reativa e finura dos materiais precursores.

Iler [54] estabeleceu os primeiros fundamentos para a polimerização da sílica em soluções aquosas. A polimerização da sílica quando em meio ácido ou em sais flocculantes formam estruturas tridimensionais por agregação de partículas, em meios básicos ocorre polimerização por condensação, aumentando seu tamanho, por consequência, diminuindo sua quantidade.

O mecanismo de reação de ativações ricas em CaO, apresentam comportamento similar a hidratação dos cimentos Portland, resultando predominantemente em um produto C-S-H rico em alumina, sendo este denominado gel C-A-S-H, no entanto, este gel apresenta relações C/S inferiores a dos géis C-S-H tradicionais, entre 0,9 a 1,2, devido presença de cadeias poliméricas mais extensas [55].

Para ativações com baixo teor de cálcio, Fernandez-Jimenez et al. [56] desenvolveram um modelo descritivo detalhado para explicar a formação dos géis N-A-S-H. Neste modelo, conforme visto na Figura 1, quando o aluminossilicato entra em contato com a solução ativadora há a dissolução do mesmo, através das reações com os íons de OH⁻, resultando em monômeros de sílica e alumina. Estes monômeros acabam reagindo entre si, iniciando a formação de cadeias poliméricas. Quando a solução atinge a saturação, um gel metaestável N-A-S-H precipita, este gel intermediário apresenta sua fase rica em alumina, decorrente da maior presença de íons Al³⁺ no meio alcalino em razão de sua rápida dissolução, devido as ligações Al-O serem mais fracas que as ligações Si-O. Ao longo do processo de ativação mais dissoluções de sílica ocorrem, aumentando sua concentração nos géis N-A-S-H, formando por fim, um gel de fase rica em sílica, determinante nas propriedades físicas e microestruturais do composto.

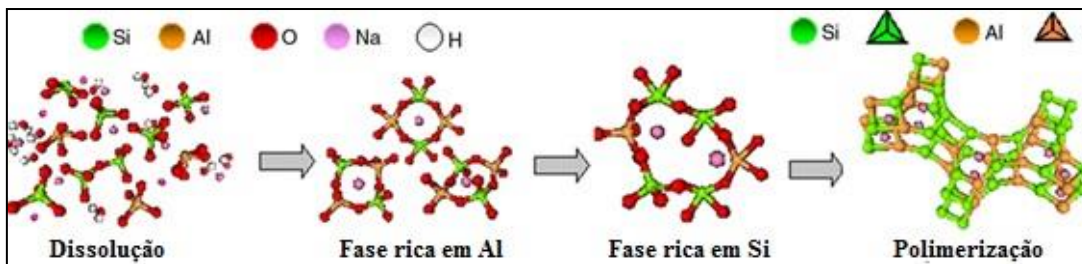


Figura 1 - Mecanismo de reação de ativação alcalina para a formação do gel N-A-S-H

Fonte: Palomo et al. [14]

Outro modelo para ativações de baixo teor de cálcio, descrito poucos anos depois por Rowles et al. [57], constatou, por meio de análises RMN, a presença em diferentes formas de ligações nas ativações alcalinas. Quando no sistema há suficiente OH^- o modelo proposto com balanço de cargas dos cátions de Na^+ assume a forma de um aluminato de sódio semiligado, quando não há hidroxilas suficientes é formado uma rede polimérica modificada. Por fim é apresentada a estrutura de ligações pela hidratação dos íons alcalinos. Neste último modelo é visualizado a interação do Na^+ com os íons de água presente na mistura.

Quando há a formação de produtos reagidos como encontrados por Rowles et al. [57] é necessária atenção, uma vez que há maior possibilidade de lixiviação do sódio quando ligados com H_2O , resultando em maior formação de eflorescências. Duxson et al. [58] também verificaram que durante a formação de gel ocorre processo de liberação de água, que permanecerá nos poros dos géis poliméricos, entretanto, após processo de reorganização dos géis, há aumento de ligações, ocasionando a expulsão de água nos maiores poros dos géis. Criado et al. [59] sugeriram que a elevada polimerização de sílica resulta num retardamento das cinéticas de formação dos géis N-A-S-H e das zeólitas precursoras, necessitando cautela com a quantidade de presença de sílica adicionada na composição.

Referente a composições de minerais nos sistemas de ativação alcalina híbridos, Garcia-Lodeiro et al. [28] realizaram modelo desse *sistema contendo 70% cinza volante, 30% cimento Portland e ativador composto por NaOH e silicato de sódio*, visto na Figura 2, o modelo descreve desde as primeiras horas até um ano completo de reação.

O modelo dos *sistemas híbridos* comporta-se de forma similar a ativação alcalina de *cimentos de baixo teor de cálcio*, através da dissolução das fontes de aluminossilicatos e cálcio na solução alcalina, rompendo as cadeias de Si e Al da cinza e de Ca-O e Si-O no cimento Portland (Estágio A).

Quando a solução se encontra saturada inicia o processo de precipitação de gel N-A-S-H e um tipo de gel C-S-H resultado da dissolução do cimento Portland (Estágio B). Com a evolução de tempo há a maior dissolução de Si, transformando as cadeias de géis N-A-S-H de tipo 1 (1D e Si/Al~1) em géis N-A-S-H tipo 2 (3D e Si/Al~2) (Estágio C).

Com a evolução das reações os íons de Ca e Al presentes no meio aquoso da solução se difundem através da matriz cimentícia formada, gerando o gel C-(A)-S-H (2D). Uma pequena parcela de íons Ca que não formaram os géis C-S-H interagem com o gel N-A-S-H para formar um gel (N,C)-A-S-H, que conforme García-Lodeiro et al. [60] mantém a estrutura tridimensional. Esta situação se mantém até 28 dias de cura para os cimentos

híbridos (Estágio D). O gel C-A-S-H formado recebe maiores quantias de sílica e alumina, sendo representado o cimento híbrido com tempo de cura de 1 ano no Estágio E.

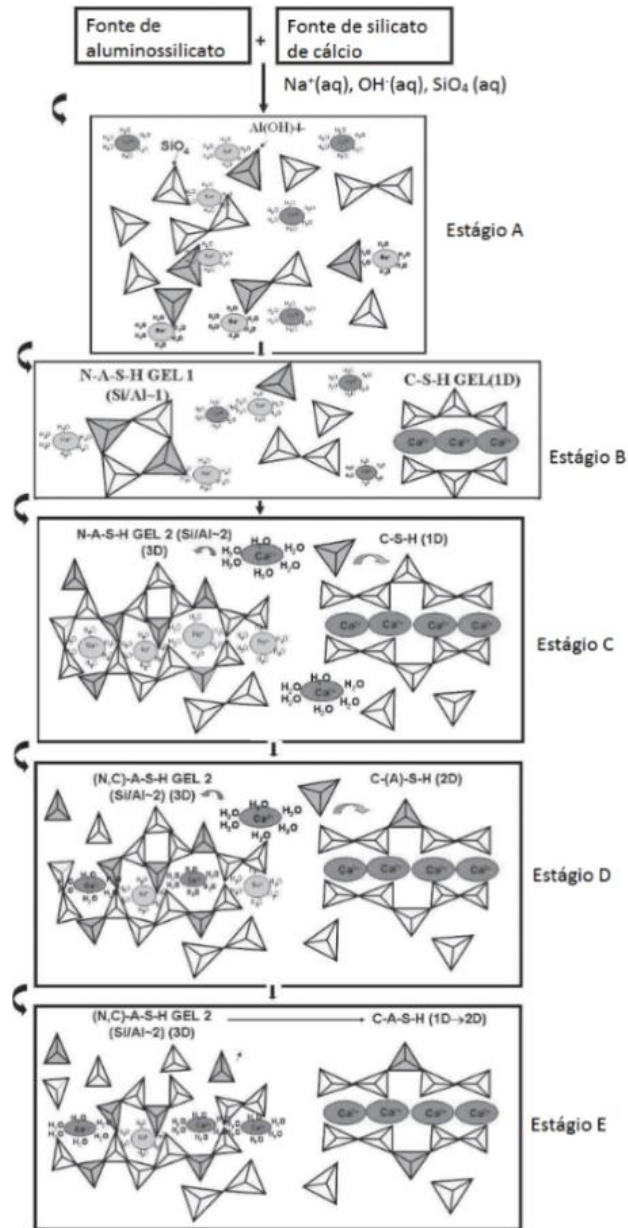


Figura 2 - Modelo de ativação alcalina para cimentos com híbridos de 70% cinza volante e 30% cimento Portland

Fonte: García-Lodeiro et al. [60]

É necessário grande critério para escolha dos materiais para o desenvolvimento de cimentos álcali-ativados, analisando aspectos físico-químicos dos produtos utilizados como material cimentante, afim de otimizar as propriedades de acordo com a sua devida aplicação. Para aprimorar a reatividade das composições alcalinas é necessário levar em consideração o tamanho das partículas, composição, amorficidade e natureza do mineral silicoaluminoso.

1.3. ESTABILIDADE DIMENSIONAL

Retrações são indesejáveis nas estruturas, reduzindo o desempenho mecânico e de durabilidade do material devido formação de fissuras, empenamentos e deformações. Em âmbito geral a retração pode se dividir no estado fresco e endurecido, sendo alguns tipos de retração conhecidas a plástica, autógena, por secagem ou hidráulica, térmica e por carbonatação. A mudança de volume referente ao teor de umidade interna é de extrema importância, resultando na contração das misturas.

Sabe-se que cimentos de produtos etringíticos apresentam ótimo comportamento quanto a variação dimensional, uma vez que a expansão inicial da etringita serve como compensador da retração do cimento, contudo, alguns fatores são determinantes nestes cimentos. É observado que maiores conteúdos de sulfato de cálcio influenciam em maiores expansões [61,62] observaram maiores expansões com incremento de porcentagem de gesso.

Os autores ainda observaram que a finura dos pós anidros influencia diretamente na expansão dos materiais, onde partículas mais grossas acarretam em uma cinética de hidratação mais lenta, formando etringita por períodos mais longos, causando a expansão, por outro lado, quando as partículas se apresentam mais finas há aceleração da cinética de reação, devido aumento da superfície específica, precipitando etringita antes de formar o esqueleto sólido.

Em cimento sulfoaluminoso-belítico (CSAB), relações altas de a/c (0,65-0,7) resultam em redução da expansão uma vez que há aumento da porosidade, ou seja, aumento de espaço para a formação de etringita sem que haja expansão do material [62]. A temperatura de cura também é um parâmetro para a expansão das amostras, uma vez que maiores temperaturas aceleram a cinética e aumentam a formação de etringita [63].

Há divergências quanto a influência do pH nos sistemas etringíticos, associação da cinética de hidratação e o comportamento referente a expansão em estudo feito por Bizzozero [64] é visto na Figura 3.

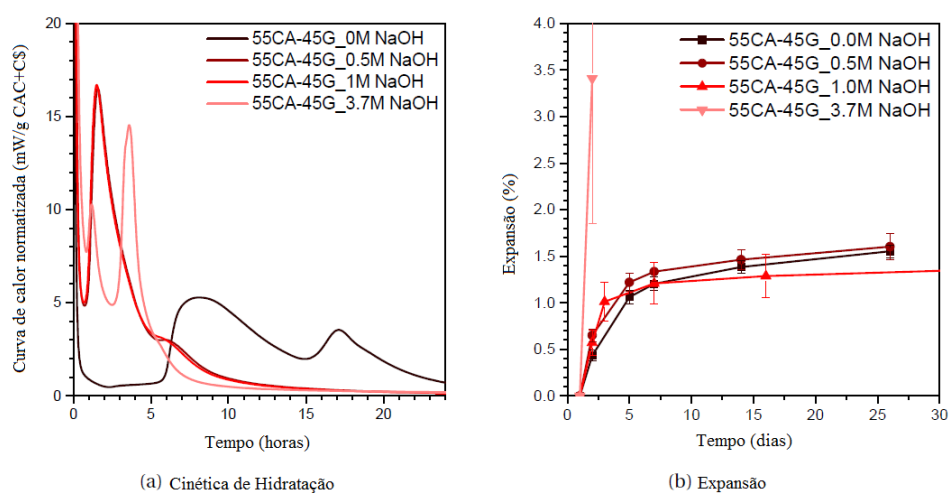


Figura 3 - Influência de adição de NaOH na água de amassamento de pastas de sistema etringíticos na cinética de hidratação (a) e na expansão (b)

Fonte: Bizzozero [64]

Observou-se que o aumento do pH não influenciou de forma clara a expansão das misturas, diminuindo quando utilizado 1M de NaOH e aumentando consideravelmente quando utilizado 3,7M de NaOH. O autor observou completa destruição dos corpos-de-prova quando em contato com água.

De forma contrária, Ogwa e Roy [63] observaram menor expansão de etringita ao adicionar NaOH, atribuindo ao desenvolvimento estrutural mais denso e alta cinética de hidratação do C_4A_3 , ou seja, maior formação de etringita durante as primeiras horas de hidratação. Famy et al. [65] observaram que ao manter argamassas em solução de KOH durante o processo de cura reduzem a expansão das amostras.

Nas AA's, Collins e Sanjayan [66] observaram que para concretos de escória ativada, ocorreram maiores retrações por secagem quando comparados a concretos de cimento Portland com porosidade similar. Aydin e Baradan [67] e Wallah e Rangan [68] afirmam que realizar cura das argamassas de ativação alcalina em estufa, propiciam menores retração por secagem, uma vez que há evaporação da água no processo de reação química e durante a cura. No entanto, ativações de cinzas volantes em temperatura ambiente aumentam em mais de dez vezes a retração quando comparadas em curas de 24 horas por 60°C , visto na Figura 4.

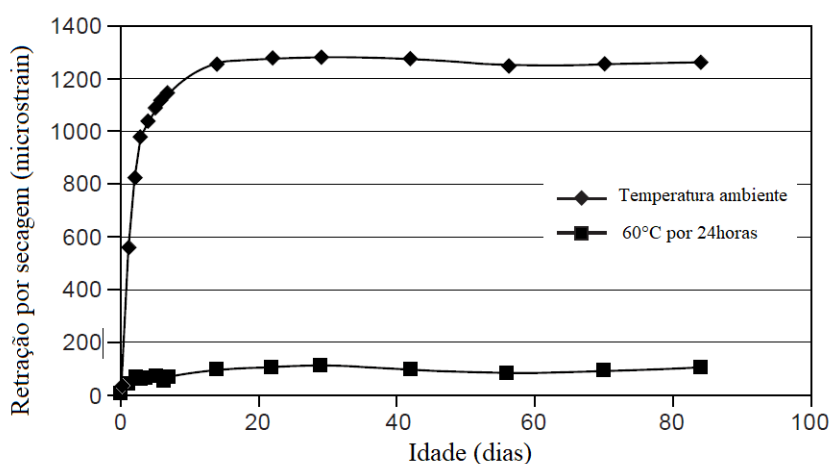


Figura 4 - Retração por secagem em amostras de FA ativada em ambiente e com cura térmica

Fonte: Wallah e Rangan [68]

Ma e Ye [69] analisaram retração por secagem de ativações de cinza volante variando a concentração das soluções de silicato de sódio, curados a 40°C por 7 dias. Para as medições de retração por secagem as amostras ($40 \times 40 \times 160$ mm) foram expostas num ambiente com uma temperatura constante de $20 \pm 3^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50\% \pm 5\%$. Os autores observaram que a retração foi afetada diretamente pelo volume de fração de poros pequenos (mesoporos), que geram elevada tensão de compressão, danificando seu esqueleto granular. A retração por secagem foi principalmente afetada pelo teor de sílica e sódio, onde maiores concentrações de ativador apresentaram maior retração, porém, comparado com pastas de cimento Portland ($a/c = 0,4$) a retração da AA foi menor, em ensaio com duração de 180 dias.

Utilizar cimentos de produtos etringíticos em AA curadas em temperatura ambiente pode reduzir sua retração, uma vez que a água interna reagira com o cimento de sulfoaluminato e haverá compensação através da formação de etringita.

1.4. ATAQUE POR SULFATOS

Os ataques por sulfatos das argamassas de cimento Portland são reações expansivas que o sulfato produz ao penetrar no interior da estrutura, causando fissuração do ligante devido a formação de etringita secundária e gesso no interior da amostra, podendo levar na formação de taumasita ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) quando em contato simultâneo de sulfatos e carbonatos em temperaturas baixas.

Entretanto este problema é principalmente atribuído para compostos com alto teor de cálcio na sua estrutura, nas ativações alcalinas há baixo conteúdo de cálcio comparado com cimento Portland, apresentando, portanto, desempenho melhor em soluções agressivas de sulfato de cálcio [70].

A taumasita é formada da decomposição da etringita e do C-S-H devido precipitação da fase intermediária de woodfirdita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), solução sólida descontínua entre etringita e taumasita. O fator chave para a formação da taumasita está na associação de 6 íons de OH^- ao redor de Si^{4+} para formar grupos estáveis de $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$, principalmente em temperaturas abaixo de 15°C [71].

Köhler et al. [72] estudaram o efeito da etringita sob a formação da taumasita, através da realização de suspensões de etringita, calcita, gesso e sulfato de sódio. Baixo conteúdo de alumina desenvolveu taumasita apenas após 365 dias, sendo observado maiores conteúdos de taumasita para maiores presenças de alumina (formada em 14 dias para maior de conteúdo de Al_2O_3 estudado, 3,7% em massa). Não foram identificadas taumasita para suspensões contendo cinza volante e fonte de sulfato através de Na_2SO_4 .

Fernandez Jimenez et al. [73] analisaram as resistências a sulfatos das amostras de ativação alcalina híbridas de escória de alto forno e escória de escória de zinco em conjunto com 12% de cimento Portland, comparando com cimento Portland de elevada durabilidade. Após 28 dias de cura as amostras foram imersas em solução contendo 4,4% de Na_2SO_4 pelo período de 90 dias. Para ambos os cimentos foi observado aumento na resistência à compressão após o ataque de sulfato de sódio, sendo identificada a formação de etringita para o cimento Portland de alta durabilidade, entretanto para a ativação alcalina pequenos cristais de etringita foram detectados nos poros dos cimentos híbridos, não sendo detectado em análises de difratometria de raios-X.

Entretanto, para ativações alcalinas com moderado ou alto teor de cálcio necessitam de cuidado quando imersas em soluções de MgSO_4 , havendo redução significativa de resistência à compressão das amostras devido a descalcificação do gel C-A-S-H e formação de etringita e gesso [74].

Škvára et al. [75] ao realizarem ataque por sulfato em amostras de ativação alcalina de cinza volante através da imersão em solução de Na_2SO_4 e MgSO_4 observaram após um período de 720 dias de ensaio que as resistências à compressão aumentaram no período do ensaio, não observando diferenças significativas na massa durante os ensaios assim como nenhuma nova fase cristalina na estrutura foi verificada.

1.5. JUSTIFICATIVA

A Agenda 2030 para desenvolvimento sustentável foi um plano de ação global para colocar o mundo num caminho mais sustentável e resiliente até o ano de 2030. O Brasil assumiu participar da Agenda com o desenvolvimento sustentável. Tendo em vista isso, os objetivos desta pesquisa estão associados em particular com alguns dos objetivos da Agenda 2030, em particular o objetivo 9 “Inovação, Indústria e Infraestrutura”, objetivo 11 “Cidades e Comunidades Sustentáveis” e objetivo 12 “Consumo e Produção Responsável”.

Dentre os sistemas ecoeficientes, as ativações alcalinas (AA) surgiram como grande apelo sustentável, uma vez que possibilitam utilização de resíduos industriais como suplemento para formar materiais cimentícios, entretanto, para resíduos contendo baixo teor de cálcio, é necessário realizar curas térmicas para viabilizar os processos de dissolução e geopolimerização dos géis N-A-S-H formados. Já para os cimentos sulfoaluminosos a etringita é o principal produto hidratado, este cimento apresenta baixa emissão de CO₂, baixo consumo de energia e rápido ganho de resistência inicial, entretanto, seu custo é maior devido uso de fontes de bauxita para sua fabricação.

Trabalhos anteriores realizados no laboratório ValoRes [76] fundamentaram inicialmente os estudos relacionados ao emprego de sulfatos em clínquer CSA. Estudos de composições de cimentos sulfoaluminosos e resíduos já foram realizados, como substituições de cinzas volantes por CSA [11,51], entretanto, para que não haja redução de propriedades mecânicas são indicadas substituições inferiores a 15% em massa de CSA pela cinza, uma vez que maiores substituições resultam em maior demanda de água pela FA formando uma matriz não-densificada altamente porosa. Uma alternativa a maiores substituições se dá através do desenvolvimento de cimentos alcalinos híbridos. Possibilitando explorar o potencial da combinação de sistemas contendo cimentos etringíticos e resíduos aluminossilicatos ativados.

Dentre esses resíduos é possível fazer uso de BA, com comprovação de capacidade pozolânica e presença de cenosfera e plerosfera [77], por outro lado as cinéticas nesses materiais ocorrem de forma lenta, devido sua baixa reatividade, sendo uma alternativa a realização de composições híbridas com cimentos sulfoaluminosos, podendo resultar em aceleração da reatividade dessas cinzas através do rápido endurecimento desse último cimento.

Um limitante para ativações de precursores com baixo teor de cálcio encontra-se na necessidade de realizar cura térmica para acelerar as dissoluções de sílica e alumina pelo meio alcalino. Uma potencial combinação é dada através do uso em conjunto de AA e cimentos que apresentem principal produto de hidratação a etringita, funcionando este último como em complemento de ativação, acelerando as cinéticas de reação no resíduo (dissolução e nucleação) através do calor gerado pelas reações iniciais de formação de etringita, este processo elimina a necessidade de cura térmica.

AA com baixo teor de cálcio apresentam baixa retração quando curadas em temperatura, entretanto, quando curada em ambiente, apresentam alta retração devido menor movimentação da água no interior de sua estrutura [78]. Fazer uso de cimentos sulfoaluminosos nesses sistemas podem reduzir esta retração devido formação da

etringita, beneficiando as ativações alcalinas, caso haja coexistência de produtos formados ou aumento das cadeias poliméricas dos géis N-A-S-H.

1.6. ORIGINALIDADE

Ao reduzir consideravelmente a utilização de clínquer nestas misturas há redução do impacto ambiental envolvido na produção desses cimentos, assim como maior redução de gastos energéticos através de curas em estufa de aluminossilicatos de baixo teor de cálcio. Estudos relacionados ao comportamento desses cimentos híbridos ainda se fazem inexistente. A compreensão do desempenho destes sistemas em conjunto da caracterização das propriedades mecânicas, microestruturais e de durabilidade, também originam as diretrizes desta tese.

A contribuição deste trabalho está na otimização de sistemas híbridos de CSA e AA, analisando a formação simultânea de etringita e géis (N,C)-A-S-H. Para isto, foi realizado análises microestruturais. Também foi realizada avaliação de propriedades mecânicas, de variação dimensional e durabilidade.

Por se tratar de uma composição inovadora, compreender os processos de reação do ligante é essencial para identificar propriedades aplicadas na indústria da construção. Para isto, realizar-se-á modelos termodinâmicos de reações baseados na caracterização química e mineralógica das fases formadas no sistema, discriminando os processos de reação do cimento, produzindo um produto com baixa variação dimensional, adequada resistência mecânica e de ótima durabilidade.

1.7. HIPÓTESES DE PESQUISA

São levantadas hipóteses relevantes a pesquisa, pontuadas pelas principais características de sistemas ecoeficientes, suas limitações e seus benefícios:

- Cimento sulfoaluminoso em meio alcalino pode resultar em aceleração das reações, no entanto, excesso de alcalinidade pode desestabilizar a formação de etringita;
- Cinzas pesadas e lamas vermelhas apresentam baixa reatividade, sendo necessário um complemento para uma adequada reatividade;
- Sistemas de ativação alcalina híbridos funcionam em mecanismos de alta fluidez;
- Possibilidade de elaboração de ativação alcalina sem necessidade de cura térmica, através da aceleração de reações pela formação de etringita, aumentando calor de hidratação e intensificando os processos de dissolução/geopolimerização de cinzas;

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo do comportamento de cimentos sulfoaluminosos em composições com ativação alcalina visando a redução de variação dimensional e durabilidade com base na valorização de resíduos industriais.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar o comportamento de clínquer de cimento sulfoaluminoso em diferentes fontes de sulfatos;
- Medir o efeito das propriedades microestruturais e cinética de hidratação do conteúdo e tipo de álcalis no cimento sulfoaluminoso;
- Avaliar a influência de resíduos em cimentos híbridos compostos por cimento sulfoaluminoso e ativação alcalina nas propriedades mecânicas e de hidratação;
- Verificar a contribuição das propriedades de argamassas híbridas através de variação dimensional, resistência a sulfatos e absorção capilar.

3. ESTRUTURA DA TESE

3. ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho é estruturado e dez capítulos conforme enumerados a seguir:

As principais etapas da tese são apresentadas na Figura 5. O primeiro capítulo apresenta a introdução, justificativa e originalidade da tese. O segundo capítulo apresenta os objetivos geral e específicos. O presente capítulo 3 apresenta a estrutura da tese por completo. No capítulo 4 são detalhadas a metodologia utilizada para a realização dos estudos abordados na tese.

No capítulo 5 são apresentados o referencial bibliográfico e a análise para o comportamento de sistemas de sulfoaluminato cálcio em diferentes meios alcalinos, avaliando a influência de sulfatos e do cimento sulfoaluminoso em diferentes meios alcalinos. No capítulo 6 são apresentados os referenciais teóricos para ativações alcalinas e os resultados e discussões do estudo de ativação alcalina dos resíduos de cinza volante, pesada e lama vermelha dos produtos estudados, assim como a influência na hidratação de sistemas híbridos entre cimento sulfoaluminoso e resíduos industriais.

No capítulo 7 são discutidos os efeitos de estabilidade dimensional, resistência a sulfatos e porosidade de argamassas híbridas compostas com cimento sulfoaluminoso e ativação alcalina (1M de NaOH) de cinzas pesadas e lama vermelha. O capítulo 8 apresenta as conclusões gerais obtidas ao longo de toda a tese. As indicações de futuras investigações são apresentadas no capítulo 9 e as referências bibliográficas no capítulo 10.

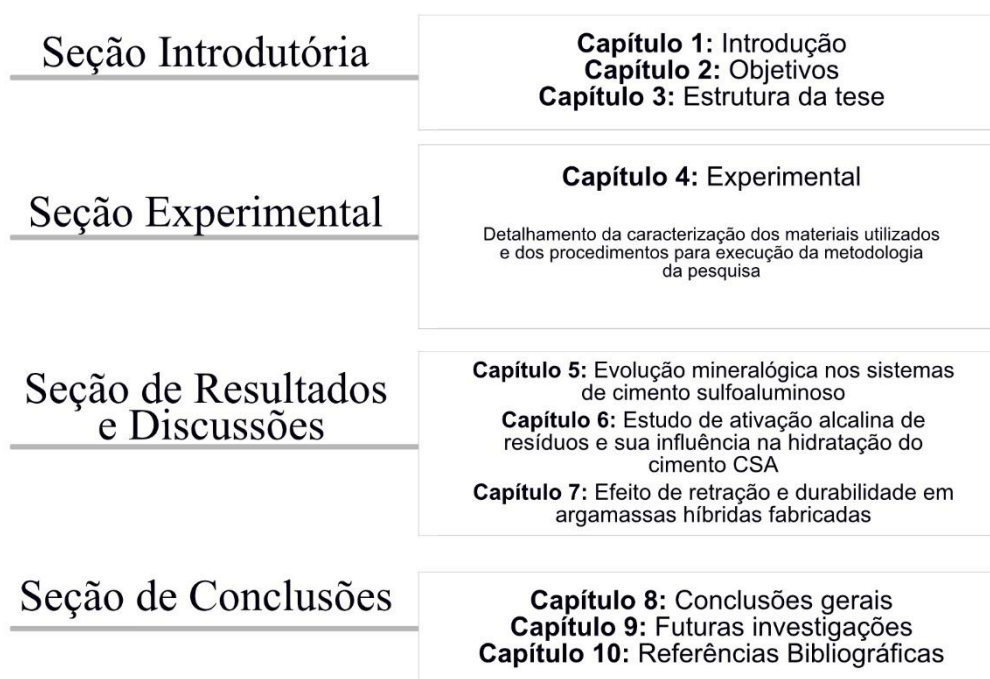


Figura 5 - Organograma geral da estrutura da tese

4. EXPERIMENTAL

SUMÁRIO

4. EXPERIMENTAL	41
4.1. MATERIAIS DE PARTIDA E SEUS TRATAMENTOS	42
4.2. TÉCNICAS INSTRUMENTAIS APLICADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	43
4.2.1. Fluorescência de raios-X (FRX).....	43
4.2.2. Difração de raios-X (DRX)	43
4.2.3. Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR) ...	44
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	44
4.2.5. Calorimetria de condução isotérmica	45
4.2.6. Análise Térmico Diferencial (ATD) e termogravimétrico (TG).....	45
4.2.7. Granulometria de Raio Laser	45
4.2.8. Velocidade de onda ultrassônica	45
4.2.9 Volume e distribuição de poro	46
4.2.10. Análise elemental de amostras líquidas: Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-AES).....	46
4.3. METODOLOGIA DE TRABALHO, PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E ENSAIOS FÍSICOS	47
4.3.1. Elaboração de pastas	47
4.3.2. Elaboração de argamassas	48
4.3.3. Espalhamento e massa específica das argamassas	49
4.3.4. Determinação de resistências mecânicas em pastas e argamassas	49
4.3.5. Absorção de água por capilaridade	50
4.3.6. Retração linear.....	51
4.3.7. Ataque por sulfatos.....	52
4.3.8. Método de congelamento da hidratação	52
4.3.9. Determinação dos tempos de pega	52

4. EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos de maneira detalhada a metodologia empregada para os estudos dos diferentes tipos de cimentos em meio alcalino abordados na tese, assim como a preparação dos materiais utilizados. Também são detalhados os conjuntos de técnicas e ensaios físicos, químicos e mecânicos realizados para a caracterização dos materiais. Com base nos objetivos deste trabalho foi necessário a realização de três etapas para o desenvolvimento da tese, apresentados no organograma da Figura 6.

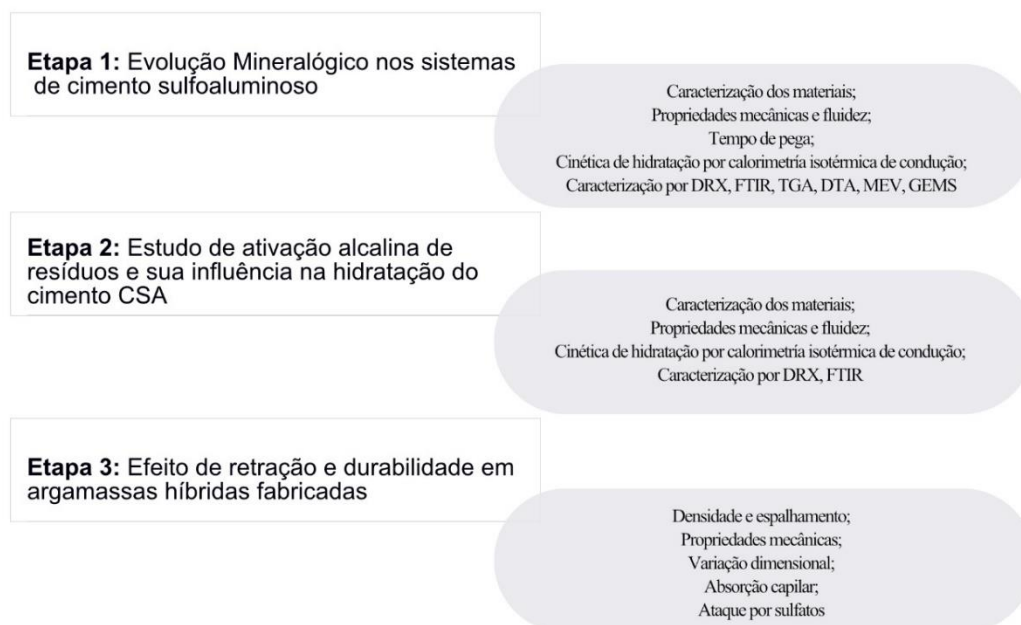


Figura 6 – Etapas dos processos experimentais

A Figura 7 apresenta em um organograma os processos específicos de cada etapas da pesquisa. A *primeira etapa* consiste no estudo exclusivo dos sistemas sulfoaluminosos, foram realizadas análises de pasta na hidratação do clínquer CSA com diferentes fontes de sulfatos, o comportamento do cimento sulfoaluminoso em diferentes pH's e em sais sólidos (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , NaCl e CaCl_2). A *segunda etapa* consiste inicialmente no estudo de ativação alcalina dos resíduos de cinza volante, cinza pesada e lama vermelha, em seguida foi avaliada a utilização binária dos resíduos com cimento sulfoaluminoso, nas pastas híbridas. A *terceira etapa* foi executada para avaliar o efeito de retração e durabilidade em argamassas híbridas fabricadas através dos estudos em pastas realizados na segunda etapa.

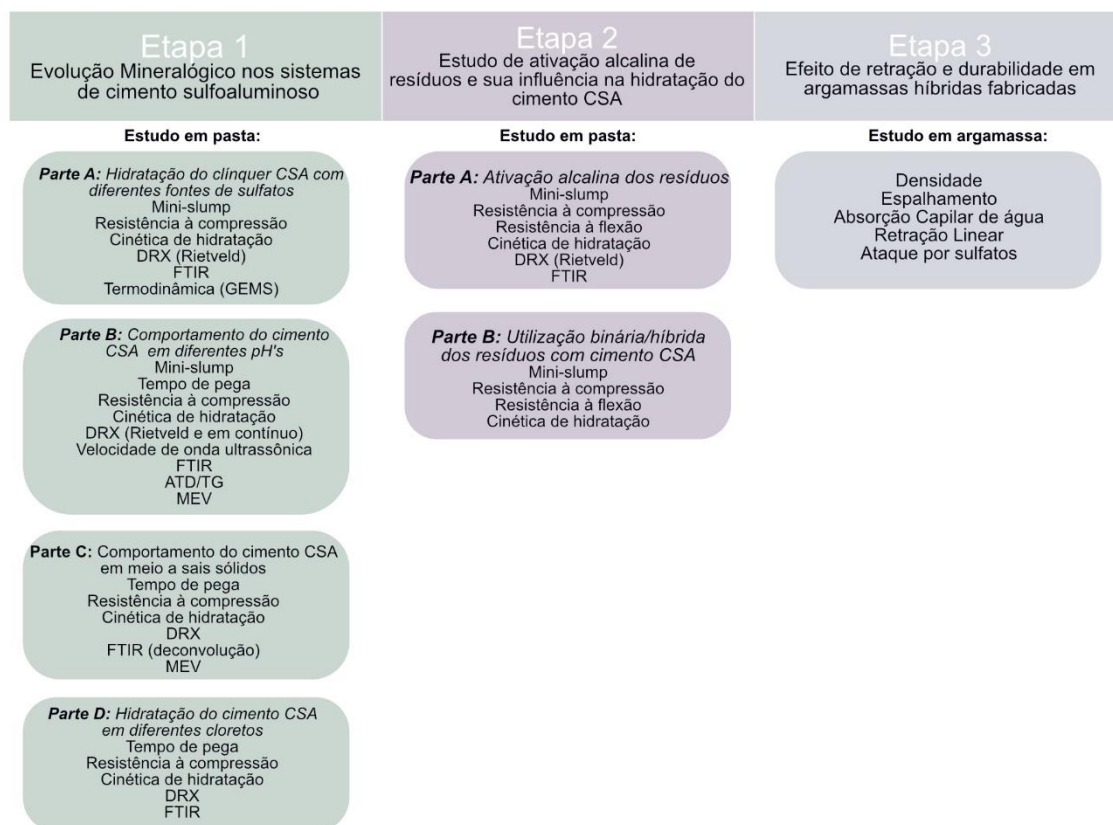


Figura 7 – Organograma específico das etapas da pesquisa

4.1. MATERIAIS DE PARTIDA E SEUS TRATAMENTOS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- * **Clínquer sulfoaluminoso:** i.tech ALI PRE GREEN® de FYM-Heidelberg Cement Group;
- * **Cimento sulfoaluminoso:** i.tech ALI CEM GREEN® de FYM-Heidelberg Cement Group;
- * **Hemidrato, Anidrita e Gesso:** Obtidos através da transformação de gesso com 99% de pureza;
- * **Gesso/Hemidrato FGD:** Gesso de dessulfurização, um resíduo gerado na remoção de óxido de enxofre no processo da queima de carvão, proveniente da usina termelétrica de Jorge Lacerda (Santa Catarina-BR);
- * **Cinza volante:** da usina termelétrica de Compostilla (León-ES), que usa carvão antracito e carvão como combustível;
- * **Cinza pesada:** de usina termelétrica de Jorge Lacerda (Santa Catarina-BR);
- * **Lama vermelha:** coletada em uma indústria de alumina localizada na região norte do Brasil;
- * **Vidro branco moído:** proveniente da moagem de resíduos de vidros sem pigmentos;

Foi realizado a caracterização dos materiais utilizados nesta pesquisa, sendo estas descritas através das técnicas instrumentais vistas no item 4.2. e com os resultados apresentados no capítulo 5.

Para os processos em que foram misturados mais de um material sólido, utilizou-se um agitador “túrbula”, realizando homogeneização dos materiais durante o período de 0,5 horas.

4.2. TÉCNICAS INSTRUMENTAIS APLICADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para realizar a caracterização química, física, mineralógica e microestrutural das amostras anidras e hidratadas foram utilizadas as técnicas instrumentais a seguir.

4.2.1. Fluorescência de raios-X (FRX)

Técnica usada para determinar a composição das matérias primas através da composição química elemental de uma substância. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Bruker S8 Tiger, com um tubo de raio X com ânodo de Rh e uma configuração de cristais LIF (200), PE, XS-55 e software SUPER-Q-MANAGER. A composição dos materiais é expressa em forma de óxidos dos elementos majoritários e realizada em amostras em pó. É necessário inicialmente determinar a perda ao fogo de cada um dos materiais entre 100°C e 1000°C.

4.2.2. Difração de raios-X (DRX)

Este método é utilizado para identificar os compostos cristalinos e semicristalinos de uma amostra através da composição mineralógica qualitativa e quantitativa. Os registros do difratograma foram realizados com o equipamento BRUKER modelo D8 ADVANCE que contém um gerador de alta tensão de 3 KW, um tubo de raios-X com anodo de cobre (radiação $CU K\alpha_{1,2}$ de 1,54 Å) que opera a 40 kV e 30 mA. Detector Lynxeye, que inclui uma abertura *anti-scatter* de 3mm e um filtro de Ni K-beta (0,5%) sem monocromador, pelo qual não elimina $K\alpha_2$.

Os registros foram realizados em amostras em pó após a parada de hidratação, com tamanho de partícula menor que 45 micras. A análise **qualitativa** foi realizada utilizando uma fenda de divergência variável de 6 mm em um intervalo 2θ entre 5° e 60°, com um “*time/step*” de 0,5 s e um “*step size*” de 0,02° (base de dados COD). Para a análise **quantitativa** foram utilizadas outras condições, sendo uma fenda de divergência fixa de 0,5°, um intervalo de registro 2θ entre 5° e 70°, com um “*time/step*” de 2 s e um “*step size*” de 0,02° (base de dados PDF).

Um terceiro método de registro também foi realizado para amostras em **análise contínua ou “in-situ”**, em que a amostra foi hidratada minutos antes do início das leituras, preparadas em um porta-amostras especial coberto com uma folha de Kapton. Foi utilizando um intervalo de 5° - 45° 2θ com um “time/step” de 1 s e step size de 0.02° .

Para as análises quantitativas foi utilizado o método de refinamento Rietveld, uma metodologia que ajusta os difractogramas experimentais com espectros calculados a partir de estruturas cristalinas de fases puras. São ajustados durante o refinamento os efeitos devido a dissolução sólida, orientação preferencial, tamanho de partícula, entre outros. O software utilizado foi o TOPAS.

4.2.3. Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para identificar as vibrações das ligações químicas dos materiais através de absorção de fótons com energia correspondente a região infravermelha [79]. Para realizar os FTIR foi utilizado um espectrômetro ATIMATTSON GENESIS. As amostras foram preparadas usando 1,0 mg da amostra teste com 200 mg de KBr, sendo em seguida comprimidas em uma pastilha de prensa manual.

A faixa de frequência coberta foi de 4000 a 400 cm^{-1} . O espectro infravermelho foi adquirido com 64 varreduras e com resolução espectral de 4 cm^{-1} . A precisão do comprimento de onda é melhor que $0,01\text{ cm}^{-1}$ para cada ponto de dados.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita a obtenção de informações pontuais de uma amostra, possibilitando observar a morfologia característica dos materiais assim como também a obtenção direta de suas composições através de um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) acoplado ao equipamento.

O ensaio de MEV consiste em obter imagens através dos processos físicos de interação do feixe de elétrons de alta energia (20-1500 kV). O feixe de elétrons focado na amostra causa transições eletrônicas entre diferentes níveis de energia. O íon excitado relaxa ao seu estado inicial transferindo um elétron de um orbital exterior a uma camada interna que resulta na emissão de raios-X. É possível analisar os elementos do material devido cada elemento apresentar um espectro de emissão característico.

As imagens do ensaio são obtidas através do fenômeno de emissão de elétrons secundários emitidos pela amostra em processos de ionização inelástica devido à colisão com o feixe de elétrons. Devido à baixa energia, os elétrons secundários podem ser absorvidos por átomos adjacentes, sendo apenas os elétrons secundários superficiais os que escapam da amostra [79].

Um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo Hitachi S-4800 com uma resolução máxima de 1,4 nm equipada com um detector Bruker XR foi utilizado para analisar as amostras secas a vácuo e revestidas com carbono. Os dados obtidos de EDX foram processados com o software Quantax 400.

4.2.5. Calorimetria de condução isotérmica

Por calorimetria de condução isotérmica, determinou-se a taxa de calor e a liberação total de calor associados às reações de hidratação. Os testes foram realizados com o equipamento Thermometric TAM Air mantendo a temperatura constante em 25°C. As pastas foram preparadas com 10g de sólido e 5g de líquido, misturadas por 3 minutos com uma taxa de 800 rpm, introduzindo em sequência 7,5g de massa de pasta no calorímetro. Em todos os casos, a água foi usada como referência.

4.2.6. Análise Térmico Diferencial (ATD) e termogravimétrico (TG)

Amostras em pó foram analisadas quanto à transformação e perda de peso medida pela temperatura, com análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (TG). O recipiente utilizado foi um cadinho de platina. O equipamento utilizado foi um TA SDT Q 600, com sensibilidade de 0,001 °C para ATD e 0,1 µg para TG, operando em temperaturas que variaram de 25 °C a 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min em uma atmosfera de nitrogênio.

4.2.7. Granulometria de Raio Laser

Com a granulometria de raio laser é determinado a distribuição de tamanho de partículas de um material. O equipamento utilizado foi um analisador granulométrico COULTER LS 130, com um alcance de medida entre 0,1 µm e 900 µm.

4.2.8. Velocidade de onda ultrassônica

Para o estudo da velocidade das ondas ultrassônicas (UWV), foi utilizado um dispositivo baseado no método de transmissão de ondas ultrassônicas (USWT) (tipo IP-8, UltraTest GmbH, Alemanha, ver Figura 8). O sistema está conectado a um software capaz de medir oito células em conjunto. As células consistem em um molde de silicone cilíndrico com quatro absorvedores de som para evitar influência na velocidade do USWT (onda P, vp), um transmissor e receptor e um sensor de temperatura. A onda P foi registrada durante 24 h a cada 60 s. A aceleração ultrassônica (v'p) foi calculada pela primeira derivada da função de onda P. O tamanho das amostras tinha 50 mm de altura e diâmetro, com uma distância entre os pares de transdutores de 40 mm.



Figura 8. Bancada de medição de velocidade de onda ultrassônica

4.2.9 Volume e distribuição de poro

O volume dos poros e sua distribuição de tamanho foram determinados por porosimetria de intrusão de mercúrio (PIM) com um Micromeritics Autopore IV 9500. Foi utilizado um pedaço de pasta parado com 28 dias de idade. Uma tensão superficial de mercúrio de 0,485 N/m e um ângulo de contato de 141,3 graus foram definidos para a medição do PIM.

4.2.10. Análise elemental de amostras líquidas: Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-AES)

A espectroscopia de emissão atômica (AES) estuda a emissão de radiação por átomos ou íons livres no estado excitado. O comprimento de onda da radiação emitida é específico para cada elemento, o que permite sua identificação. Por outro lado, a intensidade da radiação nesse comprimento de onda é proporcional à quantidade do referido elemento na amostra. Dessa maneira, o uso da técnica de emissão atômica espectroscópica possibilita o estudo qualitativo (tipos de elementos presentes) e quantitativo (quantidade de cada um dos elementos presentes) em uma amostra. A obtenção destes elementos é possível através da medição em solução ou na forma apropriada para transportar para a chama ou plasma, onde as ligações quebram formando átomos livres [79].

A técnica ICP-AES foi utilizada para realizar a análise quantitativa de uma série de lixiviados obtidos após sujeitar tanto os materiais de partida quanto os cimentos obtidos deles, a diferentes ataques químicos seletivos, como isso será explicado na seção a seguir. Este estudo foi realizado com um espectrômetro de emissão óptica Varian 725-ES ICP. Os parâmetros utilizados para a obtenção dos dados foram: fluxo de plasma de 15 L/min.

Fluxo do nebulizador: 0,85 L/min e um tempo de leitura de 5 segundos. Os resultados obtidos são expressos em ppm e correspondem à média de três medições.

Através deste ensaio é possível determinar o conteúdo de fase vítrea por ataque ácido dos materiais silicoaluminosos. Arjuan et al. [80] e Ruiz-Santaquiteria et al. [81] utilizaram da técnica de ICP-AES com o intuito de quantificar a quantidade de sílica e alumina solubilizada através de ataques seletivos definindo esta parcela como a parte reativa do material. Através deste ensaio são calculadas relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reativos.

O procedimento consiste em submeter um grama de material amostra em 100ml de ácido fluorídrico (HF) 1% em volume, mantendo em agitação continuamente por um período de cinco horas em temperatura ambiente. Arjunan et al. [80] observaram que a referida solução dissolveu seletivamente a fase vítrea presente nas cinzas volantes (fase reativa antes do processo de ativação alcalina) deixando praticamente inalterada, as fases cristalinas presentes nela. Para verificar o consumo destas fases amorfas foi utilizado como técnica complementar o FTIR.

Após o ataque químico, é realizada a separação das fases sólida e líquida por filtração, lavando o resíduo sólido com água destilada até obter pH neutro. Para realizar a filtração, foi utilizado papel de filtro ALBET® com um diâmetro de poro entre (3-5) μm . Depois de seco o resíduo é calcinado a uma temperatura de 1000 °C por uma hora em um cadinho de platina, previamente pesado, para isolar o resíduo do papel de filtro. Uma vez conhecida a massa inicial do aluminossilicato em questão e a massa do resíduo gerado após o ataque químico, a quantidade de material que foi solubilizado em HF pode ser calculada (Eq. 14), o que nos fornece uma idéia da porcentagem de fase reativa presente nela.

$$\% \text{ Fase reativa} = \frac{(\text{Massa inicial} - \text{Massa do resíduo})}{\text{Massa inicial}} \times 100 \quad (14)$$

4.3. METODOLOGIA DE TRABALHO, PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E ENSAIOS FÍSICOS

4.3.1. Elaboração de pastas

Para avaliar os cimentos estudados com os materiais desta pesquisa, foram preparadas pastas de cimento em que nos determinados tempos de hidratação foram submetidas a ensaios mecânicos de rompimento.

Primeiramente foi estudada a eficiência da adição de gesso em diferentes formas (anidrita, hemidrato, gesso, sulfato sódico e FGD em hemidrato) no clínquer sulfoaluminoso. A mesma razão "L/S" de 0,45 foi utilizada na preparação dos materiais cimentícios. Este valor foi adotado com base na demanda de água pela pasta de referência para atingir uma fluidez de 100 cm, determinada pelo aparato de mini-slump.

O ensaio de mini-slump foi realizado após 3 minutos de mistura, o ensaio foi realizado em um cone com dimensões mínimas de 20 mm e máxima de 37,5 mm. O abatimento foi feito em mesa com 10 golpes para facilitar seu espalhamento. As medidas foram realizadas em quatro pontos e obtida sua média.

Destaca-se ainda que esta relação L/S corresponde a quantidade necessária de água para hidratar o cimento segundo o ensaio de consistência UNE-EM 196-3 [82]. A baixa relação L/S é indicada para cimentos sulfoaluminosos devido problemas de durabilidade, uma vez que reduz a porosidade, limitando a difusão de agentes agressivos como carbonatos e cloretos [83].

Em seguida foi determinado o comportamento de cimentos sulfoaluminosos em diferentes meios alcalinos com diferentes soluções alcalinas, partindo de reativos a base de sódio: NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₂SiO₃, NaCl. Sendo que o NaOH o único dissolvido em solução e os outros sais utilizados como material sólido. Para o processo de dissolução foi realizado em um agitador magnético durante 10 minutos para respectivas molaridades de NaOH, aguardando seu resfriamento até estabilizar à temperatura ambiente.

Posterior ao estudo do comportamento dos cimentos isolados, foi realizado a confecção de cimentos híbridos compostos de cimento sulfoaluminoso e os resíduos utilizados (cinza volante, cinza pesada, lama vermelha e vidro moído).

Em decorrência dos resultados das etapas exploratórias realizadas previamente, foi possível escolher os traços utilizados para a realização de cimentos híbridos. Inicialmente foi abordado a confecção de ativações alcalinas dos resíduos utilizados, fazendo composições entre elas, além do uso de resíduo de vidro branco, com a finalidade de aumentar a relação de sílica reativa.

Para todas amostras contendo mais de um material sólido foram realizadas homogeneização dos materiais em um agitador “túrbula” durante o período de 30 minutos. As misturas das pastas foram realizadas em agitação automática a 350 rpm durante 3 minutos.

Dois tipos de curas úmidas foram realizados, a principal realizada foi em temperatura ambiente dentro de uma câmara úmida e o tempo de cura ocorreu até o período das propriedades mecânicas. O segundo tipo de cura foi realizado em estufa ao máximo de 85°C em condições de umidade relativa superiores a 90% para evitar problemas derivados de possível carbonatação das pastas estudadas [84]. Para a cura térmica o tempo de cura em temperatura foi de 20 horas, após esse período a cura ocorreu em câmara úmida e temperatura ambiente.

4.3.2. Elaboração de argamassas

Após o estudo em pasta dos tipos de cimento, foram selecionadas as melhores respostas dos sistemas híbridos para análise do comportamento mecânico e durável de argamassas. Para isso foram elaboradas argamassas prismáticas (40 x 40 x 160 mm, conforme norma UNE-EN 196-1 [85]), foram elaboradas argamassas com relação areia/material cimentante de 3:1.

A relação líquido/sólido utilizada foi determinada através do ensaio de espalhamento [86]. Na preparação das argamassas foi utilizado uma areia siliciosa normalizada UNE-EN 196-1 [85] do *Instituto de Ciencia de la Construcción Eduardo Torroja* (IETcc). Esta areia apresenta conteúdo de SiO₂ quartzoso na ordem de 99% em massa e uma distribuição granulometria constante.

4.3.3. Espalhamento e massa específica das argamassas

As consistências das argamassas foram obtidas através de preenchimento de cone com dimensões de 9,5 cm de base, 5,5 cm de topo e 7,0 cm de altura. O cone foi disposto no centro da mesa de consistência previamente umedecida e preenchido em três camadas de altura igual, realizando golpes com soquete de 15, 10 e 5 golpes para cada camada. Após remover o cone são realizados 30 golpes com a mesa durante 30 segundos e medido em 4 direções o espalhamento da argamassa. A média dos valores é o resultado de espalhamento.

Foram obtidas as massas específicas das argamassas no estado fresco através de recipiente com volume conhecido, na qual foi realizado adensamento em 4 camadas de 30 golpes, obtendo a massa. A massa específica é calculada de acordo com a Equação (15).

$$d = \frac{m_a - m_v}{V_r} \times 1000 \quad (15)$$

Em que:

d = massa específica da argamassa (kg/m³);

m_a = massa do recipiente com argamassa (g);

m_v = massa do recipiente vazio (g);

V_r = volume do recipiente (cm³)

4.3.4. Determinação de resistências mecânicas em pastas e argamassas

Para determinação das resistências mecânicas das amostras de pasta foram realizados ensaios da resistência à flexão onde as amostras de 1 x 1 x 6 cm foram então testadas quanto à resistência à flexão através de um teste de carga de 3 pontos com prismas centrados em dois suportes espaçados a 50 mm (NET-ZSCH 6.111.2 GmbH, modelo 401-2), ver Figura 9a. A carga foi aplicada de cima no centro da amostra e o limite de resistência à flexão calculado de acordo com a Eq. (16) para amostras com seções transversais retangulares. O teste de resistência à flexão produziu uma única fissura no centro do prisma, sendo utilizado 6 amostras para rompimento.

$$F = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} = \frac{3 \cdot 50 \cdot P}{2 \cdot 10 \cdot d^2} \rightarrow F = \frac{7,5 \cdot L}{d^2} \quad (16)$$

Em que:

F é a resistência à flexão (MPa);
P a carga máxima na falha (N);
L a distância entre vãos inferiores do suporte (50 mm);
b a largura média da amostra (10 mm);
d é a altura média da amostra (ca. 10 mm)

Para resistências à compressão foram utilizados os dois fragmentos testados em uma placa de 10 x 10 mm com uma taxa de carga de 0,07 kN/s aplicada (Ibertest Autotest 200/10 / SW), ver Figura 9b. As resistências foram expressas em megapascal (MPa) de uma média aritmética de 12 amostras.



Figura 9. Prensa para ensaios de resistência à flexão e de resistências à compressão

Para as resistências à compressão das argamassas foi realizado o ensaio de resistência à compressão normatizado conforme a NBR 13279 [87]. Para realizar o ensaio é necessário efetuar limpeza das faces dos pratos da prensa e dos corpos-de-prova antes de colocá-los na posição para execução do ensaio. O ensaio é executado com velocidade de carregamento de $0,45 \pm 0,15$ MPa/s, mantendo esta aplicação de forma contínua durante todo o ensaio, suspendendo no instante que houver a ruptura da amostra.

4.3.5. Absorção de água por capilaridade

A absorção capilar ocorre em poros finos (10 nm – 10 μ m), onde as forças que surgem da tensão superficial estão no mesmo alcance que as forças gravitacionais presentes no líquido, sendo o principal mecanismo quando o material está parcialmente molhado e é geralmente descrita pela equação de Lucas-Washburn.

$$h = k \sqrt{t} \quad (17)$$

Em que:

h = altura medida no líquido (m);

t = tempo de umedecimento (s);

k = coeficiente de capilaridade ($\text{ms}^{-1/2}$).

Sendo definido o coeficiente de capilaridade com a seguinte Equação (18):

$$k = \sqrt{\frac{\gamma r \cos\theta}{2\eta}} \quad (18)$$

Em que:

γ = Tensão superficial (N/m);

r = raio capilar (m);

θ = ângulo de contato ($^\circ$);

η = viscosidade dinâmica (Pa s).

Para determinar a absorção de água por capilaridade e sorptividade das argamassas foi adotado o procedimento do laboratório ValoRes, medindo a variação da altura em função do tempo de uma coluna de água destilada e álcool (realizada para obtenção do ângulo de molhamento) contida em um tubo de Mariotte graduado, sendo esta variação diretamente relacionada com a quantidade de água absorvida pela amostra. Foram realizadas medições para 2 e 28 dias.

Durante a realização dos ensaios os corpos-de-prova foram protegidos por parafilme para evitar a evaporação de água absorvida pela amostra. Inicialmente foram realizados os ensaios de absorção de álcool etílico, posteriormente realizando secagem em estufa das amostras para a realização do ensaio em água destilada.

4.3.6. Retração linear

Para analisar a estabilidade dimensional das amostras de argamassa, foi utilizado o ensaio normatizado NBR 15261 [88], que consiste em analisar linearmente a expansão ou retração de argamassas. O ensaio consiste em moldar 3 corpos-de-prova prismáticos com dimensões 25x25x285 mm, com comprimento efetivo de 250 mm, para cada tipo de cimento estudado, realizando leituras em 1, 3, 7, 11, 14, 21, 28 e 35 dias.

Durante o ensaio é medido a diferença vertical nas 4 faces dos prismas através de um relógio comparador, com precisão de 0,001mm e a variação de massa. Para o cálculo de variação dos comprimentos dos prismas é utilizada a Equação (19):

$$L = \frac{(L_{xi} - L_i)}{G} \quad (19)$$

Em que: L_i é o comprimento inicial; L_f o comprimento final; G a distância interna livre entre pinos (0,25m) e L a variação de comprimento em mm/m.

4.3.7. Ataque por sulfatos

A determinação da variação dimensional das argamassas expostas à solução de sulfato sódico foi realizada conforme o procedimento estabelecido pela NBR 13583 [89]. Para as soluções foi realizada concentração de 100 g de Na_2SO_4 por litro. As argamassas com 28 dias foram imersas na solução de sulfato na proporção de solução/barras de argamassa de 4:1 em volume. Durante todo o ensaio os recipientes herméticos contendo a solução e amostra foram mantidos em 40 °C. e medidos nas idades de 1, 3, 14, 28 e 42 dias.

4.3.8. Método de congelamento da hidratação

Após os ensaios mecânicos, pedaços internos das amostras foram congelados¹ com isopropanol, com temperatura abaixo de 25°C, de duas maneiras. Para realização das análises microestruturais (FTIR, DRX, TGA) e alguns ensaios químicos, uma parcela das amostras foram moídas até obter dimensão de partícula inferior a 45 micrometros, com o auxílio de um almofariz de ágata para impedir contaminação da amostra, após moagem o material é posto em isopropanol em uma proporção volumétrica de 1:10, sendo misturado continuamente durante 3 minutos. Concluído o tempo, separe-se o pó do isopropanol mediante filtração à vácuo e coloca-se a amostra em um dissecador até constância de massa da amostra.

Uma segunda forma de congelamento ocorreu através de pequenos fragmentos em que foram imediatamente submersos em isopropanol com relação de volume 1:10 e mantidos submersos durante 7 dias. Após este período as amostras foram armazenadas em um dissecador até constância de massa. Estas amostras foram utilizadas para realização de ensaios de MEV e PIM, que necessitam de um maior volume de amostra para execução do ensaio.

4.3.9. Determinação dos tempos de pega

Os tempos de pega das pastas foram determinados através da norma NBR 16607 [90] e UNE-EN 196-3[82]. O equipamento de Vicat consiste em uma agulha de aço de 1.13mm de diâmetro que a intervalos de tempo penetra na pasta em distintas posições, registrando a altura de penetração na amostra. Quando a distância da agulha e base é de 4 mm \pm 1 mm considera-se início de tempo de pega. O fim do tempo de pega ocorre quando a agulha penetra apenas 0.5 mm da pasta.

¹ O termo “congelamento” é utilizado para o procedimento de parada de hidratação de um material cimentício através da eliminação de água interna para que não siga ocorrendo os processos de reações.

5. EVOLUÇÃO MINERALÓGICA NOS SISTEMAS DE CIMENTO SULFOALUMINOSOS

Publicado em Cement and Concrete Research 128 (2020), 105953,

L. U. D. Tambara Jr, M. Cheriaf, J. C. Rocha, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105953>

Enviado ao congresso Microdurability 2020 (aceito)

L. U. D. Tambara Jr, J. C. Rocha, M. Cheriaf, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez

SUMÁRIO

5. EVOLUÇÃO MINERALÓGICA NOS SISTEMAS DE CIMENTO SULFOALUMINOSOS	56
5. PARTE A: RESULTADOS SOBRE A HIDRATAÇÃO DO CLÍNQUER SULFOALUMINOSO COM DIFERENTES FONTES DE SULFATO	59
5.A.1. CARACTERIZAÇÃO DO CLÍNQUER SULFOALUMINOSO (CSAK) E SULFATOS	59
5.A.2. HIDRATAÇÃO DO CLÍNQUER CSA.....	61
5.A.2.1. Considerações gerais	61
5.A.2.2. Estudo da hidratação do clínquer CSA.....	63
5.A.2.3. Determinação do comportamento mecânico e mini-slump	64
5.A.2.4. Cinética de hidratação	65
5.A.3. ANÁLISE DOS PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO DO CSAK	67
5.A.3.1. Análise Mineralógica das pastas: DRX.....	67
5.A.3.2. Análise Microestrutural: FTIR	68
5.A.3.2. Análise Termodinâmica.....	70
5.A.4. DISCUSSÃO.....	72
5.A.4.1. Hidratação do clínquer:	74
5.A.4.2. Grau de hidratação:.....	77
5. PARTE B: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO (CSA) EM DIFERENTES PH.....	80
5.B.1. CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO (CSA) 80	
5.B.2. CARACTERIZAÇÃO DO CSA COM NAOH	82
5.B.2.1. Considerações gerais	82
5.B.2.2. Hidratação do CSA	83
5.B.2.3. Tempo de pega e calorimetria por condução isotérmica	84
5.B.2.4. Mini-slump e resistência mecânica.....	87
5.B.2.5. Análise Mineralógica das pastas: DRX	88
5.B.2.7. Análise Microestrutural: FTIR	91
5.B.2.8. Análise Térmico Diferencial (ATD) e Termogravimétrico (TG)..	92
5.B.2.9. Análise Microestrutural: MEV	94
5.B.2.10. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM).....	96
5.B.2.11. Velocidade de onda ultrassônica (UWV)	97
5.B.3. DISCUSSÃO.....	98
5.B.3.1. Cimento em moderada e alta molaridade de NaOH	98
5. PARTE C: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO (CSA) EM MEIO A SAIS SÓLIDOS	104
5.C.1. HIDRATAÇÃO DO CSA COM SAIS	104
5.C.1.1. Considerações gerais	104

5.C.1.2. Hidratação do CSA com sais	105
5.C.2. CARACTERIZAÇÃO DO CSA COM SAIS	105
5.C.2.1. Cinética de hidratação e tempo de pega	105
5.C.2.2. Resistência mecânica e consistência.....	106
5.C.2.3. Análise Mineralógica das pastas: DRX	108
5.C.2.4. Análise Microestrutural: Deconvolução de FTIR.....	110
5.C.2.5. Análise Microestrutural: MEV	114
5.C.3. DISCUSSÃO	116
5.C.3.1. Hidratação com Na ₂ SO ₄	118
5.C.3.2. Hidratação com Na ₂ CO ₃	119
5.C.3.3. Influência do Silicato sódico	121
5. PARTE D: EFEITO DOS SAIS DE CLORETO NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO	124
5.D.1. HIDRATAÇÃO DO CSA COM CLORETOS	124
5.D.1.1. Considerações gerais	124
5.D.1.2. Hidratação do CSA com cloretos	124
5.D.2. CARACTERIZAÇÃO DO CSA COM CLORETOS	125
5.D.2.1. Cinética de hidratação e tempo de pega	125
5.D.2.2. Resistências à compressão do CSA com cloretos	126
5.D.2.3. DRX do CSA com cloretos	126
5.D.2.3. MEV do cimento CSA com cloretos aos 28 dias	127
5.D.3. DISCUSSÃO.....	129
5.E. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	131

5. EVOLUÇÃO MINERALÓGICA NOS SISTEMAS DE CIMENTO SULFOALUMINOSOS

RESUMO

Neste capítulo analisa-se o comportamento dos materiais cimentantes compostos de sulfoaluminato cálcico através de sua hidratação em diferentes meios alcalinos. Inicialmente avaliou-se o clínquer CSA com diferentes fontes de sulfatos cálcicos e sulfato sódico. A gibisita e a etringita foram evidentes como principais produtos de hidratação. O sulfato de cálcio aumenta a formação de etringita devido à reação ao ye'elimita. Bassanite desenvolveu maior resistência à compressão do que outras formas de sulfato. FGD na forma de bassanite aumenta a formação de etringita e gibbsita devido sua maior solubilidade. A etringita foi convertida em gesso com sulfato de anidrita. O sulfato de sódio aumenta o grau de hidratação da ye'elimita, no entanto, menos resistência mecânica é observada devido a formação de tenardita e fase U em vez da etringita.

Os resultados indicam que em presença de NaOH, moderada alcalinidade aceleram as reações e melhoram as resistências mecânicas, favorecendo formação dos hidratos dos sistemas sulfoaluminosos, por outro lado, para altas molaridades ocorre a formação de monossulfatos (fase U) que reduzem as propriedades mecânicas destes cimentos. Os resultados mostraram que o ânion influencia principalmente as reações. A etringita e o AH_3 foram os produtos principalmente hidratados, no entanto, nenhuma fase de monossulfato foi detectada em nenhuma amostra. Os sais aceleram a hidratação do CSA e melhoram a formação de etringita. No entanto, o Na_2SO_4 quebra as pastas após 28d devido à formação de gesso e etringita após o endurecimento do SO_4^{2-} extra, o Na_2CO_3 dissolve a anidrita mais rapidamente e promove a carbonatação. Na_2SiO_3 melhora a resistência à compressão e mostra a etringita como produto de hidratação. Cloretos também resultam na precipitação de gesso, no entanto não foi identificada formação de sais de Friedel com 5% de substituição destes sais.

Parte da informação que aparece neste capítulo foi publicada em revistas indexadas “*Cement and Concrete Research*”. Assim como apresentada em congresso “Microdurability 2020”. As informações referentes a estas publicações são citadas a seguir:

- L. U. D. Tambara Jr, M. Cheriaf, J. C. Rocha, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, “Effect of alkalis content on calcium sulfoaluminate (CSA) cement hydration”, *Cement and Concrete Research*. 128(2), 105953 (2020).

- L. U. D. Tambara Jr, J. C. Rocha, M. Cheriaf, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, “Effect of chloride salts on the hydration of sulfoaluminate cement”, *The 4th International RILEM conference Microstructure Related Durability of Cementitious Composites (Microdurability 2020)*. Editado por Guang Ye et al. (2020). The Hauge (Holanda). ISBN:

ORIGINALIDADE

O foco e o aspecto inovador desta etapa da pesquisa permitiram avançar numa melhor compreensão do comportamento de sistemas sulfoaluminosos multifásicos (contendo as

fases de C_4A_3S , CS , C_2S , MgO , entre outras) em diferentes meios e níveis de alcalinidade e diferentes tipos de sais, para futuras aplicações em sistemas híbridos de cimento sulfoaluminoso e ativação alcalina.

***5. PARTE A: RESULTADOS SOBRE A HIDRATAÇÃO
DO CLÍNQUER SULFOALUMINOSO COM
DIFERENTES FONTES DE SULFATO***

5. PARTE A: RESULTADOS SOBRE A HIDRATAÇÃO DO CLÍNQUER SULFOALUMINOSO COM DIFERENTES FONTES DE SULFATO

5.A.1. CARACTERIZAÇÃO DO CLÍNQUER SULFOALUMINOSO (CSAK) E SULFATOS

Nesta etapa do trabalho foi utilizado um clínquer sufoaluminato cálcico comercializado por i.tech ALI PRE GREEN® [91]. O difratograma do clínquer CSA é apresentado na Figura 10. Ao realizar o método de Rietveld foi observado a presença de 68,4% de Ye'elimita (C_4A_3S), 26,2% de silicatos (16,9% de C_2S , 7,4% de Bredigita - $Ca_7Mg[SiO_4]_4$ e 1,9% de Gehlinita - $Ca_2Al[AlSiO_7]$), 3,7% de Periclase (MgO) e 1,7% de Aluminato tricálcico (C_3A). A composição química, em termos de óxidos totais, foi determinada pela técnica de fluorescência de raios-X e encontra-se apresentada na Tabela 1.

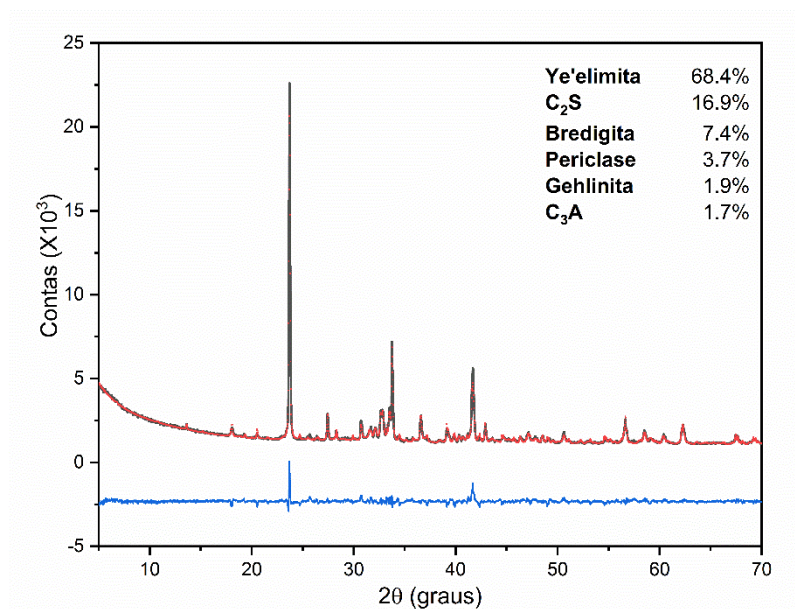


Figura 10. Difratograma do clínquer CSA (ICSD N° 80361: C_4A_3S ; 9828: Bredigita; 81096 C_2S ; 9863: MgO; 151369: C_3A ; 160329: Gehlinita) legenda: (linha azul: diferença; preto: observado; vermelho: calculado)

Tabela 1. Análise química do clínquer CSA

Composição química	
Óxidos	(% em massa)
CaO	40.82
Al ₂ O ₃	29.40
SO ₃	9.93
SiO ₂	9.51
MgO	4.13
Fe ₂ O ₃	1.32
Na ₂ O	1.06
SrO	0.37
K ₂ O	0.47
Outros	1.68
¹ PF	1.31

¹PF- Perda ao fogo

A massa específica do clínquer foi de 2,83 g/cm³, finura Blaine de 408,82 m²/kg. Figura 11 apresenta a distribuição granulométrica do clínquer. De acordo com a análise do tamanho de partícula realizado com difractômetro a laser Coulter LS 130, 90% das partículas de clínquer são 35,56 µm e 50% das partículas abaixo de 8,99 µm.

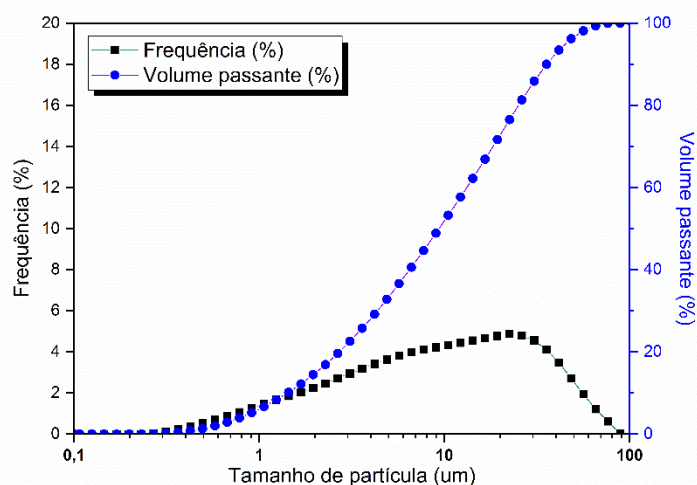


Figura 11. Tamanho de partícula do clínquer CSA

A Figura 12 apresenta os espectros de FTIR para o clínquer CSA anidro. As bandas associadas a ye'elimita com as vibrações de estiramento antissimétrico de ν_3 SO₄²⁻ tetraedro em 1190 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹, juntos com a banda em 412 cm⁻¹ de ν_2 S-O e 680 cm⁻¹ 642 cm⁻¹, 613 cm⁻¹ para vibração de tensão ν_1 (AlO₄) [92]. Referente ao C₂S são observadas bandas devido a vibração das ligações Si-O ν_3 em 989 cm⁻¹ e 875 cm⁻¹, ν_1 844 cm⁻¹ e ν_4 515 cm⁻¹. E para C₃A observa-se a banda associada as vibrações ν_2 Al-O em 412 cm⁻¹[37].

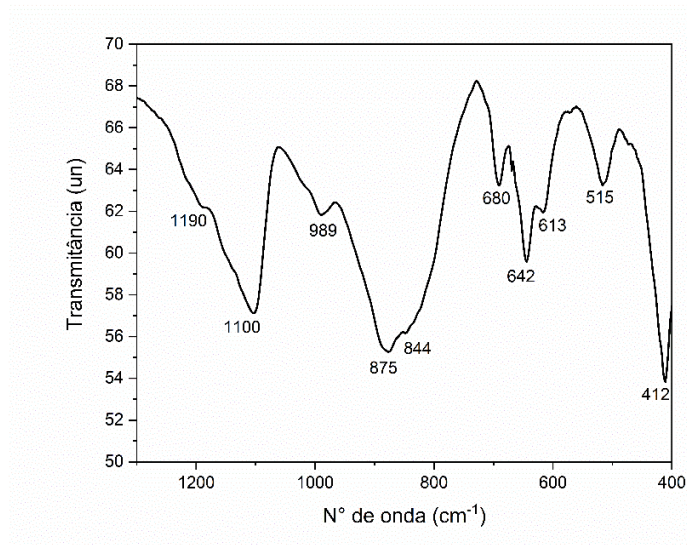


Tabela 2. Bandas de absorção do clínquer CSA

Nº de onda (cm ⁻¹)	Vibração
1190	ν ₃ S-O
1100	
989	ν ₃ Si-O
875	
844	ν ₁ Si-O
515	ν ₄ Si-O
680	ν ₁ Al-O
642	
613	
412	ν ₂ S-O / ν ₄ Al-O
875	ν ₃ Al-O

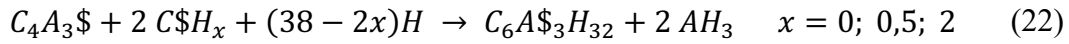
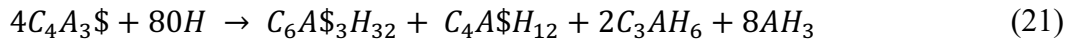
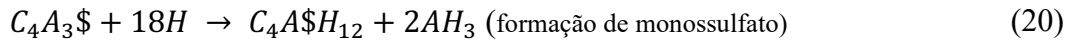
Figura 12. FTIR do clínquer CSA

5.A.2. HIDRATAÇÃO DO CLÍNQUER CSA

5.A.2.1. Considerações gerais

Neste tópico será abordado a hidratação de clínqueres CSA, sintetizando-se os princípios das reações de hidratação e principais características da reação dos clínqueres deste tipo de produto. O desenvolvimento dos cimentos sulfoaluminato de cálcio são uma alternativa com baixo conteúdo de emissão de CO₂ comparado com os cimentos Portland tradicionais. Usualmente cerca de 15-25% em massa de gesso são misturados ao clínquer para otimizar seu tempo de pega, resistência mecânica e estabilidade volumétrica [3,38,42,93]. A hidratação da principal fase do clínquer, a ye'elimita (C₄A₃S) depende fortemente da demanda de água utilizada e da presença do sulfato cálcico e fases secundárias presente, conforme visto nas Eq. 20, 21, 22 abaixo. Em todos os casos existe formação de gibbista ou alguma outra estrutura de hidróxido de alumínio (AH₃). Com baixos conteúdos de água ocorre a formação de monossulfatos [8–11]. Já outros autores observam precipitação de etringita, monossulfoaluminato cálcico, C₃AH₆ e gibbista [62,94–97].

Na presença de sulfato de cálcio (anidrita, bassanita ou gesso), a hidratação da ye'elimita é acelerada e a etringita (AFt) e o hidróxido de alumínio (AH₃) são formadas (Eq. 22).

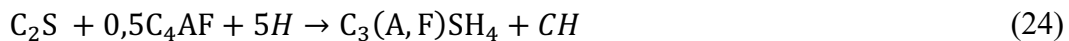


(formação de etringita)

Um fator importante que contribui na velocidade de reações destes materiais está na forma em que o sulfato cálcico se apresenta. Uma formação mais rápida de etringita afeta diretamente o desempenho do ligante no estado endurecido. Por exemplo, a literatura aponta [11] que os tempos de endurecimento do cimento dependem da solubilidade da fonte de sulfato usada (gesso, bassanita ou anidrita). O tempo de pega de ye'elimita + bassanita é curto (~ 20 min) devido à alta solubilidade da bassanita (0,88 g / 100 ml). Winnefeld et al. [96], analisaram a formação de hidratação e a cinética de $C_4A_3\$$ na presença e ausência de diferentes quantidades de gesso e/ou anidrita e associadas a reações de hidratação. Os autores observaram que o gesso teve um impacto maior que a anidrita na cinética de dissolução do $C_4A_3\$$ e no desenvolvimento de resistência mecânica nas idades iniciais.

O gesso melhora a dissolução, induzindo a precipitação de mais produtos de hidratação. A solubilidade da anidrita é baixa (0,21 g / 100 ml), seu uso produz ligantes com menor resistência à compressão nas idades iniciais. No entanto, após 3 d, quando o teor de etringita é semelhante nos dois materiais, a resistência mecânica em argamassas contendo anidrita pode ser ligeiramente maior do que nos materiais com gesso.

A presença de outras fases também podem resultar na formação de produtos como estratlingita, monocarbonatos ou hidrogarneta [5,46,98], conforme visto nas Eq. 23 – 25, a belita pode apresentar uma série de reações secundárias formando estratlingita (C_2ASH_8) Eq. 23, possibilitando um aumento de reações. Formação de portlandita (CH) pode ocorrer entre reação da belita e ferrita (Eq. 24), por fim resultando na formação do hidrogarnet (Eq. 25).



Buscou-se nesta etapa da pesquisa investigar os mecanismos de hidratação do clínquer CSA sob a influência da reatividade de diferentes fontes de sulfato. Neste estudo foram analisadas as propriedades de trabalhabilidade, resistência, cinética de hidratação e caracterização por Rietveld.

5.A.2.2. Estudo da hidratação do clínquer CSA

Nesta etapa do trabalho, foi estudado o efeito das reações de hidratação do clínquer sulfoaluminoso com diferentes fontes de sulfato. Foram analisados nas pastas o desenvolvimento de resistências mecânicas, e microestrutural dos cimentos através da elaboração de corpos-de-prova prismáticos (1x1x6 cm) para as idades de 2 d, 28 d e 90 d, em misturas contendo um total de 23% em massa de sulfato cálcico em conjunto com o clínquer. Foram preparadas um total de 6 pastas: uma de clínquer sulfoaluminoso puro (K-REF), outras cinco contendo 23% de cada tipo de sulfatos, sendo: gesso (K-GES), hemidrato (K-HEM), anidrito (K-ANI), FGD em forma hemidrato (K-FGD) e sulfato sódico (Na₂SO₄) (K-NS). As relações utilizadas para a fabricação das pastas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Composição das amostras de clínquer CSA e sulfatos

Nº	Nomenclatura	CSAK	H ₂ O	Sulfatos					a/c
				Gesso	Hemidrato	Anidrita	Na ₂ SO ₄	FGD	
1	K-REF	100		-	-	-	-	-	0,45
2	K-GES			23	-	-	-	-	0,45
3	K-HEM		45	-	23	-	-	-	0,45
4	K-ANI	77		-	-	23	-	-	0,45
5	K-NS			-	-	-	23	-	0,45
6	K-FGD*			-	-	-	-	23	0,45

*As características desse gesso aparece publicada em [20]

Um dos principais fatores que contribuem na formação dos produtos de hidratação de cimentos etringíticos são as quantias, fontes e tipos de sulfato de cálcio [38,99]. O sulfato de cálcio obtido depende de sua temperatura de calcinação ou autoclavagem, sendo: di-hidrato ou gipsita (CaSO₄.2H₂O), hemidrato, conhecido como gesso de Paris (CaSO₄.0,5H₂O), e anidrita (CaSO₄). Quando o di-hidrato se transforma em hemidrato, submetido a temperaturas até 100°C, é liberada a água livre existente na estrutura. O hemidrato se transforma em anidrita III quando em temperatura até 250°C, possuindo teor de água de cristalização entre 0,06 < ε < 0,11. Em 350°C obtém-se a anidrita II e entre 1100 e 1200°C é obtida a anidrita calcinada à morte [42].

Dependendo do processo industrial de produção, o hemidrato ocorre em duas diferentes formas (α-, autoclavagem e β-, calcinação). Estas duas formas de hemidrato diferem na reatividade com a água e com a força dos produtos de hidratação, não apresentando diferenças estruturais [100].

O tempo de pega de hemidratos são conhecidos por serem consideravelmente curtos, apresentando rápida hidratação, devido a sua reatividade, consequência de sua alta solubilidade (normalmente entre 0,7 g/100 mL e 0,9 g/100 mL), em contraste com a anidrita (aproximadamente 2,5 a 3 g/l) [11,99,101]. Entretanto, o único parâmetro

variável entre ambas as reações é a quantidade de água necessária para a completa formação das fases [11].

Schaefer et al. (2017) verificou para fosfoanidrita, produzida através da calcinação em diferentes temperaturas de fosfogesso, apresenta decréscimo de solubilidade com o aumento da temperatura de calcinação. Os autores verificaram que fosfogesso em fase β -hemidrato resulta em etringita com morfologia em formato de agulhas pequenas, enquanto ao utilizar na fase anidrita ocorre a formação de etringita com forma de longas e finas agulhas.

O gesso utilizado foi de grau analítico. A forma em β -hemidrato foi obtida após calcinação em 150°C no período de 4h. A forma anidrita foi obtida através de calcinação em 1000°C durante 1h.

A cura foi realizada em câmara úmida com 95% de umidade relativa e 25°C de temperatura. Após 24 horas os corpos-de-prova foram desmoldados e voltaram a ser guardados na câmara úmida até idade de rompimento (2d, 28d e 90d).

5.A.2.3. Determinação do comportamento mecânico e mini-slump

Figura 13(a) apresenta os valores médios ($n=4$) do resultado de slump-test medido no instante após hidratação das pastas. Para todas as pastas foram mantidas mesma relação líquido/sólido de 0,45. Verifica-se que o menor espalhamento foi observado para o hemidrato proveniente de um gesso de pureza elevada, seguido de FGD também em forma de hemidrato. Este fenômeno se observa em decorrência a sua rápida hidratação, devido a sua reatividade, consequência de sua alta solubilidade (normalmente 0,88 g/100 mL), em contraste com a anidrita (aproximadamente 0,21g/100 mL) [11,96].

Figura 13(b) mostra os valores de resistência à compressão para os tipos de sulfato para as datas de 3 d, 28 d e 90 d. As amostras K-REF e K-NS foram as que apresentaram menores resistências. Os hemidratos foram os tipos de sulfato que apresentaram melhores resultados à compressão. Ao utilizar o resíduo de FGD observou-se um maior ganho de resistência para maiores idades. O gesso proporcionou aumento de resistências até 28 dias, reduzindo seu valor para idades superiores. Anidrita apresentou menores valores de resistência inicial devido sua solubilidade, sem apresentar perdas ao longo da evolução dos dias de cura.

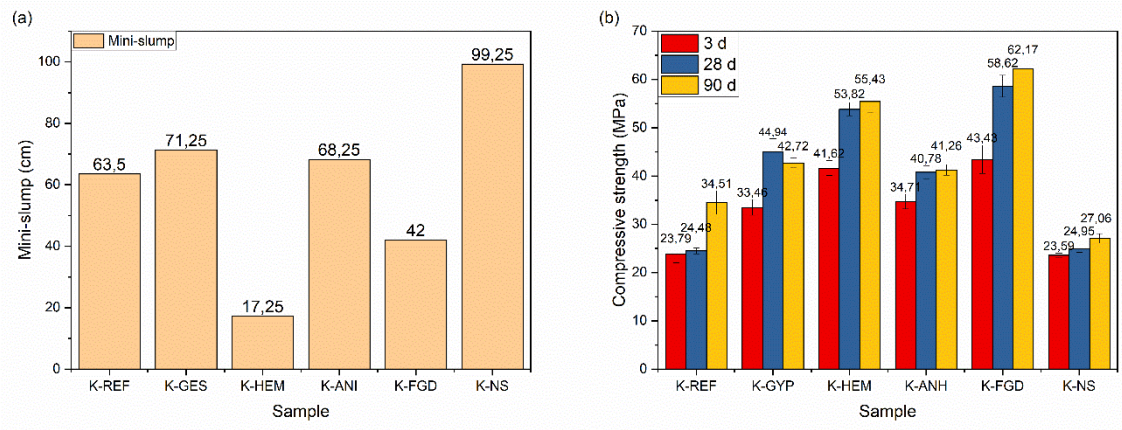


Figura 13. (a) representação da fluidez média e (b) resistências à compressão por tipo de sulfato das pastas

5.A.2.4. Cinética de hidratação

A Figura 14 apresenta as curvas de velocidade de hidratação por grama de cimento seco e o calor total liberado das amostras contendo diferentes tipos de sulfato. Para todas as amostras, o primeiro pico não é identificado durante análise devido as reações iniciarem no instante do primeiro contato da água com o cimento. Para a amostra hidratada com água (K-REF), há um total de quatro picos. O segundo é obtido em 1,39 horas, aproximadamente. O terceiro aparece próximo de 7 horas com um ombro com máximo as 11,20 horas.

Para as amostras K-GES e K-HEM é observado um comportamento parecido, constando formação de três picos. K-GES apresenta um segundo pico em 2,20 horas e seu terceiro aparece próximo a 4,00 horas. Ambos picos apresentam similares intensidades de velocidade de hidratação. Há um ligeiro aumento do período de dormência para esta amostra. Já para K-HEM houve uma aceleração de reações, reduzindo seu período de dormência (mesmo comparado com a referência). O segundo pico aparece em 1,77 h e o terceiro de menor intensidade em 3,75 horas. Para K-ANI ocorre um maior pico em 1,52 horas, seguido de 3 ombros com reduzidas intensidades nos períodos de 2,23h, 4,40h e 8,63h.

Para a amostra K-FGD também ocorre formação de três picos, sendo que o terceiro e último pico apresentou maior intensidade. O segundo pico atingiu ápice em 2,50 horas e o terceiro cerca de 4 horas. Houve pouca alteração no período de dormência ao utilizar este sulfato.

A amostra K-NS apresentou maior período de dormência e formação de mais dois picos além do inicial. O segundo e mais intenso pico ocorre em cerca de 2 horas, e o terceiro mais tardio em aproximadamente 13 horas.

Tabela 4. Parâmetros obtidos através da calorimetria de condução isotérmica para as pastas contendo diferentes sulfatos

Parâmetros calorimétricos	K-REF	K-GES	K-HEM	K-ANI	K-NS	K-FGD
Tp(h)	1,39; 6,50; 11,19	2,20; 4,06	1,77; 3,75	1,52; 2,23; 4,40; 8,63	1,94; 12,92	2,50; 4,06
Cp(J/gh)	10,05; 5,31; 3,67	10,56; 9,70	11,77; 9,82	9,00; 7,84; 4,29; 3,01	7,57; 2,81	8,90; 10,06
Calor total (J/g) 100h	383,10	313,87	287,18	300,82	312,05	304,15

Tp: Tempo calorimétrico por pico; Cp: Calor liberado no pico

Com respeito a liberação de calor total, foi observado redução de calor total para todas as amostras contendo sulfatos. K-REF apresentou calor total de 383 J/g após 100 horas de ensaio. A amostra K-HEM apresentou maior redução de liberação de calor, aproximadamente 25% menor. K-ANI e K-FGD apresentaram redução de 21,5% e 20,6%, respectivamente. Os sulfatos que menos reduziram os calores totais foram K-NS e K-GES, com redução de calor de 18,5% e 18,1%, respectivamente.

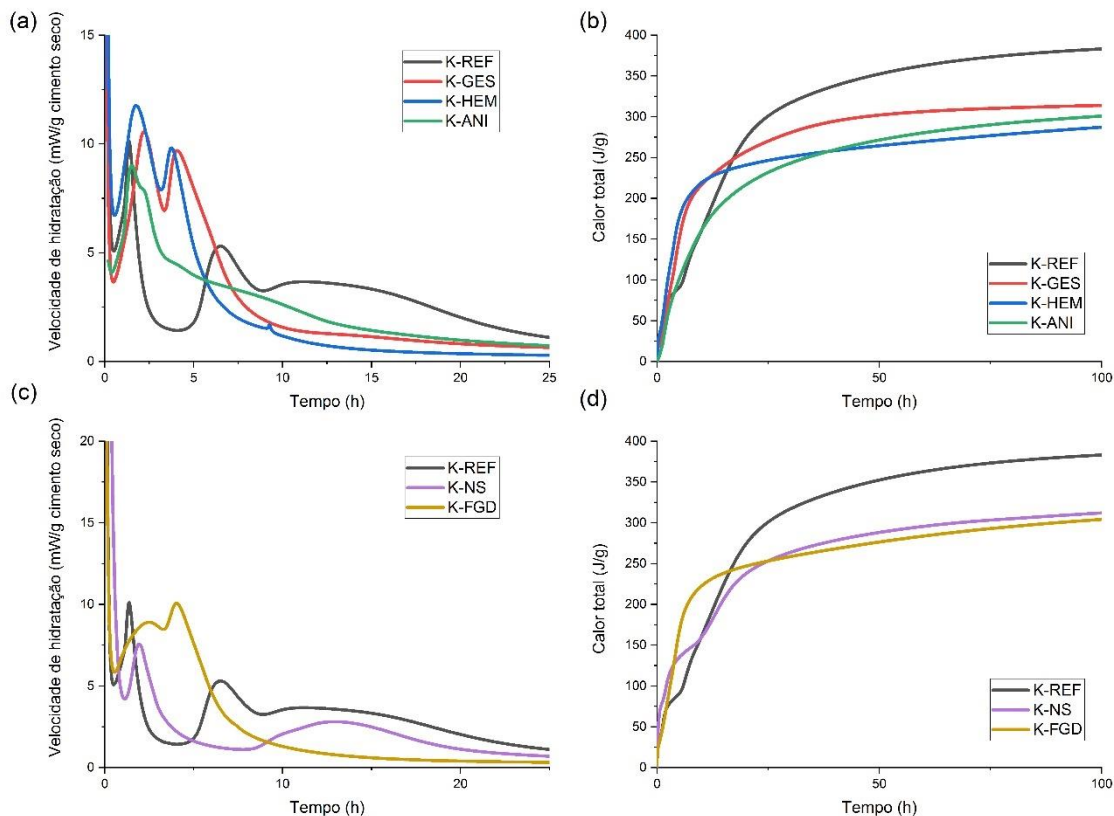


Figura 14 – a) Velocidade de evolução de calor; b) calor total liberado das pastas de K-REF, K-GES, K-HEM e K-ANI e c) velocidade de evolução de calor e d) calor total liberado das pastas de K-NS e K-FDG

5.A.3. ANÁLISE DOS PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO DO CSAK

Após estudos das propriedades mecânicas e calorimétricas iniciou-se a avaliação microestrutural por meio do estudo da formação dos hidratos destes cimentos. Foram realizadas a utilização das análises mineralógicas e microestruturais de DRX e FTIR.

5.A.3.1. Análise Mineralógica das pastas: DRX

A figura 5 apresenta os difratogramas do clínquer sulfoaluminoso e das pastas hidratadas em 3d, 28d e 90d para todos os tipos de sulfatos empregues nesta etapa. Para o cimento anidro foi verificado as fases típicas do clínquer sulfoaluminoso (como a ye'elimita e belita). Analisando as variações dos difratogramas ao longo do tempo e com diferentes fontes de sulfato revelou o seguinte:

- Para todas amostras se observa o declínio das linhas de difração associados as fases presentes no clínquer anidro. A cinética de consumo das linhas de difração de ye'elimita foram maiores para amostras contendo qualquer sulfato. Não foi observado influência do consumo da belita nas fases formadas;
- Para K-NS há linearidade entre o consumo dos picos de ye'elimita e formação de thenardita, quase inalterando as intensidades de etringita. Pequenas intensidades de Fase U (monossulfato sódico) já são visíveis em 3 dias de hidratação;
- Há redução de intensidade de etringita a partir de 3 dias para K-REF e K-ANI, assim como em 28 dias para K-GES.

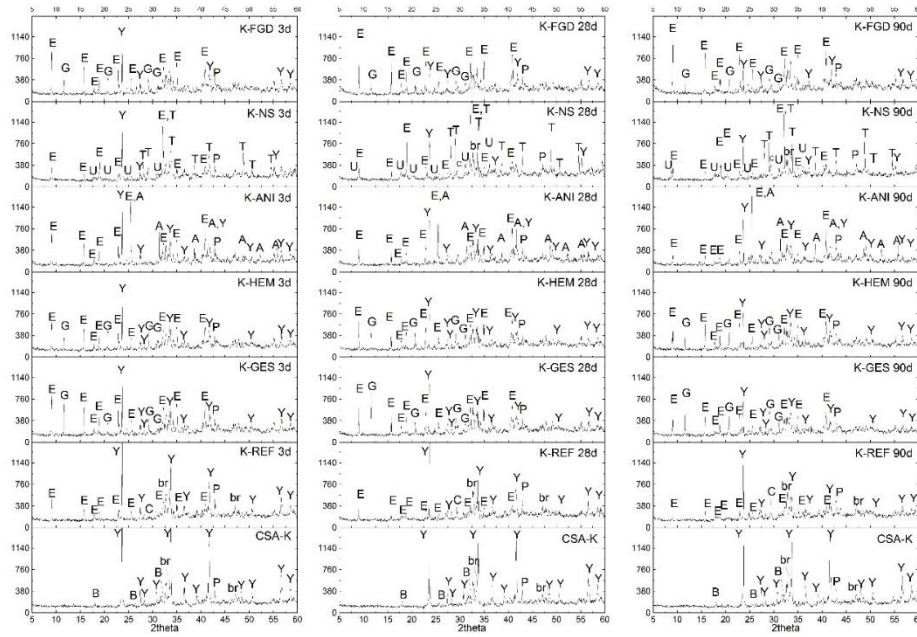


Figura 15. Difratomogramas das amostras de clínquer anidro e hidratadas em a)3d, b) 28d e c) 90d

5.A.3.2. Análise Microestrutural: FTIR

Na Figura 16 são apresentados os espectros de resposta dos ensaios de FTIR pelo comprimento de onda para as amostras de clínquer CSA hidratadas em 3d, 28d e 90d. Na Tabela 5 são especificadas as frequências de vibração das bandas características dos principais produtos de reação identificados.

A análise dos espectros respostas dos ensaios de FTIR contribuiu para os dados obtidos por ensaios de DRX, verificando a presença de bandas referentes a etringita para os produtos de hidratação de todas as amostras, representadas pelas linhas tracejadas vermelhas na Figura 16, apresentando as vibrações dos compostos na Tabela 5.

Nos espectros respostas para as amostras hidratadas as atribuições das bandas não ocorrem de maneira simples, já que há sobreposição de algumas bandas. As bandas de 3635 cm^{-1} , 3480 cm^{-1} , 1760 cm^{-1} , 1665 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , 615 cm^{-1} , 544 cm^{-1} y 410 cm^{-1} , pertencentes a etringita são sobrepostas com as bandas referentes ao hidróxido de alumínio pobremente cristalizada (3620 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} y 516 cm^{-1}) [92]. Para todas amostras, exceto K-FGD, verifica-se aumento das bandas de carbonatação através do tempo através das bandas em 1420 cm^{-1} e 875 cm^{-1} [102].

Para amostra K-NS observa-se a presença de tenardita através das bandas presentes em 640 cm^{-1} y 620 cm^{-1} (ver destaque azul na Figura 16) e da presença de AFm: fase U através das ligações de Al-O em 524 cm^{-1} [103,104].

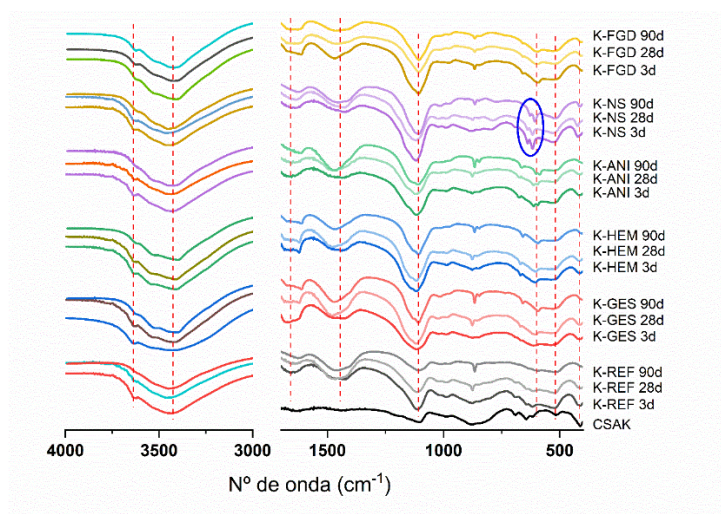


Figura 16. Espectros FTIR do clínquer CSA anidro e das pastas hidratadas com diferentes sulfatos em 3d, 28d e 90d

Tabela 5. Bandas FTIR dos hidratos do clínquer CSA associadas as vibrações de seus compostos

Nº de onda (cm ⁻¹)	Vibração	Composto
1190	v3 S-O	C ₄ A ₃ \$
1100	v3 S-O	C ₄ A ₃ \$
875	v3 Al-O	C ₄ A ₃ \$
680	v1 Al-O	C ₄ A ₃ \$
642	v1 Al-O	C ₄ A ₃ \$
613	v1 Al-O	C ₄ A ₃ \$
412	v2 S-O / v4 Al-O	C ₃ A
989	v3 Si-O	C ₂ S
875	v3 Si-O	C ₂ S
844	v1 Si-O	C ₂ S
515	v4 Si-O	C ₂ S
877	v3 C-O	Calcita
3635	O-H	Etringita
3480	O-H	Etringita
1760	v3 S-O	Etringita
1665	v3 S-O	Etringita
1415	v3 S-O	Etringita
1110	v3 S-O	Etringita
880	v3 Al-O	Etringita
615	v2 S-O	Etringita
544	v1 Al-O	Etringita
410	v4 Al-O	Etringita
3620	O-H	AH ₃
1020	Al-OH	AH ₃
516	Al-O	AH ₃
1130	v3 S-O	Na ₂ SO ₄
640	v3 S-O	Na ₂ SO ₄
620	v3 S-O	Na ₂ SO ₄

5.A.3.2. Análise Termodinâmica

A termodinâmica permite compreender e controlar processos de fabricação, assim como otimizar propriedades do cimento. Diagramas de fases são ilustrações gráficas das regras de Gibbs e este método delimita-se nos dados obtidos através de experimentos, especialmente para sistemas multicomponentes [105].

Para compreender o funcionamento de hidratações e reações químicas dos diferentes tipos de cimento e possibilitar a otimização de misturas através de majoração de formação de determinados produtos hidratados/reagidos, podem ser utilizadas ferramentas de modelagem termodinâmica que predizem a formação dos produtos e da solução de poro [106]. É realizado o uso difundido entre pesquisadores do software livre GEMS[®], um programa avançado que trabalha com códigos de métodos geoquímicos de energia livre de Gibbs, definida como a grandeza que mede a totalidade de energia associada a um sistema termodinâmico, levando a compreensão de sistemas isotérmicos ou isobáricos.

Para os dados de espécies aquosas e outros sólidos são utilizados banco de dados de GEMS-PSI e para as fases cimentícias dados de CEMDATA14 da EMPA[®]. Bizzozero [64](2014) afirma que para hidratação de cimentos comuns, assim como cimentos etringíticos, os dados de entrada são as fases anidras, conteúdo de água, temperatura e pressão, sem levar em consideração as cinéticas.

O padrão de energia livre de Gibbs de formação, equação (26), é definida como a mudança da energia livre de Gibbs que acompanha a formação de 1 mol de substância específica em estado padrão (25°C e 100 kilopascals). Todo elemento em estado padrão apresenta padrão de energia livre de Gibbs de formação igual a zero.

$$\Delta fG = \Delta fG^\circ + RT \ln K \quad (26)$$

Em que:

ΔfG é o padrão de energia livre de Gibbs de formação;

ΔfG° é a energia livre de Gibbs, igual a zero em equilíbrio;

R é a constante universal de gás igual a 8,314 J/K/mol;

T é a temperatura absoluta;

K é o coeficiente de atividade;

O coeficiente de atividade depende é o fator utilizado para explicar os desvios do comportamento ideal de misturas, dependendo de fatores como a força iônica da solução, temperatura e outras espécies iônicas. O coeficiente de atividade está relacionado ao conceito de atividade química. A equação de Debye-Hückel, utilizada para calcular o coeficiente de atividade e vista na equação (27), provem da explicação teórica para a idealidade de soluções.

$$\log \gamma_1 = \frac{-Az_1^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_1 \sqrt{I}} + bI \quad (27)$$

Em que A e B são parâmetros dependentes da constante dielétrica da água e da temperatura, z_1 é a carga iônica, a_1 é o parâmetro dependente do tamanho do íon, b é o parâmetro semi-empírico e I é a força iônica da solução aquosa. Vale ressaltar que esses

cálculos dos coeficientes de atividade estão inclusos e são calculados no software livre GEMS.

Lothenbach e Gruskovnjak [107] iniciaram a aplicação de modelos termodinâmicos em cimentos álcali ativados contendo escórias de alto forno, entretanto o estudo acabou utilizando um modelo termodinâmico de C-S-H, no qual não levou em consideração a parcela de alumina e sais básicos presentes nesses géis. Meyers et al. [108] realizaram pesquisa desenvolvendo um modelo termodinâmico para a formação de géis voltados para álcali ativação, descrevendo inteiramente a formação de géis C-(N-)A-S-H.

Para desenvolver os modelos é assumido que há equilíbrio químico entre a fase sólida, aquosa e gasosa e que há dissolução congruente em cada partícula do aluminossilicato, ou seja, toda substância é dissolvida. Snellings [109] afirma que assumir a dissolução congruente² só é válida para aluminossilicatos vítreos com composição química parecida com a de escórias de alto forno quando em condições de pH iguais ou superiores a 13. Até o momento, a aplicação desses modelos se fez especificamente para cimentos com alto teor de cálcio, não havendo aplicação em cimentos com baixo teor de cálcio.

A modelagem termodinâmica foi empregada para calcular a montagem de hidratos estáveis de clínquer CSA sem e com diferentes sulfatos para comparar com os resultados experimentais. O cálculo do volume da fase é mostrado na Figura 17. Nos resultados considerou-se que as fases de ye'elimita, belita e sulfato reagiram completamente na água. O software previu a ocorrência de etringita, monossulfato, estratlingita e $Al(OH)_3$ para todas as amostras. Esta previsão não está de acordo com resultados experimentais onde monossulfato e estratlingita não foram identificados até 90 dias de hidratação. A estratlingita não foi observada até 90 dias de hidratação na análise experimental devido à baixa reação da belita até este tempo de cura.

Isso ocorre em consequência de cálculos termodinâmicos fornecerem fases estáveis, enquanto que nas condições experimentais este equilíbrio termodinâmico pode não ser alcançado [110]. Observa-se menor teor de etringita ($0,34 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ de fase sólida) para K-REF, confirmando os dados experimentais. Porém, para o clínquer contendo sulfatos, o K-GES apresentou maior teor de etringita ($28,52 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ de fase sólida), seguido por K-HEM e K-FGD ($17,08 \text{ cm}^3$ e $18,07 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ de fase sólida, respectivamente). K-FGD apresentou maior formação de etringita devido à presença de outras fases presentes no FGD. O sulfato de cálcio aumenta o volume total de hidratos enquanto o sulfato de sódio reduz esse volume, explicando a menor resistência mecânica. K-NS também formou a tenardita.

² Mecanismo de interação em que toda substância é dissolvida no processo químico.

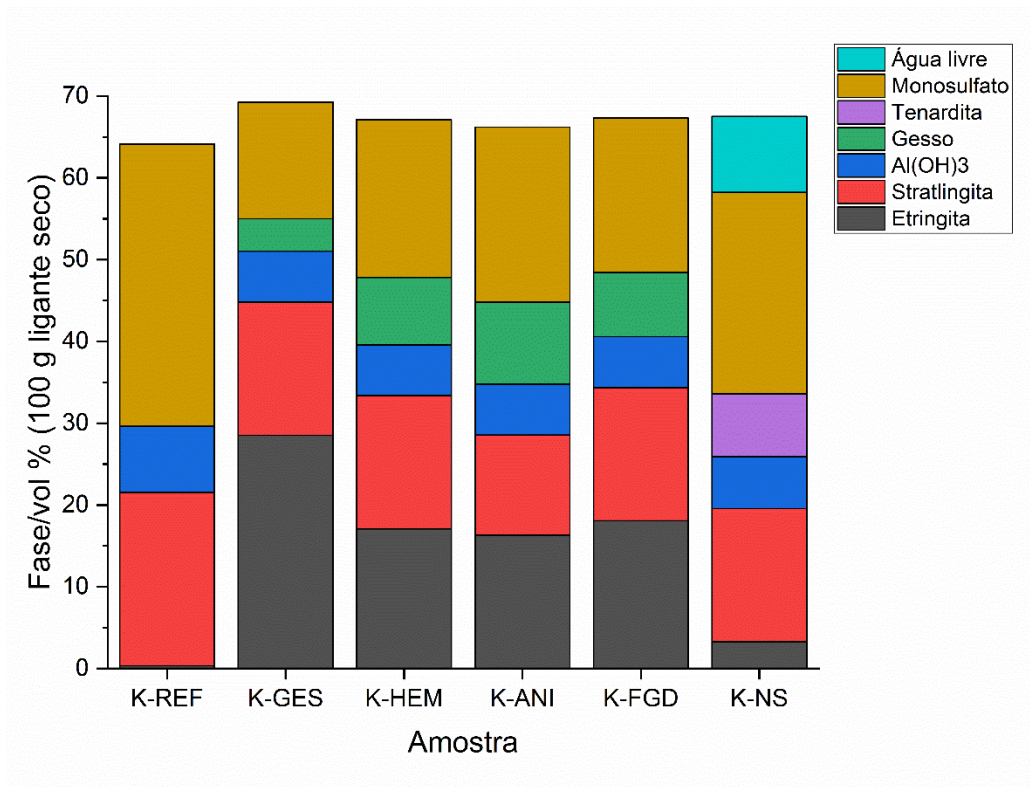


Figura 17 - Teor de fase calculado dos conjuntos de hidrato estável termodinâmico em cm^3 por 100 g de ligante seco

5.A.4. DISCUSSÃO

O principal propósito desta fase foi de aprofundar o conhecimento sobre a hidratação do clínquer sulfoaluminoso comercial frente a diferentes fontes de sulfatos. Compreender o efeito dos tipos de sulfatos na hidratação de um clínquer sulfoaluminoso comercial é relevante para o controle de reações de hidratação e do ganho das propriedades mecânicas. Os resultados vão ser discutidos inicialmente através da influência das diferentes formas de gesso, bassanita e anidrita, em seguida a influência do tenardita, seguido do resíduo de FGD em forma de hemidrato sendo por último realizado comparação entre os modelos de hidratação realizados por método Rietveld.

a) Gesso, Bassanita e Anidrita

A solubilidade das fontes de sulfato de cálcio de gesso, bassanita e anidrita são 0,24 g/100 mL, 0,88 g/100 mL e 0,21 g/100 mL, respectivamente [111]. Estes valores estão de acordo com os valores de mini-slump, apresentando maior valores de espalhamento para menores valores de solubilidade.

Dentre as diferentes formas de sulfato, a bassanita foi a que apresentou maior perda de fluidez, conforme Alvarez-Pinazo [112], isso ocorre devido sua elevada dissolução e

rápida deterioração dos grãos por ataque intergranular, que resultam no aumento da área superficial e consequentemente no aumento da viscosidade.

O comportamento mecânico estudo para as amostras contendo diferentes formas de gesso P.A. também foram estudadas. Claramente observamos que os sulfatos apresentam um papel importante para as resistências à compressão das amostras. Para 3 dias de hidratação foi verificada resistências similares entre K-GES e K-ANI (~34 MPa), por outro lado a amostra contendo bassanita (K-HEM) foi a que apresentou maior resistência à compressão. Observa-se que o aumento nas resistências mecânicas destas pastas é consistente com a evolução na formação de etringita ao longo do tempo.

Ao contrário do verificado na literatura [111], as amostras contendo bassanita (hemidrato) apresentaram melhores resistências à compressão, dentre todas as formas de sulfato estudadas.

Referente a calorimetria é observado uma redução do período de dormência para as amostras contendo gesso, bassanita ou anidrita. Isto ocorre devido maior presença de íons SO_4^{2-} que aceleram as reações iniciais. Gesso e bassanita reduzem a quantidade de picos, aumentando suas intensidades. O hemidrato é o sulfato que mais acelera as reações devido sua maior solubilidade. Por outro lado, para anidrita foi verificada a unificação dos dois primeiros picos, sendo identificado o segundo pico como um ombro em 2,23h. Estas acelerações nos picos inferem na reação de dissolução da ye'elimita com o uso dos sulfatos.

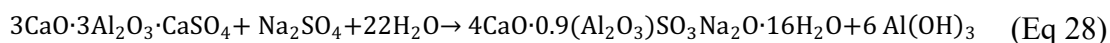
Estudo de clínquer CSA com diferentes fontes de sulfato [113], aponta que é possível observar a depleção de gesso em de um ombro entre 11-14h de hidratação em que ocorre formação de monossulfatos ao invés de etringita. García-Maté et al. [111] identificaram início de transformação do hemidrato em gesso após 20 minutos de hidratação. Neste presente trabalho não foi identificada formação fases AFm através dos estudos de DRX e FTIR ao utilizar *sulfatos cálcicos*, sendo apenas verificado para hidratação do clínquer puro nas primeiras horas de hidratação, sendo esta convertida em etringita com a evolução da cinética.

b) Sulfato sódico e precipitação de thenardita (Na_2SO_4) e Fase U ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)

Devido a isso maiores concentrações de íons de SO_4^{2-} e Na^+ estão presentes na solução do clínquer sulfoaluminoso e maior a alcalinidade do meio. Portanto ocorre o favorecimento de formação de fases de monossulfatos ao invés de etringita [10,103,104]. Sánchez-Herrero et al. [10] avaliaram a hidratação de fases pura de ye'elimita em um meio alcalino (8M de NaOH). Os autores observaram formação de tenardita, espécies de aluminato cálcico e carbonatos. A formação destas fases foi intensa que aos 28 dias o material esfarelou devido as reações de expansão.

Para este estudo, ao hidratar ye'elimita com sulfato sódico ocorre a formação de fase U e maior formação de AH_3 (Eq. 28). Através da Figura 18 observa-se as maiores quantidade

de formação de AH₃ quando comparado com sulfatos cálcicos. Por outro lado a baixa quantidade da fase U é devido sua baixa cristalinidade, dificultando sua quantificação.



(formação de fase U)

Li et al. [103] observaram que ao diminuir a alcalinidade do meio, a fase U se transforma em etringita passando previamente por monossulfoaluminato de cálcio. Os autores observam as seguintes transformações com o decréscimo do pH da solução: Fase U – C₄AH₁₃ – C₄A\$H₁₄ – C₄A\$₃H₃₂. No entanto neste trabalho não foi possível identificar este comportamento ao hidratar CSA em conjunto com sulfato sódico. A reação da Eq. 28 entre o sulfato sódico e ye'elimita reduz os íons de sódio presente na solução resultando na ineficácia da função de aditivo alcalino ao silicato cálcico.

c) FGD-hemidrato

Quando utilizado o FGD em forma de hemidrato foi identificado uma perda de fluidez menor que a do hemidrato puro, associado a sua maior reatividade (aumento de grau de reação da ye'elimita). Ocorre aceleração de reações de hidratação quando comparado com a hidratação do clínquer puro. A formação de um segundo pico mais intenso que o primeiro está relacionado a uma dissolução de íons mais lenta, provavelmente causando um maior preenchimento de vazios.

A morfologia da etringita formada com β-hemidrato contribui no processo de densificação dos sistemas, conforme verificado por Schaefer et al. [76]. Observa-se que nas amostras contendo FGD-hemidrato (produzida através da calcinação em diferentes temperaturas de FGD) ocorre decréscimo de solubilidade com o aumento da temperatura de calcinação. Os autores verificaram que fosfogesso em fase β-hemidrato resulta em etringita com morfologia em formato de agulhas pequenas, enquanto ao utilizar na fase anidrita ocorre a formação de etringita com forma de longas e finas agulhas.

Este resultado dos autores é uma indicação que ocorre uma maior densificação da mistura ao utilizar FGD-hemidrato na hidratação de clínquer CSA. A formação de morfologia de etringita com menores agulhas melhora o desempenho mecânico das pastas, assim como o resultado de maiores formações de etringita (Figura 18e).

5.A.4.1. Hidratação do clínquer:

Modelos de hidratação das misturas normalizadas para 100g de cimento seco para 0d, 3d, 28d e 90d são apresentados na Figura 18. É observado para o clínquer sem presença de sulfatos uma lenta dissolução das fases de ye'elimita e C₂S, seguida de formação de gesso. Conforme observado através dos difratogramas da Figura, somente foi observado

formação de CAH_{10} para as amostras sem sulfatos apenas nas primeiras horas de hidratação, sendo esta fase convertida em idades superiores.

Observa-se uma redução de quantidade de C_2S após 28 dias de hidratação para amostra referência. Para amostras contendo sulfatos o principal consumo da fase C_2S ocorre aos 3 dias, sem reduzir significativamente sua quantidade até 90 dias de hidratação.

Ocorre dissolução de ettringita em gesso e gibbsita (crescimento de formação de AH_3 e gesso enquanto há redução de fase de ettringita e ye' elimita). Entretanto isto não causa redução das resistências mecânicas, sendo atribuída o ganho entre 28 d e 90 d a larga formação de fase AH_3 . Para três dias, para todas as amostras contendo sulfato cálcico foi observado cerca de 2 vezes maior formação de ettringita quando comparado com a hidratação do clínquer do CSA. Para todas as amostras, a mais intensa dissolução de belita ocorre entre 28 d e 90 d, entretanto, estas dissoluções ainda são baixas para esta idade. É observado que nas misturas que apresentaram maior fluidez houve maiores formações de AH_3 . A crescente formação de gibbsite cristalina resulta em menores preenchimento de poros devido redução da formações de hidratos de fase-gel de hidróxido de alumínio. A formação de maior produtos gel-like está associado a uma mistura com maior coesão devido densificação [8].

Há maior crescimento de AH_3 para amostras contendo sódio (K-NS). Inicialmente o Na_2SO_4 adicionado reagiu com a ye' elimita formando a maior porcentagem de AH_3 dentre todas as amostras (10.7%), associamos isso a primeira reação pós hidratação em 1,94 h. Ocorre nova formação de thenardita em 12,92 h de hidratação, correspondente a formação de um pico mais largo em calorimetria. Conforme visto em trabalho recente [104], em um ambiente com maior alcalinidade, a formação de ettringita é restringida, resultando em maiores formações de AH_3 , assim como ocorre a formação de fase U (AFm).

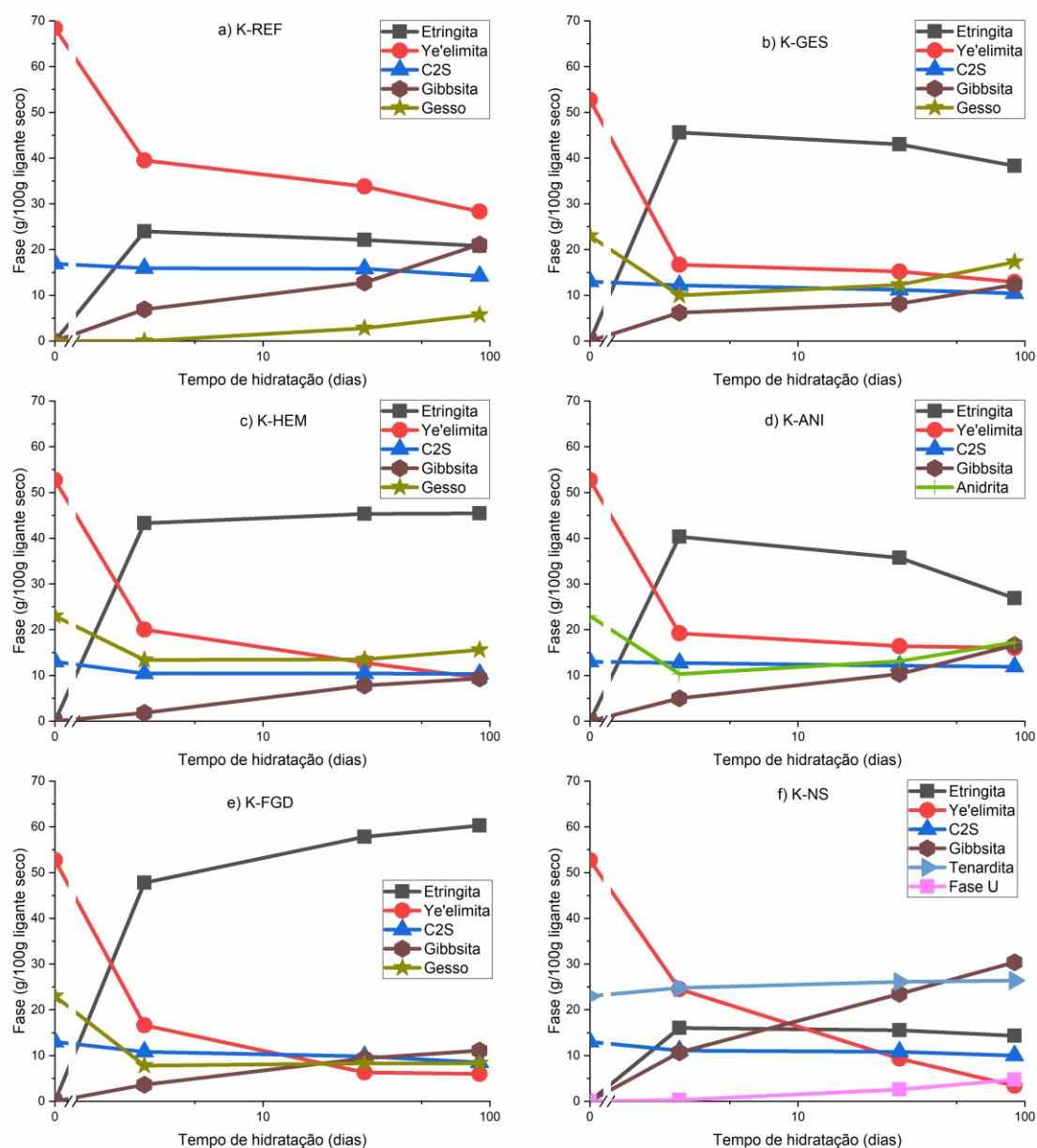


Figura 18. Evolução da quantificação das fases sólidas durante a hidratação do a)K-REF, b)K-GES, c)K-HEM, d)K-ANI, e)K-FGD, f)K-NS

K-FGD foi a amostra com maior formação de etringita e maiores consumos de sulfatos e ye'elimita. Não houve precipitação de gesso durante o tempo de hidratação analisado, como ocorre no caso de K-HEM e K-GES. Baixa formação de Gibbsita foi verificada.

Um comparativo do conteúdo das fases (% em massa) obtido através da análise termodinâmica e de Rietveld para 90 dias de hidratação é mostrado na Figura 19. Os hidratos estáveis termodinâmicos foram calculados através do método Rietveld para 90 dias de hidratação, fazendo uso da parcela reagida de cada fase anidra e implementados no software GSAS para melhor representar os resultados experimentais. A etringita continua a ser observada nos resultados termodinâmicos, mas com menor quantidade, esta

fase não foi observada na análise de Rietveld. Acredita-se que a não formação de estrarlingita está associada a:

- 1) uma substituição de silício de Al^{3+} na rede de hidratos de etringita [114] ou
- 2) o procedimento de interrupção da hidratação pode afetar a microestrutura da estrarlingita devido à desidratação e desordem da fase [115].

O procedimento de hidratação também pode afetar da mesma forma outras fases do tipo monossulfato.

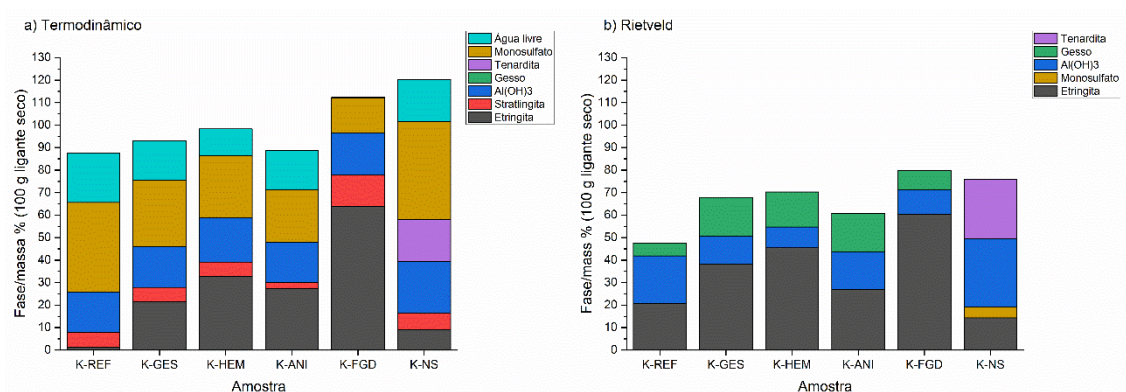


Figura 19 – Fases calculadas (% massa / 100 g de ligante seco) de a) Termodinâmica para e b) Análise de Rietveld para 90 dias de hidratação das amostras

5.A.4.2. Grau de hidratação:

Para todas as idades estudadas foram realizadas análises de grau de hidratação das pastas através do auxílio das análises de Rietveld das fases cristalinas, realizadas nas medidas de XRD. A Figura 20 mostra o grau de hidratação de Ye'elimita e Belite para todas as misturas estudadas. O grau de hidratação do clínquer puro (K-REF) apresentou menor grau de hidratação para ye'elimita. Belite apresentou maior reação após 90 dias de hidratação. Ao misturar sulfatos ao clínquer houve incremento de grau de reação da ye'elimita entre 11% e 26% aos 3 dias e entre 11% e 35% aos 90 dias. Ao utilizar anhydrite ocorreu menor hidratação de belite (10% aos 90 dias) e desenvolve quase toda sua reação de ye'elimita nas primeiras idades. O FGD-hemidrato resultou em maiores hidratações de belite, atingindo 45% de hidratação.

Apesar do sulfato sódico resultar em maior grau de hidratação da ye'elimita (até 94% aos 90 dias), não ocorreu formação da principal fase resistente (etringita), dando lugar ao sulfato sódico e monossulfatos. Outro aspecto que resulta na redução de resistência nessas amostras é a ocorrência de maior formação de AH_3 em forma cristalina. Trabalho recente de Chang et al [116] verificaram há maior desenvolvimento de resistência quando o hidróxido de alumínio ocorre na forma amorfa.

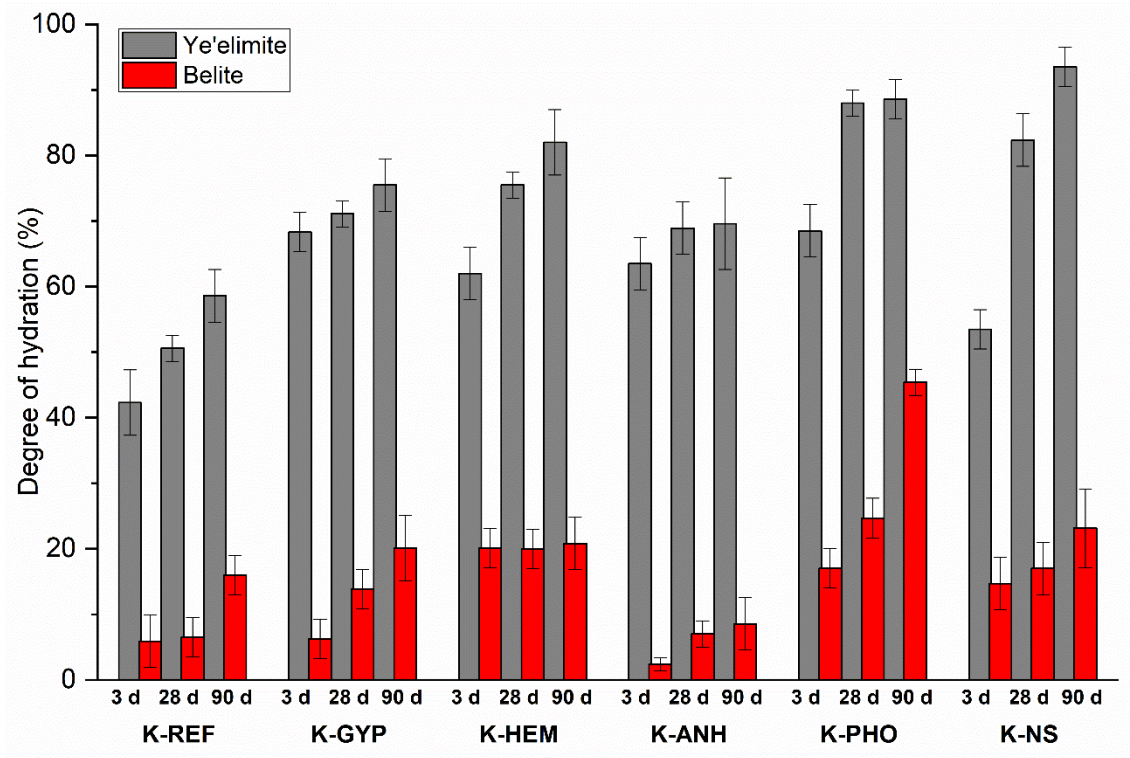


Figura 20. Evolução do grau de hidratação das pastas de clínquer através das análises de Rietveld

***5. PARTE B: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO
CIMENTO SULFOALUMINOSO (CSA) EM
DIFERENTES PH***

5. PARTE B: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO (CSA) EM DIFERENTES PH

5.B.1. CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO (CSA)

Nesta etapa da pesquisa foi utilizado o cimento sulfoaluminoso comercializado por i.tech ALI CEM GREEN® [117]. O difratograma do cimento CSA é apresentado na Figura 21. Ao realizar o método de Rietveld foi observado a presença de 52,6% de Ye'elimita (C_4A_3S), 22,1% de Anidrita, 20% de silicatos (14,9% de C_2S , 5,0% de Bredigita - $Ca_7Mg[SiO_4]_4$ e 1,6% de Gehlinita - $Ca_2Al[AlSiO_7]$), 2,8% de Periclase (MgO) e 1,0% de Aluminato tricálcico (C_3A). A bredigita é um silicato cálcico de magnésio, uma fase com baixa reatividade, praticamente inerte [118]. A composição química medida por fluorescência de raios-X pode ser visualizada na Tabela 6.

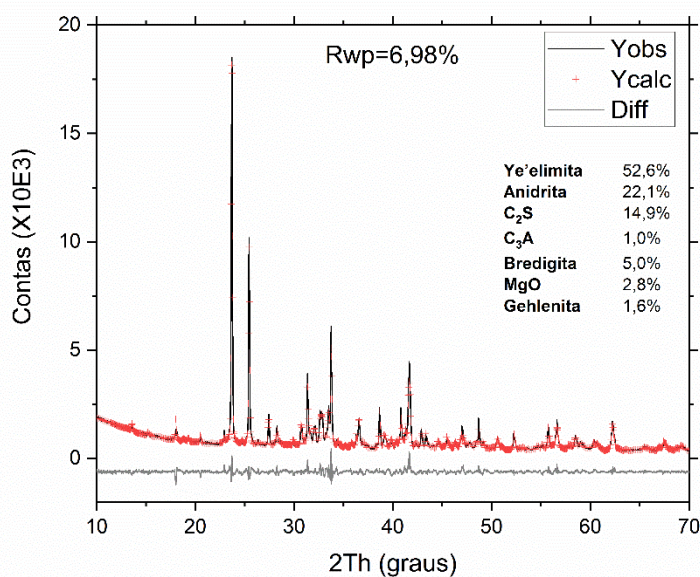


Figura 21. Difratograma do cimento CSA (ICSD N° 80361: C_4A_3S ; 720916 : Anidrita; 9828: Bredigita; 81096 C_2S ; 9863: MgO; 151369: C_3A ; 160329: Gehlinita)

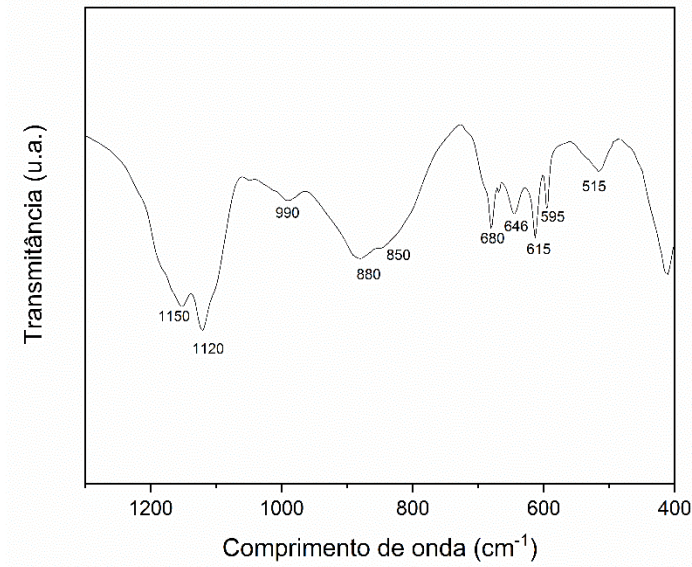
Tabela 6. Análise química do cimento CSA

Composição química	
Óxidos	(% em massa)
CaO	41.50
Al ₂ O ₃	23.20
SO ₃	18.36
SiO ₂	8.14
MgO	3.22
Fe ₂ O ₃	1.05
Na ₂ O	0.86
SrO	0.45
K ₂ O	0.44
Outros	1.33
¹ PF	1.45

¹PF- Perda ao fogo

A Figura 10 apresenta os espectros de FTIR para o cimento CSA anidro, apresentando resultados similares ao clínquer, exceto pela presença dos sulfatos correspondentes a anidrita pelo qual se sobrepõem a ye'elimita em 1120 cm⁻¹, 680 cm⁻¹, 613 cm⁻¹ e 594 cm⁻¹ [119]. As bandas associadas a ye'elimita com as vibrações de estiramento antissimétrico de ν_3 SO₄ tetraedro em 1190 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹, juntos com a banda em 412 cm⁻¹ de ν_2 S-O e 680 cm⁻¹ 642 cm⁻¹, 613 cm⁻¹ para vibração de tensão ν_1 (AlO₄) [92]. Referente ao C₂S são observadas bandas devido a vibração das ligações Si-O ν_3 em 989 cm⁻¹ e 875 cm⁻¹, ν_1 844 cm⁻¹ e ν_4 515 cm⁻¹. E para C₃A observa-se a banda associada as vibrações ν_2 Al-O em 412 cm⁻¹[37].

Tabela 7. Bandas de absorção do cimento CSA



Nº de onda (cm ⁻¹)	Vibração
1150	ν ₃ S-O
1120	
680	
990	ν ₃ Si-O
880	
850	ν ₁ Si-O
515	ν ₄ Si-O
680	ν ₁ Al-O
646	
615	
595	ν ₂ S-O /
412	ν ₄ Al-O
880	ν ₃ Al-O

Figura 22. FTIR do cimento CSA

A Figura 23 apresenta os valores de granulometria observados para o cimento sulfoaluminoso, observa-se menor tamanho de partícula devido a segunda moagem quando adicionado sulfato cálcico no cimento. 90% das partículas encontram-se abaixo do tamanho 11,51 µm.

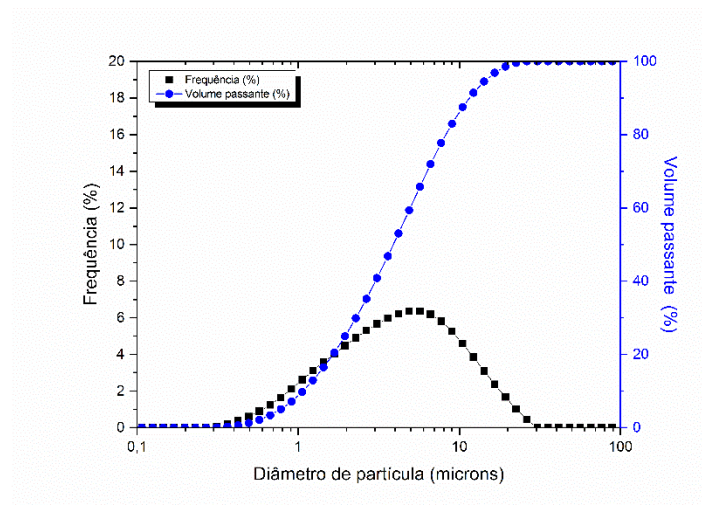


Figura 23. Granulometria do cimento CSA

5.B.2. CARACTERIZAÇÃO DO CSA COM NaOH

5.B.2.1. Considerações gerais

Os efeitos de álcalis na hidratação de cimentos sulfoaluminosos foram estudados na literatura com alguns trabalhos direcionados na hidratação em diferentes meios alcalinos de fases puras de ye'elimita e belita [10,63,120,121]. Ogawa e Roy [63] verificaram que a presença de NaOH entre as faixas de 0,01 M e 2 M aceleraram a hidratação da ye'elimita porém não afetaram os produtos de hidratação, Winnefeld [110] encontraram resultados similares em estudos de suspensão de ye'elimita com relação líquido/sólido 2/1 na presença de 0,01 M e 0,1 M de KOH. Trabalho de Zhang e Chang [121] mostraram que com o aumento do pH para a hidratação de ye'elimita sintética (estudo com concentrações de 0,01 M a 8 M de NaOH), ocorre o aumento do grau de reação e cristalinidade para formação de AH_3 .

Por outro lado, Sánchez-Herrero et al. [10] apesar de também verificarem aceleração da hidratação de fase ye'elimita sintética ao utilizar 8 M de NaOH, porém ocorreu a inibição de formação de etringita, favorecendo a formação de hidrogarnet, tenardita e nordstrandita. Quanto estudos da reatividade da belita em altas molaridades (8 M de NaOH) ocorre o aumento do grau de hidratação desta fase, alterando o tipo e formação de produtos hidratados [120].

Para os principais produtos formados na hidratação do CSA (etringita e AH_3) o pH está diretamente relacionado ao seu grau de cristalinidade. Referente a hidratação da etringita, é sabido que a estabilidade desta fase é altamente dependente das faixas de valores de pH e que a mesma precipita entre as faixas de 10,43 e 12,52 em 25°C [122], no entanto estudos recentes reportaram que etringita cristalina e compostos amorfos tipo-etringita são formados em altos valores de pH [33,123].

A cristalinidade de AH_3 durante a hidratação de ye'elimita sintética mostra que em 0,1 M de NaOH ocorre a formação de AH_3 microcristalino (tamanho médio entre 8 nm a 9 nm). Em altas molaridades (5 M a 8 M de NaOH) o tamanho médio cresce entre 30 nm para 40 nm. Um cristal de tamanho maior pode induzir a uma matriz mais porosa e menores resistências mecânicas. Em 8 M de NaOH, AH_3 reage com íons OH podendo desaparecer [121].

Embora os trabalhos citados anteriormente mostrem investigação em fases puras, o efeito do aumento do pH na hidratação de cimento sulfoaluminato (CSA) comercial, na presença de sulfato de cálcio ainda é pouco conhecido. É importante entender o efeito da alcalinidade na hidratação da CSA, pois isso poderia contribuir para novas formas de elaboração de cimentos misturados [121,124] e híbridos[10,121]. Esses cimentos podem ser o resultado da adição de materiais suplementares com álcalis que aumentam moderadamente a alcalinidade e hidratação com a incorporação de um ativador alcalino (cimentos híbridos). O presente estudo teve como objetivo determinar o efeito do pH na

hidratação de um cimento sulfoaluminoso fabricado industrialmente, analisando a resistência mecânica, a cinética de hidratação e a microestrutura.

5.B.2.2. Hidratação do CSA

Cinco diferentes misturas foram preparadas para analisar a hidratação em três idades (2, 28 e 90 dias): Uma amostra hidratada somente com água foi utilizada como referência, assim como o cimento hidratado com 0,1 M, 1 M, 4 M e 8 M de NaOH como solução alcalina (Tabela 8). Todas as pastas foram preparadas com uma relação solução/cimento (s/c) de 0,45 em massa. Esta relação foi determinada através da referência (CSA + água) que assegurou água suficiente para obter uma boa consistência de acordo com o teste de consistência descrito na norma europeia (EN 196-3). O efeito da solução alcalina na pasta foi determinado pela média de quatro diâmetros lidos no espalhamento utilizando um molde de mini-slump [125].

Tabela 8. Composição realizadas para as amostras de estudo com NaOH

Amostra	H ₂ O	NaOH (g líquido por 100 g sólido)				s/c	Densidade (g/cm ³)	%Na ₂ O	pH ¹
		0.1 M	1 M	4 M	8 M				
REF	45					0.45	1.000	0	7
0.1 M		45				0.45	1.001	0.0960	12.3
1 M			45			0.45	1.035	0.9290	14
4 M				45		0.45	1.146	3.3563	>14
8 M					45	0.45	1.263	5.9969	>14

¹pH determinado por pHmetro Crison 22

As resistências mecânicas foram realizadas em 6 amostras prismáticas de dimensões 1 x 1 x 6 cm por idade estipulada e tipo de amostra. As amostras foram curadas em câmara úmida por 20 h em 21±2 °C e umidade relativa > 95 %. Em seguida foram removidas dos moldes e retornaram a serem armazenadas em câmara úmida até realização dos ensaios nas idades de 2, 28 e 90 dias. O procedimento de realização de ensaio de comportamento mecânico é descrito no item 4.3.3.

5.B.2.3. Tempo de pega e calorimetria por condução isotérmica

O efeito da concentração de NaOH sobre o tempo de pega é mostrado na Figura 24. O tempo de pega para amostra referência começa em 61 min e termina em 161 min. A pasta hidratada com 0,1 M de NaOH foi a menos afetada, com um tempo de pega inicial de 36 min e final de 91 min. O aumento do pH devido incremento de conteúdo de hidróxido de

sódio diminui o tempo de pega do CSA drasticamente, decorrente da aceleração de reações de hidratação.

Para a pasta hidratada com 8 M de NaOH foi verificado um tempo de pega final inferior a 20 minutos. De acordo com as normas de ensaio (amostra submergida em água) resultou na formação de uma capa superficial de pasta mole quando em contato com água, impedindo seu endurecimento. Observou-se um espessamento superficial no topo da amostra (capa superficial de pasta mole), que inicialmente foi atribuído a uma possível falsa pega. No entanto, não foi observado esta falsa pega da pasta na condição de exposição ao ar. Pode-se constatar uma possível interação entre os íons alcalinos da pasta com a água utilizada para o ensaio, devido exigência da técnica em imersão em água.

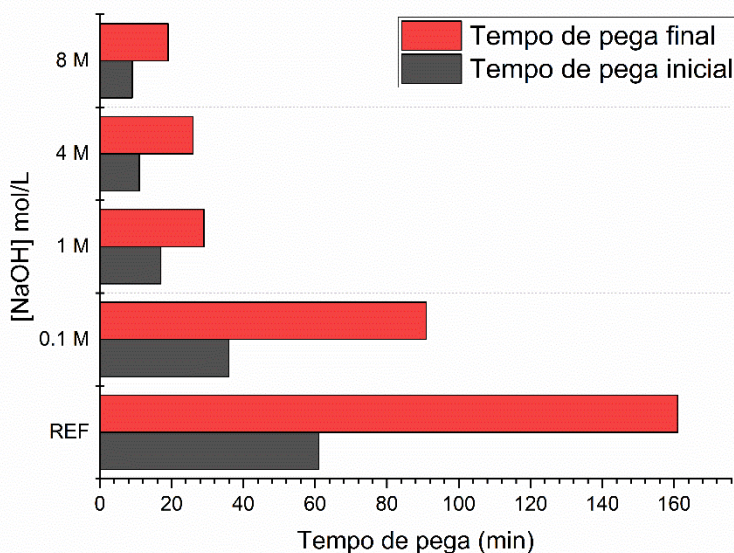


Figura 24. Tempo de pega das amostras contendo NaOH

A Figura 25 apresenta os valores de velocidade de evolução de calor por grama de cimento seco e o calor total liberado. O pico inicial observado para todas as pastas é atribuído ao calor gerado pela molhagem do cimento, com dissolução inicial de ye'elimita e possível formação de hidratos dos cimentos [126,127]. Este pico é muito rápido e resulta difícil de medir, normalmente o que se detecta no equipamento é seu final junto ao início do período de indução.

Na velocidade de evolução de calor do CSA com água depois de um curto período de indução se observa um segundo pico com três ombros indicando uma sobreposição de reações. O primeiro máximo aparece em 1,67 horas, pelo qual depois a velocidade de calor diminui, mostrando dois máximos ou ombros a 3,41 h e 6,5 h.

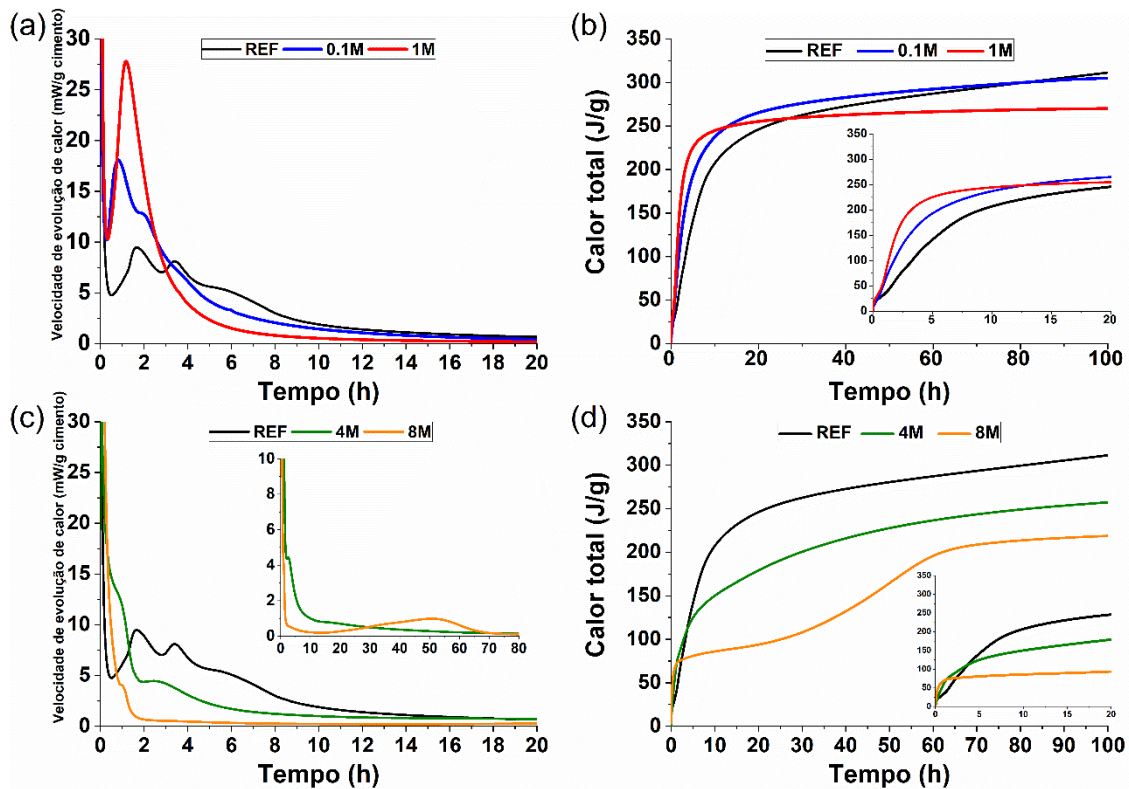


Figura 25. a) Velocidade de evolução de calor; b) calor total liberado das pastas REF, 0,1 M e 1 M e c) velocidade de evolução de calor e d) calor total liberado das pastas REF, 4 M e 8 M (preto REF; azul: 0,1 M; vermelho 1 M, verde: 4 M; amarelo: 8 M)

A presença de álcalis acelera substancialmente a hidratação. A pasta 0,1 M exibe padrões similares a referência, com um primeiro pico em 0,83 h e um ombro em 1,94 h. Na pasta de 1 M este pico foi muito menos intenso e não apresenta ombro. A aparição mais rápida de picos mais intensos infere que a hidratação de ye'elimita foi acelerada pela solução alcalina. Como a Figura 25(b) mostra, estas reações são associadas com a maior velocidade inicial de hidratação, possivelmente devido ao maior grau de reação da ye'elimita e a precipitação de significativa quantidade de fases hidratadas nos primeiros minutos. Maior grau de reação inicial das reações nas pastas hidratadas com 0,1 M ou 1 M de NaOH pode explicar o seu curto tempo de pega e sua maior resistência mecânica inicial quando comparados com a amostra hidratada com água.

A cinética de hidratação foi tão rápida que não foi possível identificar um período de indução. Os calores iniciais são maiores que a referência até 2 horas de hidratação. No entanto, os calores totais gerados depois das 2-3 h são inferiores ao do cimento hidratado com água. Isto pode ser devido seu menor grau de reação ou formação de diferentes produtos de hidratação. A pasta CSA hidratada com 8 M de NaOH gerou um pico de baixa intensidade a 50,55 h, pelo qual é associado com a precipitação de tenardita (Na_2SO_4) e reação exotérmica [10,128], confirmado por análise de DRX realizada nos pontos marcados na Figura 26. Os dados de calor liberado e velocidade de evolução de calor são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros de calorimetria por condução isotérmica para pastas com NaOH

Parâmetros calorimétricos	REF	0,1M	1M	4M	8M
Tp(h)	1,67; 3,41; 6,10	0,83; 1,94	1,18	-	50,55
Vp(J/gh)	9,47; 8,09; 5,01	18,09; 12,8	27,80	-	0,987
Calor total liberado (J/g) em 110h	305,4	306,27	270,58	260,51	220,42

Tp: Tempo de pico calorimétrico; Vp: Calor total liberado

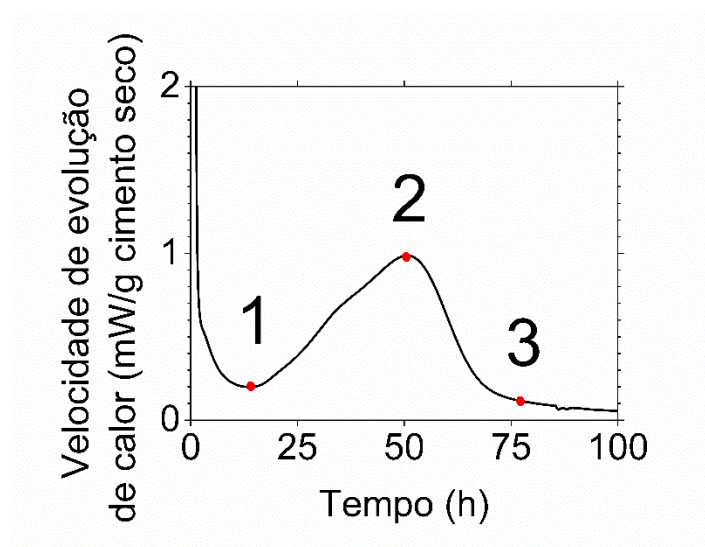


Figura 26. Velocidade de evolução de calor da amostra 8 M

5.B.2.4. Mini-slump e resistência mecânica

Figura 27(a) mostra que a fluidez da pasta diminui com o aumento da molaridade, de maneira mais notória para alcalinidades mais altas (nenhuma fluidez foi observada para 8 M, com zero de fluidez observado). Isso pode ter sido parcialmente devido ao aumento da densidade com a molaridade (Tabela 8). Quando a razão l/c em massa é mantida constante, mais densa a solução líquida contém menos água. A aceleração do tempo de pega do cimento também pode explicar.

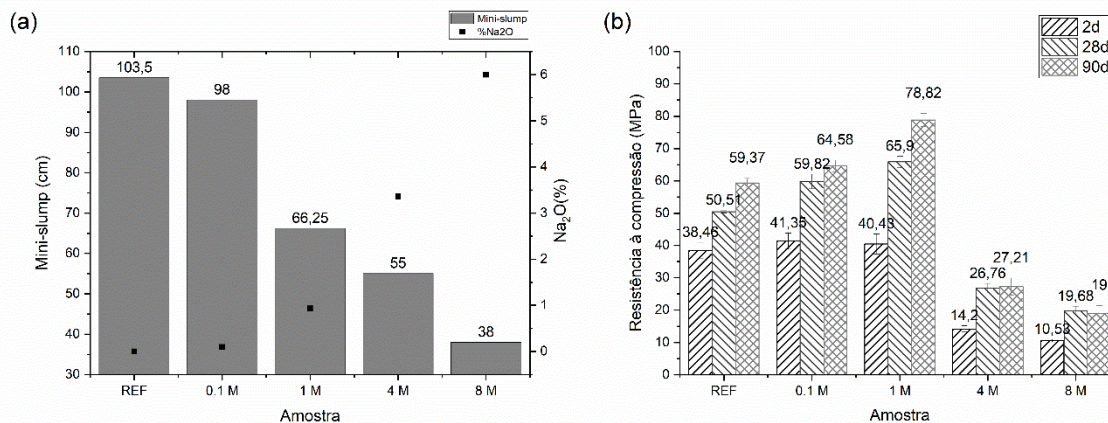


Figura 27. Valores de (a) mini-slump e (b) resistência à compressão por molaridade de NaOH

A reação de ye'elimita e gesso requer uma relação de massa teórica de água/aglutinante de 0,64. Na literatura se pode encontrar trabalhos com relações água/cimento em diferentes faixas, sendo visto valores baixos (entre 0,35-0,45) [129,130] e altos de 0,70 a 0,80 [7,110]. Os valores mais utilizados oscilam entre 0,5 e 0,6 [131–133]. A relação líquido/cimento também pode ser afetada pela demanda de água das fases minoritárias, assim como pelas prestações finais da pasta/ argamassa ou concreto que se elabore. Neste trabalho se optou por utilizar a relação de 0,45 na elaboração das pastas levando-se em consideração que a fase de ye'elimita se aproxima ao 50% do cimento e que em sua hidratação com água se obteve um bom comportamento reológico.

Figura 27(b) apresenta os valores de resistência à compressão para 2, 28 e 90 dias para as pastas de CSA hidratadas com água e soluções alcalinas. Comparado com a referência, as resistências mecânicas foram maiores com 0,1 M e 1M. Aos 28 dias a diferença foi na ordem de 7% para 0,1 M e 30% para 1 M. As pastas hidratadas com soluções de alta molaridade (4 M e 8 M) desenvolve menor resistência do que a referência para todas as três idades estudadas. Aos 28 dias de hidratação, a redução de resistência foi na ordem de 50% para 4 M e 62% para pastas de 8 M, foram atribuídas aos números de fatores discutidos a seguir.

5.B.2.5. Análise Mineralógica das pastas: DRX

Figura 28 mostra os padrões de DRX para o cimento sulfoaluminoso anidro e as pastas hidratadas em 2, 28 e 90 dias. As linhas de difração foram identificadas através do uso de dados COD (*Crystallography Open Database*). Um aumento dos dados de DRX medidos entre 8° e 26° 2θ são apresentadas na Figura 29. Ao longo do tempo, os difratogramas da amostra hidratada com água apresentaram uma redução de intensidade de ye'elimita e a formação de etringita (C₆A₃H₃₂), o principal produto de reação. O mesmo produto de reação foi observado para as pastas de 0,1 M e 1 M. Comparado com a REF o pico de

intensidade mostra um maior consumo de ye'elimita e anidrita e maior formação de etringita para 0,1 M e 1 M.

Em contraste, ocorre menor dissolução de ye'elimita e formação de etringita para as pastas hidratadas com 4 M e 8 M de solução (nas pastas de 8 M não ocorre formação de etringita em nenhuma idade). A fase-U ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 0.5Na_2SO_4 \cdot 15H_2O$) foi detectada nestas pastas após 28 dias de hidratação. Esta fase apresenta uma estrutura similar ao monosulfoaluminato cálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$), contendo pequenas quantidade de íons de sódio, sendo estável somente em pH altos [103,134,135]. Descobertas similares foram observadas em estudos recentes onde ye'elimita foi hidratada em presença de álcalis [10]. Em altas alcalinidades, as linhas associadas com anidrita desaparecem ao longo do tempo enquanto uma nova fase é formada, tenardita (Na_2SO_4).

Foi identificada hidróxido de alumínio, um produto secundário da hidratação de ye'elimita, esta fase foi encontrada em forma microcristalina, portanto não foi muito bem detectada por DRX. Entretanto, a Figura 29 apresenta uma série de picos em 2θ , entre 18° , 19° e 21° , que denota a presença de AH_3 (em forma semi-amorfa ou microcristalina gibbsita). Zhang et al. Reportaram observações similares [136]. A intensidade dessas linhas cresce com o aumento de molaridade de NaOH.

A intensidade das reflexões associadas a outras fases, como C_2S , diminuem nas pastas hidratadas com água e soluções alcalinas em 2 e 28 dias relativas ao cimento anidro. C_2S é levemente mais consumido inicialmente quando ocorre aumento de alcalinidade, uma descoberta que corrobora com os resultados de autores anteriores [120], acelerando a taxa de reação desta fase. A intensidade das fases de bredigita ($Ca_7Mg(SiO_4)$) e gehlenita ($Ca_2Al(AlSiO_7)$) pouco variam, no entanto, traduziu-se em menor teor de sílica reativa e, conseqüentemente, ausência de formação de estratlingita e hidrogarnet. O grau de reação de C_3A aumento com o pH do meio.

As informações destes materiais também foram estudadas em FTIR. A informação obtida por este ensaio confirma e reforça as interpretações dos resultados descritos pela técnica de DRX.

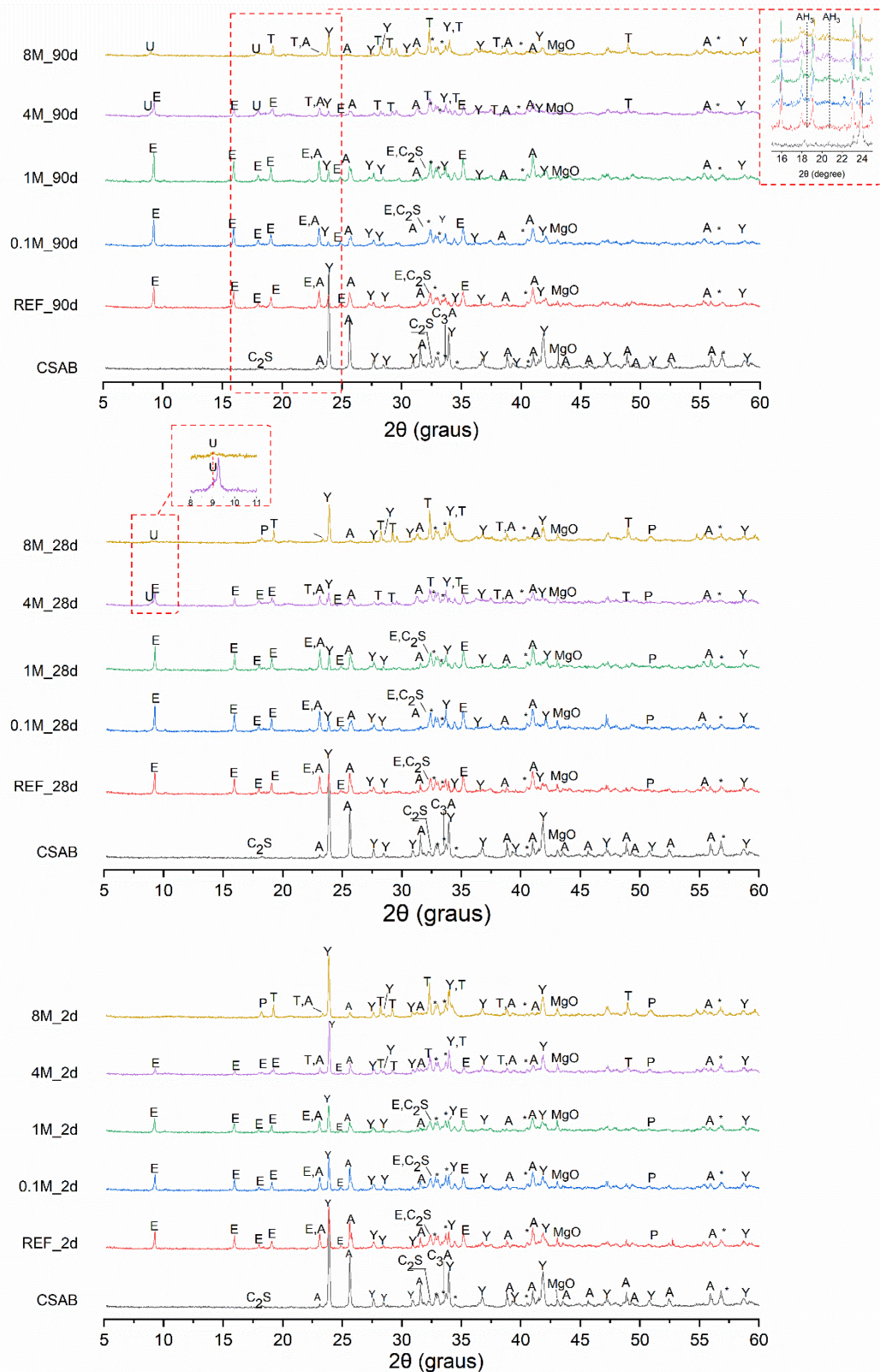


Figura 28. Difratoograma de raios-X do CSA anidro e 2, 28 e 90 dias de hidratação das pastas ao incrementar pH (A: anidrita COD: 5000040; Y: ye'elimita COD: 4001772; E: etringita COD: 9011103; *: bredigita COD: 9000483; T: tenardita COD: 1011184; U: fase-U PDF: 44-0272; AH₃: gibbsita COD 1011081; P: portlandita COD: 1008781)

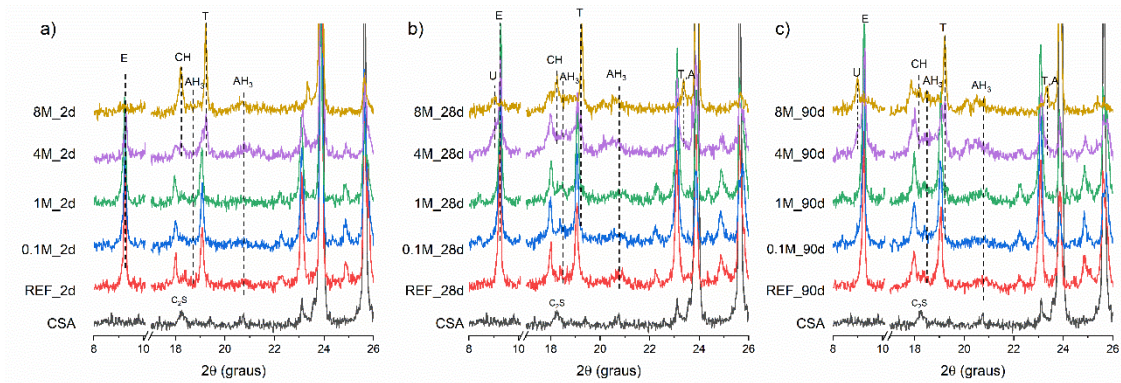


Figura 29. Zoom dos resultados de difração de raios-X do cimento CSA anidro e hidratado em (a) 2, (b) 28 e (c) 90 dias: influencia do conteúdo de alcalis. Legenda: E - etringita; CH - portlandita; AH₃ - hidróxido de alumínio; T - tenardita; A - anidrita; C₂S – belita

5.B.2.7. Análise Microestrutural: FTIR

A Figura 30 apresenta os espectros de FTIR para o cimento anidro e para 2, 28 e 90 dias de hidratação. No espectro do CSA anidro foi observado a ocorrência das seguintes bandas associadas a: ye'elimita com os modos de vibração de estiramento antissimétrico de ν_3 SO₄ tetraedro em 1154 cm⁻¹ e 1120 cm⁻¹, junto com as bandas que aparecem em 642cm⁻¹ (vibração de tensão ν_1 [AlO₄]) [92]. Os sinais de ye'elimita associadas a presença de anidrita em cimento apresentam sobreposição com os sinais de ye'elimita nas bandas de 1120 cm⁻¹, 680 cm⁻¹, 613 cm⁻¹ e 594 cm⁻¹. Referente ao C₂S se observam as bandas devido a vibração das ligações Si-O, ν_3 989 cm⁻¹ e 875 cm⁻¹, ν_1 844 cm⁻¹ e ν_4 514 cm⁻¹. Para o C₃A observa-se as bandas associadas a vibração ν_2 Al-O em 412 cm⁻¹ [138]. Nos difratogramas das pastas hidratadas, as bandas de ye'elimita, anidrita e belita reduzem suas intensidades. Esta diminuição a 3 dias é maior nos espectros das pastas hidratadas com 0,1 M e 1 M de NaOH, estando de acordo com os dados obtidos por difração de raios-X.

Nos espectros das pastas hidratadas, as atribuições de bandas não são simples já que algumas delas se sobrepõem. As bandas 3635 cm⁻¹, 3480 cm⁻¹, 1760 cm⁻¹, 1665 cm⁻¹, 1415 cm⁻¹, 1110 cm⁻¹, 880 cm⁻¹, 615 cm⁻¹, 544 cm⁻¹ e 410 cm⁻¹ (ver linhas azuis Figura 30) são atribuídos a presença de etringita. As bandas próximas de 3620 cm⁻¹, 1020 cm⁻¹ e 516 cm⁻¹ (ver linhas vermelhas) são associadas a presença de hidróxido de alumínio provavelmente cristalino. Algumas destas bandas se sobrepõem com as de etringita pelo qual dificulta sua identificação. Nos espectros das pastas ativadas com 4 M e 8 M NaOH são detectadas de forma fraca, porque se sobrepõem com outras bandas de outras fases, a presença de tenardita em 1189 cm⁻¹, 640 cm⁻¹ e 620 cm⁻¹ [103].

Os sinais de AFm também foram observados nas pastas que apresentavam alta molaridade (4 M e 8 M), nas intensidades próximas de 1170 cm⁻¹ da ligação S-O e 524 cm⁻¹ da ligação Al-O. AFm não foi observada de forma cristalina, mas também foi verificado sua presença em análises de DTA, provavelmente associada a presença da fase U.

Com respeito ao C_2S a 2 dias de hidratação observa-se uma diminuição das intensidade de suas bandas comparada com o cimento anidro, que representa uma maior reatividade inicial do C_2S . No entanto, somente depois de 90 dias se observa o desaparecimento da banda desta fase. No estudo de DRX se observa que a intensidade dos picos apresentou maior diminuição de intensidade dos picos de C_2S até 2 dias de hidratação, sem mudar muito depois desta data. Não foi observado formação de fases através da hidratação dos silicatos, provavelmente devido baixa reação da bredigita presente no cimento [118].

Portlandita é observada de maneira crescente até 28 dias para a amostra 8 M através da banda 3644 cm^{-1} , no entanto, para 90 dias ocorre diminuição da banda, provavelmente devido carbonatação. Estes resultados estão de acordo com o obtido por DRX.

Também foram identificadas uma série de bandas em 1420 cm^{-1} e 875 cm^{-1} [102], que são associadas a formação de uma pequena quantidade de carbonatos, esta intensidade é ligeiramente maior em pastas com maior molaridade e aumenta com o tempo de hidratação.

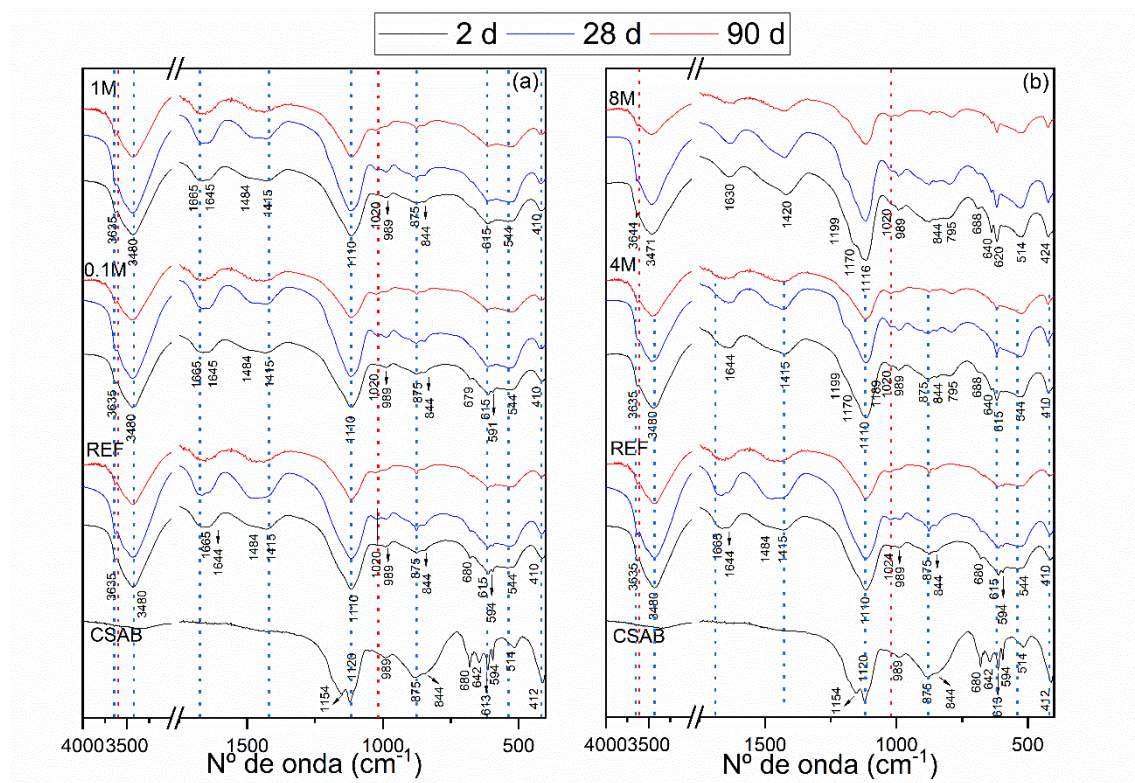


Figura 30. Espectros de 2, 28 e 90 dias das pastas hidratadas com (a) moderada e (b) alta molaridade

5.B.2.8. Análise Térmico Diferencial (ATD) e Termogravimétrico (TG)

As análises termogravimétricas das pastas hidratadas aos 28 dias são apresentadas na Figura 31. Para todas as amostras, exceto 8 M, foi observado a presença de um pico entre

100°C e 120°C associado a perda de massa por desidratação da etringita. Entre 200°C e 300°C aparece outro pico que associa a perda de massa de um hidróxido de alumínio amorfo aos raios-X [96,106]. A etringita e o AH₃ amorfo são os principais produtos de hidratação do CSA, a perda de peso associada a estes pico é maior nas pastas hidratadas com 0,1 M e 1 M de NaOH que o material de referência (ver Tabela 10). Pelo qual confirma os resultados de DRX e resistências mecânicas que indicam maior grau de reação nestas pastas.

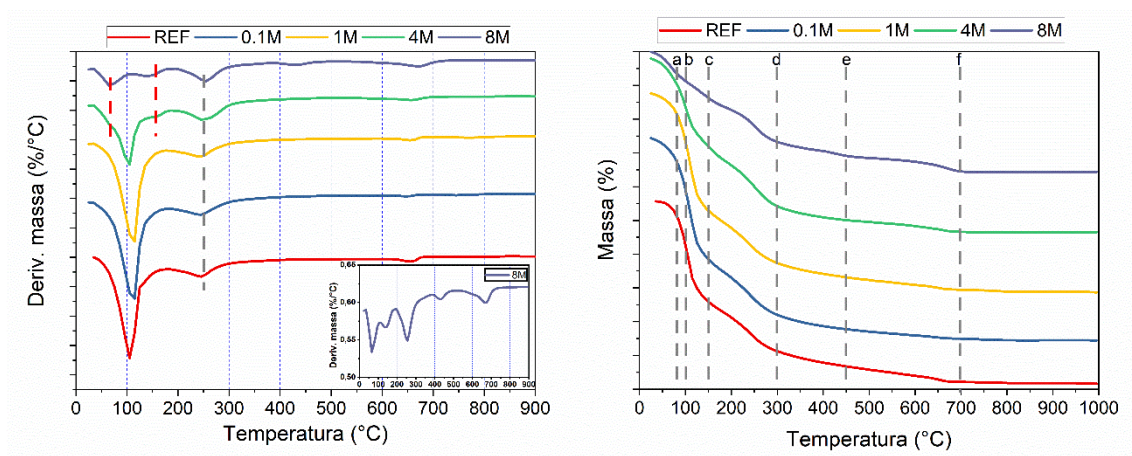


Figura 31. (a) DTA e (b) DTG das pastas aos 28 dias

De outra maneira, as pastas hidratadas com 4 M e 8 M de NaOH apresentaram perda de massa menores. Na pasta ativada com 8 M de NaOH foram detectados uns picos em 67°C e 140 °C, picos que em menor intensidade também se encontram nas pastas ativadas com 4 M NaOH. A presença destes sinais se associa a formação de fases AFm. Possivelmente a fase-U detectada por DRX. A pasta hidratada com 8 M de NaOH também apresente uns picos de baixa intensidade a 433 °C associados a desidroxilação do Ca(OH)₂ e outro a 675 °C associado a pequena descarbonatação de carbonatos [139]. Por fim a maior perda total de massa está principalmente associada com a maior quantidade de etringita formada pela mistura. Na Tabela 10 são mostrados os valores de perda de peso associados a cada pico.

A formação de fase-U pode estar relacionada a reação do AH₃ na pasta 8 M, observado através da diminuição da perda de massa por DTA.

Tabela 10. Perda de massa para as bandas em ensaios de DTG entre os limites indicados

Amostra	Perda de massa (%)						TOTAL
	0-95°C (a)	95-135°C (b)	135-185°C (c)	185-305°C (d)	305-465°C (e)	465-730°C (f)	
REF		15.66	-	5.11		0.71	21.48
0.1M		19.57	-	5.38		0.55	25.50
1M		19.83	-	5.77		0.62	26.22
4M		11.24	3.5	7.81		0.81	23.36
8M	4.73		3.42	5.35	1.33	1.48	16.31

5.B.2.9. Análise Microestrutural: MEV

Nas figuras Figura 32, 37, 38 e 39 são apresentadas as micrografias por MEV das pastas hidratadas a 28 dias, junto a algumas microanálises por EDS. As magnificações de 1000 e 5000 vezes, são detectados como fase principal a presença de etringita em todas as pastas, exceto para as misturas ativadas com 8 M. Comparando as amostras da Figura 32 (REF) com as pastas ativadas com 0,1 M e 1 M (Figura 33) as imagens evidenciam a presença de uma maior quantidade de agulhas de etringita, cristais melhor formados em condições de moderada alcalinidade. O hidróxido de alumínio é amorfo do tipo gel em todos os casos. Nas análises de EDS se detecta a presença de pequenas quantidades de silício nas agulhas e na parte amorfa da etringita, provavelmente devido a substituição do íon $Al^{+3}[140]$, uma vez que não foi encontrado nenhuma nova fase que contenha silício dissolvido dos silicatos.

Observa-se ainda a presença de fissuras em todas as misturas, aumentando conforme aumenta a presença da etringita. A relação a/c usada nas pastas é relativamente baixa 0,45 no qual desenvolve microestruturas densas e pouco porosas, com pouco espaço disponível para os produtos de hidratação. Ele faz que os cristais de etringita não sejam muito grandes. As fissuras observadas na pasta podem ser devido a tensões criadas por problemas de expansão pela formação de etringita secundária ou criadas na preparação da amostra, uma vez que essa foi um pedaço pós rompimento a compressão.

Para altas molaridades (ver Figura 34) observa-se a presença de tenardita, com morfologia coloidal e com um volume muito superior a fase gel ou cristalina de etringita. Para 4 M percebe-se presença de tenardita e etringita. Para o 8 M observa-se maiores espaços vazios na amostra, ausência de etringita, maior presença de fases anidras, pouca formação de fase gel e presença de fase-U (Figura 35). A fase-U apresenta uma morfologia muito similar ao monosulfoaluminato, placas hexagonais que contém uma pequena quantidade de Na [10,103].

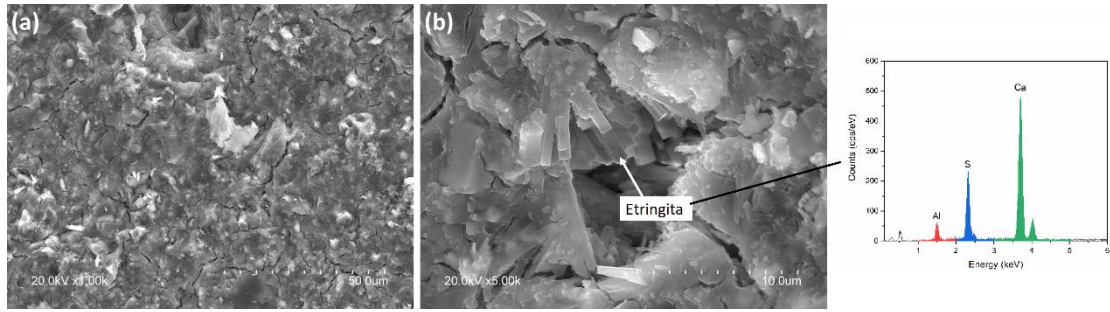


Figura 32. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 1000 e 5000 vezes) da pasta REF para 28 dias

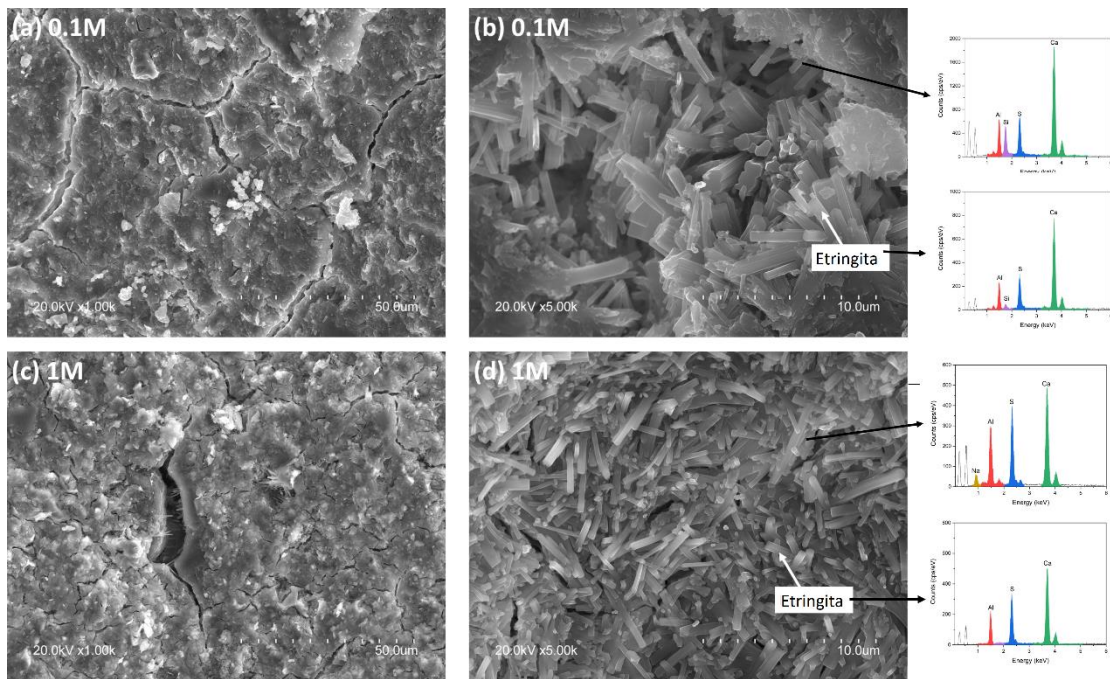


Figura 33. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 1000 e 5000 vezes) de pastas de 28 dias com alcalinidade moderada

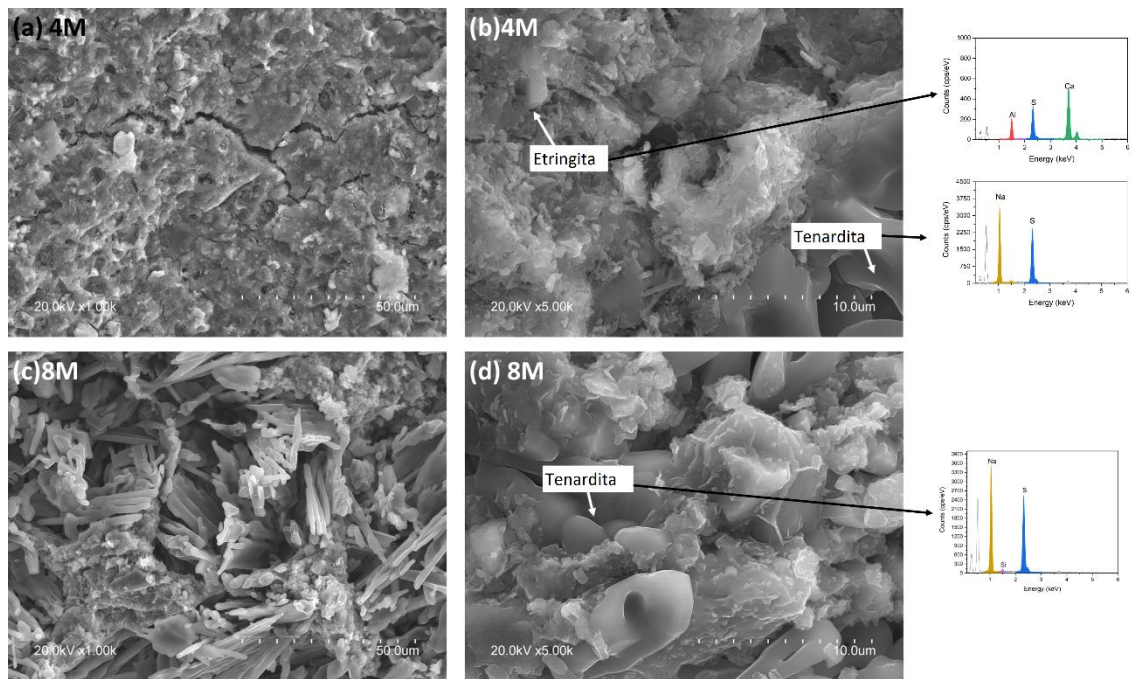


Figura 34. Micrografia MEV aos 28 dias das pastas de 4 M e 8 M (1000x e 5000x)

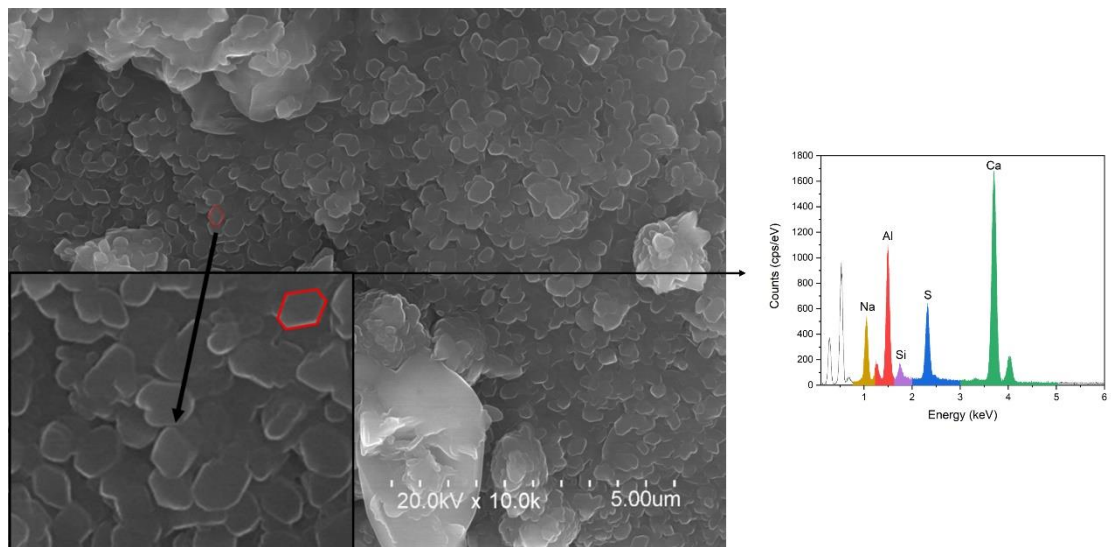


Figura 35. Micrografia MEV aos 28 dias de pasta 8 M mostrando a fase-U (5000x e 10000X)

5.B.2.10. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

O ensaio de porosidade por intrusão de mercúrio permitiu determinar a porosidade total e obter as curvas diferenciais para as pastas com 28 dias foram determinadas por PIM e são mostradas na Figura 36. Observa-se a influência da concentração molar nas pastas de moderada molaridade (0,1M e 1M) pelo qual ocorreu uma redução a largura do poro de

1,5 μm para 0,5 μm , esta última observada na amostra REF, resultando em uma microestrutura mais densa, isto é, com maior formação de hidratos. O CSA hidratado com água (REF), 0,1M e 1M apresentaram valores de porosidade de 10,38%, 9,09% e 11,64% e diâmetro médio dos poros de 0,019 μm , 0,018 μm e 0,018 μm , respectivamente.

Já para as amostras com alta molaridade (4 M e 8 M), as pastas CSA tendem a aumentar a distribuição cumulativa do tamanho dos poros, bem como um diâmetro de poros mais alto. Para 4M e 8M foram obtidos valores de porosidade de 21,13% e 27,28% e diâmetro médio dos poros de 0,038 μm e 0,157 μm , respectivamente, até duas vezes maiores quando comparados com 0,1M e 1M. A porosidade mais baixa é observada para 0,1M, enquanto a porosidade mais alta é observada para 8M. Em resumo, o resultado da porosidade está em boa concordância com a resistência à compressão e a análise microestrutural: onde uma alta formação de etringita resulta em menores valores de porosidade.

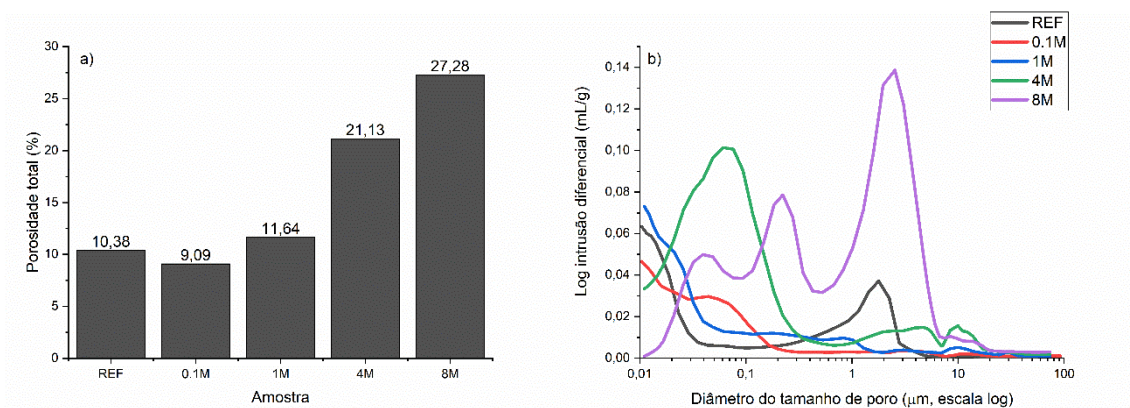


Figura 36. Porosidade total (a) e curvas diferenciais (b), derivada do PIM, para CSA hidratado com água (REF), 0,1M, 1M, 4M e 8M de NaOH

5.B.2.11. Velocidade de onda ultrassônica (UWV)

Com o intuito de estudar a velocidade de reação da pasta de CSA hidratada com água foi realizado estudo de velocidade de onda ultrassônica. Obteve-se as curvas de velocidade da onda ultrassônica (UWV, V_p) e sua aceleração ultrassônica (UWA, V_p'). No diagrama da figura abaixo (Figura 37) são identificados 4 estágios distintos relacionados inicialmente a pasta do cimento CSA ($a/c=0,45$). O estágio 1 é definido pela primeira aceleração detectado no ensaio de ultrassom, ocorrendo na primeira hora de hidratação. O estágio 2 é o primeiro processo de desaceleração de densificação da amostra, seguido pelo estágio 3 denominado aceleração secundária. Por fim ocorre a estabilidade de velocidade de onda ultrassônica no estágio 4.

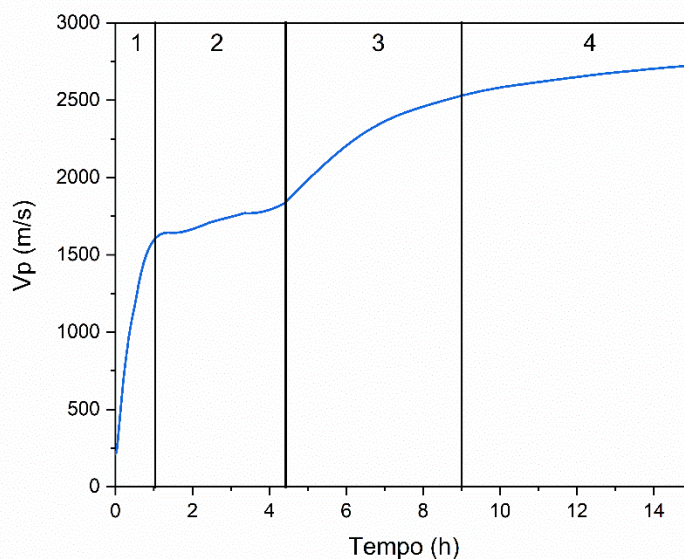


Figura 37. Comportamento ao ultrassom do cimento CSA

O primeiro pico não é completamente detectado devido ao processo de mistura externo a medição, proveniente do processo de dissolução de ye'elimita e anidrita e formação de primeiros produtos hidratados.

5.B.3. DISCUSSÃO

5.B.3.1. Cimento em moderada e alta molaridade de NaOH

Nesta sessão será aprofundado e discutido o efeito do pH propiciado pelo uso de solução alcalina nas concentrações molares de 0,1 M, 1 M, 4 M e 8 M na hidratação do cimento CSA comercial. Busca-se a compreensão desse efeito uma vez que os componentes alcalinos possuem implicações práticas em cimentos compostos e híbridos. Conforme observado anteriormente, o conhecimento do efeito da concentração de álcalis em tais materiais tem implicações práticas, influenciando seu uso em cimentos compostos e híbridos. Os resultados alcançados nesta etapa do trabalho evidenciaram as diferenças de desempenho na hidratação dos sistemas analisados:

- Na faixa de $\text{pH} \leq 14$ para as amostras de 0,1 M e 1 M, e
- Na faixa de $\text{pH} > 14$ para as amostras de 4 M e 8 M.

Para moderadas alcalinidades no $\text{pH} \leq 14$ (0,1 M e 1 M), os valores de resistência mecânica para 2 d e 28 d foram ligeiramente maiores do que na referência (Figura 27b), que é um resultado consistente com os menores tempos de pega (Figura 24), cinética de hidratação inicial acelerada (Figura 25) e os resultados de porosidade obtidos em 28 dias (Figura 36). Esses resultados e as observações do DRX, FTIR (Figura 30), DTA/TG e

SEM confirmaram que a presença de pequenas quantidades de álcalis no sistema acelerou significativamente a hidratação inicial de ye'elimita (fase maioritária no cimento CSA).

A difração quantitativa de raios X normalizada para 100g de ligante seco para materiais de 2 d, 28 d e 90 d é mostrada na Figura 38. Os erros relativos foram estimados abaixo de 10%. Além da comparação dos resultados das pastas hidratadas com 1 M de NaOH com a referência (hidratada com água), inicialmente o consumo de ye'elimita e anidrita reagiram de maneira mais intensa na presença de álcalis. Formou-se mais etringita, o que explicaria parcialmente o desenvolvimento de maior resistência mecânica aos 2 d e 28 d. Outra condição foi o grau de cristalinidade da etringita, que afetou a microestrutura da pasta e, portanto, o desenvolvimento da resistência.

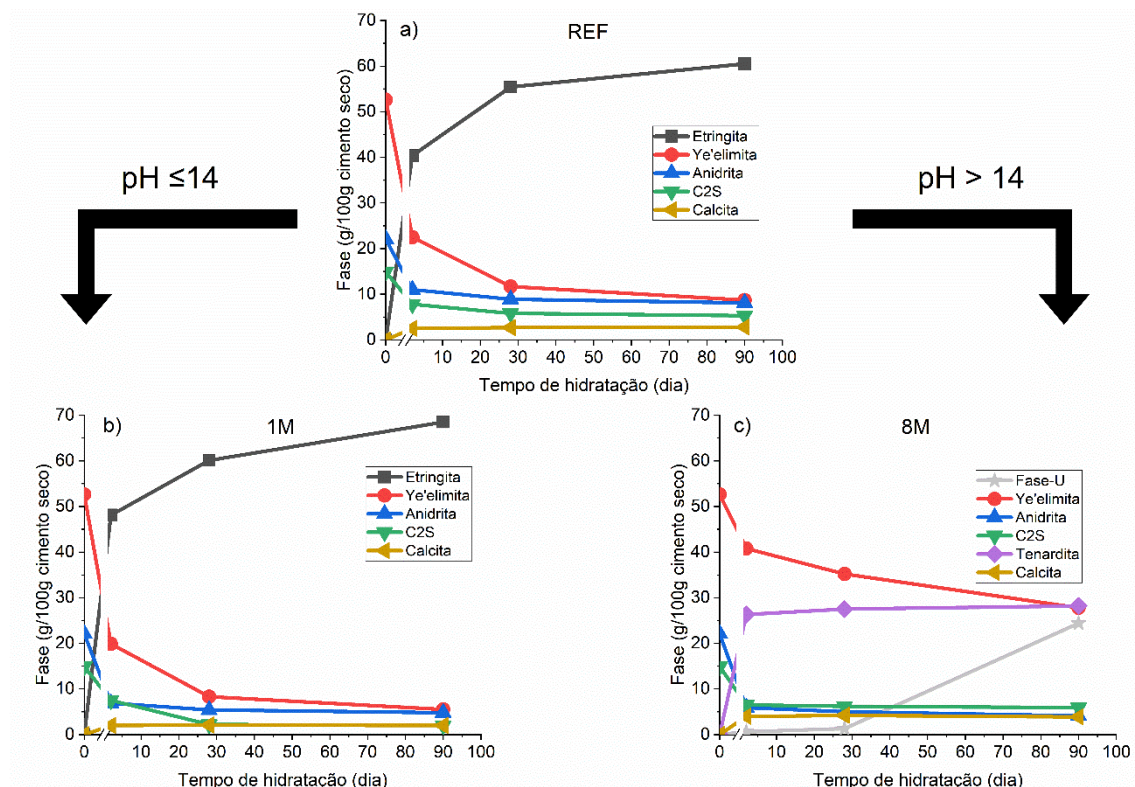


Figura 38. Esquema representativo do efeito da alcalinidade no conteúdo das fases de cimento no conteúdo de a) REF, b) $\text{pH} \leq 14$ e c) $\text{pH} > 14$ obtido por quantificação da difração de raio-X normalizada para 100g de cimento seco

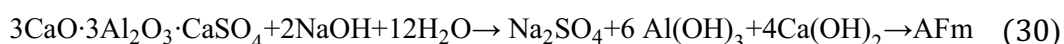
Um estudo realizado por Damidot e Glasser [122] sugere que em 25°C etringita é formada na faixa de pH de 10,43 até 12,52. Daerr et al. [141] e Gruskovnjak et al. [32], no entanto, reportaram que a etringita cristalina pode ser formada em valores de pH de 13,30 ou até mesmo superiores a 14. Hampson e Bailey [95] e Goetz-Neunhoeffler et al. [33] observaram variação morfológica da etringita em matrizes cimentícias dependendo do pH da solução de poro. Em pH entre 11,50 até 11,80 a etringita observada foi cristalina, e em pH 12,50 até 12,80 notou-se etringita amorfa [95]. A presença de ambas as formas foi observada nesta parte do estudo, ocorrência na forma cristalina em algumas áreas e tipo-

gel em outras (Figura 32 e Figura 33). Análises de EDS mostraram composições similares para ambas. Não foi observado precipitação de tenardita nas amostras contendo 0,1M ou 1 M de NaOH. O sódio pode ter sido absorvido na fase gel (ver análise de EDS) ou incorporado a estrutura da etringita.

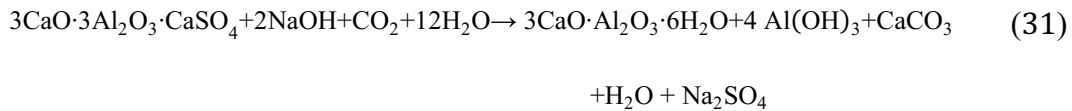
O outro produto principal da hidratação do cimento CSA que foi identificado é o AH₃, um hidróxido de alumínio fracamente cristalino. Muito embora os padrões de DRX consequentemente exibissem apenas reflexos de muito baixa intensidade (ver Figura 28), o AH₃ foi detectado com técnicas suplementares: FTIR, DTA e SEM. Song et al. [142] e Lothenbach et al. [143] afirmaram que intensidades baixas e largas de DRX são indicativos de formação de AH₃ microcristalino. Esses resultados encontrados coincidiram com resultados recentes de Zhang e Chang [121], que reportaram que o aumento de concentração alcalinas de 0,01 M para 0,1 M ou até mesmo 1 M de NaOH aumenta a cristalinidade do AH₃. Sulfato sódico não foi observado em sistemas com dissolução de 0,1 M ou 1 M. No entanto, a possível precipitação de sulfato sódico após longos períodos de hidratação não podem ser completamente eliminada. De acordo com Liu et al [144] isso pode causar sérios problemas de durabilidade.

Com pH > 14 (4 M e 8 M), o esgotamento de ye'elimita é maior, porém, observa-se uma resistência à compressão menor. Os produtos de reação com concentração alcalina muito alta (4 M e 8 M) diferem significativamente. A quantidade de etringita formada diminuiu quando a alcalinidade subiu para 4 M e aos 8 M não foi detectada. Ao mesmo tempo, novas fases surgiram, como a fase-U e tenardita (sulfato sódico), em intensidades que cresceram com o tempo de hidratação. Análises de DRX, FTIR e ATD/TG também identificaram pequenas quantidades de Portlandita nas pastas contendo 8 M de NaOH. Zhang e Chang [121] também identificaram formação de Portlandita após a hidratação de ye'elimita com 5M e 8 M de NaOH.

Talvez o resultado mais significativo encontrado tenha sido a alta taxa de reação de anidrita e formação de tenardita (Figura 38). A hipótese proposta para explicar tais achados é que ao invés de ye'elimita, a anidrita, que é altamente reativa, reagiu inicialmente com os álcalis, formando tenardita e algum Ca(OH)₂ (Eq. 29). Ye'elimita, por sua vez, pode ter reagido com os álcalis em excesso para produzir mais tenardita, hidróxido de alumínio e Portlandita (Eq. 30). A precipitação de tenardita reduziu o pH, favorecendo outras reações, como a formação de fases semelhantes à AFm.



De acordo com a literatura recente, Sánchez-Herrero et al. [10] estudaram a hidratação de ye'elimita pura em um meio livre de anidrita e com 8 M de NaOH. Os autores observaram a formação de tenardita e fases semelhantes ao aluminato de cálcio e carbonatos (Eq. 31). A reação foi tão intensa naqueles casos que o material aos 28 dias se desintegrou completamente devido à carbonatação e reações expansivas.



No cimento CSA, a reação anidrita - NaOH induziu a precipitação de grandes quantidades de tenardita e reduziu o teor de álcalis (Equação 7), possivelmente reduzindo o pH. Esse fato pode ser reforçado com os resultados da pesquisa de Mehdizadeh et al. [145], que indicaram que a reação de equilíbrio químico no sistema da Equação 7 deve render um pH em torno de 13. O resultado dessa reação seria, portanto, uma queda no pH de > 14 para < 14. Para confirmar a queda do pH, alguns testes adicionais foram realizados; uma mistura de 10 g de CSA/100g de solução alcalina foi preparada. A variação do pH foi determinada às 72 horas (ver ensaio de calorimetria na Figura 25c) momento em que o pico calorimétrico nas pastas de 8 M terminou. Os valores iniciais de pH foram 14,6 e 14,8 e o pH às 72 h, 12,9 e 13 para 4 M e 8 M, respectivamente.

Com 0,1 M e 1 M, a hidratação do cimento CSA seria menos desestabilizadora do que a observada na hidratação de ye'elimita sintética com 8 M de NaOH [10]. O cimento CSA hidratado com soluções de 4 M e 8 M apresentou resistência na ordem de 20 MPa, um valor relativamente baixo comparado com a resistência observada para o cimento hidratado com água ou 0,1 M e 1 M. a tenardita foi o primeiro produto de reação e é caracterizada pela baixa densidade, pelo qual resulta numa porosidade elevada do material (21,13% e 27,28% para 4 M e 8 M, respectivamente). Além do mais, o maior diâmetro médio de poro (ver Figura 36) foi devido ao tamanho de seus cristais desenvolvido no poro [146], impactando diretamente nas propriedades mecânicas do cimento. De acordo com trabalho de Li et al. [103], a etringita não pode precipitar com a dissolução de 8 M de NaOH porque tal fase não é estável a um pH tão alto. O sulfato de sódio tem uma solubilidade de 4,76 g/100mL (0°C) e aumenta para 42,7 g/100 ml (100°C). Em nossos materiais a formação do sulfato de sódio ocorre pela reação de um excesso de íons Na⁺ (NaOH 4 M e 8 M) e ânions sulfato no meio. Este sal pode apresentar um comportamento higroscópico na tenardita/mirabilita (ver [147]). De acordo com trabalhos de Liu et al. [144] nos cimentos CSA, a pressão de cristalização dos sulfatos de sódio pode causar a destruição do material à medida que o tempo passa. Na realidade, este tipo de deterioração já foi observado na hidratação de ye'elimita em ausência de gesso [10].

Dado o baixo teor de AFm e AFt nas pastas hidratadas com 4M e 8M de NaOH, a resistência desenvolvida pode ser atribuída em grande parte a presença de AH₃. Essa interpretação é consistente com a pesquisa de Zhang e Chang [121]. Embora o hidróxido de alumínio microcristalino seja difícil de detectar com DRX, o pico na curva DTA de 185°C a 305°C confirmou sua presença. A perda de peso associada a esse pico na curva TG mostrou que o teor de AH₃ subiu ligeiramente quando a concentração de NaOH foi elevada de 0,1M para 4 M (5,38% para 7,81% com este último, ver Tabela 10).

Com elevada alcalinidade, a formação de etringita foi baixa ou inexistente, em grande parte porque esse mineral é instável em valores altos de pH, como vários autores tem demonstrado [32,122,141]. Consequentemente, a presença de AFt diminui com o aumento de alcalinidade.

A presença de fases tipo-AFm, como a fase-U, foi observada em 28 dias e especialmente em 90 dias das pastas hidratadas com 4 M e 8 M de NaOH. De acordo com um estudo de Li et al. [103], a fase-U é estável em valores de pH razoavelmente altos ($12,5 \leq \text{pH} \leq 14$). A fase-U não foi detectada em idades iniciais neste estudo, possivelmente devido à sua cinética de formação lenta (após 28 dias). Com o tempo, a concentração alcalina diminuiu com a precipitação de tenardita e enquanto houve redução do pH, continuou a ser alto o suficiente para favorecer a formação e precipitação de fase-U.

Outras particularidades relacionadas ao efeito dos álcalis sobre as fases minoritárias do cimento CSA merecem menção:

- Mais C_2S foi consumido em maior molaridade de NaOH, corroborando com a aceleração da cinética de reação daquele produto em meios altamente alcalinos [120]. No entanto, não foi observada a formação de estratlingita nem hidrogarnet. Contudo, resistências mecânicas menores foram obtidas devido à instabilidade da etringita, uma molaridade maior ($> 4\text{M}$) e a precipitação do tenardita.
- Mais C_3A foi dissolvido com maior molaridade de NaOH. A queda resultante no conteúdo pode ter sido associada à formação de mais gel de AH_3 e um aumento no pH do cimento, como observado no aumento da intensidade das reflexões em 2θ ângulos 18° a 19° nos padrões de DRX [136] e a perda de massa nas curvas DTA.

*5. PARTE C: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO
CIMENTO SUFOALUMINOSO (CSA) EM MEIO A SAIS
SÓLIDOS*

5. PARTE C: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO (CSA) EM MEIO A SAIS SÓLIDOS

5.C.1. HIDRATAÇÃO DO CSA COM SAIS

5.C.1.1. Considerações gerais

A possibilidade de produzir cimentos com menor impacto ambiental está sendo debatida atualmente. Os esforços para produzir esses tipos de cimentos são vistos através de estudos de misturas de PC e cimentos alcalinamente ativados ou outros tipos de cimentos, chamados de "cimentos híbridos". Como vantagem esses cimentos reduzem os processos de ativação alcalina que ocorrem para baixos conteúdos de cálcio. Neles é possível curar à temperatura ambiente, utilizar alcalinidades moderadas e fazer uso de sais alcalinos que reduzem os riscos de trabalho em comparação com soluções altamente alcalinas [148–151]. Ao utilizar cimentos híbridos, visualiza-se a coexistência de produtos de hidratação de cimento (tipo C-S-H gel) com ativações alcalinas (gel N-A-S-H e zeólitos) [149]. Em recente publicação Palomo et al. [152] identificaram que os cimentos híbridos apresentam conceitos muito semelhantes aos dos antigos cimentos romanos, apresentando os mesmos produtos de reação. Estes cimentos apresentam uma incrível capacidade de durabilidade. Nos cimentos PC com alto teor de cinzas, são utilizados sais que, ao reagir com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aumentam o pH, favorecendo a reação das cinzas [148,151]. Nos cimentos CSA a quantidade de Portlandita é mínima ou inexistente, portanto, os sais alcalinos afetam o sistema de forma diferente. Estudos do comportamento de fases sintetizadas de ye'elimita em meios alcalinos [10,121] indicam que embora em pH alto haja um aumento no grau de reação de ye'elimita, há uma instabilidade dos produtos formados. Um aumento do volume molar foi observado devido à hidrólise alcalina que converte os hidratos em katoite (C_3AH_6), uma fase vulnerável à carbonatação. A etringita é estável entre pH 10,4 e 12,5, solubilizando-se em diferentes valores [122]. Por outro lado, Warren y Reardon [153] apontam que em pH elevado há uma redução do produto de atividade iônica da etringita, devido à substituição do SO_4^{2-} por íons OH^- em sua estrutura, convertendo-o em fase AFm. A morfologia da etringita também muda, o aumento do pH forma agulhas de menor comprimento [33].

Estudos da fase pura da ye'elimita já foram realizados, porém nos cimentos CSA existe a presença de outras fases (C\$, C_2S , entre outras) que podem contribuir para a mudança microestrutural. Portanto, esta pesquisa teve como objetivo determinar a viabilidade de uso de fontes de sais sólidos alcalinos (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 e Na_2SiO_3) na hidratação de um cimento sulfaluminoso de fabricação industrial e os tipos de produtos de reação formados. Foram avaliadas as propriedades de resistência mecânica, cinética de hidratação e microestrutura das pastas.

5.C.1.2. Hidratação do CSA com sais

O CSA foi hidratado com água (REF) e com presença de 5% em massa de substituição do cimento por sais alcalinos. Os sais utilizados foram: Na_2SO_4 (99% grau de pureza, Panreac), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (54.65% SiO_2 26.81% Na_2O 18.54% H_2O , INEOS) y Na_2CO_3 (99.8% grau de pureza, Panreac). As misturas de 95 g de CSA e 5 g de sal (ver Tabela 11) foram homogeneizadas em seco durante 30 minutos em uma túrbula. Todas as misturas foram hidratadas com água, para uma relação água/materiais secos de 0,45. Esta relação é a quantidade necessária de água para hidratar o CSA segundo o ensaio de consistência (BS EN 196-3: 2016) [154].

Tabela 11. Nomenclatura do material e sua composição para estudo de sais

Amostra	Ativadores sólidos (% em peso)		a/c	%Na ₂ O	%Ânion
	CSA	H ₂ O			
					Silicato sódico*
REF	100			-	-
5NS		45		1,51	2,33
5NC	95			2,02	1,95
5NSi				0,98	1,90

*O silicato sódico utilizado foi o $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Para a análise microestrutural de espectrômetro infravermelho de transformada de Fourier foi realizado um estudo detalhado da região de 1350 cm^{-1} a 700 cm^{-1} para todas as amostras, é nessa faixa de bandas que ocorrem as fases de interesse, a fim de obter uma melhor compreensão da influência dos sais na hidratação do CSA. O procedimento adotado está descrito no **item 4.2.3.** em que foi utilizado uma faixa de frequência entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com 64 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} . A análise da segunda derivada foi realizada para identificar a posição das bandas sobrepostas no espectro. A deconvolução foi realizada ajustando a curva teórica do espectro original com um coeficiente de regressão igual a 1 [13].

5.C.2. CARACTERIZAÇÃO DO CSA COM SAIS

5.C.2.1. Cinética de hidratação e tempo de pega

O efeito dos diferentes sais na taxa de liberação de calor e calor total durante a hidratação de CSA é mostrado na Figura 39 e Tabela 12. Para a amostra REF, é observada a presença de vários picos na curva de fluxo de calor. O primeiro pico começa no instante em que o

CSA entra em contato com a água, o teste registra apenas a queda desse pico. Às 1,67 horas é o máximo do segundo pico, o terceiro pico às 3,41 horas e um ombro após 5 horas de hidratação.

Na presença de sais alcalinos, origina-se um único pico nas curvas de taxa de liberação de calor, mais intenso que na pasta REF. A adição de Na_2CO_3 atrasou suavemente o período de indução, embora a intensidade aumente. O Na_2SO_4 não modifica o período de indução do cimento, mas origina o pico de intensidade mais alto nos casos estudados. A adição de 5% de Na_2SiO_3 , em relação ao REF, reduz o período de indução e aumenta a intensidade.

A Figura 39 (b) mostra o calor liberado em 90 horas para os quatro sistemas. Observa-se que a presença de sais nos três casos aumenta a quantidade de calor liberada inicialmente, embora em 90 horas os valores totais de calor tendam a se igualar ($\sim 300 \text{ J/g}$). Esse maior calor inicial liberado corresponde à maior intensidade dos picos de fluxo de calor.

Tabela 12. Parâmetros de isoterma de condução calorimétrica para estudo de sais em CSA

Parâmetros calorimétricos	REF	5NS	5NSi	5NC
Tp(h)	1,67; 3,41; 6,10	2,52	1,35	2,87; 6,10
Vp(J/gh)	54,02; 103,87; 162,8	120,3	74,9	91,7; 184,27
Calor liberado (J/g) 90h	305,4	301,9	299,8	293,1

Tp: Tempo de pico calorimétrico; Vp: calor liberado total do pico máximo

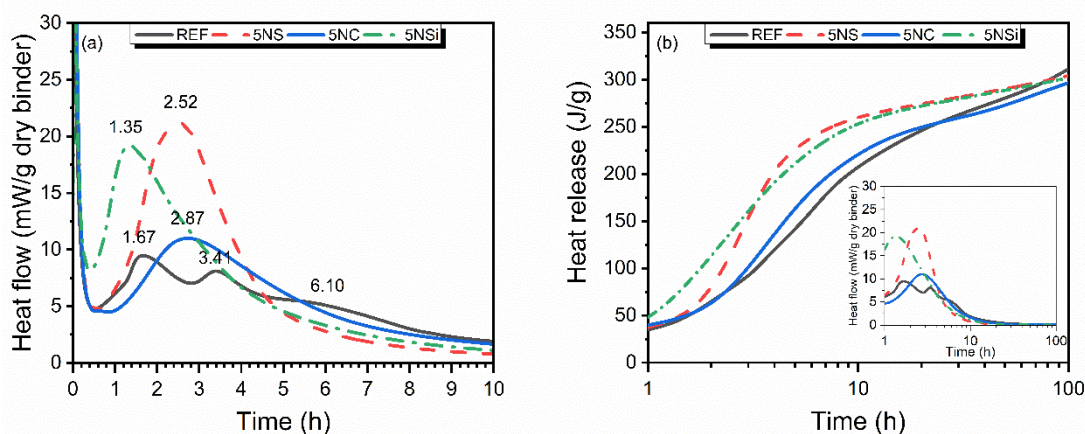


Figura 39. a) Curva calorimétrica e b) calor total liberado com detalhe na curva calorimétrica do estudo de sais em CSA. Legenda: preto: água; vermelho: 5% Na_2SO_4 ; verde: 5% Na_2SiO_4 ; azul: 5% Na_2CO_3

5.C.2.2. Resistência mecânica e consistência

Os ensaios de fluidez indicam através do teste de mini-slump mostra que, exceto Na_2SO_4 , a presença de sais diminui a fluidez das pastas CSA em relação à pasta de referência (103,5 mm; 115 mm; 68,75 mm e 95,25 mm para o REF, 5NS, 5NC e 5NSi, respectivamente).

A Figura 40(a) mostra os valores de resistência mecânica à compressão em função do tempo (2, 28 e 90 dias). O cimento CSA hidratado com água (REF) atinge 38,46 MPa em 2 dias, esse valor aumenta progressivamente ao longo do tempo, atingindo 59,37 MPa em 90 dias. A substituição de 5% do cimento pelo Na_2SO_4 (5NS) aumenta a resistência à compressão por 2 dias; no entanto, aos 28 dias, as amostras apresentam fissuras superficiais e diminuição da resistência à compressão. Aos 90 dias, as amostras estavam completamente rachadas, impossibilitando o teste (Figura 41).

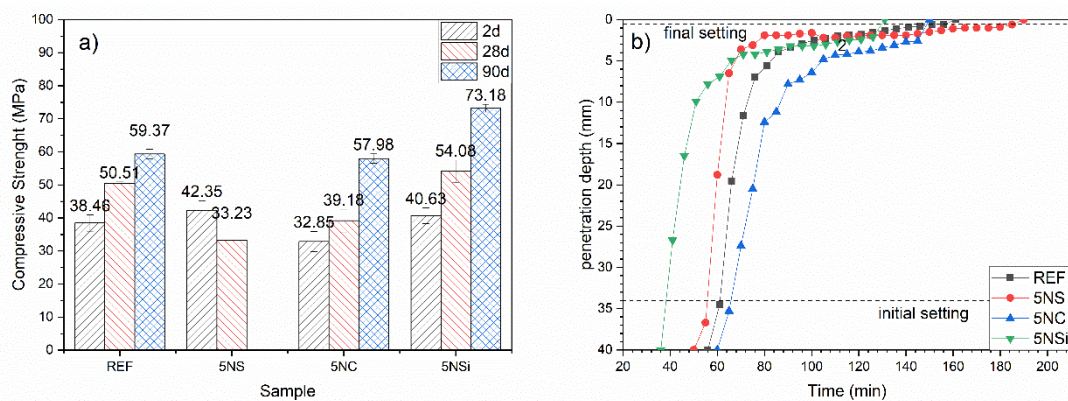


Figura 40. a) Resistência à compressão e b) tempo de pega das pastas com sal para 2, 28 e 90 dias de cura



Figura 41. Aparência física das pastas após 28 dias de exposição ao ar para a) REF, b) 5NS, c) 5NC e d) 5NSi

Com o sal Na_2CO_3 (5NC), as resistências mecânicas obtidas são ligeiramente inferiores ao material de referência (REF), em todas as idades do estudo. Nesse caso, a presença de fissuras não é observada, no entanto, a presença de eflorescência é observada (veja a

Figura 41). Essas eflorescências foram analisadas por FTIR (ver Figura 42), onde foi identificado que eram devido à formação de sulfato de sódio e carbonato de cálcio.

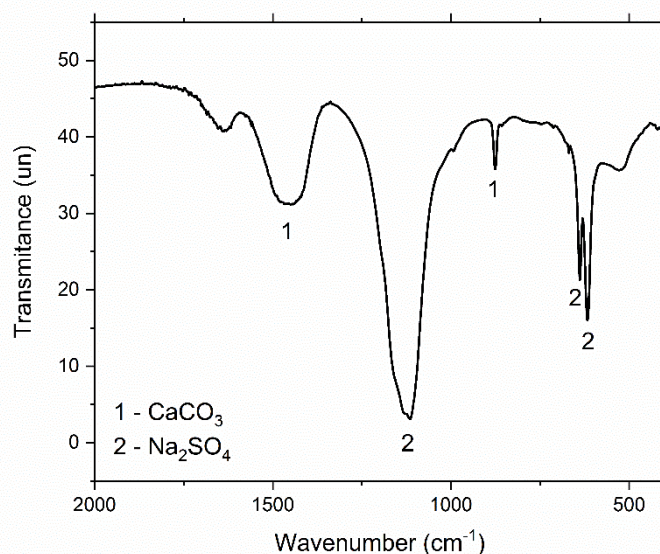


Figura 42 – Análise de FTIR da eflorescência de 5NC aos 28 dias

A presença de silicato de sódio (5NSi), em todas as idades do estudo, resulta em um comportamento mecânico melhor que o material de referência (REF). A amostra 5NSi mostrou um aumento na resistência de aproximadamente 20MPa entre 28 e 90 dias. Nesse mesmo intervalo de tempo, o aumento foi próximo de 10MPa para o CSA de referência. Os valores iniciais e finais de pega são indicados na Figura 40(b). O tempo de início de pega para as pastas 5NS e 5NC é relativamente semelhante ao da pasta de referência (60 min \pm 6min), em relação ao final de pega (\sim 154 \pm 4 min), este é um pouco mais longo para a pasta 5NS (186 min). A presença de silicato de sódio a 5% acelera o tempo de pega, encurtando o início e o final em \sim 25 min. Um falso tempo de pega inicial foi observado para a amostra 5NC (minutos após a mistura), o que explica a menor fluidez nessa amostra.

5.C.2.3. Análise Mineralógica das pastas: DRX

Os difractogramas de DRX para CSA anidro e hidratado em 2 dias, 28 dias e 90 dias, na ausência de sais (REF) e na presença dos diferentes sais alcalinos são apresentados na Figura 43. Para o CSA hidratado com água (REF), as principais linhas de difração correspondem aos picos característicos da etringita, bem como as fases não reagidas de C_4A_3S e C_3S , que reduzem sua intensidade com o tempo de hidratação. A presença de picos pequenos e múltiplos entre 18° - 19° e 20° - 22° indica a formação de AH_3 com baixo grau de cristalinidade [136] (ver detalhe da Figura 43a), sua intensidade aumenta com o tempo. Nenhuma outra fase semelhante à AFm foi identificada.

Nos difractogramas das pastas na presença de sais, os picos de maior intensidade foram os relacionados à formação de etringita. Aparentemente, a intensidade dos picos associados à presença de ye'elimita é menor do que nas pastas REF. Na presença de Na₂SO₄ (Figura 43b, pastas 5NS), observa-se a formação de gesso e tenardita após 28 dias de hidratação, aumentando a intensidade dos picos para 90 dias. Para 5NS, a intensidade da etringita diminuiu ligeiramente de 28 para 90 dias, porém não foi observado formação de fase AFm. AH₃ tem maior grau de cristalinidade do que nas pastas de referência. Pequenos picos presentes entre 30,5°, 36° e 41° 2θ surgem a partir de 28 dias de hidratação e estão associados à baixa formação de Nacolita (NaHCO₃).

Com Na₂CO₃ (pastas 5NC, Figura 43c), a intensidade dos picos de anidrita foi a mais baixa a partir de 2 dias de hidratação, associada a uma maior dissolução dessa fase. A formação de gesso não foi observada, mas nota-se a presença de tenardita e calcita a partir dos 2 dias de hidratação. Com este sal, picos relacionados à formação de AH₃ são dificilmente detectados. Nenhum deslocamento foi observado nos picos de etringita, portanto, nenhuma incorporação de CO₃²⁻ ocorreu na etringita [155].

Para as pastas 5NSi, observa-se a formação dos mesmos produtos da pasta de referência (REF), etringita, AH₃ e calcita. A intensidade dos picos de calcita e etringita é ligeiramente superior a 90 dias. Nesse caso, a formação de estratlingita (C₂ASH₈) é observada com pequenos picos a 12,6°, 21,3° (veja detalhe Figura 43d), fase não detectada em nenhuma das pastas anteriores pelo DRX.

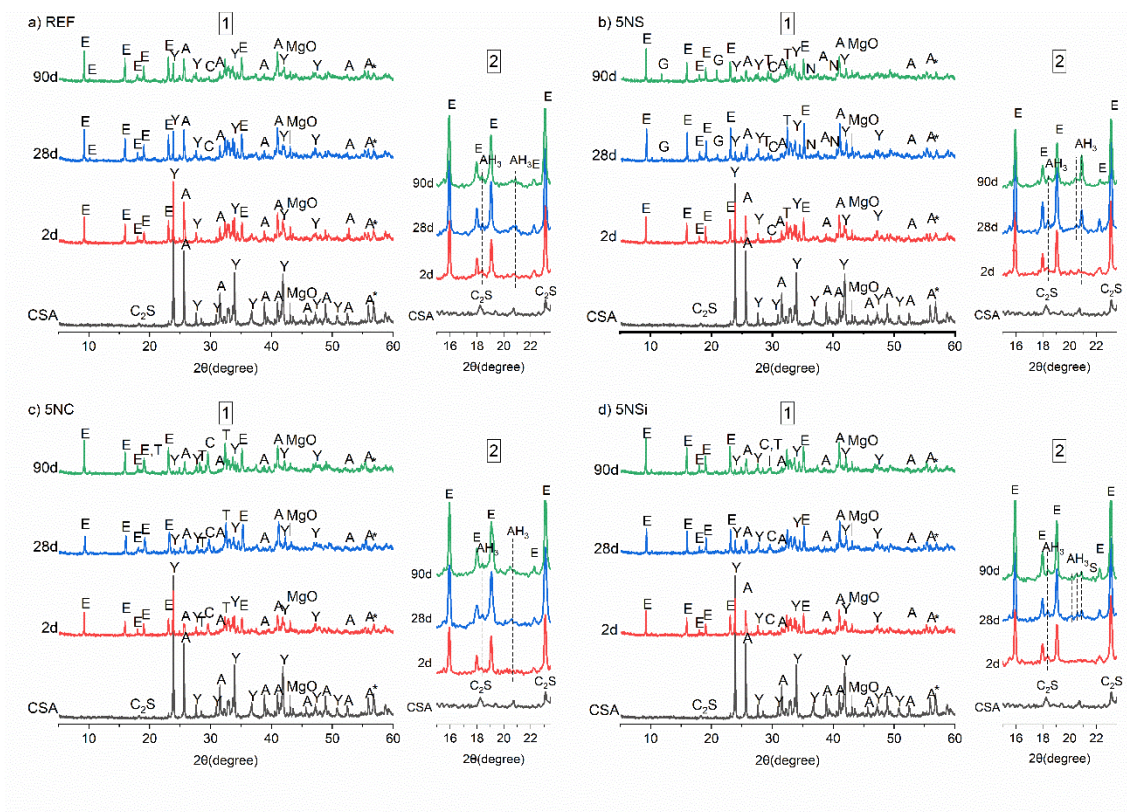


Figura 43.- 1. Padrões de DRX e 2. Região ampliada, do CSA anidro, 2-, 28- e 90- dias hidratados das pastas a) REF; b) 5NS c) 5NC; d) 5NSi. Legenda: A: anidrita; Y-

Ye'elimita; E - Etringita; * Bredigita; T – Tenardita; C – Calcita; MgO – Periclase; G – Gesso; AH₃ – Hidróxido de alumínio; S – Estratlingita (C₂ASH₈); N - Nahcolita

5.C.2.4. Análise Microestrutural: Deconvolução de FTIR

A Figura 44 apresenta os espectros de FTIR de todas as pastas estudadas aos 2, 28 e 90 dias de hidratação que confirmam e complementam os resultados de DRX. Os valores de transmitância pelo comprimento de onda são apresentados para as pastas com os ativadores alcalinos e sem ativador tomada como referência (REF). O espectro da CSA anidra corresponde principalmente às bandas associadas a ye'elimita (C₄A₃S) com as zonas de vibração assimétrica SO₄²⁻ em 1154 cm⁻¹ e 1120 cm⁻¹, que, juntamente com as bandas que aparecem em 642 cm⁻¹, (vibração da tensão ν_1 [AlO₄]) [92]. Os sinais associados à presença de anidrita no cimento se sobrepõem aos sinais de ye'elimita em 1120 cm⁻¹ e em 680 cm⁻¹, 613 cm⁻¹ e 594 cm⁻¹ de ν_1 SO₄. Em relação à presença de C₂S no CSA, as bandas de 989 cm⁻¹ e 875 cm⁻¹ são observadas devido à vibração ν_3 Si-O, 844 cm⁻¹ ν_1 Si-O e 514 cm⁻¹ ν_4 Si-O [138].

Nos espectros das pastas, observa-se claramente a presença de bandas associadas às frequências de vibração das ligações de alongamento OH do AH₃ (fase difícil de detectar por DRX, devido ao seu baixo grau de cristalinidade), frequências em 3635-3637 cm⁻¹, 3440 cm⁻¹. Algumas dessas bandas se sobrepõem aos sinais associados à presença de etringita, em 3635 cm⁻¹, 3440 cm⁻¹, referente a ligação de estiramento de OH, 1656 cm⁻¹, referente a ligação de dobra de OH [156].

O espectro para pastas hidratadas 5NS a partir de 28 dias apresenta bandas atribuídas à presença de gesso; Banda de 3520cm⁻¹ associada a vibrações de água da OH, estiramento S-O de 1480 cm⁻¹; flexão de 856 cm⁻¹ para tetraedro de SO₄ [157]. (dados confirmados por DRX). Tenardita ocorre nas bandas de 613 cm⁻¹ e 1155 cm⁻¹ devido ao alongamento assimétrico (SO₄) [158].

O espectro 5NC mostra uma maior intensidade das bandas associadas à presença de carbonatos na forma de calcita (1450cm⁻¹ e 875cm⁻¹) [159]. A fase Nahcolita (NaHCO₃), visível principalmente em 28 dias de cura, é identificada nas bandas de absorção de 1646 cm⁻¹ e 1630cm⁻¹ (ligações flexíveis OH) e 695 cm⁻¹ (ligações do grupo HCO₃) [160]. Para os espectros 5NSi, foram observados os mesmos produtos de hidratação que para a pasta de referência. Para idades posteriores, poucas alterações são observadas nas bandas relacionadas a estratlingita (C₂ASH₈), onde algumas bandas se sobrepõem em 1030 cm⁻¹ devido à vibração de flexão de Si-O, 860 cm⁻¹ devido a vibrações de CO e 520 cm⁻¹ pela ligação Al-O [161].

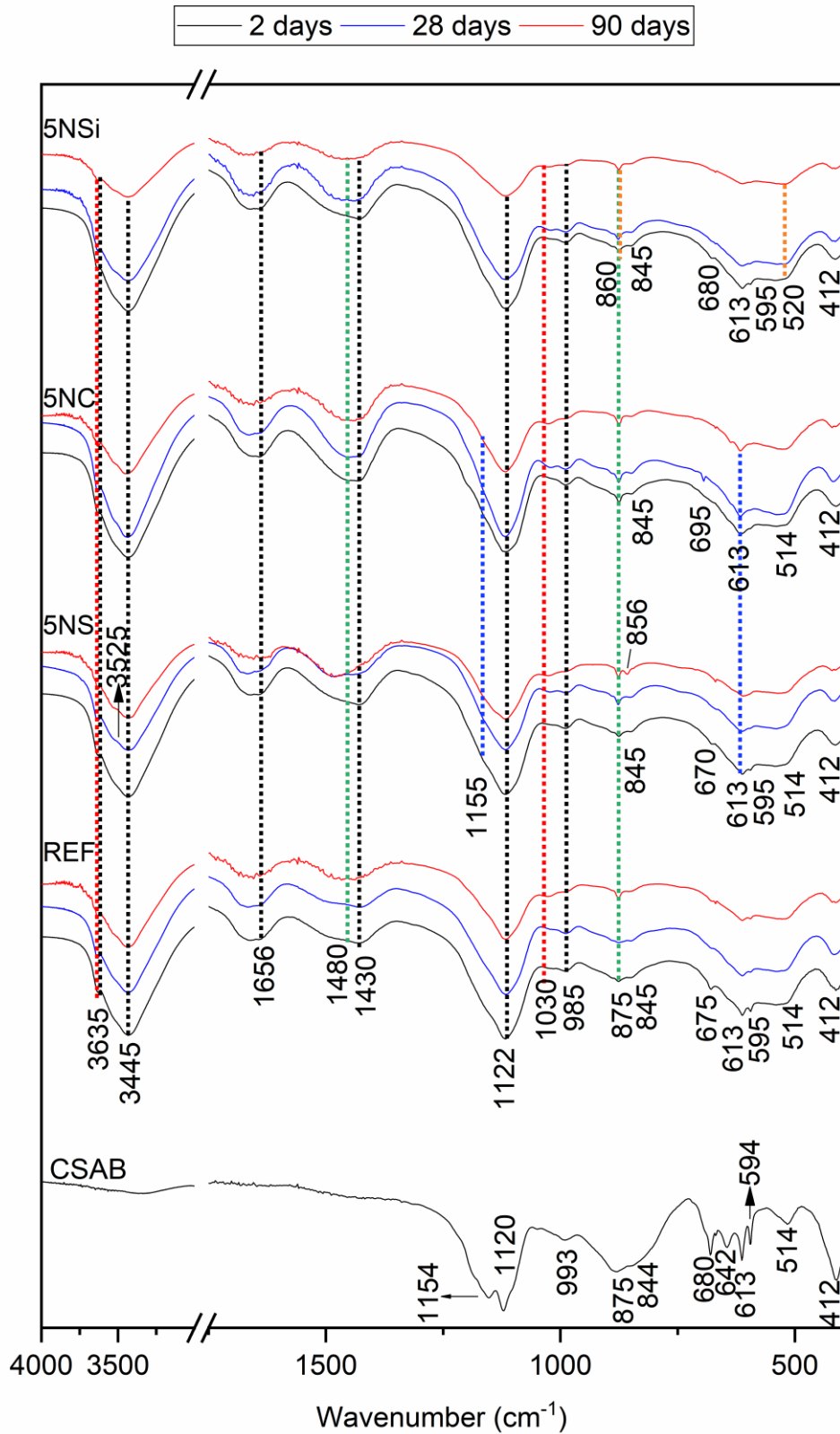


Figura 44.2, 28 e 90 dias dos espectros de FTIR para as pastas de REF, 5NS, 5NC e 5NSi. Legenda: linha vermelha: AH₃, linha preta: etringita, linha verde: calcita, linha azul: tenardita, linha laranja: estratlingita

5.C.2.4.1. Faixa de comprimento de onda entre 1350 cm⁻¹ e 700cm⁻¹

Devido à sobreposição de bandas e à dificuldade de visualizar as diferenças entre elas, um estudo detalhado da região entre o comprimento de onda de 1350 cm⁻¹ e 700 cm⁻¹ foi realizado através de um processo de deconvolução matemática. A deconvolução foi realizada com funções Voigt e os coeficientes de regressão (r²) flutuaram entre 0,99996 e 0,999921. Para determinar a posição das bandas, levou-se em consideração a análise da segunda derivada. Os resultados são apresentados na Figura 45. As posições das bandas e suas respectivas áreas para todas as amostras e idades são indicadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Posições e áreas nas bandas de espectro do FTIR deconvoluido para todos os sistemas para 0 d, 2d, 28d e 90d

	REF								5NS							
	0d		2d		28d		90d		0d		2d		28d		90d	
	W ^a	A ^b	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A
Alongamento AlO ₄	811	5.56							811	5.56						
	845	0.96							845	0.96						
	-	-	854	2.88	850	3.28	859	3.74	-	-	850	1.59	851	2.29	857	4.21
	880	19.91	880	7.51	880	4.15			882	19.91	879	4.67				
Deformação CO ₃ ²⁻	-	-					877	1.59	-	-			875	1.2	875	1.86
Torção Al-O-H	-	-	1025	2.95	1025	3.32	1029	10.71	-	-	1024	6.49	1022	6.6	1026	7.36
Alongamento assimétrico SiO ₄	911	10.42	914	4.78	915	4.71	910	2.51	911	10.42	921	6.33	914	5.78	914	5.04
	989	5.46	989	3.64	989	3.4	994	3.15	989	5.46	986	3.05	983	3.01	985	2.81
Alongamento assimétrico [SO] ₄ ²⁻	1048	0.2							1048	0.2						
	1100	20.94	1092	14.40	1090	13.61	1088	13.23	1100	20.94	1092	10.07	1091	8.35	1092	7.72
	-	-	1115	34.67	1114	49.22	1116	49.34	-	-	1119	39.36	1117	44.33	1116	42.72
	1120	2.85							1120	2.85						
	1150	19.09	1147	17.98	1150	10.47	1149	8.35	1150	19.09	1145	15.45	1142	17.29	1148	17.88
	1175	4.11	1175	2.61	1175	2.6	1175	2.29	1175	4.11	1175	3.11				
	-	-							-	-			1155	1.23	1155	1.93
	1190	10.5	1189	8.58	1190	5.24	1190	5.08	1190	10.5	1190	9.88	1180	9.77	1186	8.47
	5NC								5NS							
	0d		2d		28d		90d		28d		90d		28d		90d	
	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A
Alongamento AlO ₄	811	5.56							811	5.56						
	845	0.96							845	0.96						
	-	-	850	3.61	850	3.98	859	4.68	-	-	850	2.65	850	3.21	850	3.42
	882	19.91	880	6.12	880	4.94	880	0.64	882	19.91	880	4.14	880	4.05	880	3.79
Deformação CO ₃ ²⁻			875	0.72	875	0.78	875	1.37			875	0.33	876	0.81	876	1.04
Torção Al-O-H			1025	1.93	1025	9.28	1022	10.28			1033	3.07	1025	5.24	1025	5.42
Alongamento assimétrico SiO ₄	911	10.42	915	4.56	921	2.95	915	2.09	911	10.42	916	4.64	922	4.17	922	3.22
	999	5.46	989	4.38	989	3.54	984	2.58	999	5.46	990	5.24	987	5.2	989	4.15
Alongamento assimétrico [SO] ₄ ²⁻	1048	0.2							1048	0.2						
	1100	20.94	1090	17.95	1091	10.71	1090	9.66	1100	20.94	1090	11.17	1090	8.84	1090	6.25
	-	-	1118	36.68	1118	44.03	1118	53.18	-	-	1118	47.42	1118	53.79	1118	57.05
	1120	2.85							1120	2.85						
	1150	19.09	1150	11.58	1150	10.92	1145	7.06	1150	19.09	1150	8.91	1150	7.5	1150	7.26
	1175	4.11	1175	1.67					1175	4.11	1175	2.9				
	-	-					1155	1.11	-	-						
	1190	10.5	1190	10.79	1180	8.87	1180	7.35	1190	10.5	1180	9.53	1180	7.19	1190	6.32
Legend:	C ₃ A	Ye'elimita	Belita	Anidrita	Tenardita	AH ₃	Etringita	Calcita	Estratlingita							

^a Comprimento de onda em cm⁻¹; ^b Area em % da deconvolução

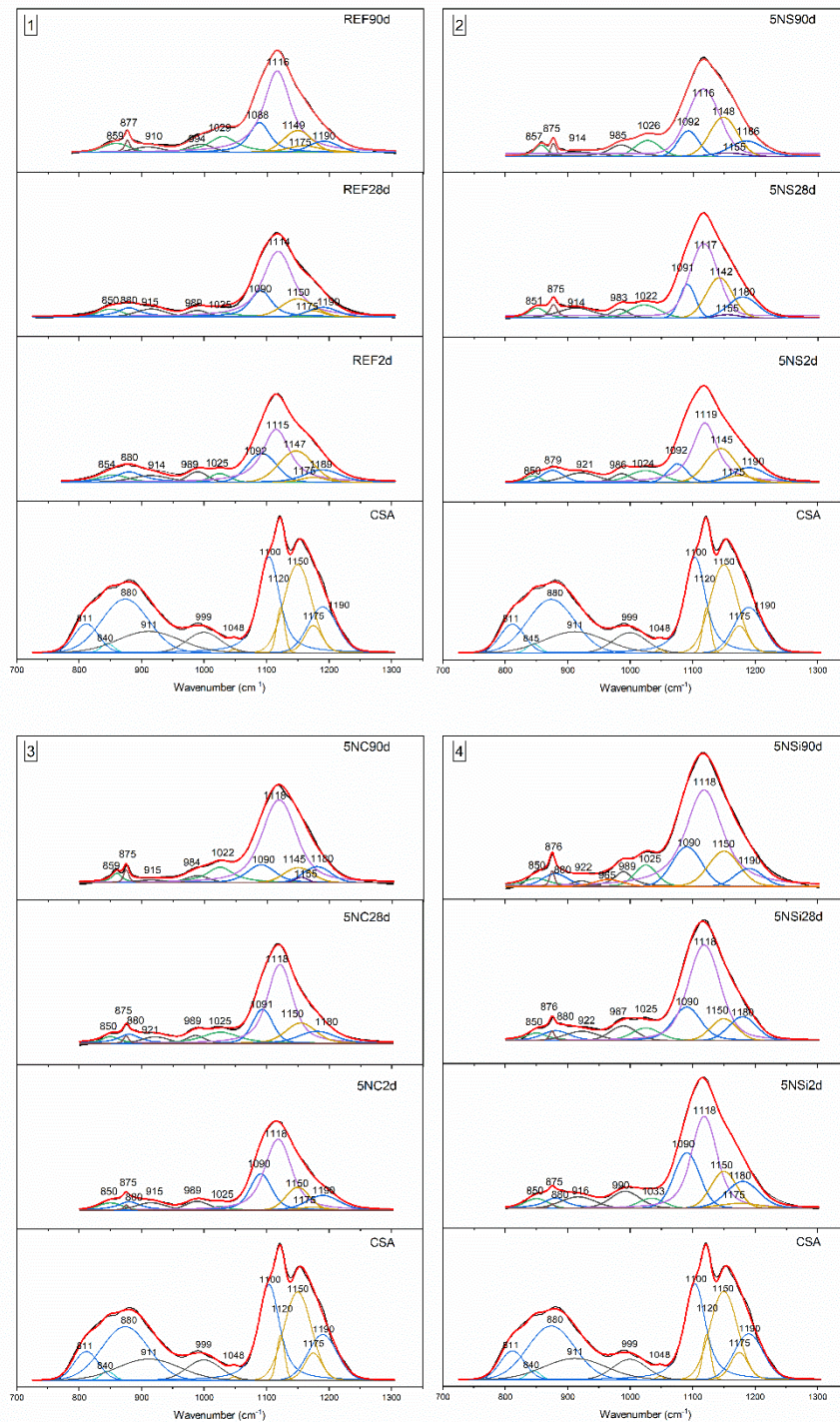


Figura 45. Espectros deconvoluídos para o CSA hidratado com água e vários sais alcalinos, em diferentes tempos de reação. Legenda: azul: Ye'elimita; amarelo: C \S ; preto: C $_2$ S; verde: AH $_3$; roxo: Etringita; marrom: CaCO $_3$; borgonha: estratlingita; violeta: C \S + ye'elimita

A deconvolução do espectro da CSA anidro indica a presença de nove sinais, nas seguintes posições: 811 cm⁻¹, 845 cm⁻¹, 880 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹ e 1190 cm⁻¹, atribuídos a C $_4$ A $_3$ \S ; 840 cm⁻¹ atribuído ao C $_3$ A; 911 cm⁻¹ e 999 cm⁻¹ para o C $_2$ S; 1048 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹ e 1175 cm⁻¹ para a fase C \S . Essas bandas associadas às fases originais da

CSA diminuem de intensidade com o tempo de hidratação. Algumas bandas associadas às fases C₃S e C₄A₃S, referentes ao alongamento de AlO₄ (811 cm⁻¹ e 840 cm⁻¹) e alongamento assimétrico [SO]₄²⁻ (1048 cm⁻¹ e 1120 cm⁻¹) desapareceram após dois dias de hidratação e a banda de 1175 cm⁻¹ é consumida ao longo do tempo para todas as misturas.

Faixas semelhantes são observadas para todos os espectros das pastas: 1115-1119 cm⁻¹ referente aos elos SO₄²⁻ de estiramento assimétricos da etringita [156], 850-859 cm⁻¹ para os elos de dobragem AlO₄ e 1022-1033 cm⁻¹ para as vibrações de torção de Al-O-H pertencentes a AH₃. A banda de 875 cm⁻¹ para flexão fora do plano das ligações CO₃²⁻ de carbonatos de cálcio (calcita). Para 5NS, ocorre aumento da banda de 1150 cm⁻¹ após 28 dias, associado à formação de gesso. A banda de 1155 cm⁻¹ representa a formação de tenardita nos casos de amostra 5NS e 5NC. A banda de absorbância indicativo da etringita (~ 1116 cm⁻¹) aumenta de área de acordo com o tempo de hidratação. Exceto para 5NS que diminuiu sua área de 34,88% para 32,87% de 28 d para 90 d.

A presença de etringita é visível para a amostra 5NSi na banda de 965cm⁻¹ de acordo com a ligação Al-O [161]. Para a atribuição da análise semiquantitativa da fase dos carbonatos para as amostras, observa-se que nas primeiras idades há maior carbonatação nas amostras contendo Na₂CO₃, devido a um maior aporte inicial de íons CO₃²⁻, que está associado a uma evolução mais lenta da resistência mecânica. Com o aumento da área superficial da amostra 5NS, devido as fissuras aos 90 dias, mais conteúdo da amostra reage com o ar, aumentando intensamente sua carbonatação, 5NSi foi a amostra que apresentou a menor

5.C.2.5. Análise Microestrutural: MEV

A Figura 46 mostra as micrografias de 28 dias das pastas REF, 5NC, 5NS e 5NSi, respectivamente, apresentando magnitudes de 1000x e 5000x para as imagens. A formação de fissuras é visível em todas as pastas devido às tensões causadas pelo vácuo necessário para realizar o MEV.

Todas as pastas possuem uma microestrutura densa e geralmente amorfa. Esse tipo de morfologia densa e amorfa, identificado por Gastaldi et al. [83], está associado a pastas CSA hidratadas com baixas proporções de água/cimento, como a utilizada neste trabalho. A presença de agulhas de etringita cristalina é detectada dentro dos poros da pasta. As micrografias das pastas 5NS (Figura 46B.2) mostram o maior número de agulhas finas de etringita, em comparação com as outras pastas. Na pasta 5NS, também são observadas a formação de microcristais da fase AH₃ e os sulfatos de sódio e cálcio (Figura 47). Na pasta 5NC, a presença de tenardita foi identificada (Figura 46C.2), para esta mistura o crescimento longitudinal das agulhas de etringita foi o menor. Para a amostra 5NSi o tamanho dos cristais de etringita foram semelhantes a REF, não foram encontradas partículas com uma morfologia semelhante à etringita, uma vez que essa fase foi detectada 90 dias após a hidratação, no entanto, no amorfo foi identificado por EDX a presença de silício, com relação Al/Ca próxima de 1, valor teórico. O silicato sólido não

reagido ainda foi identificado aos 28 dias (Figura 48), devido à sua baixa solubilidade (11,5 g / 100 mL [162]). As análises qualitativas realizadas pelo SEM-EDS permitem identificar fases com morfologias e composições semelhantes. De acordo com esses dados, foram observadas razões Ca/S para agulhas de etringita, ligeiramente superiores ao valor teórico de 2 (~2,38; 2,18; 2,34 e 2,63, para REF, 5NS, 5NC e 5NSi, respectivamente).

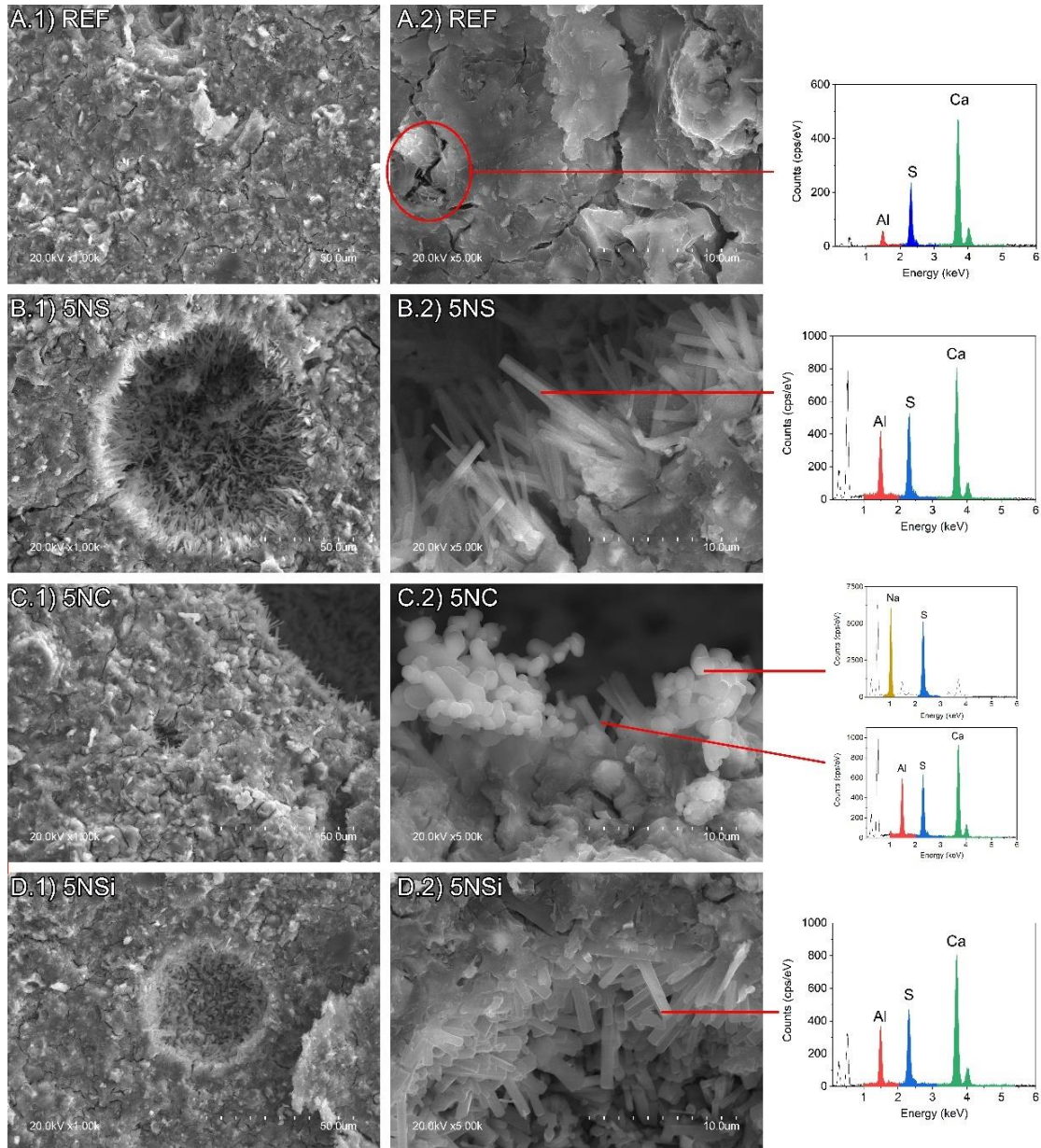


Figura 46. Imagens de MEV de a) REF; b) 5NS; c) 5NC; d) 5NSi aos 28 dias de hidratação com magnitude de 1000x e 5000x

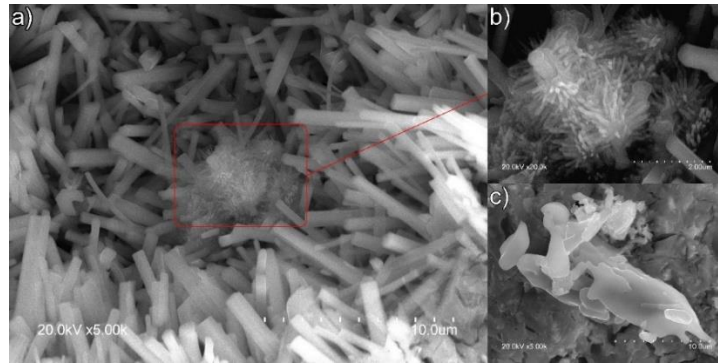


Figura 47. Imagens de MEV do AH₃ a) em magnitude 5000x, b) magnitude de 10000x e c) tenardita da amostra 5NS

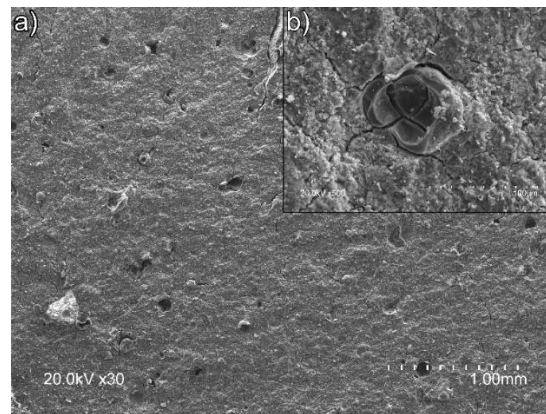


Figura 48. Imagens de MEV de amostras 5NSi a) zonas porosas b) zoom das poro de silicato insolúvel

5.C.3. DISCUSSÃO

De acordo com a equação estequiométrica (Eq. 10), a hidratação da ye'elimita na presença de anidrita para originar etringita exigiria uma relação água/CSA (w/c) de 0,78 (Eq. 9). No CSA usado neste trabalho, a quantidade de $C_4A_3\$ + C\$$ é de cerca de 70%, o que implica que um valor estequiométrico de w/c de 0,54 deveria ter sido usado. No entanto, no trabalho, optamos por usar uma proporção mais baixa (w/c de 0,45) simulando proporções realistas usadas na construção que nos permitem obter pastas viáveis, mas mais densas. Essa menor quantidade de água, comparada à estequiometria, causa matrizes mais densas e menor grau de cristalinidade dos hidratos [163], conforme observado nas micrografias das Figura 46, Figura 47 e Figura 48.

$$(w/s)_{st} = gr H_2O / gr (C_4A_3\$ + C\$) = (34 * 18) / (610 + 2 * 136.14) = 0.78 \quad (32)$$

Na curva de fluxo de calor de hidratação da CSA (REF, veja a Figura 1), é observado um pico com um máximo de 1,67, de acordo com Jansen et al. [94] esse pico está associado à formação e precipitação de etringita e AH_x amorfo (AH_x com maior teor de água) por

reação sincronizada de $C_4A_3S + C\$. Os picos posteriores (em 3,41h e 5h) seriam devido maior precipitação de etringita, não mais se dissolveria sulfato de cálcio e nenhuma água livre seria consumida; a água para precipitação com etringita seria retirada do excesso de água no AHx amorfo formado. A presença de AFt e AH₃ foi verificada pela caracterização das pastas por DRX e FTIR em 2 dias. Essas pastas apresentaram ligeira carbonatação, presença de calcita (ver Figura 43) cuja intensidade aumenta com o tempo.$

A presença de sais modifica a curva de fluxo de calor, ao invés de três picos, apenas a presença de um pico de maior intensidade e em momentos diferentes é observada. Isso sugere que a presença de sais pode estar se sobrepondo a algumas dessas reações. Comportamento semelhante foi observado em um trabalho anterior, onde o efeito do pH na hidratação da CSA foi analisado [104]. Neste trabalho, observou-se que soluções de NaOH em torno de 0,1-1M aceleraram a reação inicial da CSA, aumentaram o calor inicial de hidratação e o desenvolvimento de resistências iniciais. No entanto, esse comportamento foi diferente para valores de pH > 14. Com relação ao efeito dos sais de sódio utilizados neste trabalho, além do efeito da presença de álcalis (pH < 12), serão analisados os efeitos dos ânions SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{2-} .

Na Figura 49 são representadas de forma comparativas as áreas associadas as bandas de FTIR obtidas por deconvolução dos espectros na zona entre 1350 cm^{-1} e 700 cm^{-1} a 2d, 28d e 90d de hidratação. Nas pastas hidratadas com sais se observa um maior consumo de anidrita e ye'elimita. O conteúdo de belita diminui ligeiramente a 2 dias, mas praticamente se mantém constante. A seguir será discutido com mais detalhe o efeito de cada um dos sais.

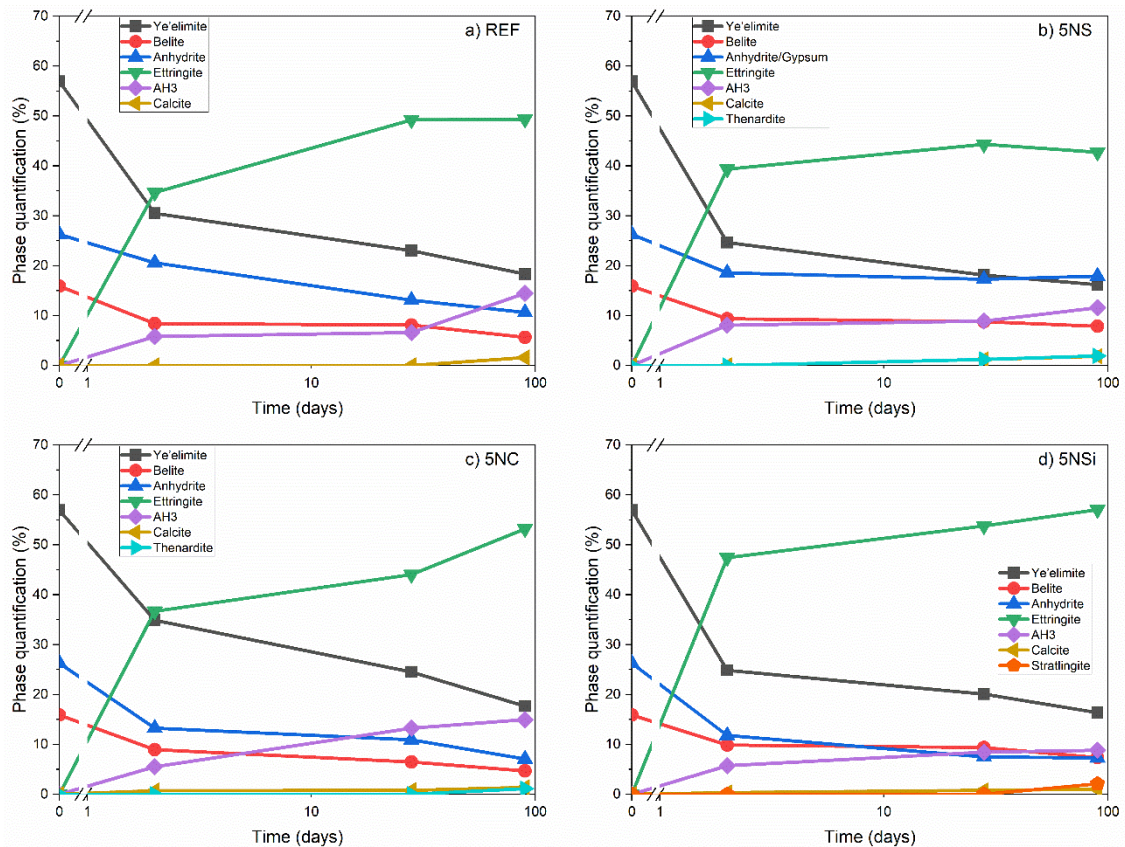


Figura 49. Conteúdo de fases para a) REF, b) 5NS, c) 5NC e d) 5NSi obtido por deconvolução semiquantitativa do FTIR

5.C.3.1. Hidratação com Na_2SO_4

O sulfato de sódio é um sal que pode causar sérios problemas de durabilidade nos cimentos tradicionais à base de cimento Portland, onde esse fenômeno é conhecido como ataque de sulfato [147,164]. Por outro lado, o uso de sulfato de sódio em concentrações entre 5-8% em cimentos híbridos (~70-80% de cinza volante e 30-20% de PC) gera resultados interessantes, acelera a hidratação inicial do cimento e aumenta a resistência iniciais [165]. No caso de cimentos CSA, os resultados das Figura 39 e Figura 40 mostram que 5% de Na_2SO_4 acelera a hidratação inicial de CSA e melhora os valores de resistência em 2 dias, no entanto, a fissuração do material se origina em longas idades. e perda de resistência.

Dois fatores estão associados a fissuração da amostra 5NS: instabilidade da etringita e dificuldade de cristalização do sulfato. Para o equilíbrio superficial da etringita, o aumento do teor de sódio desloca o domínio de estabilidade de fase para menores concentrações de cálcio e maiores concentrações de alumínio [30], induzindo a decomposição da etringita formando gesso e por sua vez, calcita e tenardita [166]. Em termos gerais, quando se estuda o ataque por sulfatos em pastas, a fissuração está associada ao ataque físico dos sulfatos, resultando nesse processo o aumento do volume

da amostra, ocorrendo o fenômeno de "estresse de cristalização do Na_2SO_4 " que resultaria na sua fissuração[147,167]. Trabalhos recentes [166,168] verificaram que a redução da susceptibilidade à carbonatação dificultaria a transformação da etringita e do “estresse por cristalização do sulfato”, retardando o dano ao material. Os resultados para 5NS levam à crer que o estresse de cristalização de sulfato ocorreu uma vez que mais calcita é formada nas amostras fissuradas.

Na_2SO_4 é um sal muito solúvel (~20 g/100 ml de água a 20°C), que em contato com a água se dissolve rapidamente. Em 2 dias nas pastas 5NS, por DRX e FTIR, sua presença não é detectada, apenas no nível de traço. A presença de um conteúdo mais alto de íons sulfato parece acelerar a reação inicial da ye'elimita, levando à maior formação em 2 dias de etringita e AH_3 . Isso justifica os valores mais altos de resistência em 2 dias, bem como a presença de um pico intenso nas curvas de fluxo de calor (Figura 39).

Entre 2 e 28 dias, é observada a presença de fissuras nos corpos-de-prova, por DRX é detectado a dissolução de ye'elimita e início da precipitação de gesso. Na matriz endurecida, há formação de gesso que aumenta as tensões internas na amostra e cria expansão e rachaduras. Os íons sulfato livre na estrutura reagem com o cálcio dissolvido tardiamente, precipitando mais etringita e gesso até 28 dias de hidratação (Figura 3).

Entre 28 e 90 dias, as fases de etringita e AH_3 diminuem (Figura 8b). Em vez disso, formaram-se fases de gesso, tenardita e fase amorfa. Esses produtos são os mesmos formados durante as reações químicas pelo ataque de sulfatos de sódio, formando tensões internas que podem causar fissuras após o material endurecido, resultando na queda no teor de etringita verificado aos 90 dias de hidratação.

A formação de AH_3 na pasta 5NS é maior na pasta REF (CSA + Água). Isso ocorre devido a uma reação maior da ye'elimita, conforme observado nas deconvoluções (Figura 45). O DRX também mostra um maior grau de cristalinidade do AH_3 na forma de gibbsita. O processo de crescimento de cristais de gibbsita pode estar relacionado ao aumento de espaços livres devido às fissuras geradas pela formação de etringita e gesso.

Em relação ao C_2S , não há influência do Na_2SO_4 em sua microestrutura e cinética de hidratação. O comportamento em fases puras de C_2S no total de 4% de Na_2SO_4 não resulta em diferença da cinética de hidratação devido ao fornecer um pH próximo do neutro [169].

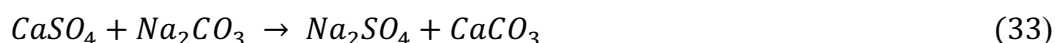
5.C.3.2. Hidratação com Na_2CO_3

O sal Na_2CO_3 (de 2% a 4% em peso) no PC pode levar à formação de carbonatação e eflorescência [170]. Em cimentos híbridos, como o sulfato, é utilizado como acelerador de reações de hidratação e aumento da resistência mecânica inicial [171,172]. Este sal também é muito solúvel em 30,7 g/100 mL e resulta em $\text{pH} \pm 11,5$. Sua presença na hidratação da CSA não parece afetar significativamente sua hidratação, nem nas idades iniciais nem nas idades longas. Os tempos de endurecimento e o desenvolvimento de resistência são muito semelhantes aos observados nas pastas de referência (REF = CSA

+ água). No entanto, é observada a formação de uma maior quantidade de calcita e efluorescência superficial.

Por DRX e deconvolução do FTIR é notado que o uso de Na_2CO_3 aumenta a dissolução inicial das fases $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ e C_2S (Figura 45). Entre as fases formadas, favorece a formação de calcita que inibe a precipitação inicial da etringita. Isso ocorre devido ao excesso de CO_3^{2-} nas idades iniciais da pasta em que poderia formar matrizes mais porosas [169,170]. (verificadas pelas resistências iniciais mais baixas). A calcita é visível a $29,5^\circ$ na análise de DRX e na banda não deconvolucionada de 875 cm^{-1} e em 1450 cm^{-1} do FTIR (veja a Figura 44).

Na_2CO_3 foi o sal com a maior % de Na_2O , acelerando a dissolução das fases anidras, que, devido à presença dos carbonatos, reage formando calcita. Por esse motivo, o tempo final de endurecimento acelera e sua cinética de endurecimento é mais rápida. Para sistemas que possuem um meio altamente alcalino, a concentração de íons Ca^{2+} na solubilidade diminui, $[\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}]^2 = 10^{-4,5}$, forçando a precipitação de produtos contendo cálcio [10,173,174]. A Eq. 11 apresenta a reação do ativador sólido com anidrita, resultando na formação de calcita e tenardita.



Como sulfatos e sódio têm maior solubilidade que carbonatos [122], a formação de tenardita atrasa. Os primeiros sinais de DRX e FTIR dessa fase aparecem após 28 dias de hidratação.

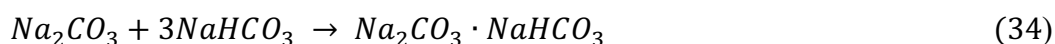
Para o estudo calorimétrico, apenas foi observado um pico no fluxo de calor também. A intensidade do fluxo de calor e o calor total foram semelhantes aos da pasta hidratada com água.

Estudos sugerem que o Na_2CO_3 aumenta o período de indução e o tempo máximo de reação de pico para ativações de escória [171,172]. Bernal et al. [172] descrevem que, no período de indução, a diminuição dos íons CO_3^{2-} livres ocorre na solução de poro devido à sua reação com Ca^{2+} para formar CaCO_3 . Esse fenômeno também ocorre ao hidratar cimentos sulfoaluminosos com Na_2CO_3 . Verificado através da formação de calcita a partir de 2 dias de hidratação em DRX e FTIR. Entre os sais, o Na_2CO_3 apresentou menor consumo de ye'elimita, concordando com [10]. Por outro lado, estudos com Na_2CO_3 a 4% indicam que há aceleração da hidratação de C_2S nas primeiras horas de reação [169].

Os ânions CO_3^{2-} promovem a carbonatação, afetando a resistência por longos dias e verificam a formação de tenardita. O aumento da % de Na_2O acelera a cinética de hidratação dos silicatos devido à força iônica, à razão líquido/sólido e à autocatálise [120].

A formação de Nacolita (NaHCO_3) foi identificada para uma idade de 28 dias. Este mineral apresenta um complicado equilíbrio termodinâmico, alguns estudos sugerem que esta fase apresenta decomposição em uma ampla faixa de temperaturas e pressões [175]. Durante 90 dias de hidratação, o pico referente ao nacolita desaparece, no qual três de suas moléculas reagem com uma molécula de Na_2CO_3 restante do ativador no sistema.

Essa reação faz com que a nahcolita se torne o sal de Wegscheider ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$) [175,176], visto na Eq. 12.

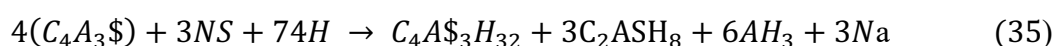


Por 90 dias, foi observada uma maior formação de etringita, devido à intensa dissolução do limite pelo pH alcalino do meio aquoso, verificado pela deconvolução do FTIR (Figura 45). Essa dissolução de ye'elimita libera mais íons cálcio no meio que precipita em cristais de calcita para as idades mais avançadas.

5.C.3.3. Influência do Silicato sódico

A solubilidade de Na_2SiO_3 é de 11,5 g/100 mL [162], sendo a menos solúvel entre os sais utilizados. Ao usar silicato sólido, aumente o teor de SiO_2 da composição em cerca de 3%. Os padrões de DRX mostram pequenos picos cristalinos a partir de 90 dias relacionados à formação de estratlingita (C_2ASH_8), um produto não identificado para as outras misturas. Isso ocorre devido ao aumento de silício e pela dissolução contínua de silicatos que não reagiram (veja a Figura 48).

Entre 28 e 90 dias, observa-se por DRX (Figura 43) que não há mais dissolução de anidrita e ocorre uma nova dissolução de ye'elimita. Através das áreas de deconvolução do FTIR (Figura 45), a maior precipitação de etringita foi verificada usando NaSiO_3 . Na Eq. 35 é descrita a formação de etringita, estratlingita, AH_3 e íons sódio através da reação tardia dos silicatos.



Essa reação tardia resulta em um maior fechamento dos poros, aumentando os valores de resistência mecânica à compressão quando comparado à referência. O silicato de sódio também foi testado como acelerador de hidratação e fonte de silício para a formação de fases do tipo estratlingita e o gel (N, C) -A-S-H específico para ativações alcalinas em cimentos aluminosos [177].

Em 90 dias de hidratação, é possível observar um novo consumo de ye'elimita devido à redução de áreas referentes a essa fase na deconvolução (880 cm^{-1} e 1089 cm^{-1}). Para a presença de estratlingita através do deslocamento da banda de flexão O-H em direção a valores mais altos (de 1130 cm^{-1} a 1145 cm^{-1}) e a formação de uma nova banda de alongamento de AlO_4 a 965 cm^{-1} (Figura 45).

Ao usar Na_2SiO_3 , observa-se a aceleração da reação pelos ensaios de calorimetria. Estudos sobre o uso de silicato sódico em cimentos de aluminato de cálcio mostram comportamento semelhante, acelerando seus produtos de hidratação [177]. A redução na fluidez e no tempo de endurecimento é devida à formação mais rápida de hidratos devido

à sua rápida cinética de hidratação (Figura 39 e Figura 40). Os carbonatos estão presentes nesses cimentos, um pouco mais intensamente que o REF, mas menos intenso do que quando se utiliza Na_2CO_3 como ativador. O AH_3 verificado nessas amostras apresentou características microcristalina de três polimorfos (gibbsita, nordstrandita e bayerita), com predominância de picos referentes à nordstrandita.

Qualquer que seja a fonte alcalina (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2SiO_3) presente em até 5% em massa em um cimento sulfoaluminoso, a etringita é formada principalmente nas primeiras horas de hidratação. Não foi observada instabilidade da etringita, ou formação da fase U, ao longo do tempo. Portanto, foi atribuído à estabilidade do pH do meio, na medida em que precisa estar entre os valores de 10,43 e 13 [122,178].

***5. PARTE D: EFEITO DE SAIS DE CLORETO NA
HIDRATAÇÃO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO***

5. PARTE D: EFEITO DOS SAIS DE CLORETO NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO SULFOALUMINOSO

5.D.1. HIDRATAÇÃO DO CSA COM CLORETOS

5.D.1.1. Considerações gerais

O efeito da presença de sais do tipo CaCl_2 e NaCl em cimentos baseados em PC tem sido o foco de vários estudos [179–183]. Esses sais aceleram a hidratação dos silicatos de cálcio, principalmente o C_3S , que acelera os tempos de pega (início e fim) e o endurecimento. Por outro lado, em cimentos PC, os íons cloretos podem reagir com o monossulfoaluminato de cálcio (AFm) inicialmente formado para dar origem a uma fase AFm-Cl [180,183]; ser quimicamente adsorvido em gel C-S-H Cl [180–183]; ou levar à formação de cloroaluminatos, como o sal Friedel $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{Cl})_{1,95}(\text{OH})_{12,05}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e o sal Kuzel, $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{Cl})(\text{SO}_4)_{0,5}(\text{OH})_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, um sal clorosulfoaluminato de fase AFm [122,181].

Quanto ao efeito desses sais na hidratação da CSA, o conhecimento é menor. Ogawa et al [63] estudaram o efeito da incorporação de NaCl a 20% na hidratação da fase principal de ye'elimita ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) do cimento CSA, indicando que a presença de Cl diminuiu o grau de reação de ye'elimita em relação à amostra hidratada em condições normais (referência). Também observaram uma substituição parcial de Cl-íons por sulfato na estrutura da etringita, que modifica sua morfologia e a torna menos expansiva, bem como a presença de sal de Friedel.

Esta parte do trabalho examina o efeito da incorporação de 5% de sais de cloretos (NaCl e CaCl_2) na hidratação de um cimento de sulfoaluminato de cálcio (CSA). Seu efeito sobre a taxa de hidratação, tempos de endurecimento e desenvolvimento de resistência mecânica à compressão da pasta foram estudados. Os produtos de reação formados foram caracterizados por DRX e MEV.

5.D.1.2. Hidratação do CSA com cloretos

O cimento CSA foi hidratado com água na ausência ou presença de sais de cloreto de 5% (NaCl e CaCl_2). Todas as pastas foram preparadas com uma relação líquido/sólido de 0,45, em peso, e moldadas em amostras curadas em uma câmara climática a 21 ± 2 °C e umidade relativa > 95% até a data do teste (2 d, 28 d ou 90 d). Amostras cúbicas (1 cm^3) foram testadas quanto à resistência à compressão em um equipamento Ibertest Autotest 200/100-SW com taxa de carregamento de 0,07 kN/s. O valor obtido foi a média de 12 amostras testadas.

5.D.2. CARACTERIZAÇÃO DO CSA COM CLORETOS

5.D.2.1. Cinética de hidratação e tempo de pega

A Figura 50 representa as curvas calorimétricas para as pastas REF, 5NCl e 5CCl. Para cimento hidratado com água (REF), é observada a presença de três picos. O sinal calorimétrico do primeiro pico às 1,6 h, um segundo pico às 3,4 h e o último pico às 6,1 h.

Na presença de NaCl (5NCl), um único pico é observado às 2,1 h, com uma intensidade de 17,3 mW/g, duas vezes mais alto que o primeiro pico REF. Não há diferença entre o período de indução das amostras 5NCl e REF (Figura 50a). O 5NCl apresentou as maiores emissões de calor até 14,5 h, onde o REF excede após esse período (Figura 50b). Estes resultados indicam que NaCl a 5% acelera levemente a reação inicial, no entanto, é reduzido em momentos superiores a 14,5 h.

Na presença de CaCl_2 , um primeiro pico ocorre em 2,7 h com um fluxo de calor de 6,3 mW/g. Um segundo sinal fraco (2,1 mW/g) aparece às vezes acima de 17,9 h. Até 6,5 h, a amostra de 5CCl apresentou uma liberação total de calor semelhante do REF, excedendo-o com um tempo de hidratação mais longo. A liberação de calor às 90 h de REF, 5NCl e 5CCl foi: 305,4 J/g, 263,3 J/g e 324,8 J/g, respectivamente.

Os tempos de pega inicial e final são mostrados na Tabela 14. 5NCl apresentou um tempo de pega semelhante ao REF. No entanto, o tempo de início de pega com 5CCl foi significativamente atrasado, o que é consistente com o aumento do tempo de indução nas curvas de calorimetria.

Tabela 14. Tempo de pega final e inicial para uso de cloretos

Amostra	Tempo de pega inicial (min)	Tempo de pega final (min)
REF	61	161
5NCl	65	150
5CCl	125	170

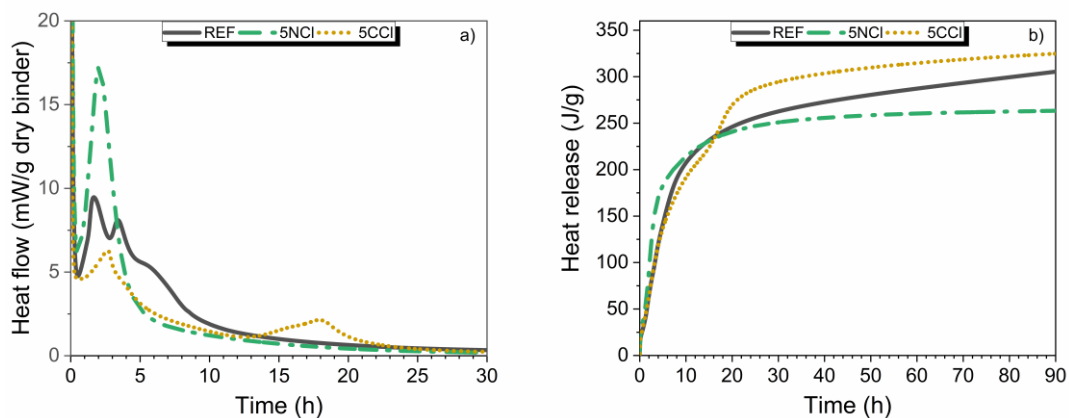


Figura 50. Influência do NaCl e CaCl₂ a) nas curvas de calor e b) na liberação de calor

5.D.2.2. Resistências à compressão do CSA com cloretos

A Figura 51 mostra os resultados de resistência à compressão obtidos aos 2d, 28d e 90 dias para o CSA hidratado com água e na presença de sais de cloreto. Comparada com a REF, a pasta 5NCl apresenta valores iniciais de resistência à compressão um pouco maiores que 2 dias, da ordem de 15%. No entanto, em longas idades, o efeito é oposto e a resistência diminui em relação à referência em 8% e 16% aos 28 e 90 dias, respectivamente. Por outro lado, a pasta hidratada com cloreto de cálcio (5CCl) apresentou comportamento semelhante ao da referência em 2d e 28d, aumentando a resistência à compressão em 90d (63,9 MPa).

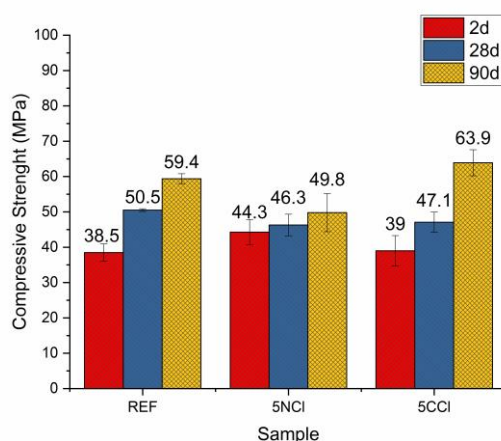


Figura 51. Resistência à compressão dos CSA hidratados sobre diferentes condições de cloretos

5.D.2.3. DRX do CSA com cloretos

A Figura 52 mostra os difratogramas de raios-X do CSA anidro e das pastas hidratadas nos dias 2, 28 e 90 d (REF, 5NCl e 5CCl). As linhas de difração identificadas para todas as amostras foram ye'elimita (C₄A₃S), anidrita (C₂S), etringita (C₆A₂S₃H₃₂), AH₃, carbonato de cálcio (CaCO₃) e gesso. O AH₃ é identificado através de uma série de picos com valores de 2θ, entre 18° e 21°, indicando uma forma semi-amorfa ou microcristalina [136]. Para 5NCl de cloreto de sódio também foi identificado em todas as idades.

Em relação às fases iniciais da CSA, o pico da ye'elimita e a anidrita diminuem de intensidade à medida que o tempo de hidratação aumenta. Na presença dos sais de cloreto, observa-se uma diminuição maior na intensidade dos picos de limite máximo comparado à pasta de referência, atingindo uma intensidade até duas e três vezes menor que 2d e 28d, respectivamente. Com relação à anidrita, observa-se uma diminuição maior na

intensidade dos picos nas amostras que contêm os sais (5NCl e 5CCl), principalmente aos 2 dias.

A etringita é o principal produto de hidratação cristalina identificado nos difratogramas das pastas. A pasta 5NCl mostrou um pico de menor intensidade de etringita após dois dias em relação à referência, porém maior nas idades mais longas 28 e 90 d. Além disso, a formação de AH₃ mais cristalino foi observada na presença de sais de cloreto.

As diferenças mais relevantes entre os difratogramas de pastas CSA com água e na presença de sais é a identificação de gesso após 28 dias de hidratação.

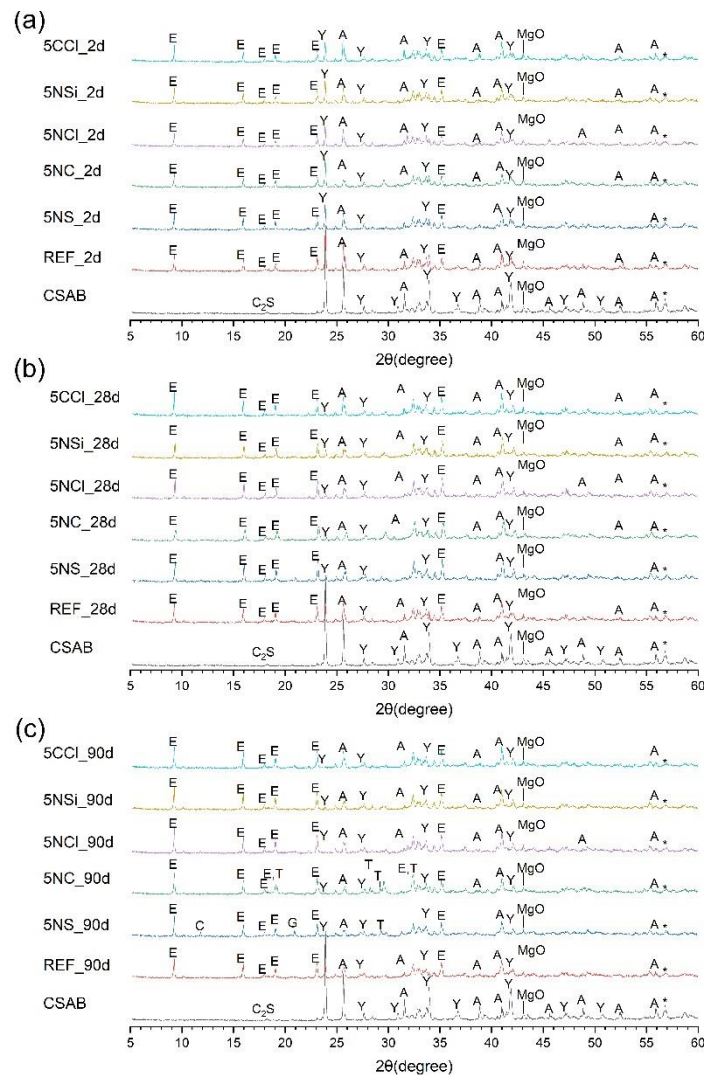


Figura 52. Difratogramas para 2 d, 28 d e 90 d para a) REF, b) 5NCl e b) 5CCl

5.D.2.3. MEV do cimento CSA com cloretos aos 28 dias

As Figura 53 e Figura 54 mostram micrografias da pasta hidratada aos 28 dias (REF, 5NCl e 5CCl). A pasta REF mostra uma estrutura densa formada pela mistura de AH₃ e agulhas finas de etringita (ver Figura 53b). Nas amostras contendo sais de cloreto (Figura

54), em ambas, foram observadas fases semelhantes de etringita com uma morfologia da agulha mais definida (EDX1 e EDX3) e fase semi-amorfa de AH_3 (ver EDX 4). A etringita tinha uma morfologia semelhante, mas tamanho diferente em comparação ao REF (Figura 53b). As análises EDX mostraram a presença de cloro, embora seja difícil saber se ele é adsorvido na superfície ou faz parte dos produtos de hidratação. A presença de cristais de gesso em forma de bastonete também foi observada (Figura 54 (c)).

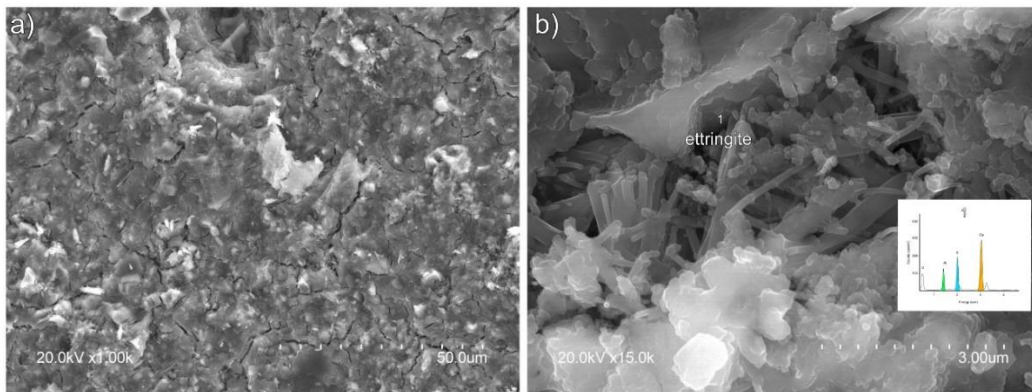


Figura 53. Micrografias e EDX da pasta REF

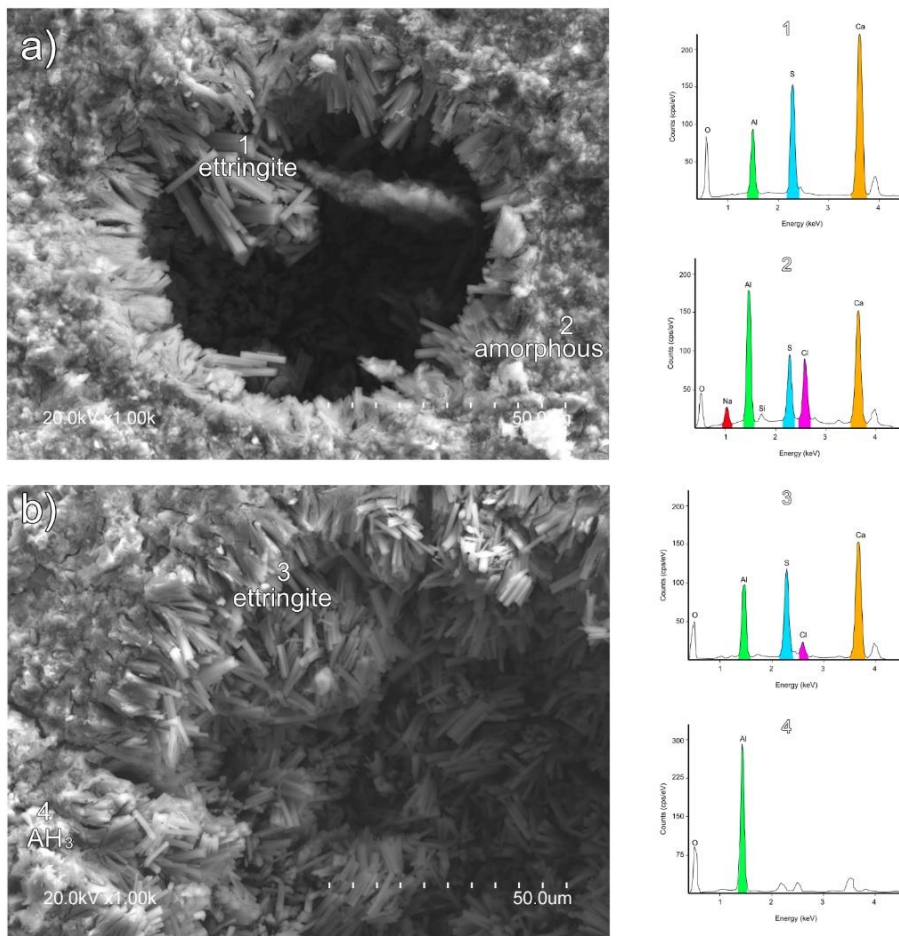


Figura 54. Micrografia e EDX da a) 5NCl e b) 5CCl

5.D.3. DISCUSSÃO

Os sais de cloreto têm um efeito acelerador nos tempos de pega nos PCs, no entanto, nos CSAs, o efeito é diferente. Nas proporções estudadas neste trabalho, observou-se que 5% de NaCl acelera levemente os tempos de endurecimento em relação à CSA hidratada com água. No entanto, 5% de CaCl_2 tem um efeito retardado, atrasa o início da pega, mas aumenta a resistência à compressão em longas idades.

NaCl a 5% acelera levemente a hidratação inicial da CSA, aumenta a hidratação inicial da ye'elimita e a precipitação ou crescimento inicial da etringita. Ogawa e Roy [63] afirmaram que a solução de NaCl acelera a hidratação do $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, atingindo valores de saturação nos primeiros dias de hidratação. Comportamento semelhante pode ser atribuído a cimentos multifásicos da CSA. Nas curvas de velocidade de liberação de calor, observa-se um sinal único e intenso, associado à formação de um grande número de produtos de hidratação inicial, o que justifica os maiores valores de resistência obtidos após 2 dias. No entanto, não houve ganhos significativos na resistência à compressão aos 28 e 90 dias.

Em relação à formação de compostos do tipo AFm-Cl ou sal de Friedel, com NaCl a 5%, não foram detectados por DRX, mas a presença de íons Cl na matriz foi observada por MEV. Portanto, a possível substituição de Cl^{1-} por SO_4^{2-} na estrutura dos hidratos de AFt não pode ser totalmente excluída. De fato, em pastas CSA com NaCl a 20%, a formação de sal Friedel foi detectada. Uma hipótese de trabalho é que, na presença de NaCl, os íons Na podem aumentar levemente o pH da fase aquosa. Na parte B deste capítulo verificou-se que o pH aumenta a dissolução inicial da ye'elimita, portanto, a reação ocorre muito rapidamente (apenas um pico mais intenso nas curvas de calorimetria quando três são observados com água). Isso pode justificar a maior resistência inicial em 3 dias. Aos 28 e 90 dias, o grau de reação também parece ser maior do que com a água, e a quantidade de etringita também é maior (ver Figura 55); no entanto, a resistência não aumenta significativamente, o que é atribuído a possíveis fatores físicos relacionados ao tamanho de agulhas de etringita e estudos de presença de gesso, porosidade dimensional e estabilidade serão necessários para confirmar esta hipótese.

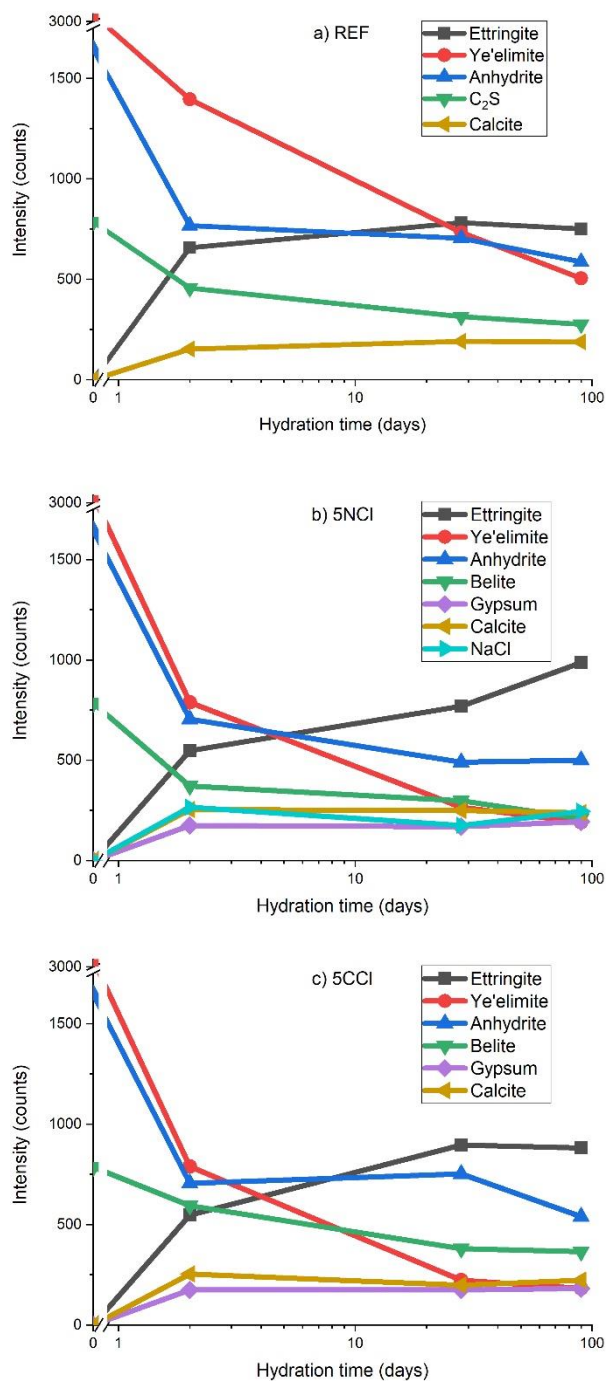


Figura 55. Intensidade das principais reflexões de a) hidratado com água, b) 5NCl e c) 5CCl em 2 d, 28 d e 90 d

5% de CaCl_2 atrasa o tempo de início da pega e aumenta o tempo de indução nas curvas da taxa de liberação de calor. Esse efeito torna a resistência em 3 dias um pouco menor do que na pasta de referência, mas aumenta em idades mais avançadas. A análise do DRX de três dias mostra um consumo de ye'elimite relativamente semelhante ao obtido com NaCl, bem como a formação de etringita e gesso. Isso sugere que as diferenças entre o uso de um sal e outro estão nos primeiros momentos da reação

Espera-se que a adição de CaCl_2 resulte em uma queda inicial no pH, enquanto as adições de NaCl levam a um aumento no pH. CaCl_2 interrompe a reação de dissolução de ye'elimita e outras fases do clínquer de cimento, mas não a reação de anidrita. Como resultado, o gesso é a única fase cristalina formada desde tenra idade. O CaCl_2 é consumido (não detectado após 3 dias). Uma vez que sua concentração é baixa o suficiente, a reação de hidratação do ye'elimita se desenvolve rapidamente, o que justificaria a presença do segundo pico às 17,9 horas e o maior calor de hidratação liberado em longas idades por esta pasta (ver Figura 50).

Finalmente, deve-se notar que a presença de sais também afeta a formação e morfologia da etringita, que varia um pouco e resulta na precipitação de gesso ausente na pasta de referência, o que afetará a microestrutura e a porosidade das pastas e, portanto, ao seu comportamento mecânico.

5.E. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Clínquer:

O efeito de diferentes sulfatos no clínquer CSA mostraram que sulfato de sódio não favorece a formação de etringita, mas sim monossulfatos e tenardita. Por sua vez sulfatos cálcicos aumentam a formação de etringita e de hidróxido de alumínio (microcristalino ou amorfo). Gesso e anidrita reduzem a cristalinidade de etringita e também resultam na formação de gesso tardio, que afeta as resistências a longo prazo das pastas hidratadas.

Fazer uso de FGD em forma de hemidrato aumenta a reatividade da ye'elimita e da belita do clínquer CSA, acelerando as reações de hidratação iniciais e conseqüentemente as resistências mecânicas.

Cimento com NaOH:

Ao utilizar soluções de NaOH para a hidratação de cimentos sulfoaluminosos são observadas as seguintes conclusões:

- Para uma relação líquido/cimento de 0,45, a trabalhabilidade da pasta reduz com o aumento da concentração de NaOH. A presença de álcalis também reduz o tempo de pega do cimento. Dependendo do conteúdo de álcalis, o desenvolvimento de resistência mecânica é afetado.
- Cimento CSA hidratado com 0,1 M e 1M de NaOH aceleram a hidratação do cimento e aumentam o calor de hidratação inicial e o grau de reação do cimento. Portanto, há maior consumo de ye'elimita e maior formação de etringita, resultando em maiores resistências mecânicas iniciais. Para estas composições os principais produtos de hidratação são a etringita cristalina e AH_3 amorfo/microcristalino.
- Maiores concentrações de alcalinas (4 M e 8 M de NaOH) resultam em aceleração da reação da anidrita, convertendo-a rapidamente em tenardita. O consumo de anidrita retarda a hidratação da ye'elimita. O elevado pH inicial não favorece a formação de

etringita, incrementando a formação de fase-U após 28 dias de hidratação. O desenvolvimento de resistência mecânica nestas composições é principalmente atribuído a formação de AH_3 .

CSA com Sais:

O consumo de anidrita é mais lento para cimentos CSA compostos com sais sólidos.

Para as amostras estudadas, o valor a/c abaixo do estequiométrico resultou em uma matriz densa, gerando etringita sem morfologia definida (amorfa)[10]. A etringita com morfologia típica da agulha foi observada apenas nos poros da mistura, fornecendo espaço para o crescimento de seus cristais.

O AH_3 foi encontrado no estado microcristalino (estado especial entre amorfo e cristalino), devido a apresentar amplos picos em 18° e 20° - 21° 2θ nos espectros de DRX [136] e na banda principal 1030 cm^{-1} do espectro de FTIR, essa fase diminui com o passar do tempo, atribuído à constante formação de etringita.

Nos cimentos sulfoaluminosos misturados com sais alcalinos a 5% (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3), destacam-se os seguintes fatos importantes:

- O uso de sais influencia o tipo de AH_3 formado, o Na_2SO_4 resulta em hidróxido de alumínio cristalino, enquanto o Na_2CO_3 na gibsita microcristalina e Na_2SiO_3 no AH_3 microcristalino polimórfico;
- Na_2SO_4 e Na_2SiO_3 irão acelerar a cinética de hidratação durante as primeiras horas. No entanto, a hidratação para idades posteriores é menor quando comparada aos cimentos sem sais alcalinos.
- A hidratação com Na_2SO_4 aumenta os íons SO_4^{2-} no material, aumentando a formação de etringita, gesso e tenardita, gerando tensões internas que causam fissuras em todos os corpos de prova, afetando diretamente as forças mecânicas do cimento;
- Na_2CO_3 causa um falso ajuste inicial para a pasta, aumentando a formação de calcita nas amostras, isso causa uma redução na formação de etringita, o que reduz o grau de reação do cimento.
- Na_2SiO_3 apresenta uma matriz mais compacta, devido à maior precipitação de etringita, AH_3 , bem como etringita em 90 dias de hidratação, aumentando a resistência à compressão das amostras.

Com respeito ao efeito de cloretos nos CSA foi observado como principais hidratos etringita, AH_3 e gesso. Identificou-se um efeito acelerador das reações de hidratação ao utilizar 5% de $NaCl$, aumentando as resistências mecânicas iniciais. Por outro lado, 5% de $CaCl_2$ atrasa aproximadamente em uma hora o tempo de pega do cimento, desenvolvendo maiores resistências mecânicas em idades mais tardias.

CSA em cloretos:

Os resultados obtidos indicam que o comportamento é diferente do observado no PC. Nestes cimentos, o $NaCl$ na dose utilizada (5%) tem um efeito acelerador nas reações de hidratação, o que leva a um aumento na resistência inicial. No entanto, 5% de $CaCl$ resulta

em um atraso de até uma hora nos tempos de endurecimento e em um maior desenvolvimento de resistência em longas idades.

O baixo conteúdo de íons cloreto utilizado nos dois casos não permitiu detectar a possível formação de sais do tipo AFm-Cl ou sal de Friedel. No entanto, a presença dos sais de cloretos afeta a formação e morfologia da etringita, bem como a formação de gesso, ausente na pasta de referência.

***6. ESTUDO DE ATIVAÇÃO ALCALINA DE
RESÍDUOS E SUA INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO
DO CIMENTO CSA***

SUMÁRIO

6. ESTUDO DE ATIVAÇÃO ALCALINA DE RESÍDUOS E SUA INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO CSA	136
6. PARTE A: ATIVAÇÃO ALCALINA DOS RESÍDUOS.....	136
6.A.1. CARACTERIZAÇÃO DA CINZA VOLANTE, CINZA PESADA, LAMA VERMELHA, VIDRO	136
6.A.1.1. Cinza Volante (FA).....	136
6.A.1.2. Cinza Pesada (BA).....	140
6.A.1.3. Lama Vermelha (RM).....	143
6.A.1.4. Resíduo de vidro branco moído (GG)	145
6.A.1.5. Análise do ataque seletivo dos resíduos	147
6.A.2. ATIVAÇÃO ALCALINO DOS RESÍDUOS	148
6.A.2.1. Considerações gerais	148
6.A.2.2. Estudo de ativação dos resíduos	148
6.A.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS E CINÉTICA DE REAÇÃO DA ATIVAÇÃO	149
6.A.3.1. Resistência mecânica e consistência.....	149
6.A.3.2. Cinética de reação.....	154
6.A.3.3. Análise Mineralógica e microestrutural das pastas: DRX e FTIR	157
6.A.4. CONTRASTE DE COMPORTAMENTO DAS ATIVAÇÕES REALIZADAS	159
6. PARTE B: UTILIZAÇÃO BINÁRIA/HÍBRIDA DOS RESÍDUOS COM CIMENTO SULFOALUMINOSO	161
6.B.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS E CINÉTICA DE REAÇÃO DO CSA COM RESÍDUOS	161
6.B.2.1. Considerações gerais	161
6.B.2.2. Resistência mecânica e fluidez	163
6.B.2.3. Cinética de hidratação.....	166
6.C. CONCLUSÕES FINAIS	169

6. ESTUDO DE ATIVAÇÃO ALCALINA DE RESÍDUOS E SUA INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO CSA

RESUMO

Neste capítulo foi inicialmente estudado o processo de álcali ativação dos resíduos industriais (cinza volante, cinza pesada e lama vermelha) isolados e em composições para aumentar sua reatividade. Em seguida, composições híbridas foram realizadas entre cimento CSA e os resíduos. Foram observadas menores resistências mecânicas quando empregado sistemas híbridos, no entanto os valores são superiores a 20 MPa mesmo realizando substituição de até 50% de cimento por resíduo.

ORIGINALIDADE

Este capítulo tem como originalidade a avaliação microestrutural de pastas híbridas compostas entre cimento CSA e ativação alcalina de resíduos industriais. Caracterizando os produtos de reações destes sistemas.

6. PARTE A: ATIVAÇÃO ALCALINA DOS RESÍDUOS

6.A.1. CARACTERIZAÇÃO DA CINZA VOLANTE, CINZA PESADA, LAMA VERMELHA, VIDRO

6.A.1.1. Cinza Volante (FA)

Neste trabalho foi utilizado uma cinza volante do tipo F proveniente da central termoelétrica de Compostilla (Espanha), pela qual usa carvão de antracite e hulha como combustíveis. A utilização desta cinza ocorreu através da moagem em moinho de bolas durante 30 minutos de parcela passante na peneira nº 100 ($< 150 \mu\text{m}$). A Tabela 15 apresenta a **composição química** da cinza volante utilizada no estudo.

Tabela 15. Composição química determinada para a cinza volante (% em massa)

Análise química	Conteúdo (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Outros	P.F.	R.I.
Cinza volante	42,05	22,43	8,33	4,69	3,73	1,08	11,34	10,60	21,21

P.F.: Perda ao fogo; R.I.: Resíduo insolúvel

A perda ao fogo foi determinada calcinação da cinza em 1000 °C. O valor obtido foi de 10,6% da massa total, este valor está associado principalmente ao resto de carvão incombusto. O resíduo insolúvel em concentração de HCl foi determinado de acordo com a norma UNE 80-225-93. O resultado obtido foi de 21,21% de fase insolúvel.

Foram realizados ensaios de determinação de sílica reativa através da NM 22 (ABNT, 2012) [184] e de fase vítrea através do método de Arjuan et al. [80], obtendo a fase vítrea nas frações de partícula com diâmetro inferior a 45 μm . Para este método foi adotado um ataque de 1% de HF em frio durante um período de 6 horas. Este método dissolve as fases vítreas da cinza mantendo as cristalinas (quartzo, mulita, ...). Foi obtido resultado de sílica reativa igual a 32,43% em massa. Para a fase vítrea foi obtido valor de 60,40%. Fernández-Jiménez e Palomo [53] afirmam que quanto maiores forem os valores de sílica solúvel e de fase vítrea maior será a capacidade de ativação do material.

As **características físicas** das cinzas têm grande influência na sua reatividade quando ativadas. Informações quanto sua área específica e distribuição granulométrica são de extrema importância para obter uma adequada reação das ativações.

A cinza volante de Compostilla utilizada neste trabalho apresentou superfície específica BET igual a 1340 m^2/kg e massa específica de 2,52 g/cm^3 . A distribuição do tamanho de partícula foi determinada por granulometria a laser, na Figura 56 são apresentadas a distribuição de tamanho de partículas e a porcentagem acumulada da cinza volante. É observado a presença de uma frequência unimodal dos tamanhos das partículas, com máxima em 9 μm e a presença de um ombro com menor intensidade em 35 μm . Portanto, trata-se de uma cinza volante muito fina com cerca de 90% das partículas abaixo 45 μm .

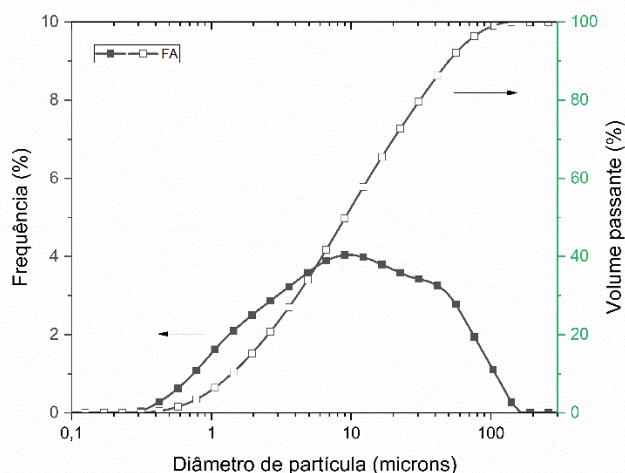


Figura 56. Distribuição granulométrica das partículas de cinza volante

Em relação a **caracterização mineralógica e microestrutural** foi realizada análise de DRX, FTIR e MEV. A Figura 57 apresenta o difratograma da cinza volante de Compostilla. É observado um grande halo amorfo entre os graus de 20-40° de 2θ , portanto, encontra-se grande volume de material vítreo. Além disso é possível identificar algumas fases cristalinas, como o quartzo, mullita, hematita e magnetita.

Para a quantificação da fase vítrea foi aplicado o método Rietveld utilizando o software TOPAS. A cinza volante apresentou um conteúdo de 13,0% de quartzo, 5,8% de Mullita, 1,1% de Magnetita, 0,9% de Hematita e 79,3% de fase vítrea. Através desse método é

observado um aumento cerca de 10% superior ao realizado através do ataque com 1% de HF.

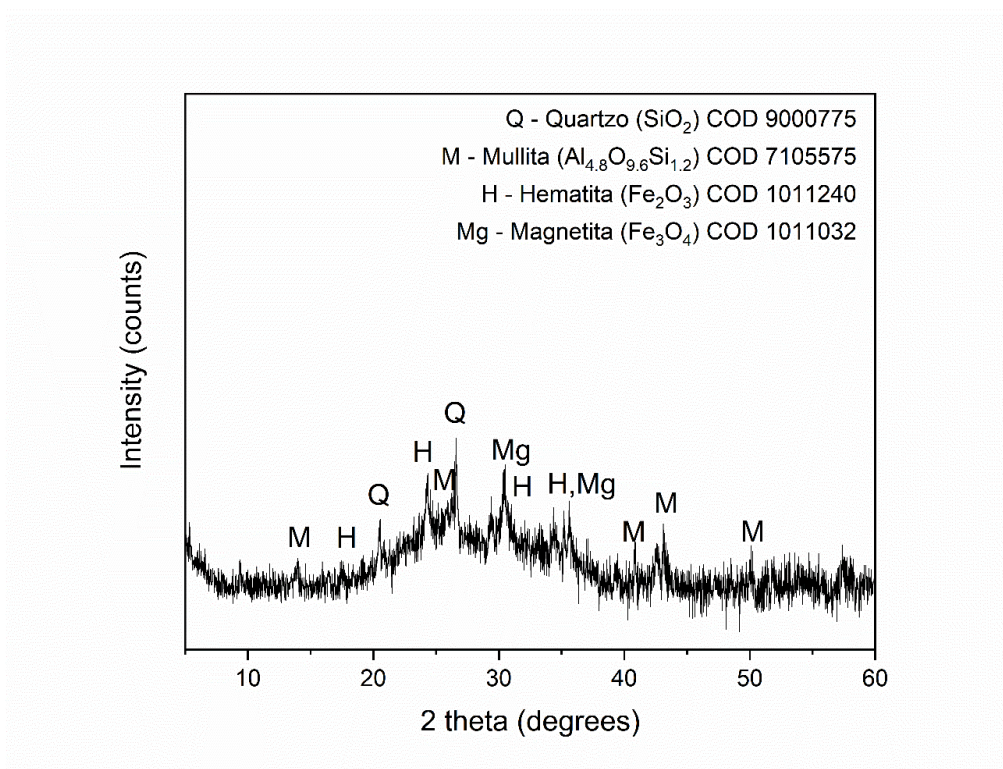


Figura 57. Difratoograma da cinza volante

A Figura 58 apresenta os espectros de FTIR da cinza volante de Compostilla, apresentando a identificação das bandas na Tabela 16. Duas bandas intensas são identificadas em 1078 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , associadas a vibrações de tetraedros TO_4 (em que $\text{T} = \text{Al}, \text{Si}$). A banda localizada em 1078 cm^{-1} corresponde a vibrações de tensão assimétrica das ligações e que informa o grau de cristalinidade do material [13]. A outra banda centrada em 460 cm^{-1} representa as vibrações de deformação das ligações T-O-T.

O quartzo é observado conforme as bandas localizadas em 1160 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} , 785 cm^{-1} , 665 cm^{-1} e 460 cm^{-1} [119]. A mullita é identificada através das bandas em $1180\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$ e em 560 cm^{-1} que são devido a presença do alumínio octaédrico [185]. A hematita é vista nas bandas de 647 cm^{-1} e 455 cm^{-1} , por fim, a magnetita está presente na banda de 585 cm^{-1} [119]. Percebe-se que existem diversas bandas que estão sobrepostas entre o todas as fases cristalinas e vítreas, sendo necessária a realização de deconvolução para compreender melhor a participação das fases entre as zonas de $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$.

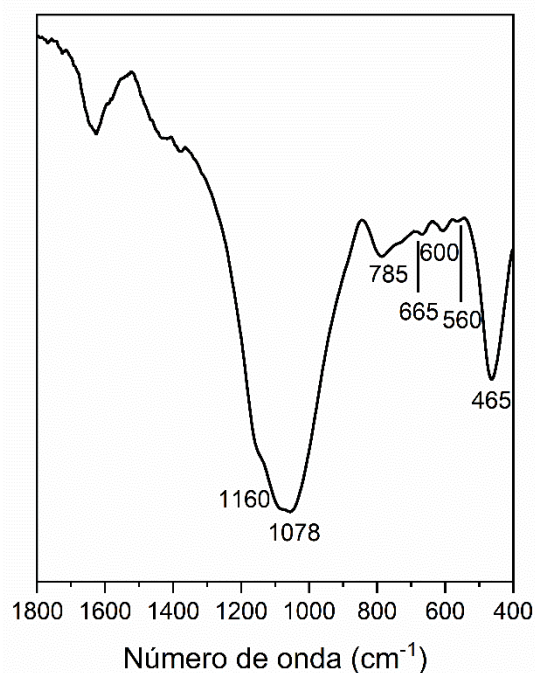


Tabela 16. Identificação das bandas do FTIR de cinza volante

Banda (cm ⁻¹)	Referência
1160	Quartzo; mullita
1078	Alongamento assimétrico ligação T-O
785	Quartzo
665	Quartzo
600	Ligação Al-O
560	Mullita (alumínio octaédrico)
460	bandas de deformação interna T-O; quartzo [186]

Figura 58. Espectro FTIR da cinza volante

Alguns detalhes da cinza volante em relação a microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 59. As microanálises (EDX) dos pontos identificados nas micrografias são apresentadas na Figura 60. A Figura 59 mostra a predominância de forma esféricas das partículas da cinza volante, são identificas esferas ocas com maior diâmetro, sendo estas preenchidas com partículas esféricas de menor diâmetro. É possível observar a deposição de materiais cristalinos na superfície das partículas esféricas da cinza volante. A partir do EDX-2 da Figura 59b, por exemplo, é observado a presença da fase cristalina de hematita (ver Figura 60b).

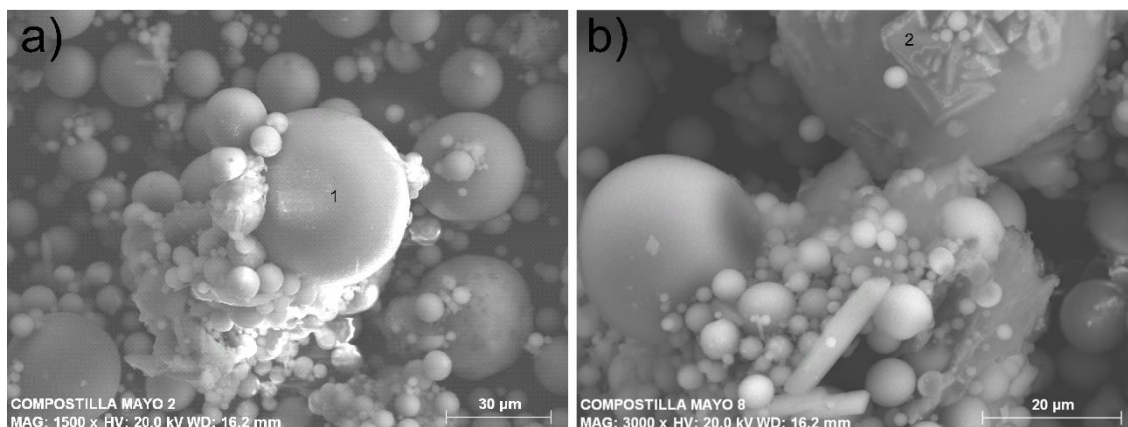


Figura 59. Micrografias da cinza volante

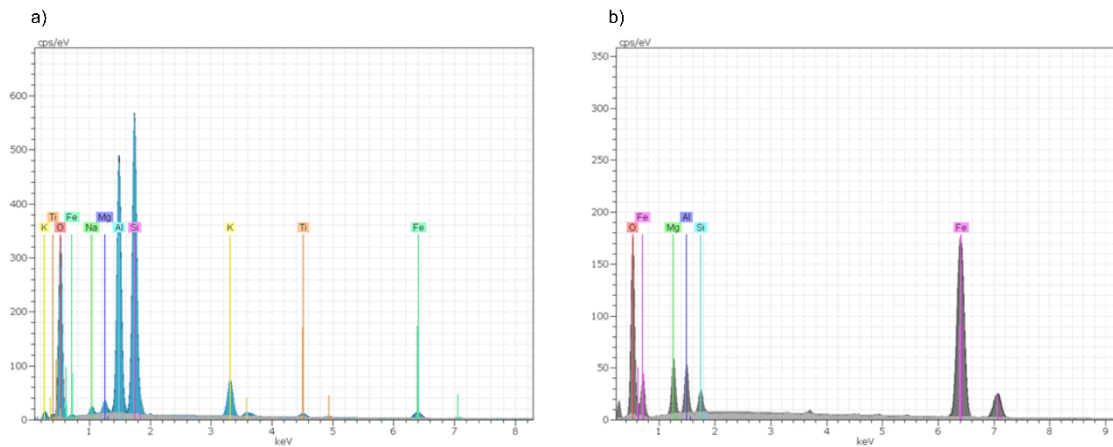


Figura 60. Microanálises do ponto a) 1 e b) 2 vistos na micrografia da cinza volante

6.A.1.2. Cinza Pesada (BA)

A cinza pesada utilizada nesta pesquisa foi proveniente do Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda, situado na cidade de Capivari de Baixa em Santa Catarina. Esta cinza apresenta granulometria variável com partículas maiores de 150 μm . Para a utilização nesta pesquisa foi utilizada fração passante na peneira número 100 ($< 150 \mu\text{m}$). Devido menor friabilidade quando comparado com a cinza volante, foi necessário maior tempo de moagem (5 ciclos de 90 minutos), em moinho de bolas, para a obtenção de diâmetro de partícula similar ao da cinza volante. A Tabela 17 apresenta a análise química em massa para a cinza pesada.

Tabela 17. Composição química determinada para a cinza pesada (% em massa)

Análise química	Conteúdo (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Outros	P.F.	R.I.
Cinza pesada	40,82	37,46	5,71	1,73	5,20	1,90	7,18	6,67	34,90

P.F.: Perda ao fogo; R.I.: Resíduo insolúvel

O valor atribuído a perda ao fogo foi de 6,67% da massa total, associado a queima do carvão incombusto da cinza pesada. O valor de resíduo insolúvel foi de 34,90%, cerca de 14% a mais que a cinza volante. Para os valores de sílica reativa foi observado valor de 26,00% em massa. O resultado de fase vítrea foi de 55,90%. De acordo com os resultados obtidos para a reatividade, a cinza pesada apresenta valores de reatividade menor que os obtidos para a cinza volante, apresentando menor capacidade de ativação deste resíduo.

Com relação as **características físicas**, a cinza pesada apresentou superfície específica BET de 916 m^2/kg e massa específica de 2,43 g/cm^3 . A distribuição granulométrica e porcentagem acumulada das partículas de cinza pesada são apresentadas na Figura 61. Observa-se uma frequência tipo bimodal dos tamanhos de partículas, com um máximo de menor intensidade em 3.3 μm e outro máximo mais intenso em 15.16 μm . Estas

características representam uma cinza pesada muito fina com cerca 99% das partículas abaixo de 45 μm . Apesar de apresentar granulometria menor que a cinza volante, os valores inferiores de superfície específica estão relacionados diretamente a forma não definida que possuem as partículas de cinza pesada.

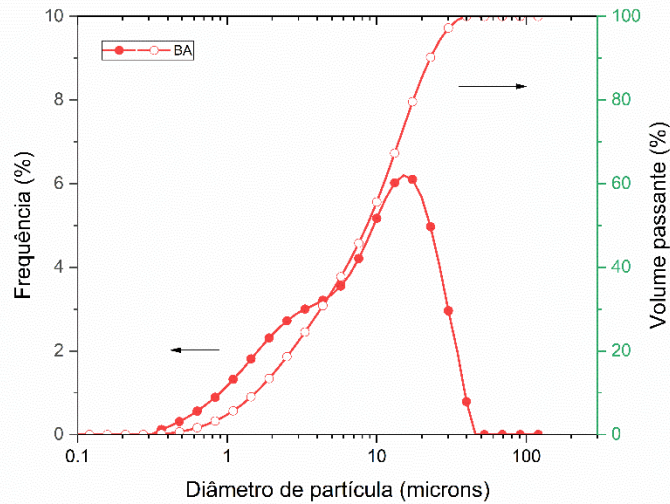


Figura 61. Distribuição granulométrica das partículas de cinza pesada

Através da **caracterização mineralógica e microestrutural** foi identificadas as fases cristalinas de quartzo, mulita e hematita para a cinza pesada, apresentadas no difratograma da Figura 62. Através da quantificação por Rietveld foi quantificadas as fases cristalinas e amorfas. Um total de 66,57% de fase amorfa, 26,23 % de mulita e 7,20% de quartzo. Comparado como o método de ataque ácido com HF foi observado um valor 10,7% superior de fase vítrea.

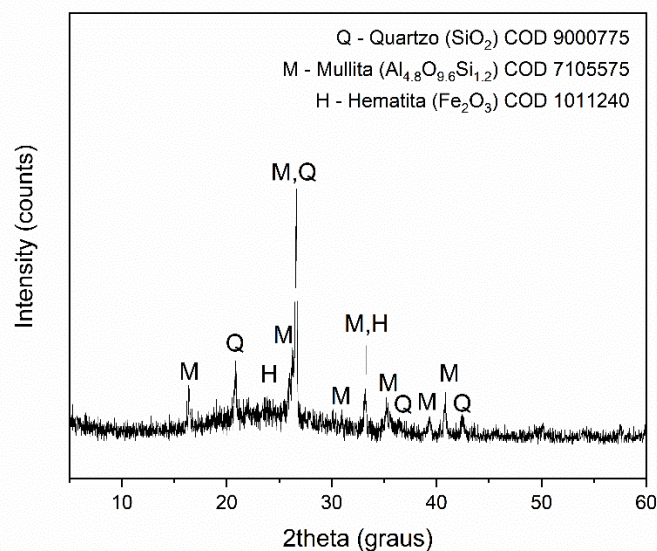


Figura 62. Difratograma da cinza pesada

A Figura 63 apresenta os espectros da cinza pesada entre 1800 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , as bandas identificadas são apresentadas na Tabela 18 e apresentam bandas muito similares a cinza volante. As bandas de quartzo são vistas em 1160 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} , 796 cm^{-1} , 778 cm^{-1} , 695 cm^{-1} e 460 cm^{-1} [119]. Já a mullita através das bandas em 1180-1130 cm^{-1} e em 560 cm^{-1} . A banda localizada em 1078 cm^{-1} corresponde a vibrações de tensão assimétrica das ligações e que informa o grau de cristalinidade do material [13]. Percebe-se que existem diversas bandas que estão sobrepostas entre o todas as fases cristalinas e vítreas.

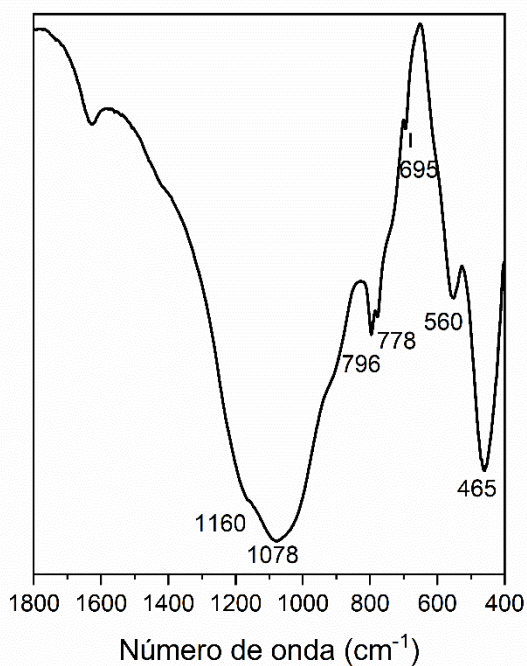


Tabela 18. Identificação das bandas do FTIR de cinza pesada

Banda (cm^{-1})	Referência
1160	Quartzo; mullita
1078	Alongamento assimétrico ligação T-O
796 e 778	Banda dupla do quartzo
695	Quartzo
560	Mullita (alumínio octaédrico)
465	bandas de deformação interna T-O; quartzo [186]

Figura 63. Espectro FTIR da cinza pesada

A Figura 64 apresenta a micrografia da cinza pesada tratada e uma microanálise (EDX) da partícula em destaque. É visto que as partículas de cinza pesada não apresentam forma definida, com pouca fração de partículas esféricas. Devido a forma não definida, este resíduo aparenta possuir maior rugosidade quando comparado com as partículas de cinza volante.

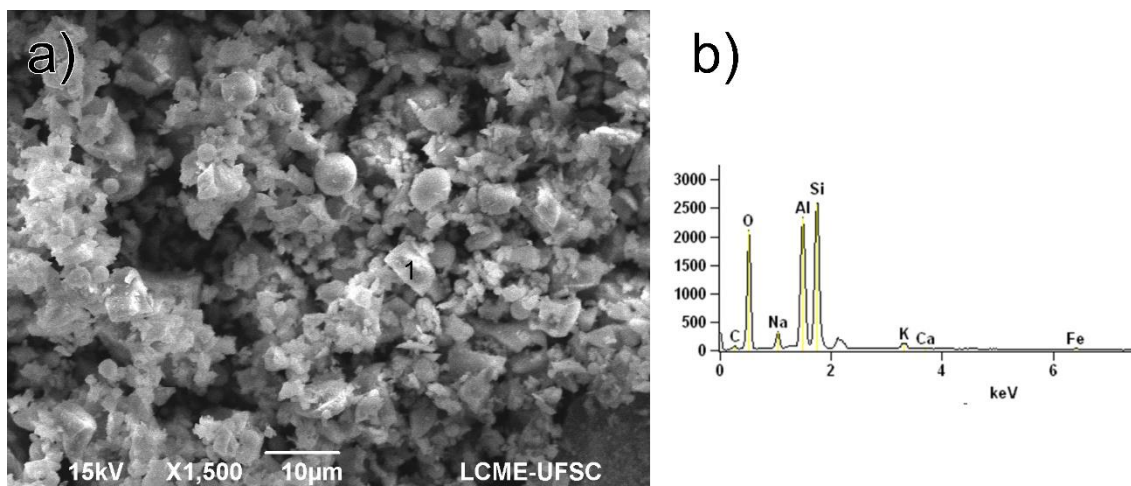


Figura 64. a) Micrografia e b) EDX da cinza pesada

6.A.1.3. Lama Vermelha (RM)

A lama vermelha utilizada nesse estudo foi proveniente da uma indústria de alumina na região norte do Brasil. A Tabela 19 apresenta os valores de composição química da lama vermelha. Observa-se que o conteúdo de óxido de alumínio e ferro representam cerca de 60% de sua composição química. Para utilização deste resíduo foi realizado calcinação em 600 °C no período de 1 h. Conforme indicado por trabalho realizado por Manfroi *et al.* [187] para este mesmo resíduo utilizado, a calcinação em 600°C resulta em maior atividade pozolânica do material.

Tabela 19. Composição química determinada para a lama vermelha (% em massa)

Análise química	Conteúdo (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Outros	P.F.	R.I.
Lama vermelha	16,62	30,35	27,50	4,12	2,84	3,98	1,59	13,00	46,06

P.F.: Perda ao fogo; R.I.: Resíduo insolúvel

A perda ao fogo foi a maior dentre todos os resíduos utilizado, representando um total de 13,00% da massa total, este comportamento está associado a grande quantidade de argilominerais. O resultado de resíduo insolúvel foi o maior dentre os resíduos, 46,06% da massa. Nota-se que quase toda porcentagem de sílica é reativa, totalizando um total de 15,55% em massa. No entanto, apenas 27,46% da massa é tida como fase vítrea.

De acordo com os resultados, este seria o resíduo mais complexo de ativar. Tendo em vista a bibliografia [53], para obter um resíduo ativado alcalinamente como material cimentante de boa qualidade, a lama vermelha atende apenas ao requisito de tamanho de partícula sendo os requisitos: teor de cálcio menor que 8%, conteúdo de sílica reativa superior a 40%, fase vítrea superior a 50%, superfície específica por BET > 900 m²/kg e tamanho de partícula abaixo de 45 µm acima de 75%.

Para as **características físicas**, a distribuição granulométrica da lama vermelha é apresentada na Figura 65. Este resíduo apresentou menor tamanho de partícula ($< 17 \mu\text{m}$) tendo uma frequência unimodal, com pico máximo em $5,02 \mu\text{m}$.

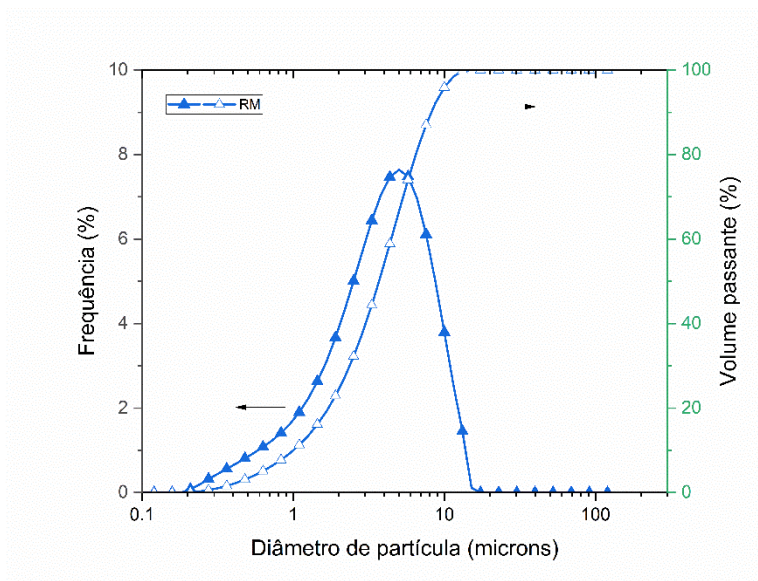


Figura 65. Distribuição granulométrica das partículas de lama vermelha

A **caracterização mineralógica e microestrutural** é feita através de análises de DRX, FTIR e MEV. A difractometria é apresentada na Figura 66 onde é visto uma mineralogia predominantemente cristalina composta por 46,62% de hematita, 14,29% de sodalita, 12,80 % de FeKO_6Si_2 , 1,12% de óxido de titânio (anatase), assim como 25,17% de fase amorfa.

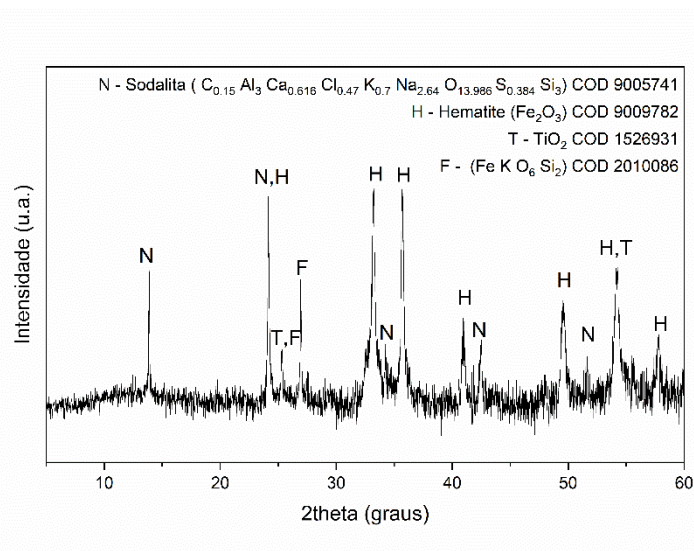


Figura 66. Difratograma da lama vermelha

Figura 67 apresenta as bandas de FTIR da lama vermelha. É identificada a banda de vibração H-O-H da água estrutural do material aluminossilicato em 1645 cm^{-1} [188],

hematita em 1090 cm^{-1} [189], TiO_2 em 1090 cm^{-1} e 620 cm^{-1} [138]. Sodalita em 990 cm^{-1} devido NO_3 [79], e devido ligações T-O (em que T = Al, Si) em 892 cm^{-1} , 695 cm^{-1} , e 455 cm^{-1} , assim como vibrações de 4 ou 6 membros de SiO_4 ou AlO_4 de tetraedro [13].

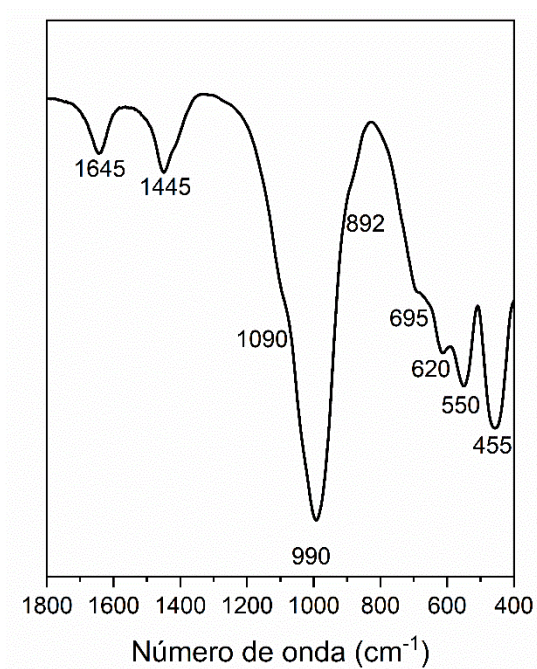


Tabela 20. Identificação das bandas do FTIR de lama vermelha

Banda (cm^{-1})	Referência
1645	H-O-H [188]
1445	Atribuido a sodalita [79]
1090	Hematita [189] e TiO_2 [138]
990	Ligação T-O Sodalita (T = Si ou Al) [79]
892	Ligação T-O Sodalita [79]
695	Ligação T-O Sodalita [79]
620	TiO_2 [138]
550	SiO_4 ou AlO_4 tetraedro devido sodalita [190]
455	Ligação T-O Sodalita [79]

Figura 67. Espectro FTIR da lama vermelha

A Figura 68 apresenta a microestrutura da lama vermelha, conforme ensaio realizado por Manfroi *et al.* [187]. Observa-se uma estrutura de partícula não uniforme e sem forma definida.

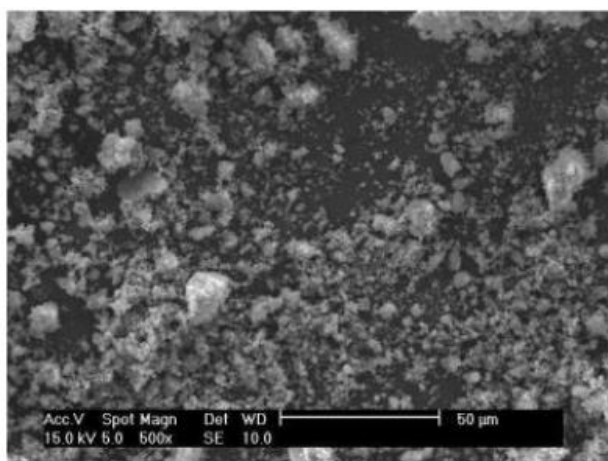


Figura 68. Micrografia da lama vermelha

Fonte: Manfroi *et al.* [187]

6.A.1.4. Resíduo de vidro branco moído (GG)

Foi utilizado um tipo de resíduo de vidro obtido através de uma empresa gestora de vidros espanhola, localizada em Madri. Para obter melhor homogeneidade dos resíduos, a planta de reciclagem separa inclusive por coloração os resíduos. Foram selecionados resíduos de vidro branco, uma vez que ao misturar peças de diferentes colorações pode haver mudanças nas propriedades de viscosidade e tempo de fundição da mistura. Na planta de tratamento de vidro ocorre a sua limpeza com produtos químicos, eliminando a sujeira, areia ou graxa contaminada [191].

Após obtenção dos resíduos foi realizado tratamento de moagem em moinho de bolas, para homogeneizar os resíduos e obter tamanho de partícula inferior a 45 μm . Os valores obtidos para composição química do vidro branco moído são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Composição química determinada para o vidro branco moído (% em massa)

Análise química	Conteúdo (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	Outros	P.F.
Vidro branco	71,41	1,72	0,14	9,18	2,58	0,05	11,49	3,43	0,24

P.F.: Perda ao fogo

A **caracterização mineralógica e microestrutural** deste material foi feita através de análises de DRX e FTIR. Na Figura 69 é visto o difratograma do resíduo de vidro branco moído. Observa-se predominância defase vítrea, apresentando baixa ordem estrutural. Não são atribuídos picos a nenhum composto cristalino, no entanto, é identificado um halo amorfo entre 15° e 35° em 2-theta. A posição deste halo varia de acordo com o conteúdo de sódio e cálcio presente no resíduo [192].

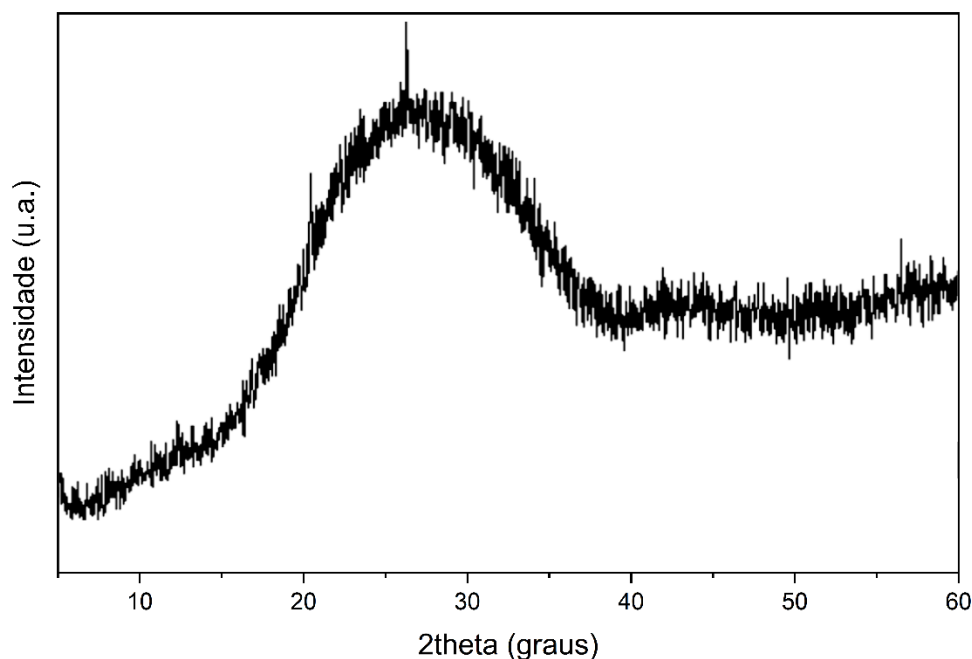


Figura 69. Difratoograma do vidro moído

A Figura 70 apresenta o FTIR do resíduo branco moído entre os números de onda de 1800 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . É visto ligações referentes as tensões das ligações Si-O-Si no sinal de 475 cm^{-1} , este sinal se apresenta com grande intensidade. O sinal em 780 cm^{-1} corresponde as vibrações simétricas de tensão das ligações O-Si-O. Em 1065 cm^{-1} é identificado as vibrações assimétricas de Si-O-Si das pontes de oxigênio. O sinal de 1437 cm^{-1} é atribuído aos grupos de carbonatos presentes no vidro e por fim o sinal em 1643 cm^{-1} é decorrente da ligação H-O-H correspondentes as moléculas de água [193].

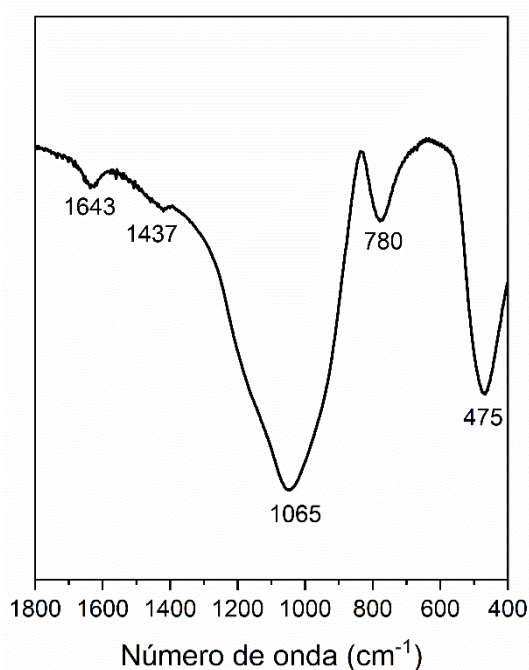


Figura 70. Espectro FTIR do resíduo de vidro branco

Tabela 22. Identificação das bandas do FTIR do vidro branco

Banda (cm^{-1})	Referência
1643	Ligação de água, H-O-H
1437	Carbonatos
1065	Assimétrico de Si-O-Si das pontes de oxigênio
780	Vibrações simétricas de tensão das ligações O-Si-O
475	Vibrações de tensão das ligações Si-O-Si

6.A.1.5. Análise do ataque seletivo dos resíduos

Os valores quantitativos de resíduo insolúvel e fase vítrea são dadas na Tabela 23

Tabela 23. Resultados de resíduo insolúvel (R.I.) e de fase vítrea para cada resíduo

Conteúdo (%)	Cinza volante	Cinza pesada	Lama vermelha
R.I. 1% HF	20,70	34,90	46,06
Fase vítrea	79,30	65,10	53,94

Para obter os valores quantitativos de fase dissolvida por ataque foi realizado ensaio de ICP da fase solúvel após realização de ataque por 1% de HF. Observa-se que a cinza volante apresenta maior reatividade das fases de silício e alumina, foi obtida relação de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reativo mais próximo do valor total de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para a cinza pesada foi

visto menor dissolução de Al_2O_3 , resultando no aumento desta relação na parcela reativa do material.

Tabela 24. Relações de SiO_2 e Al_2O_3 reativo para os resíduos

Amostra	Ataque químico seletivo HF 1%			XRF
	SiO_2 (% massa)	Al_2O_3 (% massa)	SiO_2/Al_2O_3 reativo	SiO_2/Al_2O_3 total
FA	28,26	15,75	1,81	1,88
BA	31,43	19,34	1,63	1,09
RM	15,55	17,80	0,43	0,55

6.A.2. ATIVAÇÃO ALCALINO DOS RESÍDUOS

6.A.2.1. Considerações gerais

É necessário grande critério para escolha dos materiais para o desenvolvimento de cimentos álcali-ativados, analisando aspectos físico-químicos dos produtos utilizados como material cimentante, afim de otimizar as propriedades de acordo com a sua devida aplicação. Para aprimorar a reatividade das composições alcalinas é necessário levar em consideração o tamanho das partículas, composição, amorficidade e natureza do mineral silicoaluminoso.

Uma das maiores problemática para as ativações alcalinas é devido a mudança de reatividade que diferentes fontes minerais apresentam. Dentre os resíduos usuais, encontram-se as cinzas volantes, altamente reativas e de fácil possibilidade de ativação, entretanto, resíduos com maior dificuldade de valorização necessitam aumentar esta reatividade.

Nesta etapa do estudo foi avaliado o efeito dos diferentes resíduos isolados (cinza volante, cinza pesada, lama vermelha e vidro moído) e em composições binárias para aumentar a reatividade da cinza pesada e lama vermelha.

6.A.2.2. Estudo de ativação dos resíduos

Para o desenvolvimento das ativações dos resíduos (cinza volante, cinza pesada, lama vermelha e vidro moído) foi utilizada a mesma solução de 8M de NaOH. A Tabela 11 apresenta os três grupos de estudos das composições realizadas nesta etapa da pesquisa. Inicialmente foi realizada ativação dos resíduos por separado (grupo de resíduos + 8M de NaOH), em seguida, duas composições binárias (grupo binário dos resíduos + 8M de NaOH), devido a menor reatividade de alguns resíduos. O terceiro grupo (RM com vidro + 8M de NaOH) foi realizado devido baixa reatividade da lama vermelha, através de composições binárias da lama vermelha com vidro moído (GG).

Tabela 25. Nomenclatura do material e sua composição para estudo de ativação

<u>Resíduo</u>		<u>Binário</u>		<u>Lama vermelha e vidro moído</u>	
<u>Amostra</u>	<u>Nome</u>	<u>Amostra</u>	<u>Nome</u>	<u>Amostra</u>	<u>Nome</u>
FA	8MFA	50% FA e 50% RM	FRM50	90% GG e 10% RM	8M10RM
BA	8MBA	75% FA e 25% RM	FRM25	75% GG e 25% RM	8M25RM
RM	8MRM	90% FA e 10% RM	FRM10	50% GG e 50% RM	8M50RM
GG	8MGG	90% BA e 10% RM	BRM10		
		50% FA e 50% BA	FBA50		

As condições de cura adequadas para ativações alcalinas para materiais com baixo teor de cálcio são obtidas através de cura térmica [194]. Para a realização das curas dos minerais estudados foi adotada a condição de cura térmica em 80°C durante o período de 20 horas.

6.A.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS E CINÉTICA DE REAÇÃO DA ATIVAÇÃO

6.A.3.1. Resistência mecânica e consistência

Grupo de **resíduos**:

A Figura 71 apresenta os valores de mini-slump das amostras do primeiro grupo de estudo (grupo de resíduos puros ativados com 8M de NaOH). É visto na figura que a fluidez diminui com a redução de conteúdo de sílica reativa e teor de conteúdo vítreo de cada mineral precursor. O primeiro contato dos minerais precursores com a solução alcalina ativado gera a dissolução dos componentes vítreos da mesma [15,195]. Maiores conteúdos de fases vítreas resultam em maiores valores de espalhamento das pastas.

É necessário ter em vista que quanto menor o conteúdo de fase vítrea, menor será a dissolução dos aluminossilicatos ao primeiro contato do mineral com a solução ativadora e maior será a concentração alcalina na solução de poro das pastas. Ao utilizar 8M de NaOH ocorre o aumento da concentração de íons Na^+ , pelo qual reduz a concentração de dissolução de íons Ca^{2+} no meio. O íon alcalino presente na solução de poro, por sua vez, pode ser absorvido na superfície de carga negativa do silicato do mineral precursor. Isto gera uma repulsão eletrônica mais fraca entre as partículas, reduzindo, portanto, a fluidez [196].

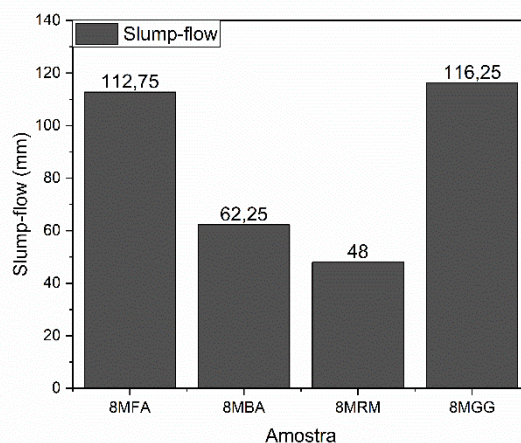


Figura 71. Valores de mini-slump para grupo de resíduos

Os valores de resistência à compressão e à tração são apresentados na Figura 72. O resíduo com melhor desempenho mecânico ao longo do tempo de ativação foi a cinza volante (8MFA). A resistência aos 2 dias foi superior a 20 MPa e não houve redução de resistência mecânica ao longo dos 28 dias de estudo de hidratação.

A cinza pesada (8MBA) mostrou uma cinética de reação lenta, obtendo resistência à compressão de ~8 MPa aos 2 dias. Aos 7 dias houve um acréscimo de resistência de 65% (13,57 MPa) e aos 28 dias a resistência à compressão subiu 160% com relação aos 7 dias de reação. Isto se atribui a menor quantidade de fase vítrea da cinza pesada, que reduz sua cinética de reação, necessitando de 28 dias até obter resistência superior a 20 Mpa.

Em relação a lama vermelha não foi possível obter o endurecimento da pasta em 28 dias de contato da lama vermelha com a solução ativadora. Isso se deve a baixíssima quantidade de conteúdo vítreo deste resíduo. Levando-se em consideração que esta mistura apresentou menor fluidez devido a relação “a/c” igual a 0,45, foi adotado nova relação para a obtenção de um slump-flow de 100 mm. Para isso foi utilizada relação a/c igual a 1,2. Também se realizou outra composição contendo 10% de silicato de sódio solúvel para relação “a/c” de 0,45. No entanto nenhum dos traços das pastas endureceram até análise aos 28 dias de contato com a solução ativadora.

Devido à grande dificuldade da ativação do resíduo de lama vermelha, tentou-se realizar a ativação com outros dois grupos, utilizando o resíduo de lama vermelha em composições de cinza volante, cinza pesada e vidro moído, apresentado ao longo deste tópico.

Ao ativar o resíduo de vidro branco moído com 8M de NaOH foi observado o maior valor de resistência à compressão aos 2 dias. No entanto, em 7 d e 28 d ocorre uma redução desses valores. Isto acontece devido a ativação estar formando longas cadeias de silicato polimerizado sem a presença de aluminatos [197]. Quando este tipo de ativação ocorre é comum verificar uma lenta fluidificação do corpo-de-prova ao longo do tempo de reação da pasta, acarretando a diminuição de suas resistências mecânicas.

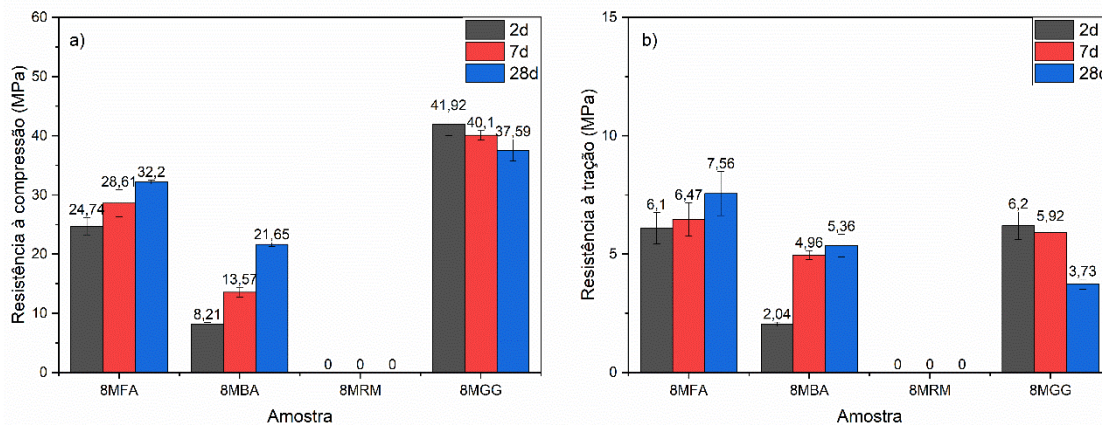


Figura 72. Valores de a) resistência à compressão e b) resistência à tração para grupo de resíduos

Grupo de **composições binárias**:

A Figura 73 mostra a consistência das pastas binárias entre substituição de cinzas volante e cinza pesada por lama vermelha. Observa-se para a cinza volante que o incremento da substituição por lama vermelha resulta no decréscimo do espalhamento das pastas. Isto está associado as propriedades da lama vermelha: maior superfície específica das partículas, menor conteúdo de fase vítrea e por apresentar partículas sem forma e com maior rugosidade. Devido as cinzas volantes possuem forma esférica e textura macia que reduz o atrito entre partículas através de um “efeito de rolamento” [198]. Há uma redução de 4%, 15,5% e 28% para a substituição de cinza volante por lama vermelha em 10%, 25% e 50%, respectivamente.

Por outro lado, ao substituir 10% da cinza pesada por lama vermelha, a fluidez tem um comportamento contrário ao das misturas binárias com cinza volante. Para a mistura BRM10 houve um aumento de 23,7% do espalhamento. Isto pode estar associado a uma maior interação da sílica presente na cinza pesada com o alumínio da lama vermelha, visto através da maior resistência à compressão aos 2 dias de reação. Para a mistura contendo 50% de cinza volante e cinza pesada foi detectado um espalhamento próximo da média dos valores obtidos para a cinza volante e cinza pesada.

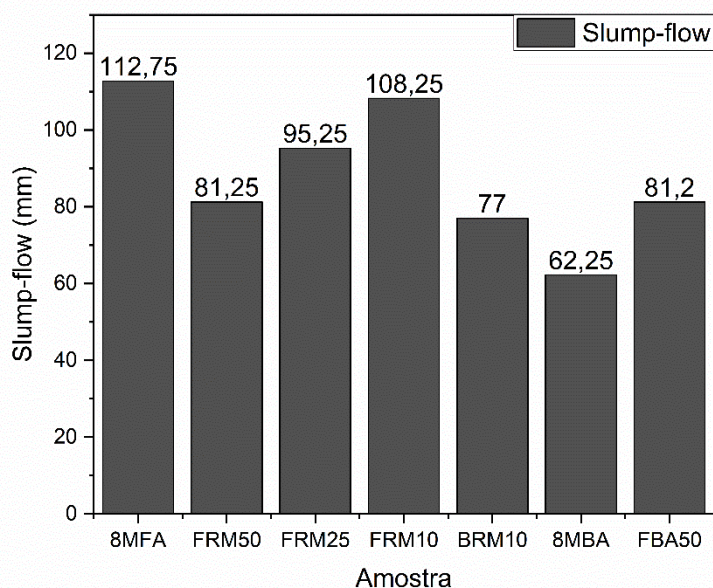


Figura 73. Valores de mini-slump para composições binárias

Referente a substituição da cinza volante por lama vermelha é observado um teor ótimo de acréscimo de lama vermelha para a obtenção de ganhos nas resistências mecânicas (Figura 74). A amostra FRM10 reduziu em 1,34 MPa a resistência à compressão média comparado com a referência (8MFA) aos 2 dias e 1,16 MPa aos 7 dias. Não foi observado aumento de resistência à compressão aos 28 dias. Ao substituir 25% da cinza volante por lama vermelha foi identificado uma cinética de reação maior aos 2 dias (26% maior a resistência à compressão), com menores ganhos para 7 d (13% maior) e 28 d (9% maior). Isso ocorre devido maiores cadeias de alumínio na polimerização das reações no início da ativação. Para maiores substituições de lama vermelha a resistência à compressão decaí nas primeiras idades devido ao menor conteúdo de fase vítrea na amostra. FRM50 apresentou um decréscimo de resistência à compressão de 5 MPa aos 2 d e 4 MPa aos 7 d e 28 d com relação a 8MFA.

As resistências à flexão (Figura 74b) mostraram um maior ganho aos 28 dias para todas as substituições de cinza volante por lama vermelha. Foram vistas resistências similares para 10 % e 50 % com relação a referência. A amostra FRM25 apresentou maior resistência à flexão aos 2 d quando comparada a 28 d de 8MFA.

Para a amostra BRM10 foi obtido maior resistência à compressão aos 2 d e 7 d quando comparada com 8MBA. Isto se deve aos maiores conteúdos de alumínio nas cadeias poliméricas de reação. Por outro lado, não foi verificado influência da lama vermelha nas resistências à flexão. Para FBA50 foram observados valores médios entre as resistências para ambas cinzas ativadas por isolado, sem apresentar maiores contribuições para o desenvolvimento mecânico.

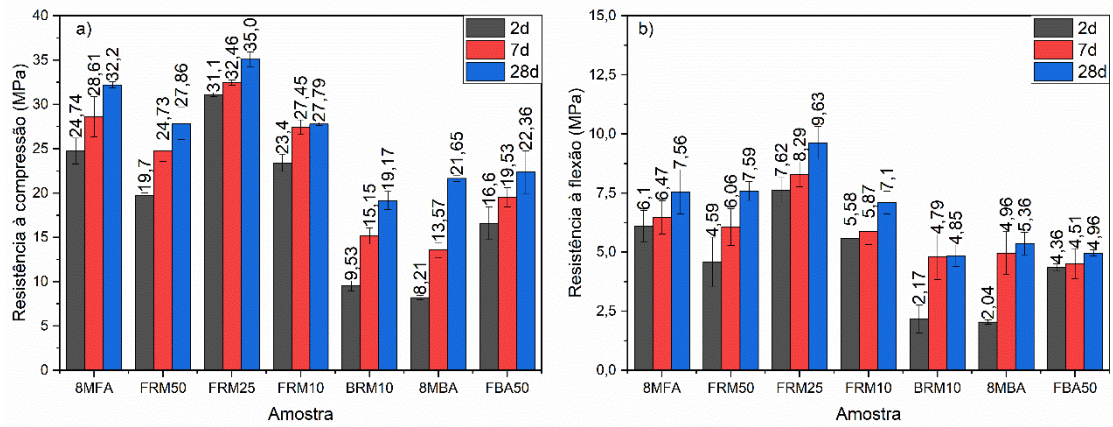


Figura 74. Valores de a) resistência à compressão e b) resistência à tração para composições binárias

Grupo de lama vermelha e vidro moído:

Figura 75 corrobora com os resultados de fluidez com o aumento de substituição de lama vermelha. A maior superfície específica, forma não definida e menor quantidade de fase vítrea causam esta redução [15,195,196].

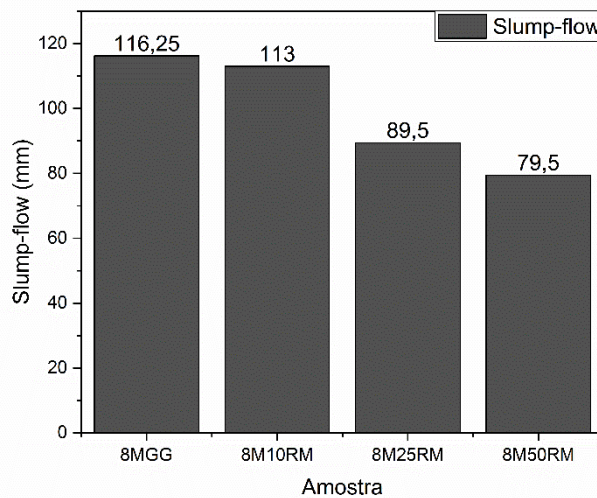


Figura 75. Valores de mini-slump para composições de RM e GG

Para este grupo foram realizados ensaios de resistência mecânica para 2 d e 28 d. De acordo com as resistências à compressão e a flexão (Figura 76) é visto para as amostras contendo até 25% de lama vermelha uma redução nas resistências mecânicas, sendo as perdas de resistências à compressão de: 10%, 21%, 24% e de resistências à flexão de: 40%, 29%, 17% para 8MGG, 8M10RM, 8M25RM, respectivamente. Considerando uma linearidade da redução dos valores de resistência da ativação de 100% de resíduo de vidro branco por substituição da lama vermelha, não se observa influência da lama vermelha em melhorias das propriedades de resistência à compressão. Em relação a resistências à compressão, apenas a amostra 8M50RM apresentou resultados superiores a 50% da

resistência obtida para a amostra 8MGG. Outro aspecto relevante está na estabilidade de resistências obtida apenas para a amostra 8M50RM, que não apresentou redução de MPa aos 28 dias. Estes valores de baixa resistências novamente são atribuídos a reatividade da lama.

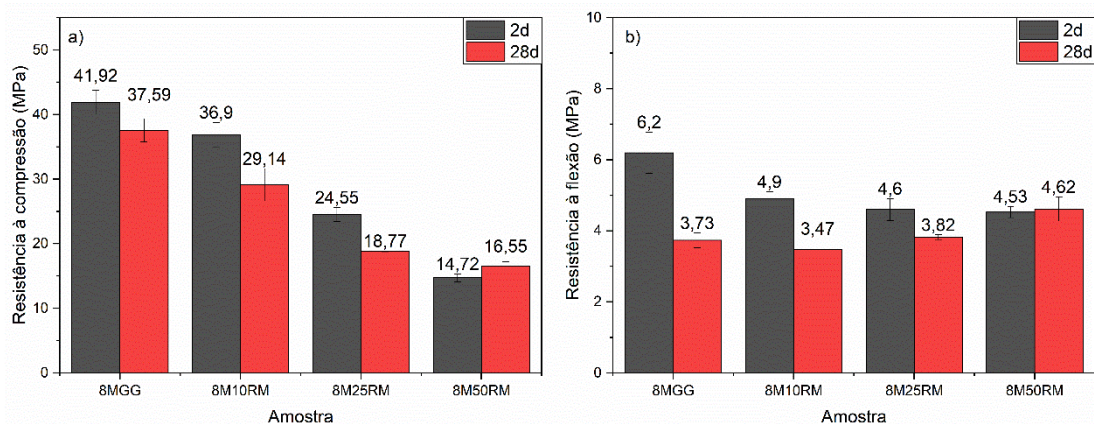


Figura 76. Valores de a) resistência à compressão e b) resistência à tração para composições de RM e GG

6.A.3.2. Cinética de reação

A Figura 77 mostra os resultados de cinética de hidratação do grupo de resíduos ativados isoladamente. Os ensaios foram realizados em 80°C, sendo desconsiderados os primeiros instantes devido a estabilização da temperatura das amostras. Não foi realizado estudos calorimétricos para a amostra 8MRM devido seu não endurecimento até 28 dias. Os resultados observados neste ensaio estão de acordo com os obtidos através de material reativo e de resistências mecânicas. Para as amostras de cinza é visualizado a formação de um único pico, associado a dissolução dos aluminossilicatos em conjunto com a formação de espécies oligomérica na fase aquosa [199].

8MFA apresentou maior pico calorimétrico a 0,34 h de reação (~63mW/g de precursor seco), seguido de 8MBA, ~46mW/g de precursor seco em 0,59 h de reação. A amostra 8MGG apresentou um pico de ~27 mW/g de precursor seco em 0,37 h e um ombro de 16 mW/g em 0,85 h, como há presença apenas de SiO₂ todo o processo de reação está associado à sua inicial dissolução e formação de géis de silicato sódico hidratado, isto justifica as perdas de resistência ao longo do tempo devido modificação estrutural do silicato formado [191]. A menor reação da cinza pesada resultou em um pico menos intenso em um tempo aproximadamente duas vezes maior que a cinza volante, assim como o menor calor total liberado (157 J/g em 120 h de ensaio). A cinza volante resultou no maior calor total liberado (210 J/g em 120 h de ensaio), seguido do vidro branco moído (205 J/g em 120 h de ensaio).

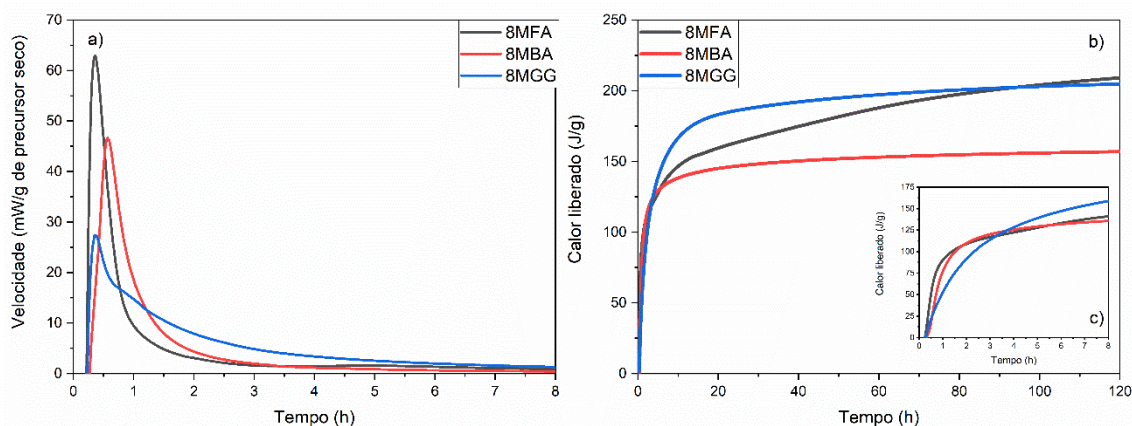


Figura 77. a) Velocidade de evolução de calor, b) calor total liberado e c) zoom do calor liberado para as pastas de composição de resíduos

As calorimetrias do grupo 2 são apresentadas na Figura 78. Os resultados são apresentados com o eixo x em logaritmo para melhor observação das reações nos primeiros momentos. É visto que as principais reações ocorrem até 1 hora de hidratação através da formação de um pico intenso. O pico mais intenso é visto para a amostra FBA50 (52,47 mW/g de precursor em 0,39 h de reação), este valor é similar a média dos valores observados para as ativações em isolados de ambas as cinzas.

O segundo maior pico calorimétrico é observado para a mistura FRM10 em 0,34 h de reação e com intensidade de 48,3 mW/g de precursor seco. Para esta amostra é observada a formação de um pequeno ombro em 1,05 h de reação com intensidade de 9,9 mW/g. Além disso, um terceiro pico é visto em 14,1 h com intensidade pequena de 2,05 mW/g. BRM10 apresentou terceira maior intensidade de pico com 39,7 mW/g de precursor seco em 0,35 h. A descida deste pico ocorreu de maneira lenta, se estendendo até aproximadamente 9 horas de reação. FRM25 teve intensidade de pico de 33,12 mW/g em 0,48 h, é verificada a formação de um ombro em 1,57 h com intensidade de 4,72 mW/g, este ombro finda as reações em aproximadamente 10 horas. FRM50 apresenta o máximo valor de pico em 0,42 h (32 mW/g). Este pico finda até aproximadamente 2 horas de ensaio. Um segundo pico é observado, com máximo em 12,6 h de ensaio e intensidade de 1 mW/g.

Observa-se que ao utilizar a lama vermelha há um prolongamento da dissipação do primeiro pico mais intenso das reações. Kumar e Kumar [200] verificaram mesma cinética de hidratação ao substituir lama vermelha por cinza volante (formação de um único pico calorimétrico atribuído a semelhante mecanismo de reação), onde a substituição por 10% também apresentou maior pico. Os autores explicam que isso é devido ao comportamento do óxido de ferro, que é mais solúvel em ambientes ácidos e menos solúvel em ambientes alcalinos. O aumento de concentração de lama vermelha aumenta a concentração de álcalis, diminuiu a intensidade de picos em maiores concentrações devido às menores quantidades de Al e Si disponíveis para a reação da cinza volante.

Zhang et al. [201] identificam que em composições de lama vermelha e cinza volante ocorre a formação de dois picos calorimétricos sendo o primeiro associado a dissolução das matérias-primas e o segundo devido a polimerização de silicatos e aluminatos reativos.

Para este nosso estudo, a presença do ombro e do segundo pico em cerca de 10 horas está associada ao comportamento reativo mais lento presente da lama vermelha. Ocorrendo no primeiro pico de fluxo de calor a dissolução e primeira polimerização de silicatos e aluminatos, principalmente devido a cinza volante. O ombro e o segundo pico é correspondente a dissolução das fases menos vítreas da lama.

Com relação aos calores totais em 120 h é observado maior liberação de calor para a FRM10 (215,76 J/g), seguido da FRM50 (171,5 J/g), FRM25 (166 J/g), FBA50 (154,59 J/g) e a menor liberação foi vista para a cinza pesada (148 J/g), devido menor reatividade.

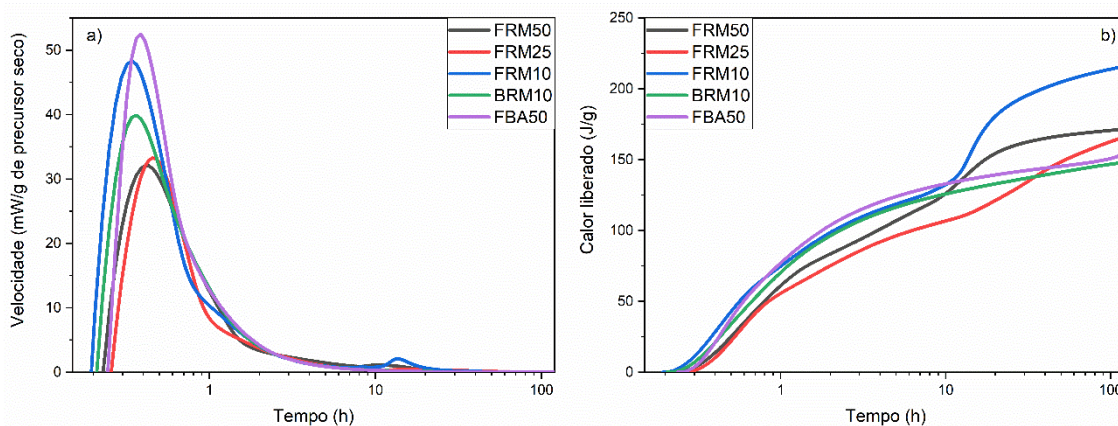


Figura 78. a) Velocidade de evolução de calor e b) calor total liberado para as pastas de composição binária

As calorimetrias do terceiro grupo, em relação a composição de vidro branco moído e lama vermelha são vistas na Figura 79. Para a composição de vidro moído puro apresenta a presença de um pico (27,3 kW/g de materiais secos em 0,37 h) seguido de um ombro (15,39 kW/g de materiais secos em 0,93 h). Estes picos são associados a dissolução das fases do vidro em conjunto com a polimerização principalmente de silicatos.

Para a substituição de 10% de lama vermelha (8M10RM) foi observado o maior pico de fluxo de calor normalizado, apresentando máximo em 0,38 h com a velocidade de 28,9 kW/g de materiais secos. Esta amostra foi a única que também apresentou um ombro (11,64 kW/g de materiais secos em 1,19 h). O aumento do pico calorimétrico se dá devido a pequena substituição por lama vermelha que resultou no aumento de polimerização das fases aluminatos da lama vermelha. Para as maiores substituições de lama vermelha houve o desaparecimento do ombro, sendo apenas verificado a formação de um pico menos intenso, 16,9 kW/g de material seco em 0,5 h para 8M25M e 15,4 kW/g de material seco em 0,55 h. O aumento da substituição da lama vermelha atrasou a formação de pico, devido menor conteúdo de fase reativa, sendo verificado este decréscimo nos resultados de resistência mecânica.

Os valores de calor total liberado também convergem com os obtidos através das propriedades mecânicas, apresentando em 120 h de ensaio valores de 204,78 J/g, 195,79 J/g, 139,47 J/g e 85,21 J/g para 8MGG, 8M10RM, 8M25RM e 8M50RM, respectivamente.

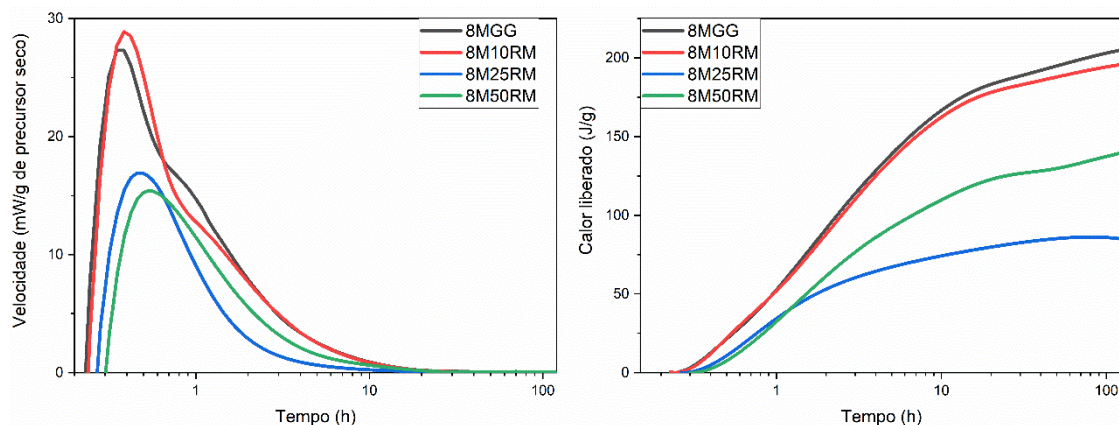


Figura 79. a) Velocidade de evolução de calor e b) calor total liberado para as pastas de composição de RM e GG

6.A.3.3. Análise Mineralógica e microestrutural das pastas: DRX e FTIR

Os resultados dos espectros de FTIR para os grupos de estudos realizados nesta etapa são apresentadas nas Figura 44. Nestas figuras foram selecionadas as áreas de número de onda entre 1400 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . Verificou-se que foram mantidas ao longo do tempo de reação as bandas de fases vítreas de: quartzo (dupla banda em 796 cm^{-1} , 778 cm^{-1} e 695 cm^{-1} da cinza pesada, 785 cm^{-1} e 665 cm^{-1} da cinza volante), mullita (560 cm^{-1} da cinza pesada e cinza volante) e de quartzo e mullita (1160 cm^{-1} na cinza volante) [186].

Para as ativações alcalinas, no primeiro contato da solução com o mineral ocorrem as dissoluções iniciais de fase vítrea, precipitando um gel aluminossilicato de sódio. Inicialmente este gel é constituído com maiores cadeias de silício, apresentando um alto valor de Si/Al, ao longo do tempo maiores quantidades de alumínio dissolvem reduzindo os valores de Si/Al [195,202]. Criado et al. [13] afirmam que os produtos de reação maioritários são compostos por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , dificultando a interpretação dos resultados de espectros de FTIR devido a sobreposição de bandas. Para todos os grupos é visto que o gel de aluminossilicato de sódio tem duas bandas características, uma banda larga que aparece em torno de 1000 cm^{-1} , atribuída à tensão assimétrica das ligações T-O (T = Si, Al) e outra banda que aparece em 460 cm^{-1} , correspondente às vibrações de deformação das ligações T-O-T [13].

Observa-se que quanto mais intensas as transmitâncias nestas bandas, maior polimerização é obtida para as reações. Para o primeiro grupo (Figura 44a) a amostra 8MFA obteve maior transmitância em 1000 cm^{-1} . Para a amostra 8MGG foi observado uma banda mais larga e menos intensa neste mesmo número de onda, isso se dá a menor quantidade de alumínio presente na polimerização de um gel aluminossilicato. Ao

analisar as principais bandas da 8MGG identificam-se maior compatibilidade de bandas com a formação de um silicato sódico (bandas ampla e com ombro em 1100 cm^{-1} [203]), o que justifica a perda de resistência à compressão ao longo do tempo. Para as misturas de 8MBA a menor intensidade nesta banda, caracterizado pela menor polimerização da amostra. Estes resultados estão de acordo com os obtidos através da caracterização mecânica das misturas.

Para os grupos de composição binárias (Figura 44b e amostra FBA50 da Figura 44a) são obtidas algumas informações importantes. Para substituições de cinza volante por lama vermelha, observa-se um deslocamento para números de ondas menores com o incremento de substituição de lama vermelha. Passando de 1005 cm^{-1} na amostra FRM10 para 987 cm^{-1} na amostra FRM50. Esse comportamento se deve a maior inclusão de íons de alumínio na estrutura de gel aluminossilicato [15].

As bandas referentes a sodalita (892 cm^{-1} , 695 cm^{-1} e 455 cm^{-1}) presente na lama vermelha se mantém ao longo da reação, sem apresentar dissolução após ativação. No entanto, menores intensidades de banda de sodalita são observadas para BRM10 quando comparado com FRM10. Conclui-se que ao ter menos material reativo presente na cinza pesada, maior é a contribuição para dissolução das fases da lama vermelha. Com a desestruturação da sodalita, aumenta-se o pH da solução, contribuindo para maiores dissoluções de alumínio presente na lama vermelha. Os maiores valores de resistência à compressão nas primeiras idades da amostra BRM10 quando comparado com 8MBA são justificados por essa reação.

Com relação ao terceiro grupo de ativação, utilizando composições de vidro branco moído e lama vermelha. Observa-se que a única amostra que apresenta um estreitamento das bandas de 1000 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , referente ao gel aluminossilicato sódico, é a amostra 8M50RM. Para amostras contendo teores abaixo de 50% de lama vermelha é observado mesmo comportamento de um silicato sódico, contendo maiores traços de alumínio em sua estrutura (leve deslocamento para menores números de onda da banda presente em 1000 cm^{-1}). Devido a isto, somente a amostra 8M50RM não apresentou perda de resistência aos 28 dias. No entanto, todas substituições reduziram significativamente as resistências à compressão dessas amostras.

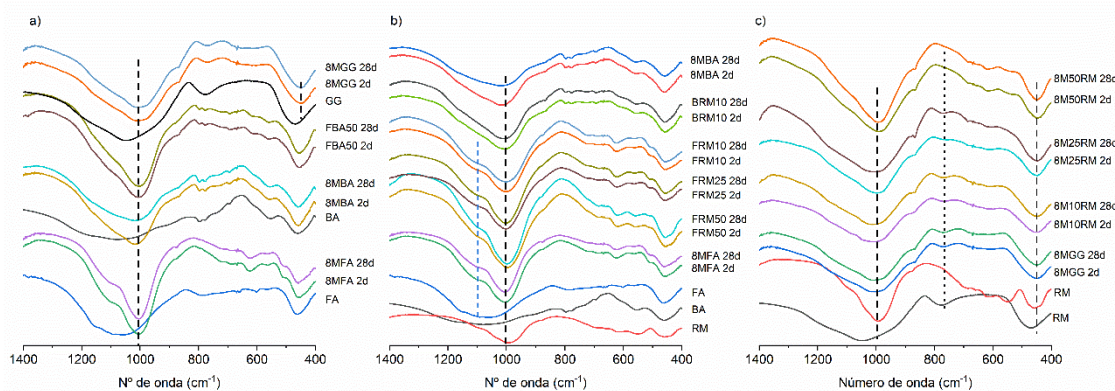


Figura 80. 2 e 28 dias dos espectros de FTIR para os anidros de FA, BA, RM e GG e das pastas de a) resíduos isolados, b) composições binárias com cinzas e c) lama vermelha com vidro branco moído

Na Figura 81 é identificada para a amostra 8M50RM aos 28 dias de reação a formação do gel aluminossilicato sódico através do método de DRX. Para esta amostra foi visualizado a formação de um halo amorfo entre 25° e 35° em 2θ. Este halo é associado a presença de gel N-A-S-H formado no sistema [204]. Também é identificado grande consumo da fase de sodalita, contribuindo para maior reação da ativação da mesma, como identificado para o caso de ativação da amostra BRM10.

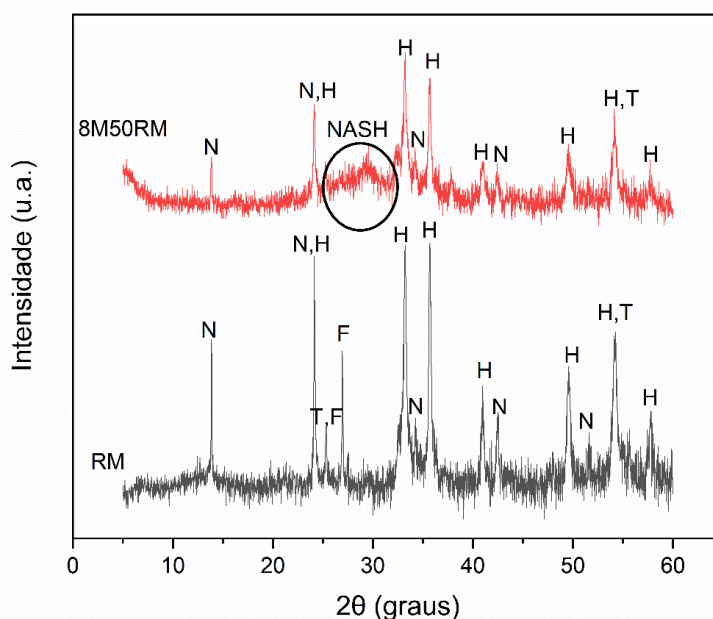


Figura 81. Identificação de gel aluminossilicato sódico para amostra 8M50RM.
 Legenda: N – sodalita, H – hematita, T – TiO₂, F – (FeKO₆Si₂)

6.A.4. CONTRASTE DE COMPORTAMENTO DAS ATIVAÇÕES REALIZADAS

Nesta primeira parte foi verificado a baixa reatividade das ativações alcalinas puras de cinza pesada e lama vermelha. Ativar vidro moído puro resulta numa pasta com elevada resistência inicial, no entanto o produto formado é um silicato sólido hidratado que acaba se transformando ao longo do tempo, reduzindo as propriedades mecânicas da pasta. Durante o processo de ativação destes resíduos foi indispensável a realização de cura térmica para um melhor desenvolvimento mecânico das pastas.

A cinética de reação da cinza pesada é lenta, alcançando patamar de 20 MPa apenas aos 28 dias de reação. Para aprimorar os processos de reação dos resíduos foram realizadas composições entre os resíduos para aumentar os teores de sílica e alumina reativos. A composição ótima entre cinza volante e lama vermelha resultou de 75% FA e 25% RM, com melhores resultados mecânicos e maior formação de gel N-A-S-H. A substituição de

lama vermelha resulta em uma redução de fluidez das pastas devido elevada área superficial das mesmas, conforme visto na Figura 82.

Para as composições com vidro moído apenas as composições contendo 50% de lama vermelha não apresentaram redução de resistência aos 28 dias. Este comportamento é atribuído ao incremento de conteúdo de alumínio proveniente da lama, que dá lugar a formação de gel N-A-S-H ao invés do silicato sódico hidratado.

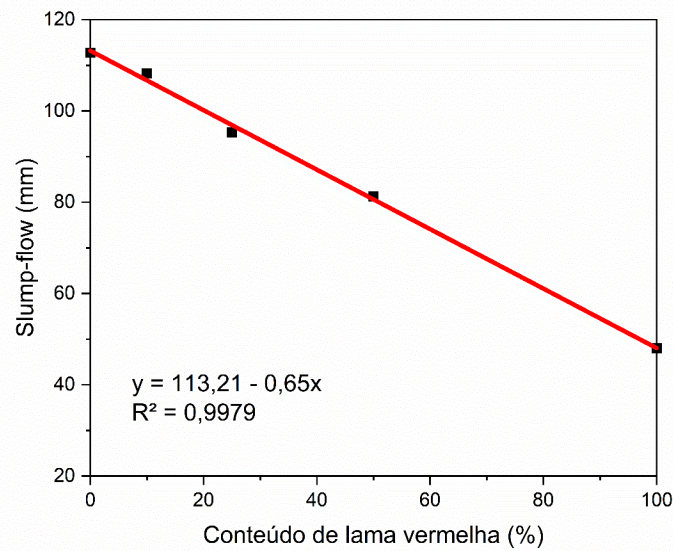


Figura 82 – Correlação entre conteúdo de lama vermelha e fluidez das pastas compostas com cinza volante

6. PARTE B: UTILIZAÇÃO BINÁRIA/HÍBRIDA DOS RESÍDUOS COM CIMENTO SULFOALUMINOSO

6.B.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS E CINÉTICA DE REAÇÃO DO CSA COM RESÍDUOS

6.B.2.1. Considerações gerais

Levando-se em consideração as alternativas a cimentos ecoeficientes disponíveis atualmente, é apresentada na Tabela 26 as principais vantagens e desvantagens de cimentos ecoeficientes de CSA e AA.

Tabela 26 – Vantagens e desvantagens de cimentos aluminosos, cimentos sulfoaluminosos e ativações alcalinas

	CSA	AA
Vantagens	Alta resistência inicial	Grande aproveitamento de subprodutos industriais
	Aproveitamento de subprodutos industriais	Baixa emissão de CO ₂
	Baixa emissão de CO ₂	Baixo calor de reação
	Compensação de retração	Resistência a calor e ácido
Desvantagens	Durabilidade não comprovada	Esforços atuais para comprovação de durabilidade
		Reologia desafiadora
	Ocasionalmente expansivo	Uso de solução ativadora cáustica
		Natureza do mineral modifica estrutura formada
	Ativador influencia a ativação	
	Maior custo devido fonte de bauxita	Necessidade de cura térmica

Uma das maiores problemática para as ativações alcalinas é devido a mudança de reatividade que diferentes fontes minerais apresentam. Dentre os resíduos usuais, encontram-se as cinzas volantes, altamente reativas e de fácil possibilidade de ativação, entretanto, resíduos com maior dificuldade de valorização necessitam aumentar esta reatividade.

Em cimentos álcali ativados, a possibilidade de realização de composições com mais de uma fonte de mineral é classificada na literatura como cimento composto ou híbrido, possibilitando aumentar a resposta de geopolimerização de precursores de baixa reatividade. Palomo et al. [14] estabelecem em dois grandes grupos os cimentos híbridos. Grupo A contendo até 30% de conteúdo de cimento Portland e Grupo B no qual não contem cimento Portland.

Estas combinações de minerais têm por intuito aprimorar propriedades ainda desafiadoras, como durabilidade e solucionar problemáticas referentes a reatividade do mineral. Os principais avanços nesses estudos estão entre as composições de cinza volante e cimento Portland [23,27], possibilitando cura ambiente devido alta reatividade de cinzas

volantes e o aprimoramento de reatividade de cinzas pesadas com auxílio de metacaulim [205].

Fernández-Carrasco et al. [206], Fernández-Jiménez et al. [207] e Reig et al. [208] realizaram estudos de composições de cimento de aluminato cálcico (CAC) e pozolana, CAC e metacaulim e CAC e cinza de tijolo vermelho, respectivamente. Para os estudos desses autores foi observado que a CAC teve como principal função o aumento de fonte de alumina e cálcio nos sistemas de ativação alcalina. Reig et al. [208] verificaram formação de gel cúbico C_3AH_6 para composições contendo mais de 30% de CAC, sendo indicada esta faixa de conteúdo de CAC para que não haja problemas de conversão, carbonatação ou hidrólises nas ativações. Bayerita foi verificada para misturas contendo 50% de CAC, sendo este um produto que com o tempo sofre conversão para gibbsita, podendo afetar negativamente na estrutura da mistura.

Fazer uso de composições em ativação alcalina predominantes por cinzas de baixa reatividade e cimentos de produtos etringíticos podem contribuir para aprimorar aspectos mecânicos e de durabilidade das AA. Trauchessec et al. [209] comprovaram que fazer uso de CSA em cimentos Portland aumentam o calor de hidratação das amostras e também aceleram o endurecimento das misturas, principalmente devido hidratação nas primeiras horas da *ye'*elimita. Este comportamento pode contribuir para acelerar as reações das ativações alcalinas de baixo teor de cálcio, possibilitando realizar curas em ambiente. Porém, as alterações microestruturais e sua contribuição não são claras.

Apesar de ainda não haverem pesquisas referentes a composições de ativações alcalinas e cimentos de produtos etringíticos, existem trabalhos referentes ao comportamento de cimentos sulfoaluminosos em ambientes alcalinos, assim como estudos de ativação alcalina em conjunto de cimentos aluminosos ou sulfatos.

Um amplo estudo com misturas de CSA e resíduos foi realizado nesta etapa da pesquisa. Tendo em vista os resultados obtidos através do estudo visto no capítulo 5 Parte B, o CSA apresenta melhor comportamento mecânico ao utilizar até 1M de NaOH como solução.

A Tabela 27 apresenta todas as variáveis estudadas nesta etapa. Inicialmente foi analisado a influência da mistura de 10% de resíduos (FA, BA, RM) com 90% de CSA, avaliando a hidratação em 1M de NaOH e em água destilada e deionizada como referência. Em seguida aumentou-se a substituição para 50% de resíduos, analisando mesmos parâmetros de hidratação. Um terceiro grupo de estudos foi realizado em misturas contendo 50% de cinza volante em diferentes sais sólidos, reproduzindo o estudo realizado para o CSA hidratado com sais. Por fim avaliou-se a influência da temperatura em substituições de 75% de cinza volante, hidratadas em água e em 1M de NaOH. A nomenclatura para cada grupo é identificada na Tabela 27, a nomenclatura da amostra de cimento sulfoaluminoso hidratado puro foi CSAH, quando hidratado com água e CSA1M quando hidratado com 1M. A nomenclatura indicada para cada amostra, exceto a referência, é a seguinte:

$$\%RH-T \text{ (36)}$$

Em que: % é a porcentagem de substituição do resíduo; R é a nomenclatura de cada resíduo (FA para cinza volante, BA para cinza pesada e RM para lama vermelha); H é o tipo de hidratação utilizado (H para hidratação com água destilada e deionizada, 1M para 1M de NaOH, 5NS para 5% de sólidos de Na_2SO_4 , 5NC para 5% de sólidos de $5Na_2CO_3$, 5NSi para 5% de sólidos de Na_2SiO_3 , 5NCl para 5% de sólidos de NaCl); e T foi utilizado

para o último grupo, informando a temperatura de cura adotada (25 °C, 45 °C, 65 °C e 85 °C).

Tabela 27. Grupo de nomenclatura do material e sua composição para estudo das misturas de cimentos

10% resíduo em NaOH	50% resíduo em NaOH	50% resíduo em sais sólidos	75% resíduo em temperatura
CSAH	CSAH	50FAH	75FAH-25
CSA1M	CSA1M	50FA5NS	75FA1M-25
10FAH	50FAH	50FA5NC	75FAH-45
10FA1M	50FA1M	50FA5NCI	75FA1M-45
10BAH	50BAH	50FA5NSi	75FAH-65
10BA1M	50BA1M		75FA1M-65
10RMH	50RMH		75FAH-85
10RM1M	50RM1M		75FA1M-85

6.B.2.2. Resistência mecânica e fluidez

Os valores de fluidez para os três primeiros grupos são apresentados na Figura 83. Ao utilizar como solução 1M de NaOH para 10 % de substituição foi observado uma perda média de espalhamento de 30%, quanto menos reativo o resíduo empregue menores foram as perdas de fluidez. Porém, para 1M de NaOH e substituições de 50 % o comportamento contrário foi observado. Redução de 19 %, 22 % e 32 % foram observadas para 50FA1M, 50BA1M e 50RM1M, respectivamente. Ao utilizar sair, as amostras 50FANS e 50FANCI apresentaram maiores fluidez que a referência, enquanto 40FANC reduziu em 27 % e a amostra 50FA5NSi manteve aproximadamente mesmo espalhamento.

Para as amostras hidratadas apenas com água não foi verificada modificação de espalhamento para substituições de 10 %. Nas amostras com substituição por 50 %, a amostra 50FAH aumentou a fluidez em 10 %, enquanto que para 50BAH e 50RMH reduzem em 9 % e 12 %, respectivamente.

Esses resultados apontam que no primeiro grupo (Figura 83a), pequenas proporções de substituições não afetam o espalhamento significativamente os resultados, sendo a solução alcalina o principal fator de redução, devido uma aceleração de hidratação das amostras. Para o grupo com 50 % de substituição (Figura 83b) a cinza volante contribuiu para um aumento da fluidez quando hidratado apenas com água devido suas propriedades físicas (forma esférica e lisa), por outro lado, ao utilizar 1M de NaOH ocorre uma interação da cinza com a solução alcalina, acelerando as reações de precipitação em um primeiro contato com a solução, resultando na sua redução de espalhamento. Para as amostras menos reativas (BA e RM) a maior redução em substituições de 50 % está principalmente relacionada a rugosidade e superfície específica dessas partículas.

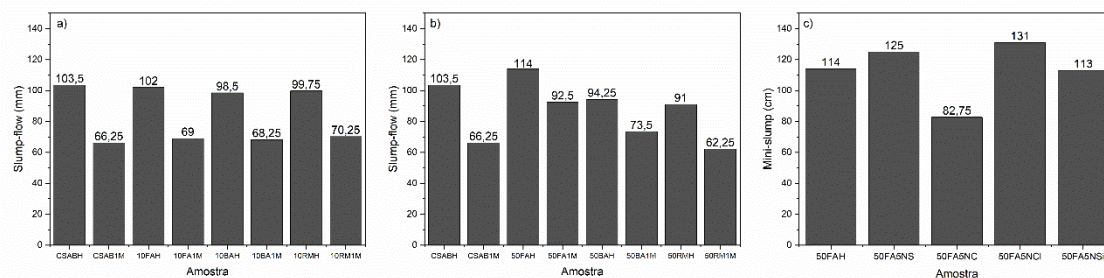


Figura 83. Espalhamento para a) 10% de substituição com 1M de NaOH, b) 50% de substituição para 1M de NaOH e c) 50% de substituição com sais sólidos

Figura 84 apresenta os resultados à compressão e flexão para os três primeiros grupos estudados nesta etapa.

Para as amostras hidratadas com água vemos: Para **10 % de substituição** em 2 dias de hidratação ocorre uma redução de resistências à compressão quando comparado a hidratação do CSA puro, sendo 26 % para 10FAH, 23 % para 10BAH e 17 % para 10RMH. No entanto, quando analisado as resistências aos 28 dias há redução de 7 % para 10FAH e 1 % para 10BAH. Para a amostra 10RMH ocorre aumento de resistência de 2 %. Com relação as resistências à flexão ocorre uma redução média de apenas 5 %.

Para **50 % de substituição** aos 2 dias e 28 dias de hidratação a perda de resistência é maior. Para todos os resíduos observa-se redução da resistência à compressão de cerca de 50 % e para resistência à flexão próxima a 30 %.

Para as amostras hidratadas com 1M de NaOH vemos: Em comparação com as amostras de CSA puras, observa-se para **10 % de substituição** que as reduções de resistência à compressão são maiores, cerca de 14 %. No entanto, para 28 dias estas perdas de resistência aumentam uma média de 24 %. Comportamento similar é visto para os resultados de resistência à flexão, onde ocorre redução média de 10 % e 18 % para 2 dias e 28 dias, respectivamente. Esses valores apontam uma incompatibilidade dos resíduos no auxílio aos ganhos de resistência à compressão nesses sistemas em pequenas substituições.

Para **50 % de substituição** mesmo comportamento é observado. Aos 2 dias de hidratação quanto menos reativo o resíduo, maior a contribuição para as resistências mecânicas. Para a amostra 50FA1M há perda de 48 % de resistência à compressão e 5 % de resistência à flexão. Para 50BA1M a resistência à compressão reduz 46 %, no entanto há aumento de 15 % para a resistência à flexão. Para 50RM1M ocorre perda de 40 % para resistência à compressão e ganho de 28 % para a resistência à flexão. Aos 28 dias todas as amostras apresentaram redução de resistência quando comparados ao CSA1M, apresentando média de perda de 66 % para resistência à compressão e 35 % para resistência à flexão. Portanto, quanto menos reativo o resíduo, melhor será sua participação na densificação das amostras e em um provável efeito filler.

Para as amostras hidratadas com sais sólidos temos diferentes comportamentos de acordo com o sal utilizado ao hidratar a composição de 50 % de cinza volante e 50 % de CSA. As amostras 50FA5NS e 50FA5NCl apresentaram fissuras em 28 dias de hidratação

decorrente de uma segunda formação de etringita nesta idade, mesmo comportamento foi observado para a hidratação do cimento sulfoaluminoso com estes sais. Ao utilizar carbonatos sódicos o desenvolvimento de resistência foi mais lento devido aceleração do processo de carbonatação, ocorrido no primeiro contato com a água. O silicato sólido foi o único sal que auxiliou o processo de hidratação. Aumentando cerca de 5 % as resistências à compressão. É possível associar as resistências obtidas pela substituição dos resíduos devido a um efeito filler dos mesmos.

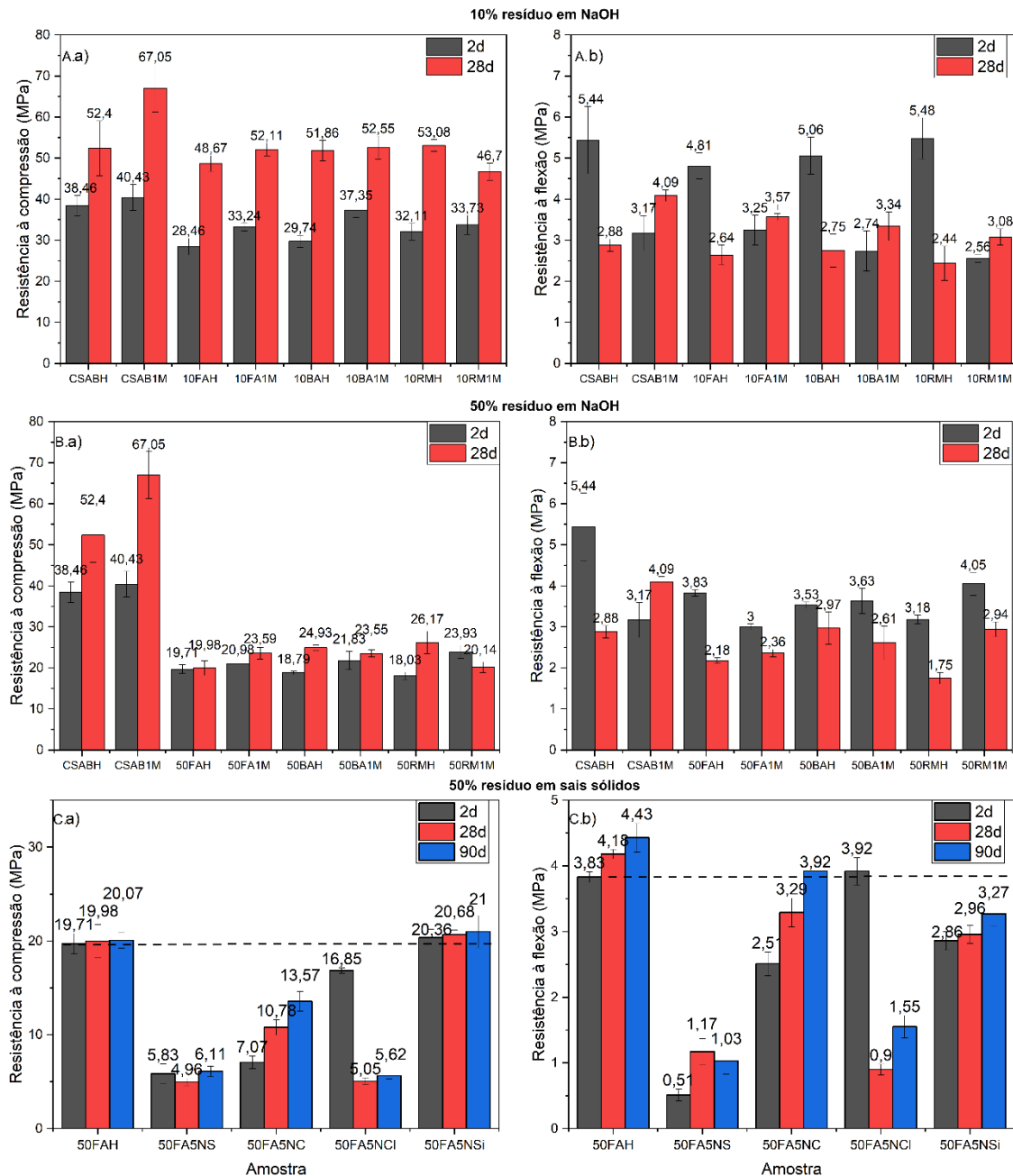


Figura 84. Resultados de resistências à compressão a) e flexão b) para hidratação de 10 % de substituição (A), 50 % de substituição (B) em 1M de NaOH e 50 % de substituição (C) com sais sólidos

Tendo em vista que as substituições em conjunto com um meio ativador não resultaram em sistemas com melhores propriedades mecânicas, foi avaliado a contribuição de pequena parcela de CSA na reação de cinzas volantes em diferentes temperaturas hidratadas com água e com 1 M de NaOH, conforme visto na Figura 85. Quando comparado com o CSA puro hidratado com água em 25 °C, 75FAH resultou em uma amostra com resistência à compressão de 13 MPa, observa-se que para esta substituição é obtido 40 % a mais de resistência que 25 % da resistência obtida para CSAH. Portanto há uma contribuição da cinza volante nesta hidratação.

Para todas amostras, 75FAH aumentou sua resistência à compressão de 2 d para 28 d. Por outro lado, todas as amostras 75FA1M reduziram sua resistência entre 2d e 28 d. Temperaturas superiores a 25 °C apresentaram redução de resistência para as amostras 75FAH. Entre 45 °C e 65 °C foram obtidas as maiores resistências em 2 d para as amostras 75FA1M. A diminuição das resistências está relacionada a estabilidade da etringita. Para as amostras hidratadas com água, apesar de haver maior consumo das fases anidras, a formação de etringita diminui, dando lugar a fases AFm e AH₃, essas fases não contribuem tanto para as resistências mecânicas quanto a etringita [210]. Já para as amostras 75FA1M a perda de resistência de 2 d para 28 d está na conversão da etringita formada inicialmente em fases AFm e AH₃, isto decorre a instabilidade da etringita em altas temperaturas de cura [211].

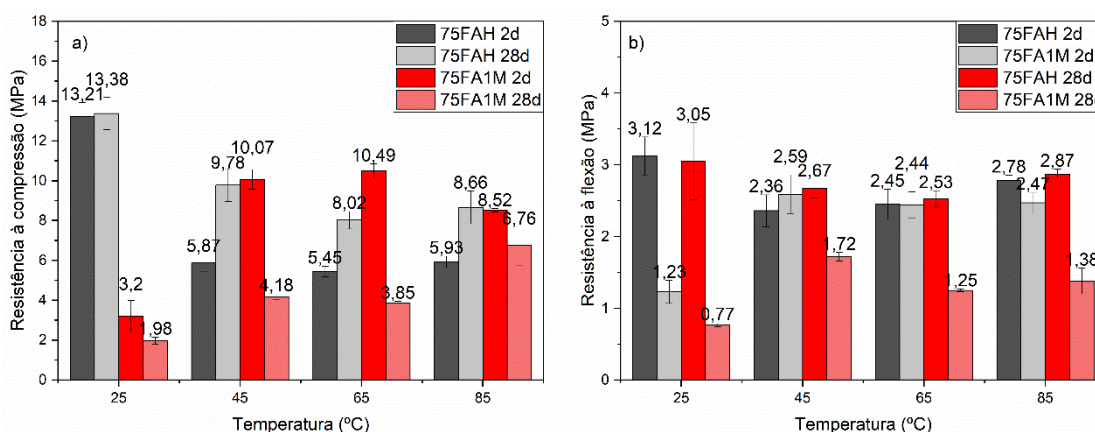


Figura 85. Resultados de resistências à compressão a) e flexão b) para hidratação de 75 % de substituição de CSA por cinza volante entre 25 °C e 85 °C

6.B.2.3. Cinética de hidratação

A Figura 86 apresenta os resultados de calorimetria para os estudos de 10 % de substituição e 50 % de substituição do CSA por resíduos. Comportamentos similares são observados para as substituições por 10 % do CSA, sendo atribuído principalmente o efeito da hidratação do cimento e do efeito filer dos resíduos. Para as pastas hidratadas com água são observadas as formações de três picos já identificados na hidratação do cimento CSA puro, no entanto, duas diferenças nos comportamentos são observadas: as intensidades das velocidades de hidratação diminuem entre 15 % e 25 % e há um atraso nas reações de 13 min a 22 min, variando de acordo com o resíduo empregado. A redução

desses fatores é decorrente da diminuição das fases reativas presentes no cimento e do efeito de diluição dos resíduos. O aumento dos calores totais liberados para todas as amostras apresenta uma comprovação deste efeito filer ocasionado pelos resíduos, uma vez que há aceleração de reações pelo efeito de diluição dos resíduos nas misturas. Este comportamento devido efeito filer é apresentado por Scrivener *et al.* [212].

Dentre os resíduos utilizados, a amostra contendo cinza volante foi a que apresentou menor calor total liberado, isso justifica sua menor resistência mecânica. A amostra 10BAH teve formação de primeiro pico calorimétrico mais atrasado com relação a amostra 10RMH. A aceleração deste pico para a amostra contendo lama vermelha é justificada pelo maior conteúdo de álcalis no resíduo em conjunto com as fases contendo alumina, que apresentam maior solubilidade.

Para as pastas com 10 % de substituição hidratadas com 1M de NaOH foi observado formação de apenas um pico calorimétrico. Este pico está atribuído a uma aceleração das reações das fases do cimento devido ao meio alcalino presente na solução. A amostra contendo lama vermelha apresentou maior pico calorimétrico decorrente de uma maior superfície específica do resíduo aumentando seu efeito filer em relação aos outros resíduos utilizados.

Para as substituições de 50 % há uma alteração na influência dos resíduos. Ao hidratar com água uma grande quantidade de picos com baixa intensidade são observados. Dentre os resíduos a amostra 50FAH foi a que apresentou formações de picos calorimétricos mais intensos, os dois primeiros picos são bem identificados (primeiro em 1,16 h e segundo em 2,3 h), seguidos de um amplo ombro que finda reação em aproximadamente 29 h. Este aspecto está relacionado ao atraso que a cinza volante causa as reações principais do cimento sulfoaluminoso. A amostra 50BAH foi a que apresentou maior período de dormência, tendo primeiro pico formado em 1,67 h. Para esta amostra também é identificado a longa presença de um ombro que inicia em 4 h e finda em 37 h de hidratação. O conteúdo alcalino presente na lama vermelha causa uma aceleração das reações do CSA o primeiro pico ocorre em 0,96 h, seguido de um ombro que finaliza as reações em aproximadamente 32 h.

Dentre as amostras hidratadas com água, 50FAH apresentou maior liberação de calor total em 100 h de hidratação (224 J/g), seguido de 50BAH (201 J/g) e da 50RMH (195 J/g). Para a hidratação com 1M de NaOH maior reação do cimento é observada nas primeiras horas, isso é verificado através de mais intensas liberações de calor total até 15 h de ensaio. A amostra 50RM1M apresentou predominantemente maior liberação de calor total, seguido da 50BA1M e 50FA1M, sendo portanto atribuído um aumento de efeito filer ao utilizar RM, seguido de BA e com menor contribuição para a FA.

Ao utilizar sais sólidos na hidratação dos cimentos CSA contendo 50 % de resíduo foi observado comportamento similar ao hidratar cimento CSA com sais. Enquanto o silicato sódico reduz o tempo de dormência, devido contribuição para aceleração dos produtos de reação do cimento sulfoaluminoso [177], o carbonato sódico aumenta este período, decorrente da diminuição dos íons CO_3^{2-} livres ocorre na solução que reagem com Ca^{2+} para formar carbonato cálcico [172].

Os sais de Na_2SO_4 e NaCl foram os que apresentaram maiores intensidades nos picos calorimétricos, no entanto, deve-se lembrar que ambas amostras hidratadas com estes sais apresentaram fissuras aos 28 dias de hidratação. Para a amostra 50FA5NS as fissuras são decorrentes ao incremento de íons SO_4^{2-} que possivelmente resultem numa reação tardia de formação de etringita, no entanto, esta reação não foi observada no ensaio calorimétrico até 100 h de ensaio. Já para a amostra 50FA5NCl existe a hipótese vista na parte D do capítulo 5 em que justifica a aceleração das reações iniciais devido aos íons Na deste sal aumentarem o pH da fase aquosa e que as fissuras observadas aos 28 dias podem ser de formação tardia de etringita ou da formação de sal de Friedel.

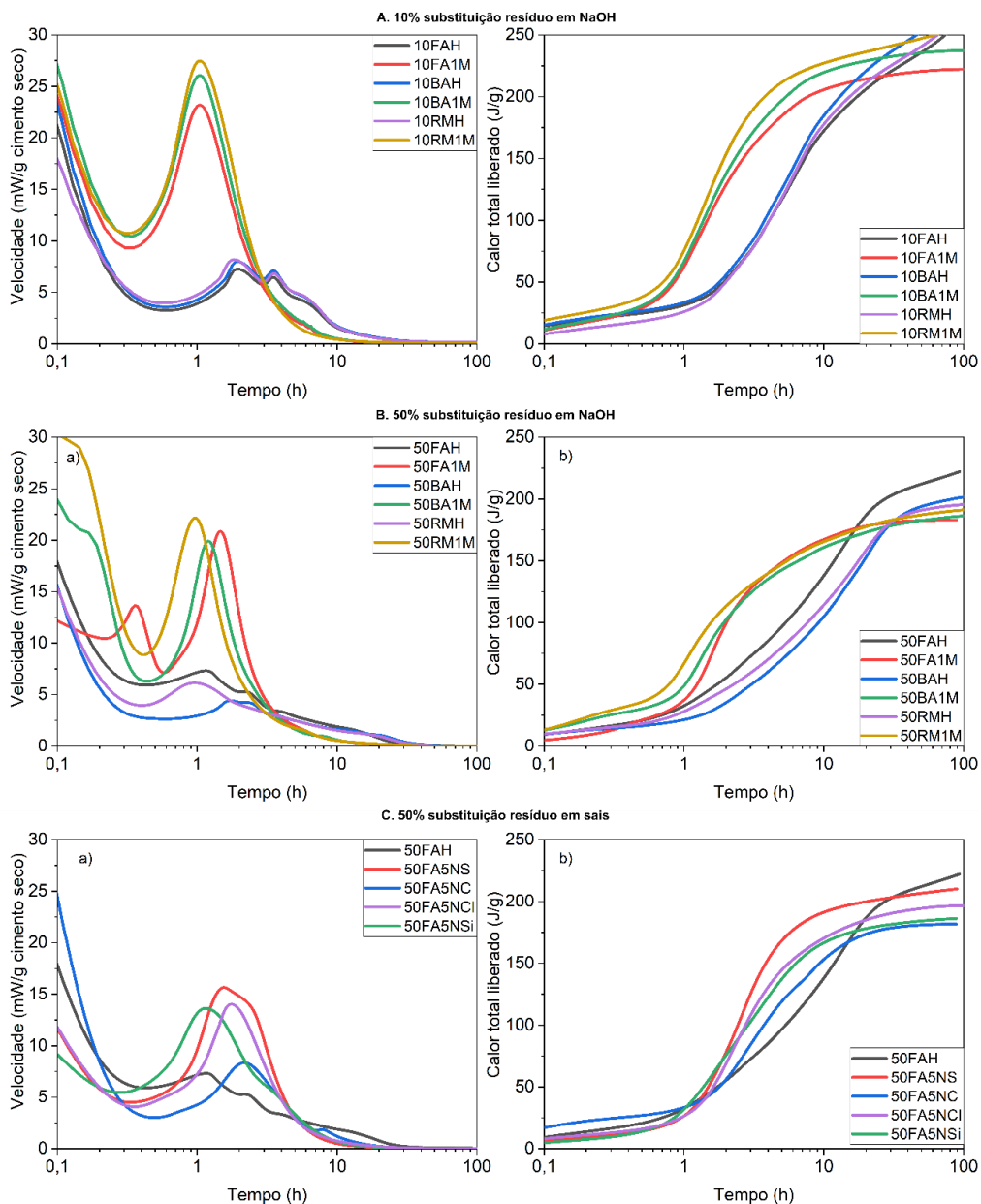


Figura 86. Resultados de a) velocidade de calor de hidratação e b) calor total liberado para 10 % de substituição (A), 50 % de substituição (B) em 1M de NaOH e 50 % de substituição com sais sólidos (C)

6.C. CONCLUSÕES FINAIS

Para o estudo de ativação alcalina dos resíduos puros foi observado que a cinza volante apresentou maior reatividade, atingindo aproximadamente 32 MPa aos 28 dias de reação. Por outro lado, a cinza pesada teve uma cinética de reação lenta, devido baixo conteúdo de material amorfo, apresentando 8 MPa aos 2 dias de reação. Já a lama vermelha, apesar de apresentar elevado conteúdo de alumínio, não endureceu até 28 dias de hidratação. Estes resultados comprovaram a dificuldade de ativar resíduos com baixa reatividade.

Como alternativa a destinar estes resíduos alternativos (cinza pesada e lama vermelha), foram realizadas composições com cinza volante e vidro moído. Para composições de RM e FA foi obtido teor ótimo nas propriedades mecânicas na composição contendo 75% de FA e 25% RM.

Tendo em vista que o estudo anterior avaliou efeitos positivos em cimentos sulfoaluminosos em misturas contendo até 1M de NaOH, foi realizado estudo de pastas híbridas de CSA e resíduos industriais e com diferentes sais sólidos. Para as substituições de 10% e 50% foi principalmente observado um comportamento de filler do resíduo no sistema, com pouca contribuição no ganho de resistência ao substituir o cimento CSA.

Utilizar cura térmica em temperaturas elevadas resulta em perda de resistência para maiores idades devido a conversão da etringita formada inicialmente em fases AFm e AH₃, devido instabilidade da etringita em altas temperaturas de cura.

Dentre os sais sólidos utilizados o único que apresentou ganho de resistência comparado com a referência foi o silicato de sódio. Ao utilizar sulfato sódico, e cloreto sódico houve fissuras nas amostras após 28 dias de hidratação, devido instabilidade da etringita. O carbonato sódico atrasa a evolução de hidratação das pastas, atrasando o ganho de resistências até 90 dias de hidratação.

***7. EFEITO DE RETRAÇÃO E DURABILIDADE EM
ARGAMASSAS HÍBRIDAS***

SUMARIO

7. EFEITO DE RETRAÇÃO E DURABILIDADE EM ARGAMASSAS HÍBRIDAS	172
RESUMO	172
7.1. ELABORAÇÃO DE ARGAMASSAS HÍBRIDAS	172
7.1.1. Considerações gerais	172
7.1.2. Densidade e espalhamento	173
7.1.3. Determinação do comportamento mecânico	174
7.1.4. Análise de Variação Dimensional	174
7.1.5. Absorção Capilar de água	175
7.1.6. Ataque por sulfatos.....	177
7.2. CONCLUSÕES	178

7. EFEITO DE RETRAÇÃO E DURABILIDADE EM ARGAMASSAS HÍBRIDAS

RESUMO

Tendo em vista o estudo realizado no capítulo anterior relativo as composições de pastas híbridas foram fabricadas argamassas de cimento sulfoaluminoso em conjunto com cinza pesada e lama vermelha. Foram analisadas as propriedades de resistência à compressão, estabilidade dimensional, absorção por capilaridade e resistência a sulfatos de argamassas hidratadas com água e com 1 M de NaOH. Foram realizadas substituições de 10% e 50%. Este processo de ativação foi adotado devido aceleração inicial observada nas pastas híbridas estudadas. Não foi realizado estudo com silicato sódico sólido devido dificuldade de obtenção no momento da execução desta etapa de projeto. Foi observada elevadas resistências à compressão para as amostras aos 2 dias de hidratação e similar comportamento referente ao ganho de resistência. Baixa variabilidade dimensional foi vista para todas as amostras, abaixo de 3 mm/m até os 35 dias de análise. Com relação ao ataque por sulfatos a única amostra a apresentar fissuras foi a 50RM1M, uma vez que já apresentava redução de resistência aos 28 dias, provavelmente devido a acelera reação de hidratação inicial e consequentemente maior conteúdo anidro no interior da amostra, que causaria pressões internas ao reagir com o sulfato presente na solução.

ORIGINALIDADE

A originalidade deste estudo encontra-se no desenvolvimento de argamassas híbridas de baixo impacto ambiental em base aos estudos realizados previamente em pastas compostas de cimento sulfoaluminoso e cinza pesada e lama vermelha. Obtendo as propriedades de resistência à compressão, variação dimensional, capilaridade e resistência à sulfatos.

7.1. ELABORAÇÃO DE ARGAMASSAS HÍBRIDAS

7.1.1. Considerações gerais

Nesta etapa do estudo foram realizadas argamassas híbridas de acordo com os estudos em pasta realizados no Capítulo 6. Foram avaliadas as propriedades de densidade, espalhamento, determinação das propriedades mecânicas, variação dimensional linear, absorção por capilaridade e ataque por sulfatos.

7.1.1.1. Traços utilizados

Dentre as amostras híbridas estudadas foram escolhidas 10 composições para a realização dos estudos em argamassa. As argamassas foram elaboradas no traço de 1:3 (ligante: areia padrão) em massa, com relação água/ligante de 0,55. As composições são apresentadas na Tabela 28. Dois tipos de soluções foram utilizados para a execução das argamassas, uma composta apenas por água destilada e deionizada e outra solução preparada contendo 1M de NaOH.

Tabela 28 – Composições das argamassas para 100g de ligante

Amostra	CSA	BA	RM	Areia	Solução/ligante
CSAH	100	-	-	300	0,55
CSA1M	100	-	-	300	0,55
10BAH	90	10	-	300	0,55
10BA1M	90	10	-	300	0,55
10RMH	90	-	10	300	0,55
10RM1M	90	-	10	300	0,55
50BAH	50	50	-	300	0,55
50BA1M	50	50	-	300	0,55
50RMH	50	-	50	300	0,55
50RM1M	50	-	50	300	0,55

7.1.2. Densidade e espalhamento

Na Tabela 29 são apresentados os valores de massa específica no estado fresco e espalhamento das argamassas realizadas. Observa-se a tendência de aumento de densidade ao utilizar como solução 1M de NaOH, exceto para as amostras contendo 50% de lama vermelha. Esta redução de massa específica visto nas amostras contendo lama vermelha em 1M de NaOH é devido a elevada capacidade de absorção do resíduo, tornando o material mais seco, com menor espalhamento. Isto resulta numa mistura muito seca e mal compactada que implica numa porosidade muito elevada.

As substituições de cinza pesada resultaram no aumento da densidade e da fluidez das amostras, consequentemente reduzindo os volumes de vazios no estado fresco. Isto ocorre devido a um melhor empacotamento das partículas de cinza pesada devido as características físicas visualizadas por MEV (Figura 64).

Tabela 29 – Massas específicas no estado fresco e espalhamento das amostras de argamassa

Amostra	Massa específica média (g/cm³)	Espalhamento (mm)
CSAH	2,15	203,94
CSA1M	2,17	187,00
10BAH	2,18	217,20
10BA1M	2,20	206,29
10RMH	2,18	227,01
10RM1M	2,12	218,84
50BAH	2,16	202,97
50BA1M	2,17	195,06
50RMH	2,18	193,10
50RM1M	2,10	185,15

7.1.3. Determinação do comportamento mecânico

A Figura 87 apresenta os valores de resistência à compressão entre 2 e 28 dias das argamassas híbridas estudadas. A propriedade visualizada para as argamassas foi muito similar do identificado para as pastas híbridas. Para as argamassas constituídas com CSA puro (referência) vemos a maior evolução de resistência à compressão dentre todas as amostras aos 28 dias. Para a amostra CSA1M foi observada a aceleração de resistência, seguindo a mesma tendência das amostras realizadas de pasta.

Para 10% de substituição por resíduos é observado que para as amostras hidratadas com água apresentam redução de resistência aproximada a redução de conteúdo de cimento sulfoaluminoso, independentemente do tipo de resíduo aplicado. Por outro lado, ao utilizar 1M de NaOH observamos resistências iniciais similares a referência (CSA1M).

Para 50% de substituição são visualizados decréscimos inferiores a 50% da resistência da referência, sendo atribuído para as amostras hidratadas com água a contribuição de efeito filler dos resíduos industriais. Para as amostras hidratadas com 1M de NaOH é visto mesmo comportamento identificado para as amostras com 10% de substituição, aceleração das reações para promover mais resistência aos 2 dias. Por outro lado, a amostra de 50RM1M foi a única que apresentou redução de resistência à compressão, provavelmente decorrente da má compactação que a relação líquido/sólido resultou para este material.

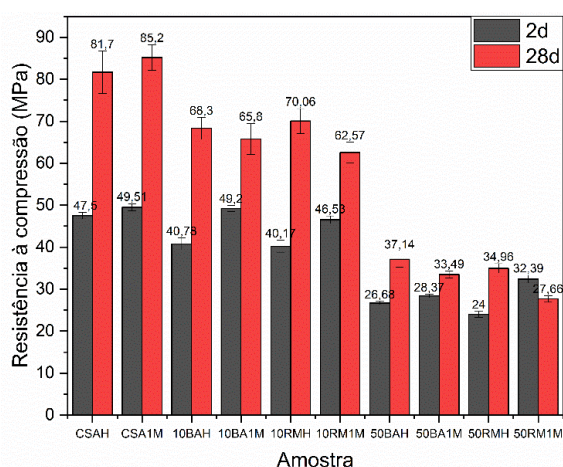


Figura 87 – Resistências à compressão para as argamassas híbridas

7.1.4. Análise de Variação Dimensional

Os valores de variação dimensional por secagem e as perdas de massa para as argamassas são apresentados na Figura 88. É identificado um comportamento típico expansivo para as amostras compostas com CSA. Ao hidratar CSA com 1M de NaOH ocorre redução de aproximadamente 30% da expansão. Para as amostras com 10% de substituição (Figura 88a) é identificado um comportamento de retração para 2 dias de hidratação, mesmo comportamento foi identificado para a amostra de 50BAH. Todas as substituições de 10%

apresentaram menor expansão que as referências. Ao utilizar 1M de NaOH foi visto menor expansão que ao hidratar com água. Maiores perdas de água foram observadas para as amostras com substituição (Figura 88c), atribuído a menor reatividade dos resíduos apresentando um caráter de filler.

Para 50% de substituição os resíduos apresentaram variações dimensionais diferentes (Figura 88b). Para 50BAH é visualizado a menor expansão, sendo a única amostra a apresentar um perfil de retração após 28 dias de hidratação. 50BA1M apresentou incremento de expansão com o passar do tempo. As amostras com 50% de RM apresentaram uma expansão elevada aos 2 dias de hidratação, 0,942 mm/m e 0,645 mm/m para 50RMH e 50RM1M, respectivamente. No entanto, as maiores expansões foram visualizadas para as amostras hidratadas com 1M de NaOH, comportamento contrário ao isto para as substituições de 10%. As perdas de massa para estas amostras foram cerca de 70% superiores as obtidas para 10% de substituição aos 35 dias.

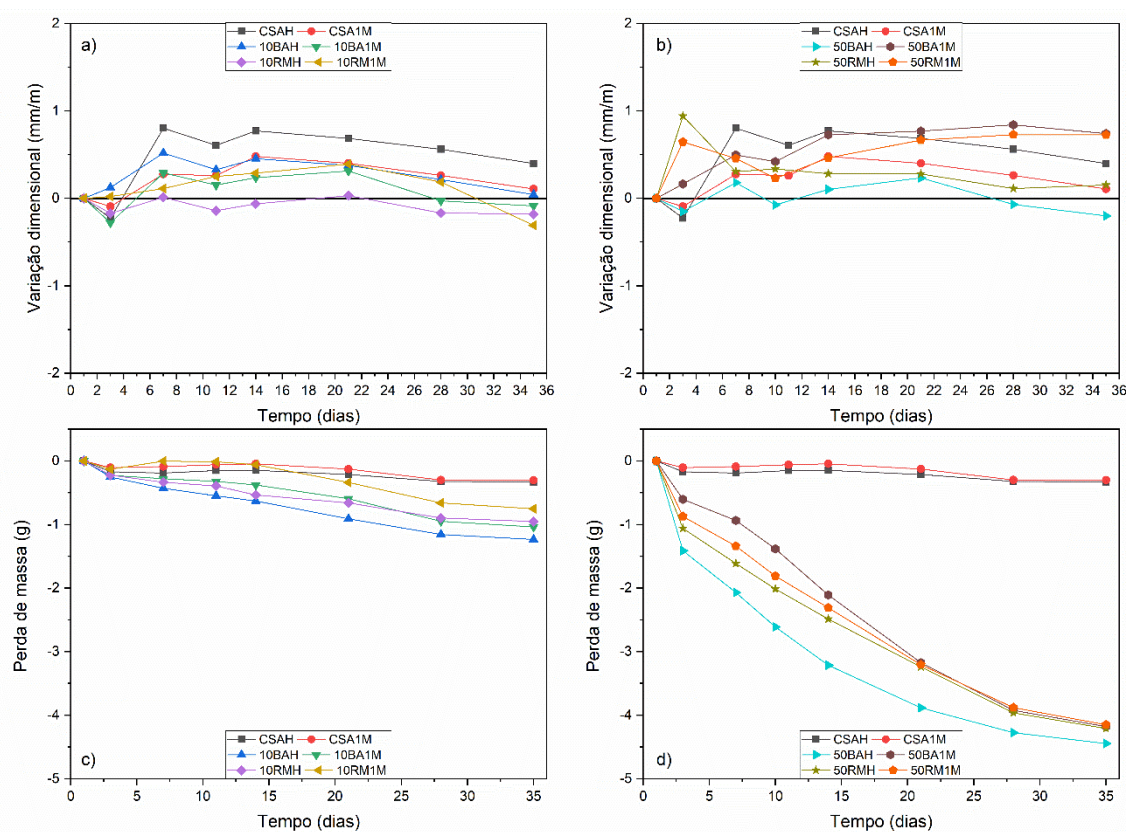


Figura 88 – Variação dimensional linear para a) 10% de substituição, b) 50% de substituição e perda de massa para c) 10% de substituição e d) 50% de substituição de CSA por resíduo

7.1.5. Absorção Capilar de água

As análises do teor de água absorvida por capilaridade foram realizadas para as argamassas para 2 e 28 dias. A Figura 89 apresenta as curvas de absorção de água acumulado. É visto que o tempo de hidratação resulta na diminuição de volume

acumulado absorvido por capilaridade para todas as amostras, exceto a 50RM1M. O aumento da absorção para esta amostra corrobora com a diminuição de resistência observada para 28 dias de hidratação.

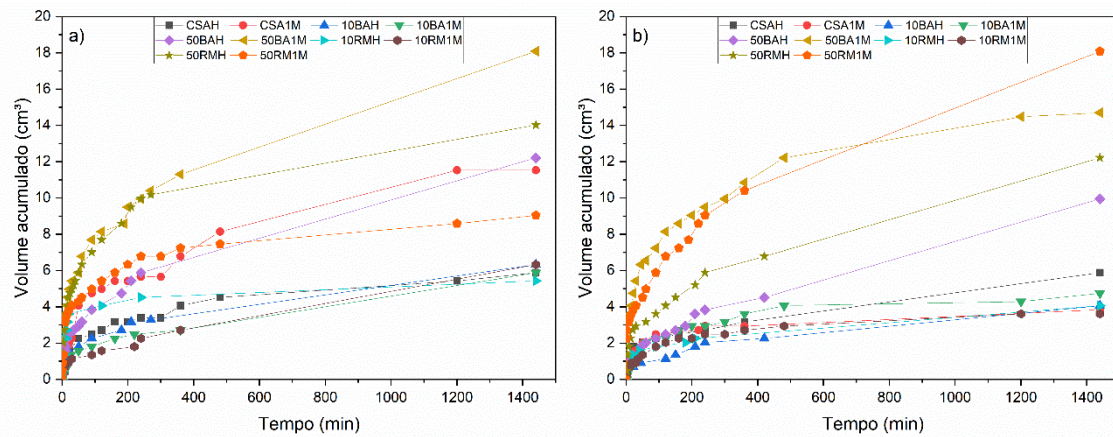


Figura 89 – Curvas de absorção capilar de água das argamassas para a) 2d e b) 28d

Os resultados de sorptividade (I) por raiz de tempo das argamassas para 2 e 28 dias são apresentados na Figura 90. Os valores de sorptividade, obtidos através de regressão linear dos valores de I pela raiz do tempo, assim como o r^2 são apresentados na Tabela 30. Observa-se a redução da sorptividade ao longo do tempo para todas as amostras, com exceção da 50RM1M, indicando um aumento de porosidade desta amostra. Com exceção da argamassa composta apenas por CSA, todas as sorptividades foram maiores para as amostras hidratadas com 1M de NaOH aos 28 dias.

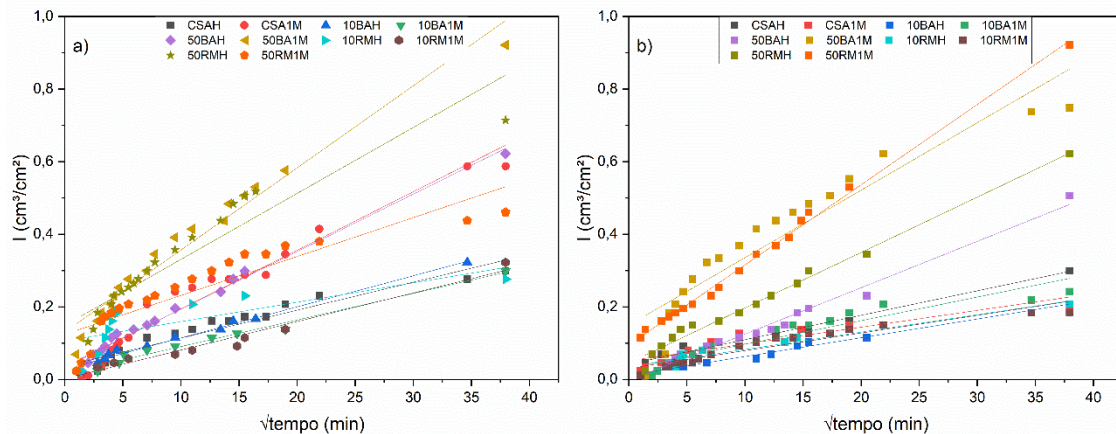


Figura 90 – Sorptividade em água das argamassas para a) 2d e b) 28d

Tabela 30 – Sorptividade e r^2 das absorções capilares aos 2 e 28 dias de cura

Amostra	r^2 (2 d)	r^2 (28 d)	Sorptividade 2 dias ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\sqrt{t}$)	Sorptividade 28 dias ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\sqrt{t}$)
CSAH	0,92	0,97	0,00770	0,00674
CSA1M	0,94	0,80	0,01615	0,00463
10BAH	0,99	0,98	0,00857	0,00517
10BA1M	0,98	0,86	0,00732	0,00649
10RMH	0,99	0,98	0,01584	0,01279
10RM1M	0,96	0,87	0,02262	0,01859
50BAH	0,55	0,93	0,00534	0,00479
50BA1M	0,97	0,90	0,00786	0,00486
50RMH	0,86	0,99	0,01817	0,01525
50RM1M	0,82	0,99	0,01072	0,02209

7.1.6. Ataque por sulfatos

Na Figura 91 são apresentadas as variações dimensionais das argamassas durante ensaio de ataque por sulfatos. Este ensaio foi realizado através da norma NBR 13583 (ABNT, 2014) sem a realização de ensaio em água com cal devido o cimento sulfoaluminoso não apresentar formação de Portlandita. Todas as amostras apresentaram um comportamento predominantemente expansivo com baixa variação dimensional (abaixo de 1mm/m após 42 dias de ensaio), exceto para a amostra 50RM1M que aos 42 dias apresentou variação dimensional de 2,09 mm/m.

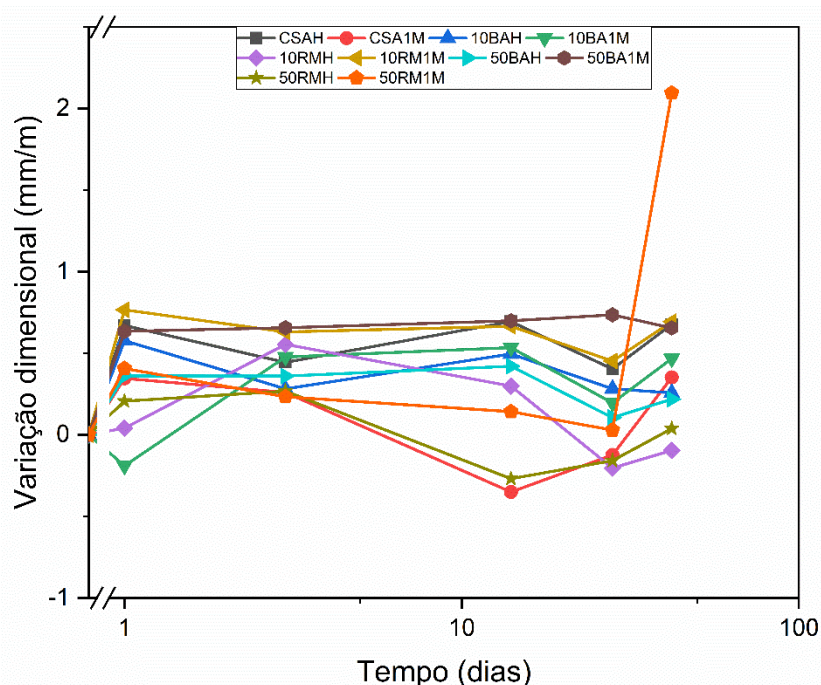


Figura 91 – Variação dimensional das argamassas durante ataque por sulfatos

O percentual de mudança de massa para as amostras em ataque por sulfatos é apresentada na Figura 92. O ganho de massa observado para todas amostras está associado ao preenchimento dos poros pelo sal Na_2SO_4 . Até os 28 dias não foi observado modificação em nenhum dos traços. Para a amostra 50RM1M foi observado um aumento de aproximadamente 3% em massa com a formação de fissuras e encurvamento ao longo de todo o corpo-de-prova (Figura 93). Este comportamento está associado a reação da ettringita solubilizada, visto através da redução de resistência aos 28 dias para esta amostra, com o sulfato sódico solúvel presente na solução e também está relacionada a compactação desta amostra, como mencionado anteriormente. Conforme identificado nos estudos microestruturais do **Capítulo 5** aumenta-se a pressão de cristalização devido a formação de tenardita no interna da amostra, resultando no aumento de volume da amostra (aumento da variação dimensional), das fissuras e do empenamento.

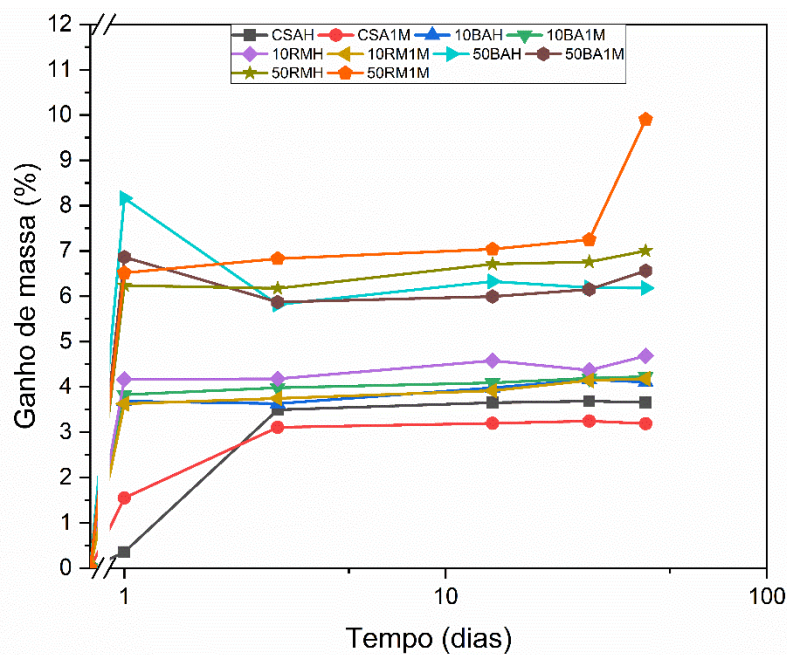


Figura 92 – Ganho de massa das argamassas durante ataque por sulfatos

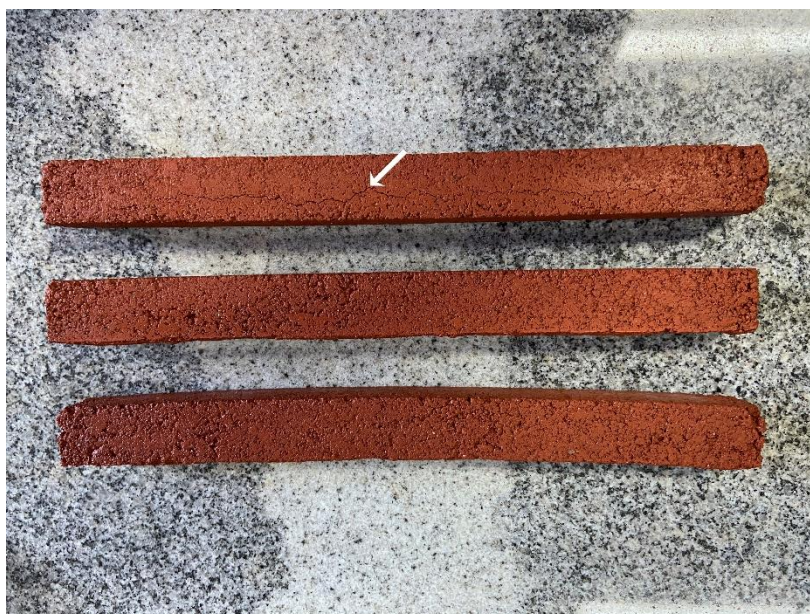


Figura 93 – Aparência da amostra 50RM1M aos 42 dias de ataque por sulfatos

7.2. CONCLUSÕES

Foram fabricadas argamassas híbridas de cimento sulfoaluminoso e resíduos de cinza pesada e lama vermelha com até 50% de substituição. Ao substituir 10% do CSA por resíduo foram obtidas resistências mecânicas similares as referências. Todas as argamassas contendo 1 M de NaOH apresentaram ganhos de resistências quando comparadas as hidratadas com água, comprovando uma aceleração de reações proveniente do meio alcalino.

As análises de absorção capilar resultaram para todas as amostras uma redução ao longo do tempo de hidratação. Para as argamassas com 10% de substituição a sorptividade aos 28 dias foram similares as hidratadas com cimento CSA puro, apresentando propriedade capilar semelhantes. Por outro lado, a amostra referência (CSA) foi a única que apresentou menor sorptividade ao hidratar com 1 M de NaOH.

Diante ao ataque de sulfatos, todas as amostras apresentaram comportamento similar, com baixas expansões até 28 dias de ensaio. Apenas aos 42 dias de ensaio que a amostra 50RM1M apresentou formação de fissuras e empenamento, decorrente da reação do sulfato dissolvido na solução com material anidro presente no interior da argamassa, similar comportamento foi observado nos estudos de pastas, pelo qual foi atribuído a pressões de cristalização exercidas pela formação de tenardita.

8. CONCLUSÕES GERAIS

8. CONCLUSÕES GERAIS

As conclusões gerais deste trabalho são apresentadas de acordo com os objetivos apresentados no capítulo 2.

Comportamento do clínquer sulfoaluminoso em diferentes fontes de sulfatos:

- Neste primeiro processo foi avaliado o efeito de diferentes fontes de sulfatos na hidratação de um clínquer sulfoaluminoso composto majoritariamente de ye'elimita e belita. A metodologia utilizada identificou que a utilização de FGD na forma de hemidratado contribuiu para o aumento de reatividade das principais fases do clínquer, principalmente em relação à reação da belita.

- Esta parte da pesquisa ampliou os conhecimentos do estudo da química dos cimentos sulfoaluminosos em distintas formas de sulfatos cálcicos (gesso, anidrita, bassanita, e FGD-hemihidrato), evidenciando a formação principal de etringita e AH_3 , com algumas formações de gesso tardio nas amostras contendo anidrita e FGD-hemidrato, esta última sem afetar negativamente as propriedades das pastas. Ao utilizar sulfato sódico como fonte de sulfato foi evidenciando a formação de monossulfato (Fase U) e AH_3 .

- Os resultados apontam uma maior contribuição do uso de sulfato cálcio na forma de hemidrato, favorecendo formação de etringita e de AH_3 . Por outro lado, ao empregar sulfato cálcio na forma de gesso e anidrita ocorre uma redução de reação das fases de ye'elimita e formação de gesso para idades mais avançadas.

Efeito do conteúdo e tipo álcalis no cimento sulfoaluminoso:

- Esta etapa foi realizada para identificar detalhadamente o efeito de diferentes tipos de álcalis nas fases mineralógicas de um cimento sulfoaluminoso comercial, avaliando a influência na hidratação deste cimento utilizado para o desenvolvimento da pesquisa.

- Foram observados dois comportamentos distintos ao utilizar como álcalis NaOH. Moderadas alcalinidades (0,1 M e 1 M) resultaram na aceleração da cinética de hidratação do cimento CSA, formando maiores conteúdos de etringita e AH_3 . No entanto, elevadas alcalinidades (4 M e 8 M) aumentaram a reatividade inicial da anidrita, favorecendo a formação de tenardita e fases AFm, como a fase U identificada a partir de 28 dias de hidratação.

- Com relação aos sais sólidos foi verificado que Na_2SO_4 afeta negativamente quando substituído em 5% do conteúdo do cimento CSA, fornecendo conteúdo superior de sulfatos para o sistema e resultando na instabilidade da etringita. Foram visualizadas fissurações após 28 dias de hidratação que desestruturaram por completo as pastas.

- Silicato sódico sólido contribuiu para maiores resistências das pastas. Isto se dá devido ao aumento de silício na solução de poro da pasta, favorecendo a formação de estratlingita, resultando em maior preenchimento de poros do sistema.

Resíduos em cimentos híbridos compostos por cimento CSA e ativação alcalina:

- Utilizar 1 M de NaOH na hidratação de cimentos híbridos de cimento CSA e resíduos industriais contribuiu para uma aceleração de reações e ganhos de propriedades mecânicas.

- Fazer uso de temperatura de cura para os sistemas híbridos causa instabilidade do sistema, reduzindo as resistências à compressão drasticamente aos 28 dias de hidratação. Isto ocorre devido a solubilidade da etringita em elevadas temperaturas.

- Apesar de haver redução de resistência à compressão ao realizar composições híbridas de resíduos com cimento sulfoaluminoso, houve contribuição do ponto de vista ambiental ao reduzir a porcentagem de conteúdo de cimento das pastas. O cimento CSA apresenta elevadas resistências iniciais e mesmo ao realizar elevada porcentagem de substituição (50%) foi verificada resistências à compressão de 20 MPa para 2 dias de hidratação das pastas.

- A composição de 50RM1M apresentou maior liberação de calor inicial dentre as pastas estudadas, resultando no endurecimento mais rápido da pasta e conseqüentemente menor tempo de reação do conteúdo do cimento. Isto pode ter resultado na redução de resistência mecânica devido instabilidade da etringita nesta composição aos 28 dias de hidratação.

Propriedades de argamassas híbridas:

- As argamassas híbridas apresentaram similar comportamento mecânicos similares aos observado com as pastas híbridas. Utilizar 1 M de NaOH resulta em uma aceleração de reações iniciais das argamassas quando comparados com a hidratação puramente com água.

- Para todas as pastas foi observado baixa variação dimensional das argamassas. Ao substituir 10% de cimento CSA por resíduos verifica-se a redução de expansão, obtendo variação dimensional quase nula em 35 dias de hidratação. Por outro lado, as pastas ativadas contendo 50% de resíduos apresentaram maiores expansões que a referência.

- Altas substituições também aumentam a absorção capilar das argamassas, no entanto 10% de substituição apresentou propriedades capilares similares a referência. As argamassas também apresentaram ótimas propriedades de resistência à sulfatos, exceto para a amostra 50RM1M devido sua rápida reatividade inicial, vista através dos ensaios de calorimetria.

- Os resultados obtidos abrem caminhos para ampliar o conhecimento do desenvolvimento destes tipos de sistemas híbridos inovadores. Aplicando de maneira conjunta técnicas de desenvolvimento de cimentos sulfoaluminosos com ativação alcalina, com principal aplicação em pisos industriais que necessitem

9. FUTURAS INVESTIGAÇÕES

9. FUTURAS INVESTIGAÇÕES

Ao realizar esta tese foram desenvolvidas paralelamente outras linhas de investigação relacionadas a análise do cimento sulfoaluminoso em condições alcalinas. Estes estudos ocorreram em decorrência da elaboração de um cimento híbrido composto de cimento sulfoaluminoso e resíduo ativado alcalinamente. Como futuras investigações são sugeridos:

- Analisar o comportamento de cimentos sulfoaluminoso-belíticos (CSAB) em diferentes condições de alcalinidade. O cimento CSA apresenta menores teores de belita, que impossibilitou a visualização de formação de estratlingita durante os períodos de hidratação analisado nesta tese. Maiores conteúdos de belita podem favorecer a reatividade desta fase mais inerte, aprimorando suas propriedades mecânicas e duráveis;
- Aprofundar os estudos de deconvolução de FTIR para os cimentos híbridos, através da análise de segunda derivada, em diferentes condições alcalinas, este método identifica a influência separadamente de cada componente dentro do sistema;
- Investigar o efeito do processo de ativação mecânico-química (moagem) de ativadores sólidos nas composições de cimentos híbridos compostos por resíduo industrial e cimento sulfoaluminoso. Verificando a influência na reatividade destes sistemas ao utilizar este processo.
- Analisar outras propriedades de durabilidade, como ataques ácidos com ácido acético, ácido clorídrico, entre outros.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cembureau, Reaching climate neutrality along the cement and concrete value chain by 2050, (2018). lowcarboneyconomy.cembureau.eu.
- [2] World Business Council for Sustainable Development, Cement Industry Energy and CO₂ Performance: Getting the Numbers Right (GNR), [Http://Www.Wbcsdcement.Org/Index.Php](http://www.wbcsdcement.org/index.php). (2016) 44.
- [3] J.H. Sharp, C.D. Lawrence, R. Yang, Calcium sulfoaluminate cements—low-energy cements, special cements or what?, *Adv. Cem. Res.* 11 (1999) 3–13. <https://doi.org/10.1680/adcr.1999.11.1.3>.
- [4] C. Shi, B. Qu, J.L. Provis, Recent progress in low-carbon binders, *Cem. Concr. Res.* 122 (2019) 227–250. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.009>.
- [5] F.P. Zhang, L.; Glasser, Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h, *Adv. Cem. Res.* 14 (2002) 141–155. <https://doi.org/10.1680/adcr.2002.14.4.141>.
- [6] Q. Zhou, N.B. Milestone, M. Hayes, An alternative to Portland Cement for waste encapsulation-The calcium sulfoaluminate cement system, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 120–129. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.038>.
- [7] M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker, Advances in alternative cementitious binders, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1232–1243. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>.
- [8] L. Zhang, Microstructure and performance of calcium sulfoaluminate cements, (2000). <http://ethos.bl.uk/OrderDetails.do?uin=uk.bl.ethos.368537>.
- [9] V.K. Peterson, D.A. Neumann, R.A. Livingston, Effect of NaOH on the kinetics of tricalcium silicate hydration: A quasilastic neutron scattering study, *Chem. Phys. Lett.* 419 (2006) 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.11.032>.
- [10] M.J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, C₄A₃S̄ hydration in different alkaline media, *Cem. Concr. Res.* 46 (2013) 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.01.008>.
- [11] S. Ioannou, L. Reig, K. Paine, K. Quillin, Properties of a ternary calcium sulfoaluminate-calcium sulfate-fly ash cement, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.09.015>.
- [12] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1305–1314. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015>.
- [13] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali Activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study, *Microporous Mesoporous Mater.* 106 (2007) 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.062>.
- [14] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, A. Fernández-Jiménez, A review on alkaline activation: new analytical perspectives ; Activación alcalina: Revisión y nuevas perspectivas de análisis, *Mater. Construcción.* 64 (2014) 22. <https://doi.org/10.3989/mc.2014.00314>.
- [15] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.015>.

- [16] F.S. Depoi, D. Pozebon, W.D. Kalkreuth, Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants, *Int. J. Coal Geol.* 76 (2008) 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.013>.
- [17] J.L. Provis, A. Palomo, C. Shi, Advances in understanding alkali-activated materials, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 110–125. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013>.
- [18] P. Tesárek, J. Drchalová, J. Kolísko, P. Rovnaníková, R. Černý, Flue gas desulfurization gypsum: Study of basic mechanical, hydric and thermal properties, *Constr. Build. Mater.* 21 (2007) 1500–1509. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.009>.
- [19] B. Guan, W. Lou, Q. Ye, H. Fu, Z. Wu, Calorimetric study of calcium aluminate cement blended with flue gas desulfurization gypsum, *J. Therm. Anal. Calorim.* 98 (2009) 737–742. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0107-3>.
- [20] E.P. Manfroi, Desenvolvimento de alçagares ecoeficientes com encapsulamento de metais pesados, (2014) 303. <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/135251>.
- [21] C. Shi, A.F. Jiménez, A. Palomo, New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 750–763. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016>.
- [22] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L.M. Ordoñez, M.C. Naranjo, Opc-fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced during alkaline hydration, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2958–2966. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0585-7>.
- [23] D.E. Angulo-Ramírez, R. Mejía de Gutiérrez, F. Puertas, Alkali-activated Portland blast-furnace slag cement: Mechanical properties and hydration, *Constr. Build. Mater.* 140 (2017) 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.092>.
- [24] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages, *Cem. Concr. Compos.* 39 (2013) 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.025>.
- [25] K. Boonserm, V. Sata, K. Pimraksa, P. Chindapasirt, Improved geopolymerization of bottom ash by incorporating fly ash and using waste gypsum as additive, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 819–824. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.04.001>.
- [26] K. Arbi, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9237–9245. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.031>.
- [27] P. Nath, P.K. Sarker, Use of OPC to improve setting and early strength properties of low calcium fly ash geopolymer concrete cured at room temperature, *Cem. Concr. Compos.* 55 (2015) 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.008>.
- [28] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages, *Cem. Concr. Compos.* 39 (2013) 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.025>.
- [29] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, A. Fernández-Jiménez, A review on alkaline activation: new analytical perspectives, *Mater. Construcción.* 64 (2014) e022. <https://doi.org/10.3989/mc.2014.00314>.

- [30] D. Damidot, M. Atkins, A. Kindness, F.P. Glasser, M. Walk, Sulphate attack on concrete: limits of the AFt stability domain, 22 (1992) 229–234.
- [31] P. Chindaprasirt, U. Rattanasak, S. Taebuanhuad, Role of microwave radiation in curing the fly ash geopolymer, 24 (2013) 703–707.
- [32] A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi, S.C. Ko, M. Adler, U. Mäder, Hydration mechanisms of super sulphated slag cement, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 983–992. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.004>.
- [33] F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, P. Schwesig, Mineralogical characteristics of Ettringites synthesized from solutions and suspensions, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.037>.
- [34] A.M. Cody, H. Lee, R.D. Cody, P.G. Spry, The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 869–881. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.023>.
- [35] M.M. Ali, S. Gopal, S.K. Handoo, B. Materials, N. Delhi, Studies on the formation kinetics of calcium sulphoaluminate, *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 715–720.
- [36] L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld, B. Lothenbach, G. Le Saout, C.J. Müller, C. Famy, Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement-calcium sulfoaluminate clinker-calcium sulphate binders, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 551–561. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.03.005>.
- [37] D. Torrén-Martín, L. Fernández-Carrasco, S. Martínez-Ramírez, Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy, *Cem. Concr. Res.* 47 (2013) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.01.015>.
- [38] F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1881–1886. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00649-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00649-4).
- [39] L. Zhang, M. Su, Y. Wang, Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China, *Adv. Cem. Res.* 11 (1999) 15–21. <https://doi.org/10.1680/adcr.1999.11.1.15>.
- [40] F. Puertas, M.T.B. Varela, S.G. Molina, Kinetics of the thermal decomposition of $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ in air, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 572–580. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00046-F](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00046-F).
- [41] I. Odler, *Special Inorganic Cements*, 2000. <https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201>.
- [42] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, Acad. Press. (1990). <http://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/adcr.1999.11.1.3>.
- [43] G. Walenta, C. Comparet, CO₂ - New Cements and Innovative Binder Technologies: AETHER (BCSAF) cements, ECRA Conf. "New Cem. Innov. Bind. Technol." (2011). http://www.aether-cement.eu/fileadmin/user/pdf/2011.05.05_ECRA_Barcelona_Presentation_Project_Aether.pdf.
- [44] M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, *Eco-Efficient Concrete*, Elsevier, 2013. <https://doi.org/10.1533/9780857098993.4.488>.
- [45] M.Z. Su, W. Kurdowski, F. Somntino, Development in non-Portland cement, 9h

- ICCC. (1992) 317–354.
- [46] A.J.M. Cuberos, Á.G. De La Torre, G. Álvarez-Pinazo, M.C. Martín-Sedeño, K. Schollbach, H. Pöllmann, M.A.G. Aranda, Active iron-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and hydration, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6855–6862. <https://doi.org/10.1021/es101785n>.
- [47] M. Montes, E. Pato, P.M. Carmona-Quiroga, M.T. Blanco-Varela, Can calcium aluminates activate ternesite hydration?, *Cem. Concr. Res.* 103 (2018) 204–215. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.017>.
- [48] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO₂, cementbased materials industry, 2016.
- [49] J.H. Sharp, E.M. Gartner, D.E. Macphee, Novel cement systems (sustainability). Session 2 of the Fred Glasser Cement Science Symposium, *Adv. Cem. Res.* 22 (2010) 195–202. <https://doi.org/10.1680/adcr.2010.22.4.195>.
- [50] M. García-Maté, I. Santacruz, Á.G. De La Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 684–691. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.01.008>.
- [51] L.H.J. Martin, F. Winnefeld, E. Tschopp, C.J. Müller, B. Lothenbach, Influence of fly ash on the hydration of calcium sulfoaluminate cement, *Cem. Concr. Res.* 95 (2017) 152–163. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.030>.
- [52] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 269 (2005) 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>.
- [53] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements, *Fuel*. 82 (2003) 2259–2265. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00194-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00194-7).
- [54] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica.*, Wiley. (1979) 896.
- [55] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J.S. Dolado, A. Rico, J. Rodríguez, A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2043–2056. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036>.
- [56] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1204–1209. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.08.021>.
- [57] M.R. Rowles, J. V. Hanna, K.J. Pike, M.E. Smith, B.H. O'Connor, ²⁹Si, ²⁷Al, ¹H and ²³Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers, *Appl. Magn. Reson.* 32 (2007) 663–689. <https://doi.org/10.1007/s00723-007-0043-y>.
- [58] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 292 (2007) 8–20. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.044>.
- [59] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR

- Survey, Microporous Mesoporous Mater. 109 (2008) 525–534.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.062>.
- [60] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, D.E. MacPhee, Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 923–931.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006>.
- [61] J. Bizzozero, C. Gosselin, K.L. Scrivener, Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 190–202. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.011>.
- [62] I.A. Chen, C.W. Hargis, M.C.G. Juenger, Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 51–60.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.07.010>.
- [63] D.M. Roy, K. Ogawa, C₄A₃S Hydration, Etringite formation, and its expansion mechanism: III. Effect of CaO, NaOH and NaCl, *Conclusions*, *Cem. Concr. Res.* 12 (1982) 247–256.
- [64] J. Bizzozero, Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems, 6336 (2014) 214. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-6336>.
- [65] C. Famy, K.L. Scrivener, A. Atkinson, A.R. Brough, Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 795–803. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00480-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00480-X).
- [66] F. Collins, J. Sanjayan, Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1401–1406.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00327-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00327-6).
- [67] S. Aydin, B. Baradan, Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars, *Compos. Part B Eng.* 57 (2014) 166–172.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.001>.
- [68] S.E. Wallah, B.V. Rangan, LOW-CALCIUM FLY ASH-BASED GEOPOLYMER CONCRETE : LONG-TERM By Faculty of Engineering Curtin University of Technology, (2006).
- [69] Y. Ma, G. Ye, The shrinkage of alkali activated fly ash, *Cem. Concr. Res.* 68 (2015) 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.024>.
- [70] R.R. Lloyd, J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1386–1392. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.04.008>.
- [71] P. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 2004.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-6256-7.50031-X>.
- [72] S. Köhler, D. Heinz, L. Urbonas, Effect of ettringite on thaumasite formation, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 697–706.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.006>.
- [73] A. Fernández-Jimenez, E. Flores, O. Maltseva, I. García-lodeiro, Á. Palomo, PART III . DURABILITY AND INDUSTRIAL APPLICATIONS, *Rom. J. Mater.* 43 (2013) 195–200.
- [74] T. Bakharev, Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1224–1232.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.031>.
- [75] F. Škvára, T. Jílek, L. Kopecký, Geopolymer materials based on fly ash, *Ceram. - Silikaty.* 49 (2005) 195–204.

- [76] C.O. Schaefer, M. Cheriaf, J.C. Rocha, Production of synthetic phosphoanhydrite and its use as a binder in self-leveling underlayments (SLU), *Materials (Basel)*. 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10080958>.
- [77] M. Cheriaf, J. Cavalcante Rocha, J. Péra, Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1387–1391. [https://doi.org/0008-8846/99/\\$](https://doi.org/0008-8846/99/$).
- [78] S.E. Wallah, B. V. Rangan, Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: Long-Term Properties, *Concrete*. (2006) 107. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [79] M. Faraldos, C. Goberna, Técnicas de análisis y caracterización de Técnicas de análisis y caracterización de Materiales Marisol Faraldos, (2014).
- [80] P. Arjunan, M.R. Silsbee, D.M. Roy, Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ash, in: 10th Int. Congr. Chem. Cem., Gotteborg (Sweden), 1997.
- [81] C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernández-Jiménez, J. Skibsted, A. Palomo, Clay reactivity: Production of alkali activated cements, *Appl. Clay Sci.* 73 (2013) 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.012>.
- [82] AENOR, UNE-EN 196-3: Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen., Madrid, Spain, 2017.
- [83] D. Gastaldi, G. Paul, L. Marchese, S. Irico, E. Boccaleri, S. Mutke, L. Buzzi, F. Canonico, Hydration products in sulfoaluminate cements: Evaluation of amorphous phases by XRD/solid-state NMR, *Cem. Concr. Res.* 90 (2016) 162–173. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.014>.
- [84] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, *Fuel*. 84 (2005) 2048–2054. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.030>.
- [85] AENOR, UNE EN 196-1. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias, Madrid, Spain, 2018.
- [86] AENOR, UNE 80-116. Métodos de ensayo de cementos. Determinación de la resistencia mecánica de los cementos naturales rápidos., Madrid, Spain, 1986.
- [87] ABNT, NBR 13279: Mortars applied on walls and ceilings - Determination of the flexural and the compressive strength in the hardened stage (in portuguese), (2005).
- [88] ABNT, NBR 15261 Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da variação dimensional (retratação ou expansão linear), Rio de Janeiro, 2005.
- [89] ABNT, NBR 13583 Cimento Portland - Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio, Rio de Janeiro, 2014.
- [90] ABNT, NBR 16607: Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega, Brasil, 2018.
- [91] FYM-HeidelbergCement Group, No Title, Garma i.tech ALI PRE GREEN, (n.d.). https://www.fym.es/sites/default/files/assets/document/9c/fd/ficha_tecnica_i.tech_ali_pre_green.pdf (accessed December 3, 2019).
- [92] H.M. van der Marel, H. Beutelspacher, Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay

- Minerals and their Admixtures, Elsevier Sci. Pub. Co. (1976) 396.
- [93] W. Lan, F.P. Glasser, Hydration of calcium sulphoaluminate cements, *Adv. Cem. Res.* 8 (1996) 127–134. <https://doi.org/10.1680/adcr.1996.8.31.127>.
- [94] D. Jansen, A. Spies, J. Neubauer, D. Ectors, F. Goetz-Neunhoeffler, Studies on the early hydration of two modifications of ye'elimite with gypsum, *Cem. Concr. Res.* 91 (2017) 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.11.009>.
- [95] C.J. Hampson, J.E. Bailey, On the structure of some precipitated calcium alumino-sulphate hydrates, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3341–3346. <https://doi.org/10.1007/BF01203504>.
- [96] F. Winnefeld, L.H.J. Martin, C.J. Müller, B. Lothenbach, Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements, *Constr. Build. Mater.* 155 (2017) 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.217>.
- [97] F. Bullerjahn, E. Boehm-Courjault, M. Zajac, M. Ben Haha, K. Scrivener, Hydration reactions and stages of clinker composed mainly of stoichiometric ye'elimite, *Cem. Concr. Res.* 116 (2019) 120–133. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.023>.
- [98] E.M. Gartner, D.E. MacPhee, A physico-chemical basis for novel cementitious binders, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 736–749. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.006>.
- [99] S. Berger, H. Fryda, D. Niepmann, D. Tournalakis, F. Bordet, Impact of calcium sulfate type on hydration and properties of ettringite systems, *Calcium Aluminate Cem. Proc. Int. Symp. 2014.* (2014) 197–209.
- [100] N.B. Singh, B. Middendorf, Calcium Sulphate Hemihydrate Hydration Leading to Gypsum Crystallization, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 57–77.
- [101] PowerTech, Instruction Sheet: Analysis of FGD Gypsum, VGB PowerTech E.V. 2nd ed. (2008).
- [102] L. Fernández-Carrasco, T. Vázquez, Aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio de cemento aluminoso, *Mater. Construcción.* 46 (1996) 53–65.
- [103] G. Li, P. Le Bescop, M. Moranville, The U phase formation in cement-based systems containing high amounts of Na₂SO₄, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 27–33. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00189-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00189-1).
- [104] L.U.D. Tambara Jr, M. Cheriaf, J.C. Rocha, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, Effect of alkalis content on calcium sulfoaluminate (CSA) cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 128 (2020) 105953. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105953>.
- [105] F. Sorrentino, Thermodynamic modelling of the system Ca, Al, Si, Fe, O in the part relevant to high alumina cement., in: *Calcium Aluminate Cem. - Proc. Centen. Conf., França, 2008.*
- [106] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1239–1247. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.014>.
- [107] B. Lothenbach, A. Gruskovnjak, Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling, *Adv. Cem. Res.* 19 (2007) 81–92. <https://doi.org/10.1680/adcr.2007.19.2.81>.
- [108] R.J. Myers, S.A. Bernal, J.L. Provis, A thermodynamic model for C-(N-)A-S-H gel: CNASH-ss. Derivation and validation, *Cem. Concr. Res.* 66 (2014) 27–47.

- <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.005>.
- [109] R. Snellings, Solution-controlled dissolution of supplementary cementitious material glasses at pH 13: The effect of solution composition on glass dissolution rates, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 2467–2475. <https://doi.org/10.1111/jace.12480>.
- [110] F. Winnefeld, S. Barlag, Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (2010) 949–957. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0582-6>.
- [111] M. García-Maté, A.G. De La Torre, L. León-Reina, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement, *Cem. Concr. Compos.* 55 (2015) 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.003>.
- [112] G. Álvarez-Pinazo, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, Á.G. De la Torre, Hydration of belite–ye'elimite–ferrite cements with different calcium sulfate sources, *Adv. Cem. Res.* 28 (2016) 529–543. <https://doi.org/10.1680/jacr.16.00030>.
- [113] F. Winnefeld, S. Barlag, Influence of calcium sulfate and calcium hydroxide on the hydration of calcium sulfoaluminate clinker, *Mater. Sci.* 12 (2009) 42–53.
- [114] W. Lukas, Substitution of Si in the lattice of ettringite, *Cem. Concr. Res.* 6 (1976) 225–233. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(76\)90120-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90120-4).
- [115] I. Santacruz, Á.G. De La Torre, G. Álvarez-Pinazo, A. Cabeza, A. Cuesta, J. Sanz, M.A.G. Aranda, Structure of stratlingite and effect of hydration methodology on microstructure, *Adv. Cem. Res.* 28 (2016) 13–22. <https://doi.org/10.1680/adcr.14.00104>.
- [116] J. Chang, Y. Zhang, X. Shang, J. Zhao, X. Yu, Effects of amorphous AH₃ phase on mechanical properties and hydration process of C₄A₃S⁻-CS⁻H₂-CH-H₂O system, *Constr. Build. Mater.* 133 (2017) 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.111>.
- [117] FYM-HeidelbergCement Group, No Title, Garma i.tech ALI CEM GREEN, (n.d.). <http://es.inova.net/documents/27182/2780371/Caracterización.tech+LI+EM/60ccd5a8-7ab1-428d-b061-e63ffc553199> (accessed December 3, 2019).
- [118] D. Moseley, F.P. Glasser, Identity, composition and stability of bredigite and phase T, *Cement Concr. Res.* 11 (1981) 559–565.
- [119] N. V. Chukanov, A.D. Chervonnyi, *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25349-7>.
- [120] M.J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez, Á. Palomo, Alkaline Hydration of C₂S and C₃S, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 604–611. <https://doi.org/10.1111/jace.13985>.
- [121] Y. Zhang, J. Chang, Microstructural evolution of aluminum hydroxide gel during the hydration of calcium sulfoaluminate under different alkali concentrations, *Constr. Build. Mater.* 180 (2018) 655–664. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.010>.
- [122] D. Damidot, F.P. Glasser, Thermodynamic Investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O System at 50°C and 85°C, *Ceme.* 22 (1992) 1179–1191.
- [123] L.U.D. Tambara Júnior, M. Cheriaf, J.C. Rocha, Development of alkaline-activated self-leveling hybrid mortar ash-based composites, *Materials (Basel)*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11101829>.

- [124] P. Chaunsali, P. Mondal, Influence of Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cement Content on Expansion and Hydration Behavior of Various Ordinary Portland Cement-CSA Blends, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2617–2624. <https://doi.org/10.1111/jace.13645>.
- [125] D.L. Kantro, Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste - a miniature slump test, *Cem. Concr. Aggregates*. 2 (1980) 95–102.
- [126] S. Alahrache, F. Winnefeld, J.B. Champenois, F. Hesselbarth, B. Lothenbach, Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement, *Cem. Concr. Compos.* 66 (2016) 10–23. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.11.003>.
- [127] V. Morin, G. Walenta, E. Gartner, P. Termkhajornkit, I. Baco, J.M. Casabonne, Hydration of a Belite-Calcium Sulfoaluminate-Ferrite cement : Aether TM, 13th Int. Congr. Chem. Cem. (2011) 1–7. <https://doi.org/10.1057/9780230616608>.
- [128] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 49th ed., Taylor & Francis Group, 1968.
- [129] V. Živica, Possibility of the modification of the properties of sulfoaluminate belite cement by its blending, *Ceram. - Silikaty*. 45 (2001) 24–30.
- [130] X. Fu, Y. Wang, S. Huang, X. Hou, W. Hou, The influences of siliceous waste on blended cement properties, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 851–856. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01095-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01095-5).
- [131] C.W. Hargis, A. Telesca, P.J.M. Monteiro, Calcium sulfoaluminate (Ye’elinite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite, *Cem. Concr. Res.* 65 (2014) 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.004>.
- [132] D. Gastaldi, F. Canonico, L. Capelli, M. Bianchi, M.L. Pace, A. Telesca, G.L. Valenti, Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate cement alone and in mixture with Portland cement, in: *Proc. 13th Int. Congr. Chem. Cem.*, Madrid, Spain, 2011: p. 412.
- [133] M. Alesiani, I. Pirazzoli, B. Maraviglia, F. Canonico, NMR and XRD study on calcium sulfoaluminate cement, *Appl. Magn. Reson.* 35 (2008) 33–41. <https://doi.org/10.1007/s00723-008-0152-2>.
- [134] W. Dosch, H. Zur Strassen, An alkali-containing calcium aluminate sulfate hydrate, *Zement-Kalk-Gips*. 20 (1967) 392–401.
- [135] C.A. Luz, J. Pera, M. Cheriaf, J.C. Rocha, Behaviour of calcium sulfoaluminate cement in presence of high concentrations of chromium salts, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 624–629. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.018>.
- [136] Y. Zhang, J. Chang, J. Zhao, Y. Fang, Nanostructural characterization of Al(OH)₃ formed during the hydration of calcium sulfoaluminate cement, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 4262–4274. <https://doi.org/10.1111/jace.15536>.
- [137] D. Jansen, J.J. Wolf, N. Fobbe, The hydration of nearly pure ye’elinite with a sulfate carrier in a stoichiometric ettringite binder system. Implications for the hydration process based on in-situ XRD, 1H-TD-NMR, pore solution analysis, and thermodynamic modeling, *Cem. Concr. Res.* 127 (2020) 105923. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105923>.
- [138] N. V. Chukanov, *Infrared spectra of mineral species*, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7128-4>.
- [139] R. Gabrovšek, T. Vuk, V. Kaučič, Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis, *Acta Chim. Slov.* 53

- (2006) 159–165.
- [140] P. Kumarathasan, G.J. McCarthy, D.J. Hassett, D.F. Pflughoefer-Hasset, Oxyanion Substituted Ettringites: Synthesis and Characterization; and their Potential Role In Immobilization of As, B, Cr, Se and V, *MRS Proc.* 178 (1989) 1–9. <https://doi.org/10.1557/PROC>.
- [141] G.M. Daerr, M. Punzet, U. Ludwig, On the chemical and thermal stability of ettringite, *Aluminates Setting Cem., Summ. Contrib. Semin.* (1977) 42–45.
- [142] F. Song, Z. Yu, F. Yang, Y. Lu, Y. Liu, Microstructure of amorphous aluminum hydroxide in belite-calcium sulfoaluminate cement, *Cem. Concr. Res.* 71 (2015) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.013>.
- [143] B. Lothenbach, L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld, Stability in the system CaO-Al₂O₃-H₂O, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1621–1634. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.002>.
- [144] Z. Liu, X. Li, D. Deng, G. De Schutter, L. Hou, The role of Ca(OH)₂ in sulfate salt weathering of ordinary concrete, *Constr. Build. Mater.* 123 (2016) 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.006>.
- [145] H. Mehdizadeh, E. Najafi Kani, A. Palomo Sanchez, A. Fernandez-Jimenez, Rheology of activated phosphorus slag with lime and alkaline salts, *Cem. Concr. Res.* 113 (2018) 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.07.010>.
- [146] H.A. Khan, M.S.H. Khan, A. Castel, J. Sunarho, Deterioration of alkali-activated mortars exposed to natural aggressive sewer environment, *Constr. Build. Mater.* 186 (2018) 577–597. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.137>.
- [147] M. Steiger, S. Asmussen, Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials : The phase diagram Na₂SO₄-H₂O and the generation of stress, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72 (2008) 4291–4306. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.053>.
- [148] I. Garcia-Lodeiro, N. Boudissa, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, Use of clays in alkaline hybrid cement preparation. The role of bentonites, *Mater. Lett.* 233 (2018) 134–137. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.098>.
- [149] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends, *Cem. Concr. Res.* 52 (2013) 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.022>.
- [150] S. Donatello, O. Maltseva, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, The early age hydration reactions of a hybrid cement containing a very high content of coal bottom ash, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 929–937. <https://doi.org/10.1111/jace.12751>.
- [151] S. Donatello, A. Fernández-Jimenez, A. Palomo, Very high volume fly ash cements. Early age hydration study using Na₂SO₄ as an activator, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 900–906. <https://doi.org/10.1111/jace.12178>.
- [152] A. Palomo, P. Monteiro, P. Martauz, V. Bilek, A. Fernandez-Jimenez, Hybrid binders: A journey from the past to a sustainable future (opus caementicium futurum), *Cem. Concr. Res.* 124 (2019) 105829. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105829>.
- [153] C.J. Warren, E.J. Reardon, The solubility of ettringite at 25°C, *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 1515–1524.
- [154] BS EN 196-3:2016 Methods of testing cement. Determination of setting times

- and soundness, 2016.
- [155] H. Poelmann, H. Kuzel, R. Wenda, Solid solution of ettringites part I: incorporation of OH⁻ and CO₃²⁻ in 3CaO.A12O3.32H2O, *Cem. Concr. Res.* 20 (1990) 941–947.
- [156] S.C.B. Myneni, S.J. Traina, G.A. Waychunas, T.J. Logan, Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 62 (1998) 3499–3514. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00221-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00221-X).
- [157] E.A. El-Alfi, R.A. Gado, Preparation of calcium sulfoaluminate-belite cement from marble sludge waste, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 764–772. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.103>.
- [158] T. Vázquez-Moreno, M.T. Blanco-Varela, Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento, *Mater. Construcción.* 31 (1981) 31–48. <https://doi.org/10.3989/mc.1981.v31.i182.1007>.
- [159] K. Baltakys, R. Jauberthie, R. Siauciunas, R. Kaminskas, Influence of modification of SiO₂ on the formation of calcium silicate hydrate, *Mater. Sci.* 25 (2007) 663–670.
- [160] C.K. Huang, P.F. Kerr, The Infrared Study of the Carbonate Minerals, *Am. Mineral.* 45 (1960) 311–324.
- [161] M.U. Okoronkwo, F.P. Glasser, Strätlingite : compatibility with sulfate and carbonate Stra cement phases, *Mater. Struct.* 49 (2016) 3569–3577. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0740-1>.
- [162] G.W. Morey, R. Fournier, J.J. Rowe, The Solubility of Amorphous Silica at 25°C, *J. Geophys. Res.* 69 (1964) 1995–2002.
- [163] C.W. Hargis, A.P. Kirchheim, P.J.M. Monteiro, E.M. Gartner, Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye’elinite, C₄A₃S̄) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide, *Cem. Concr. Res.* 48 (2013) 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.001>.
- [164] S. Martinez-Ramirez, A. Palomo, Microstructure studies on Portland cement pastes obtained in highly alkaline environments, *31* (2001) 1581–1585.
- [165] M. Criado, A.F. Jiménez, A. Palomo, Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 589–594. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.05.002>.
- [166] Z. Liu, W. Hu, M. Pei, D. Deng, The role of carbonation in the occurrence of MgSO₄ crystallization distress on concrete, *Constr. Build. Mater.* 192 (2018) 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.127>.
- [167] N. Tsui, R.J. Flatt, G.W. Scherer, Crystallization damage by sodium sulfate, *J. Cult. Herit.* 4 (2003) 109–115. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(03\)00022-0](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(03)00022-0).
- [168] K. Ndiaye, M. Cyr, S. Ginestet, Durability and stability of an ettringite-based material for thermal energy storage at low temperature, *Cem. Concr. Res.* 99 (2017) 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.001>.
- [169] M.J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, C₃S and C₂S hydration in the presence of Na₂CO₃ and Na₂SO₄, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 3188–3198. <https://doi.org/10.1111/jace.14855>.
- [170] I. Janotka, Hydration of the cement paste with Na₂CO₃ addition, *Ceram. - Silikaty.* 45 (2001) 16–23.


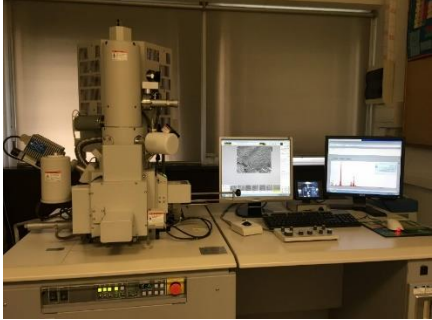


- [171] A. Fernandez-Jimenez, F. Puertas, A. Arteaga, Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data, *J. Therm. Analysis*. 52 (1998) 945–955.
- [172] S.A. Bernal, J.L. Provis, R.J. Myers, R. San Nicolas, J.S.J. van Deventer, Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders, *Mater. Struct. Constr.* 48 (2014) 517–529. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0412-6>.
- [173] S.R. Dickinson, G.E. Henderson, K.M. McGrath, Controlling the kinetic versus thermodynamic crystallisation of calcium carbonate, *J. Cryst. Growth*. 244 (2002) 369–378. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01700-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01700-1).
- [174] J. Wang, Y. Wu, E.J. Anthony, Reactions of solid CaSO_4 and Na_2CO_3 and formation of sodium carbonate sulfate double salts, *Thermochim. Acta*. 459 (2007) 121–124. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.04.014>.
- [175] C.E. Vanderzee, Thermodynamic relations and equilibria in $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O})$: standard properties of sodium hydrogen carbonate, sodium carbonate heptahydrate, sodium carbonate decahydrate, trona $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, and $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3)$, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 219–238.
- [176] M.C. Ball, R.A. Clarke, A.N. Strachan, Investigation of the Formation of Wegscheiderite, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 3683–3686.
- [177] A. Fernández-Jiménez, T. Vázquez, A. Palomo, Effect of sodium silicate on calcium aluminate cement hydration in highly alkaline media: A microstructural characterization, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1297–1303. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04242.x>.
- [178] R.B. Perkins, C.D. Palmer, Solubility of ettringite $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ at 5–75°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*. 63 (1999) 1969–1980.
- [179] T. Luping, L.O. Nilsson, Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 247–253. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90089-R](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90089-R).
- [180] I. Garcia-Lodeiro, V. Carcelen-Taboada, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Manufacture of hybrid cements with fly ash and bottom ash from a municipal solid waste incinerator, *Constr. Build. Mater.* 105 (2016) 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.079>.
- [181] H. Hirao, K. Yamada, H. Takahashi, H. Zibara, Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates, *J. Adv. Concr. Technol.* 3 (2005) 77–84. <https://doi.org/10.3151/jact.3.77>.
- [182] F.P. Glasser, A. Kindness, S.A. Stronach, Stability and solubility relationships in AFm phases. Part I. Chloride, sulfate and hydroxide, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 861–866. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00055-1).
- [183] Y. Xu, The Influence of Sulphates on Chloride Binding and Pore Solution Chemistry, 27 (1997) 1841–1850.
- [184] Brazilian Association of Technical Standard: NBR NM 22:2004, Portland cement with material additions pozzolan - Chemical analysis – Method arbitration., Rio de Janeiro, 2004.
- [185] X.H. Jin, L. Gao, J.K. Guo, The structural change of diphasic mullite gel studied





- by XRD and IR spectrum analysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1307–1311.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00447-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00447-2).
- [186] P.N. Lemougna, K. tuo Wang, Q. Tang, X. min Cui, Synthesis and characterization of low temperature (<800 °C) ceramics from red mud geopolymer precursor, *Constr. Build. Mater.* 131 (2017) 564–573.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.108>.
- [187] E.P. Manfroi, M. Cheriaf, J.C. Rocha, Microstructure, mineralogy and environmental evaluation of cementitious composites produced with red mud waste, *Constr. Build. Mater.* 67 (2014) 29–36.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.031>.
- [188] Y. Cudennec, A. Lecerf, The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 716–722.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.030>.
- [189] S. Singh, M.U. Aswath, R. Das Biswas, R. V. Ranganath, H.K. Choudhary, R. Kumar, B. Sahoo, Role of iron in the enhanced reactivity of pulverized Red mud: Analysis by Mössbauer spectroscopy and FTIR spectroscopy, *Case Stud. Constr. Mater.* 11 (2019) e00266. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00266>.
- [190] N.C. Barners, J. Addai-Mensah, A.R. Gerson, A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation, *Microporous Mesoporous Mater.* 31 (1999) 303–319.
- [191] M. Torres-Carrasco, Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cemenos alcalinos, activación, comportamiento y durabilidad, 2015.
- [192] C. Shi, K. Zheng, A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete, 52 (2007) 234–247.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.01.013>.
- [193] M.A. Villegas, J.M. Fernandez-Navaro, Preparacion y caracterizacion de vidrios del sistema CaO-SiO₂, por el procedimiento sol-gel, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 27 (1988) 349–357.
- [194] C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernández-Jiménez, J. Skibsted, A. Palomo, Clay reactivity: Production of alkali activated cements, *Appl. Clay Sci.* 73 (2013) 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.012>.
- [195] A. Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-jiménez, Alkaline Activation of Fly Ashes : NMR Study of the Reaction Products, *T.* 1145 (2004) 1141–1145.
- [196] L. Huang, P. Yan, Y. Liu, Effect of alkali content in cement on the fluidity and structural build-up of plasticized cement pastes, *Constr. Build. Mater.* 253 (2020) 119180. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119180>.
- [197] a Palomo, a Fernandez-Jimenez, M. Criado, “Geopolymers”: same basic chemistry, different microstructures, *Mater. Constr.* 54 (2003) 77–91.
<https://doi.org/10.3989/mc.2004.v54.i275.249>.
- [198] R. Saleh Ahari, T. Kemal Erdem, K. Ramyar, Effect of various supplementary cementitious materials on rheological properties of self-consolidating concrete, *Constr. Build. Mater.* 75 (2015) 89–98.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.014>.
- [199] D.M. González-García, L. Téllez-Jurado, F.J. Jiménez-Álvarez, H. Balmori-Ramírez, Structural study of geopolymers obtained from alkali-activated natural pozzolan feldspars, *Ceram. Int.* 43 (2017) 2606–2613.

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.070>.
- [200] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Microstructure, Properties and Materials*, (2001).
- [201] M. Zhang, M. Zhao, G. Zhang, J.M. Sietins, S. Granados-Focil, M.S. Pepi, Y. Xu, M. Tao, Reaction kinetics of red mud-fly ash based geopolymers: Effects of curing temperature on chemical bonding, porosity, and mechanical strength, *Cem. Concr. Compos.* 93 (2018) 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.07.008>.
- [202] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure, *Microporous Mesoporous Mater.* 86 (2005) 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.057>.
- [203] X. Yang, P. Roonasi, A. Holmgren, A study of sodium silicate in aqueous solution and sorbed by synthetic magnetite using in situ ATR-FTIR spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2008) 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.061>.
- [204] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description, *Fuel*. 89 (2010) 3185–3192. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.051>.
- [205] R.A.A. Boca Santa, C. Soares, H.G. Riella, Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals, *J. Hazard. Mater.* 318 (2016) 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.059>.
- [206] L. Fernández-Carrasco, E. Vázquez, Reactions of fly ash with calcium aluminate cement and calcium sulphate, *Fuel*. 88 (2009) 1533–1538. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.018>.
- [207] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, T. Vazquez, R. Vallepu, T. Terai, K. Ikeda, Alkaline activation of blends of metakaolin and calcium aluminate, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1231–1236. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02002.x>.
- [208] L. Reig, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, J. Payá, Influence of calcium aluminate cement (CAC) on alkaline activation of red clay brick waste (RCBW), *Cem. Concr. Compos.* 65 (2016) 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.10.021>.
- [209] R. Trauchessec, J. Mechling, A. Lecomte, A. Roux, B. Le Rolland, Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends, *Cem. Concr. Compos.* 56 (2015) 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.005>.
- [210] L. Li, R. Wang, S. Zhang, Effect of curing temperature and relative humidity on the hydrates and porosity of calcium sulfoaluminate cement, *Constr. Build. Mater.* 213 (2019) 627–636. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.044>.
- [211] P.W. Brown, J. V. Bothe, The stability of ettringite, *Adv. Cem. Res.* 5 (1993) 47–63. <https://doi.org/10.1680/adcr.1993.5.18.47>.
- [212] B. Lothenbach, P. Durdzinski, K. De Weerd, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, Taylor & Francis Group, New York, 2016.

APENDICE

Tabela – Equipamentos utilizados para realização dos ensaios

Ensaio	Procedimento	Equipamento
Vicat	Equipamento Vicat elétrico Ibertest	
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	JEOL JSM-6390LV	
Difratometria de raios-X (DRX)	BRUKER modelo D8 ADVANCE que contém um gerador de alta tensão de 3 KW, um tubo de raios-X com anodo de cobre (radiação $CU K\alpha_{1,2}$ de $1,54 \text{ \AA}$) que opera a 40 kV e 30 mA	
Calorimetria por condução isoterma	Thermometric TAM Air	

<p>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</p>	<p>espectrômetro ATIMATTSON GENESIS</p>	
<p>Análise térmica diferencial e termogravimétrico</p>	<p>TA SDT Q 600 com sensibilidade de 0,001 °C</p>	
<p>Porosimetria por imersão de mercúrio</p>	<p>Micromeritics Autopore IV 9500</p>	
<p>Espectroscopia de emissão atômica (ICP-AES)</p>	<p>espectrômetro de emissão óptica Varian 725-ES ICP</p>	

Estudo de DRX em contínuo da hidratação do cimento e clínquer CSA

Com o intuito de analisar o comportamento em idades iniciais do clínquer e do cimento CSA foi realizado estudo em DRX contínuo. As pastas foram hidratadas com água destilada com relação água/cimento de 0,5. Foi utilizado um equipamento BRUKER modelo D8 ADVANCE formado por um gerador de alta tensão de 3 KW, um tubo de raios-X com ânodo de cobre (radiação $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$ de $1,540\text{\AA}$) que opera habitualmente a 40KV e 30 mA. Detector *Lynxeye* com uma fendilha *antiscatter* de 3 mm e um filtro de Ni K-beta de (0,5%), sem monocromador (não elimina $\text{K}_{\alpha 2}$). A análise qualitativa foi feita com uma fenda de divergência variável de 6 mm em um intervalo compreendido entre 5° - $45^\circ 2\theta$ com um *time/step* de 0,9 s e um *step size* de $0,01973^\circ$.

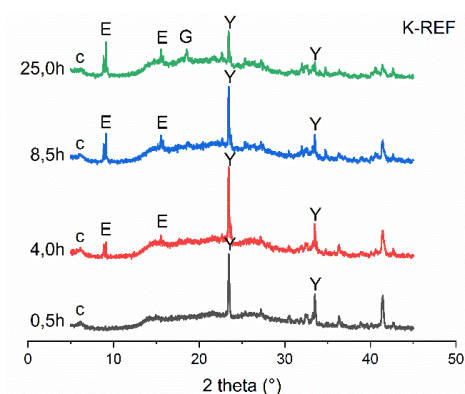


Figura A.1. Difratomogramas em contínuo para amostra K-REF

A Figura apresenta os raios-X em contínuo realizados para o clínquer hidratado com água (K-REF), associando os pontos pós picos observados em ensaio calorimétrico. Desde o primeiro contato com a água observa-se a formação do hidrato metaestável CAH_{10} . Esta fase não apresentou cristalinidade alta, devido presença de halo, esta fase começou a reduzir de intensidade a partir de 8,5h de ensaio e desaparecendo em 3 dias de hidratação (ver Figura 15). Podemos associar o início da formação de etringita a partir do segundo pico calorimétrico (1,39 h). De maneira contínua foi observada uma pequena dissolução de ye'elimita durante o terceiro pico e uma maior formação de etringita (pico de 6,50 h). Após último pico foi observado intensa formação de AH_3 , dissolução de ye'elimita, redução de intensidade de CAH_{10} e pouca variação para as intensidades de etringita.

Portanto, podemos associar que o primeiro pico está associado as primeiras dissoluções de ye'elimita e formação de CAH_{10} . O segundo e terceiro pico estão relacionados as primeiras formações de etringita e baixa dissolução de ye'elimita. O último pico associasse a formação de gel AH_3 , maiores dissoluções de ye'elimita e conversão de CAH_{10} .

Para avaliar as primeiras horas de hidratação do clínquer e do cimento sulfaluminosos, foi realizado um experimento in-situ do DRX para duas pastas de cimento hidratado selecionadas. Cada mudança de cor dos espectros está associada aos picos formados durante o teste de calorimetria.

Para todas as amostras foi observado um aumento expressivo na linha de base, que se deve à influência da folha de kapton, água e gibbsita [137]. Nos difractogramas do cimento sulfaluminoso hidratado (CSABH), observa-se que à medida que o tempo de hidratação passa, a intensidade do pico de ye'elimita diminui e a fase principal se forma: etringita ($C_4A_3H_{32}$). O consumo de ye'elimita foi lento, estabilizando-se após 19 horas. Os picos de anidrita diminuíram de intensidade até 15 horas de hidratação, onde permaneceu constante após este tempo. Em relação ao etringita sua formação se esgota em 21 horas, onde não há mais alteração significativa no número de contas desta fase.

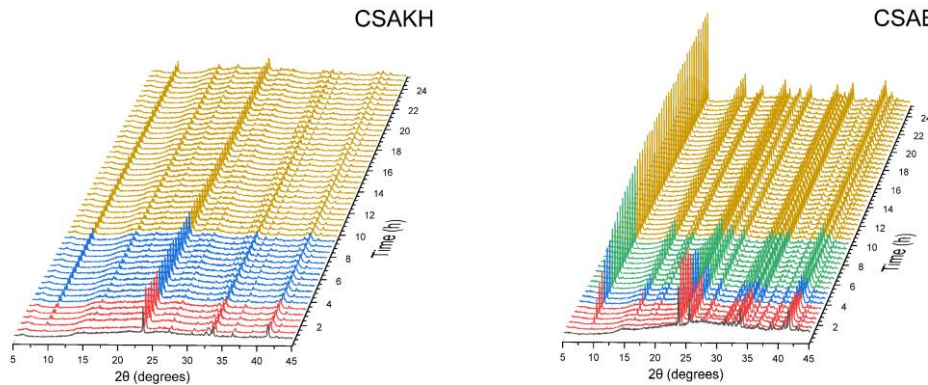


Figura A.2. DRX em contínuo de a) clínquer de CSA e b) cimento de CSA hidratado com água

As transformações observadas durante a leitura de DRX-contínuo na pasta de composição CSAKH e CSABH mostram que: a partir do primeiro momento em que a água foi adicionada ao sistema pasta (0,5h) houve a formação de um halo amorfo entre 13-15° do 2θ, associado ao filme kapton ou em conjunto com uma formação de hidróxido de alumínio (AH_3) em sua forma bohemita (bohemita apresenta pico mais intenso a 14,1°, segundo pico a 29°, ambos presentes nestas análises). A formação cristalina do AH_3 é observada após 2 horas de hidratação, onde aparecem os primeiros picos de gibbsita (18,2°). Os autores Zhang et al. [136] verificaram a formação de pequenos picos entre 18-19° e 21° devido à presença de fase semi-amorfa ou microcristalina do AH_3 . Ao hidratar a fase ye'elimita (55,39 wt.%) com anidrita (44,61 wt.%) Jansen et al. [137] observaram que AH_3 microcristalino é formado durante o período de hidratação principal (único pico gerado entre 2 h e 10 h de hidratação).

Em relação à presença de outras fases como C_2S , não foi detectada diminuição significativa na intensidade de seus picos durante o processo de hidratação; entretanto, a maior redução já ocorreu na primeira análise a 0,5 h. As outras fases do silicato (bredigita e gehlinita) também apresentaram menor capacidade de dissolução devido a sua característica mais inerte.