



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



LETICIA POGGERE PINTO

**INVESTIGAÇÃO DA INSTABILIDADE DA ETRINGITA NO CIMENTO
SUPERSULFATADO: INFLUÊNCIA DA CURA**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2021

LETICIA POGGERE PINTO

**INVESTIGAÇÃO DA INSTABILIDADE DA ETRINGITA NO CIMENTO
SUPERSULFATADO: INFLUÊNCIA DA CURA**

Investigation of ettringite instability in supersulfated cement: curing influence

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Linha de pesquisa: Desenvolvimento e processamento de materiais.

Orientadora: Dra. Caroline Angulski da Luz

PATO BRANCO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Pato Branco**



LETICIA POGGERE PINTO

INVESTIGAÇÃO DA INSTABILIDADE DA ETRINGITA NO CIMENTO SUPERSULFATADO: INFLUÊNCIA DA CURA

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 30 de Julho de 2021

Prof.a Caroline Angulski Da Luz, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Marcos Paulo Belancon, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Vicente Rodrigues De Almeida, Doutorado - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná (Ifpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 04/08/2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, de forma geral, a todos que me acompanharam nessa jornada. Foram anos intensos e repletos das mais diversas emoções e sentimentos. O apoio de cada um de vocês me trouxe até aqui.

Incluo nessa lista minha mãe, Nelci Elisa Poggere, e agradeço por ser minha base mais firme. Minhas irmãs, Larissa e Elisa, que mesmo sendo minhas caçulas sempre me ofereceram colo e conforto, além de amizade.

Falando em amizade, sou grata a meu amigo e companheiro Artur, que nesse último ano segurou a barra mais vezes do que me lembro. A meus amigos da Química e da vida: Franciscara, Jilvana, Giulia, Henrique e Samuel, sem vocês eu não teria conseguido.

Agradeço a professora Dra. Janaína Sartori Bonini, fundamental nesse processo. Além de oferecer apoio acadêmico se tornou também uma amiga.

Agradeço a minha orientadora, professora Dra. Caroline Angulski da Luz, pela paciência e encaminhamentos.

Agradeço a técnica do Laboratório de Materiais, Cláudia Baldin, pelo auxílio prestado na realização de ensaios e na interpretação de seus resultados.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da UTFPR – PB, peças-chave desse quebra-cabeças que montamos aos poucos.

Agradeço ao Laboratório Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco, pela realização das análises de microestrutura.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os fundos de fomento que permitem que jovens de baixa renda adentrem as universidades públicas e desenvolvam pesquisas de qualidade são essenciais e devem ser defendidos e estimulados cada vez mais. Devemos seguir na contramão da obscuridade em que vivemos atualmente.

Pela oportunidade de estar aqui, agradeço a UTFPR.

RESUMO

Com exceção da água, o concreto é o material mais consumido no mundo em termos de massa. Espera-se um aumento anual de 50% na produção de cimento Portland (CP) até 2050. Considerando que a produção de uma tonelada de cimento Portland emite quantidade quase equivalente de dióxido de carbono (CO_2), a busca por materiais sustentáveis renovou o interesse pelo cimento supersulfatado (CSS), uma vez que este é constituído por escória de alto-forno (até 90%), sulfato de cálcio (10-20%) e uma baixa quantidade de ativador alcalino (até 5%). Entretanto, apesar de apresentar vantagens como redução dos impactos ambientais causados pela exploração e aquecimento de suas matérias-primas, boa durabilidade em ambientes quimicamente agressivos e baixo calor de hidratação, ainda se fazem necessárias pesquisas a respeito da estabilidade de suas características físico-químicas em períodos prolongados. É sabido que seus principais produtos de hidratação são a etringita (Aft) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). A etringita é responsável por conferir resistência ao CSS em idades iniciais e questões acerca da sua instabilidade ao longo do processo de cura são pouco exploradas na literatura. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo investigar a influência do processo de cura do CSS em sua formação. Para tanto, foram produzidas pastas de CSS, as quais foram sujeitas a quatro processos distintos de cura. O processo de hidratação foi acompanhado por potenciometria (pH), ensaios de resistência mecânica, difratometria de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG), dos 7 aos 92 dias. Os melhores resultados de resistência mecânica foram obtidos aos 58 dias para todos os sistemas avaliados, com queda de resistência considerável aos 92 dias. Os produtos de hidratação se mostraram instáveis aos 58 e 92 dias em todos os processos de cura investigados, havendo formação de sulfato de cálcio hemihidratado em detrimento da etringita.

Palavras-chave: cimento supersulfatado. instabilidade da etringita. procedimento de cura

ABSTRACT

With the exception of water, concrete is the most consumed material in the world in terms of mass. An annual increase of 50% in the production of Portland cement (PC) is expected by 2050. Considering that the production of one ton of Portland cement emits an almost equivalent amount of carbon dioxide (CO₂), the search for sustainable materials has renewed interest in the supersulfated cement (SSC), since it is constituted by blast furnace slag (up to 90%), calcium sulphate (10-20%) and a low amount of alkaline activator (up to 5%). However, despite presenting advantages such as reduced environmental impacts caused by exploration and heating of its raw materials, good durability in chemically aggressive environments and low heat of hydration, research is still needed regarding its long-term physical and chemical characteristics. It is known that its main hydration products are ettringite (Aft) and hydrated calcium silicate (C-S-H). Ettringite is responsible for conferring resistance to CSS at early ages and matters regarding its instability throughout the curing process are little explored in the literature. Thus, this study aimed to investigate the influence of CSS's curing process on its formation. For this purpose, CSS pastes were produced, which were subjected to four different curing processes. The hydration process was followed by pH measurements, mechanical resistance tests, X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry (TG/DTG), from 7 to 92 days. The best mechanical strength results were obtained at 58 days for all systems evaluated, with a considerable drop in strength at 92 days. The hydration products were unstable at 58 and 92 days in all the curing processes investigated, with formation of hemihydrate at the expense of ettringite.

Keywords: supersulfated cement. ettringite instability. curing procedure

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo geral	14
2.2. Objetivos específicos.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1. Cimento supersulfatado.....	15
3.2. Etringita no CSS	21
3.3. Instabilidade da etringita.....	25
3.3.1. Causas da instabilidade da etringita.....	30
3.3.1.1. Condições de pH	30
3.3.1.2. Carbonatação	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. MATERIAIS	37
4.1.1. Escória granulada de alto-forno.....	37
4.1.2. Sulfato de cálcio	39
4.1.3. Ativador Alcalino	40
4.1.4. Cal (Solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$)	41
4.1.5. Álcool isopropílico.....	41
4.2. MÉTODOS	42
4.2.1. Preparação das Pastas.....	42
4.2.2. Procedimentos de cura	43
4.2.3. pH.....	45
4.2.4. Resistência à Compressão.....	46
4.2.5. Interrupção da Hidratação	47
4.2.6. Difractometria de raios-X.....	47
4.2.7. Análise térmica – TG/DTG.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1. Resistência mecânica.....	49
5.2. Condições de pH.....	51
5.3. Difractometria de raios-X.....	55
5.4. Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	58
6. SÍNTESE DOS RESULTADOS.....	62
6.1. Instabilidade da etringita e formação do hemihidrato	62
6.2. C:cal	63
6.3. C:água.....	64
6.4. C:úmida	65

6.5. C:ar	66
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	68
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
REFERÊNCIAS	70
APÊNDICES	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resistência à compressão do cimento supersulfatado produzido com diferentes teores de ativador alcalino (KOH).....	20
Figura 2: Processo simplificado de hidratação do CSS. GGBS: escória de alto-forno.	22
Figura 3: Representação da estrutura cristalina da etringita.	23
Figura 4: Etringita acicular formada após 4 horas de hidratação do CSS. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura.....	23
Figura 5: Micrografia de pasta de CSS formulada com 10% de sulfato de cálcio (fosfogesso).....	24
Figura 6: Micrografia de pasta de CSS formulada com 20% de sulfato de cálcio (fosfogesso).....	25
Figura 7: Intensidade da etringita em pastas de CSS formuladas com 0,2, 0,5 e 0,8% de ativador alcalino.	27
Figura 8: Resistência mecânica dos corpos de prova curados em $\text{Ca}(\text{OH})_2$	28
Figura 9: DRX das pastas de CSS produzidas por Trentin (2020). E: etringita, G: gipsita, A: anidrita, C: calcita, CH: hidróxido de cálcio, P: portlandita.	28
Figura 10: Difractometria de raios-X de pastas de CSS formuladas com fosfogesso calcinado por 2 horas aos (a) 7 dias, (b) 28 dias e (c) 90 dias.	29
Figura 11: pH das soluções de poros do CSS formulado com água e com solução de KOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (relação a/c: 0,40) e suas respectivas resistências até a idade de 28 dias.....	31
Figura 12: Valores de pH de pastas de CSS contendo fosfogesso calcinado a 350°C e 650°C	32
Figura 13: Representação esquemática da frente de carbonatação.	34
Figura 14: Difractogramas de raios-X de amostra de CSS carbonatada e amostra não carbonatada. E: etringita, Gi: gipsita, P: portlandita, C: calcita, V: valerita, A: aragonita, S: silicato de cálcio hidratado, G: gehlenita.....	36
Figura 15: Difractograma referente às reflexões da escória de alto-forno em 2θ . S: dióxido de silício.	38
Figura 16: Difractogramas correspondentes as fases gipsita (G) e anidrita (A), respectivamente.	40
Figura 17: Materiais secos e água após pesagem.	42
Figura 18: Moldes cúbicos $30 \times 30 \times 30 \text{ mm}$	43
Figura 19: Representação esquemática dos procedimentos de cura.....	43
Figura 20: CP's designados a C:úmida, antes do fechamento do sistema.....	44
Figura 21: Sistemas de cura vistos de diferentes ângulos.	44
Figura 22: eletrodo/pHmetro.....	45
Figura 23: faixas de cores para estimativa do pH utilizando fenolftaleína.	45
Figura 24: CP's de CSS utilizados no teste de resistência à compressão, logo após desmoldagem.....	46
Figura 25: Prensa hidráulica (EMIC).	47
Figura 26: Resistência mecânica dos corpos de prova submetidos a diferentes tipos de cura aos 7, 28, 58 e 92 dias.	49
Figura 27: variação do pH das soluções de cura dos sistemas C:cal e C:água.....	51

Figura 28: Comparação visual entre os corpos de prova submetidos ao processo de cura 3 (C:úmida), aos 58 dias de hidratação, antes e após aspersão de fenolftaleína.	52
Figura 29: Comparação visual entre os corpos de prova submetidos ao processo de cura 4 (C:ar), aos 58 dias de hidratação, antes e após aspersão de fenolftaleína....	52
Figura 30: Comparação entre os corpos de prova (a) C:úmida e (b) C:ar após aspersão por fenolftaleína aos 58 dias.	53
Figura 31: Comparação visual entre os corpos de prova submetidos ao processo de cura 3 (C:úmida), aos 92 dias de hidratação, antes e após aspersão de fenolftaleína.	53
Figura 32: Comparação visual entre os corpos de prova submetidos ao processo de cura 4 (C:ar), aos 92 dias de hidratação, antes e após aspersão de fenolftaleína....	54
Figura 33: Comparação entre os corpos de prova (a) C:úmida e (b) C:ar após aspersão por fenolftaleína aos 92 dias.	54
Figura 34: Difratoograma das pastas de CSS submetidas a diferentes tipos de cura aos (a) 7, (b) 28, (c) 58 e (d) 92 dias. E: etringita; G: gipsita; C: calcita; H: hemihidrato; A: anidrita; P: portlandita.	55
Figura 35: Difratoogramas com foco nas reflexões de hemihidrato e calcita no CSS aos 58 e 92 dias.....	57
Figura 36: Intensidade das reflexões de etringita em $9,1^\circ$ (2θ) nos sistemas de cura aos 7, 28, 58 e 92 dias de análise.....	58
Figura 37: DTG das amostras aos (a) 7, (b) 28, (c) 58 e (d) 92 dias de hidratação. .	59
Figura 38: Difratoogramas demonstrando o desenvolvimento da hidratação dos corpos de prova curados em C:cal.....	75
Figura 39: Difratoogramas demonstrando o desenvolvimento da hidratação dos corpos de prova curados em C:água	76
Figura 40: Difratoogramas demonstrando o desenvolvimento da hidratação dos corpos de prova curados em C:úmida	77
Figura 41: Difratoogramas demonstrando o desenvolvimento da hidratação dos corpos de prova curados em C:ar	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Constituintes do CSS e suas proporções.....	16
Tabela 2: Valores mínimos de resistência à compressão para o CSS até os 28 dias de hidratação.....	18
Tabela 3: Valores de resistência a compressão do CSS em cura com Ca(OH)_2 e exposto ao ataque por sulfato de sódio e sulfato magnésio.....	19
Tabela 4: Valores de resistência mecânica obtidos em idade de 91 dias para CSS produzidos com diferentes relações a/c.....	21
Tabela 5: Estágios da carbonatação de acordo com faixa de pH.....	34
Tabela 6: Composição química da escória de alto-forno.....	38
Tabela 7: Composição química da fonte de sulfato de cálcio.....	39
Tabela 8: Composição química do CP V-ARI.....	41
Tabela 9: Material utilizado para moldagem das pastas de cimento, considerando 100 g.....	42
Tabela 10: Descrição dos valores de resistência mecânica apresentados no gráfico.....	49
Tabela 11: Percentual de redução de resistência mecânica entre 58 e 92 dias.....	50
Tabela 12: Posição das principais reflexões dos produtos de hidratação em 2θ	55
Tabela 13: Porcentagem de perda de massa de etringita.....	60
Tabela 14: Porcentagem de perda de massa de gipsita.....	60
Tabela 15: Porcentagem de perda de massa de calcita.....	60
Tabela 16: Porcentagem de perda de massa de hidróxido de alumínio (gibsita).....	60
Tabela 17: Descrição dos valores de resistência à compressão dos corpos de prova de CSS curados no sistema C:cal (Ca(OH)_2).....	75
Tabela 18: Descrição dos valores de resistência à compressão dos corpos de prova de CSS curados no sistema C:água (H_2O).....	76
Tabela 19: Descrição dos valores de resistência à compressão dos corpos de prova de CSS curados no sistema C:úmida (U.R. 95-100% envoltos em F.P.*).....	77
Tabela 20: Descrição dos valores de resistência à compressão dos corpos de prova de CSS curados no sistema C:úmida (U.R. 95-100%).....	78

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 (R. 1): Processo simplificado de hidratação do CSS.....	20
Equação 2 (R. 2): Formação do aluminato de cálcio hidratado.....	23
Equação 3 (R. 3): Formação do monossulfato.....	23
Equação 4 (R. 4): Formação da gipsita.....	24
Equação 5 (R. 5): Formação do ácido carbônico.....	31
Equação 6 (R. 6): Ionização do ácido carbônico.....	32
Equação 7 (R. 7): Dissolução do hidróxido de cálcio.....	32
Equação 8 (R. 8): Formação do carbonato de cálcio.....	32
Equação 9 (R. 9): Carbonatação da etringita com formação de gipsita.....	34
Equação 10 (R. 10): Carbonatação do C–S–H.....	34
Equação 11 (R. 11): Dissolução do ativador alcalino.....	63
Equação 12 (R. 12): Dissolução do sulfato de cálcio.....	63
Equação 13 (R. 13): Formação do C–S–H.....	63
Equação 14 (R. 14): Interação entre sulfato de cálcio e portlandita.....	64
Equação 15 (R. 15): Interação entre óxido de cálcio e dióxido de carbono.....	64
Equação 16 (R. 16): Formação do hemihidrato pela carbonatação da etringita.....	64

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

> – Maior que

% – Porcento

°C – Graus Celsius

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

Al₂O₃ – Óxido de alumínio ou alumina

CaO – Óxido de cálcio

cm²/g – Centímetro quadrado por grama

CO₂ – Dióxido de carbono

CP – Cimento Portland

CP's – Corpos de prova

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

CSS – Cimento supersulfatado

DRX – Difractometria de raios X

Fe₂O₃ – Óxido de ferro (III)

g – Gramas

GBFS – Escória granulada de alto forno

kg – Quilograma

K₂O – Óxido de potássio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MgO – Óxido de magnésio

P.F. – Perda ao fogo

Relação a/c – Relação água/cimento

SiO₂ – Dióxido de silício

T – Temperatura

TG – Termogravimetria

TiO₂ – Dióxido de titânio

U.R. – Umidade relativa

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

1. INTRODUÇÃO

Os cimentos supersulfatados (CSS), definidos por Juenger *et al.* (2011) como “aglomerantes livres ou quase livres de clínquer de cimento Portland (CP)”, são compostos de 80-90% de escória de alto-forno, 10-20% de sulfato de cálcio e até 5% de ativador alcalino, podendo ser o próprio CP ou hidróxidos de metais alcalinos (MASOUDI e HOOTON, 2019; ANGULSKI DA LUZ e HOOTON, 2019). Seus principais produtos de hidratação são a etringita e o silicato de cálcio hidratado (C–S–H).

O uso em larga escala do CSS ocorreu após a Segunda Guerra Mundial, devido à escassez de clínquer de cimento Portland, resultando na padronização desse material em países como a Alemanha e o Reino Unido. Entretanto, após mudanças nos processos de fabricação do ferro-gusa, a escória deixou de atender ao requisito de teor mínimo de alumina (Al_2O_3) (13%) normatizado à época, fazendo com que o CSS caísse em desuso (JUENGER *et al.*, 2011).

Atualmente, devido a questões ambientais, o CSS se tornou, novamente, objeto de estudo. Porém, o uso de materiais à base de etringita na construção civil é dificultado por problemas de durabilidade, como suscetibilidade à carbonatação, instabilidade quando em altas temperaturas e em condições não ideais de pH (NDIAYE *et al.*, 2017).

Em pastas de cimento, as reações de hidratação são complexas, resultado de vários processos de dissolução-precipitação que ocorrem simultaneamente e estão sujeitos a diversas interações. A deterioração do material, por sua vez, ocorrerá de acordo com o ambiente ao qual a matriz cimentícia está exposta (POUPELLOZ *et al.*, 2020).

Estudos recentes desenvolvidos por Trentin (2020) e Rubert *et al.* (2018), relataram instabilidade da etringita, detectada pela ausência de reflexão ou reflexão de baixa intensidade em $9,1^\circ$ (2θ), em idades entre 28 e 60 dias, enquanto Liu *et al.* (2020) relataram a instabilidade entre 28 e 90 dias. No entanto, percebe-se, na literatura, escassez de trabalhos que apresentem análises em idades intermediárias entre 28 e 90 dias.

Pelo exposto, numa tentativa de simplificação e racionalização, o presente trabalho centra-se na investigação das possíveis causas da instabilidade da etringita no cimento supersulfatado e na avaliação da influência do meio em que as matrizes cimentícias são curadas, inclusive com realização de análises físico-químicas em idade intermediária de 58 dias.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a influência do ambiente de cura no desenvolvimento dos produtos de hidratação em matrizes de cimento supersulfatado, em especial o desenvolvimento da etringita.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar se a variação de pH do meio de cura se trata de causa ou consequência de possíveis instabilidades no desenvolvimento dos produtos de hidratação;
- Avaliar a influência da exposição a umidade e ao CO₂ atmosférico no desenvolvimento dos produtos de hidratação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cimento supersulfatado

O desenvolvimento do CSS está baseado na descoberta de propriedades hidráulicas da escória granulada de alto-forno pelo químico alemão Hans Kühl, em 1909. Entretanto, seu emprego em larga escala só ocorreu após a segunda guerra mundial, surgindo como uma alternativa à escassez de clínquer de cimento Portland, uma vez que o CSS composto por escórias com altos teores de óxido de alumínio (alumina, Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) apresentaram valores de resistência mecânica considerados razoáveis para sua utilização como material cimentício (JUENGER *et al.*, 2011; WOLTRON, 2009; GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008).

Atualmente, devido às vantagens apresentadas pelo CSS, além de uma emergente preocupação ambiental, renovou-se o interesse por esse material e foram iniciados estudos mais complexos sobre os mecanismos físicos e químicos que o regem (JUENGER *et al.*; 2011; MASOUDI e HOOTON, 2019), uma vez que, de acordo com a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) (2020), aproximadamente 55 mil toneladas de Cimento Portland (CP) foram comercializadas no Brasil entre janeiro e dezembro de 2019, com uma demanda mundial girando em torno de 3,6 bilhões de toneladas/ano.

Durante a produção do CP é observada uma elevada liberação de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera por tonelada fabricada, aproximadamente 1 tonelada de CO_2 por tonelada de CP produzido (MONTEIRO *et al.*, 2017). Esse poluente é resultado do aquecimento de matérias-primas (calcário e argila), para formação do clínquer, a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (MONTEIRO *et al.*, 2017). Estima-se que, em 2017, a indústria cimenteira tenha sido responsável pelo consumo de 2 a 3% da energia global em seu processo de produção, enquanto emitiu de 8 a 9% do total de CO_2 antropogênico. Este último, quando confrontado com o percentual de emissão em 2011, demonstra que as emissões de CO_2 quase dobraram. À época, os valores eram de aproximadamente 5% para o mesmo setor (MONTEIRO *et al.*, 2017).

Assim, com a perspectiva de uma demanda crescente e o consequente aumento nos impactos ambientais causados pela produção do cimento, a busca por materiais mais sustentáveis se tornou um desafio importante e contínuo. Nesse

contexto, tornam-se viáveis os cimentos supersulfatados (CSS), definidos por Juenger *et al.* (2011) como “aglomerantes livres ou quase livres de clínquer de cimento Portland, compostos de escória de alto-forno, sulfato de cálcio e um ativador alcalino”.

O CSS é composto de 80-90% de escória de alto-forno, 10-20% de sulfato de cálcio e até 5% de ativador alcalino, que pode ser o próprio CP ou hidróxidos de metais alcalinos (MASOUDI e HOOTON, 2019; ANGULSKI DA LUZ e HOOTON, 2019). Atualmente, a produção do CSS é regida pela norma europeia EN 15743/2010, que não exige um conteúdo mínimo de Al_2O_3 para a escória de alto-forno e determina os conteúdos mínimos e/ou máximos de cada componente na mistura (EN 15743, 2010), conforme apresentado na Tabela 1:

Tabela 1: Constituintes do CSS e suas proporções.

Composição (% em massa)			
Constituintes Principais		Constituintes adicionais	
Escória granulada de alto-forno	Sulfato de cálcio	Clínquer	Outros
≥ 75	5 a 20	≤ 5	≤ 5

Fonte: Adaptado de EN 15743/2010

Durante o processo de hidratação do CSS, os principais produtos formados são a etringita e o silicato de cálcio hidratado, ambos fundamentais para o desenvolvimento da resistência mecânica (MASOUDI e HOOTON, 2019). Destacando que tanto as características das matérias-primas quanto as proporções utilizadas no preparo do material influenciam diretamente nas reações de hidratação e na quantidade de produtos formados.

A possibilidade de utilização da escória de alto-forno, subproduto do beneficiamento do ferro na produção de aço, é devida à sua composição química, similar à constituição do clínquer, que apresenta uma mistura de óxidos e silicatos metálicos, componentes diretamente ligados ao desenvolvimento das propriedades mecânicas do cimento (EN 15743, 2010).

A formação da escória durante a produção de ferro-gusa ocorre quando se adiciona um material fundente ao minério de ferro, com o objetivo de retirar as impurezas do produto. Para esse fim, geralmente, utiliza-se o calcário ($CaCO_3$), que

reage com a sílica presente no minério formando dióxido de silício (SiO_2). O SiO_2 reage então com a alumina, com o óxido de cálcio e com o óxido de magnésio presentes no sistema, dando origem a escória. A composição final é uma mistura de óxidos, como SiO_2 , CaO , MgO e Al_2O_3 , além de óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de potássio (K_2O) e óxido de titânio (TiO_2), em menor quantidade (MASOUDI, 2018; TRENTIN, 2020).

Entretanto, para que se obtenha um CSS de qualidade elevada, a escória deve apresentar composição química adequada. A quantidade de CaO e Al_2O_3 são fatores determinantes para obtenção de bons resultados de resistência mecânica, pois um aumento na quantidade desses óxidos tem como efeito direto o aumento de sua velocidade de reação com a escória e maior formação de etringita (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008; TRENTIN, 2020; ANGULSKI DA LUZ e HOOTON, 2019).

Angulski da Luz e Hooton (2015), em estudo realizado com duas escórias de composição química distintas, com alto teor e baixo teor de Al_2O_3 , demonstraram que amostras de CSS preparadas com a escória de alto teor de alumina apresentaram valores de resistência mecânica superiores a amostras preparadas com escória de baixa alumina aos 28 dias de hidratação. Tais resultados foram ao encontro com os obtidos por Gruskovnjak *et al.* (2008) em seus estudos, nos quais os autores verificaram que o desenvolvimento de resistência em idades iniciais ocorre mais rapidamente ao utilizar escórias de alta reatividade.

Os valores mínimos de resistência mecânica em idades de até 28 dias para compostos cimentícios de baixa resistência inicial (L) e alta resistência inicial (N) são estabelecidos pela EN 15753 (2010), de acordo com a Tabela 2. De acordo com a EN 15743 (2010) a escória adequada para uso em CSS deve possuir uma razão mássica $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{Si} > 1$ e o total de $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SiO}_2$ deve ser \geq a 66,7%.

Tabela 2: Valores mínimos de resistência à compressão para o CSS até os 28 dias de hidratação.

Classe de resistência	Resistência à compressão (MPa)			
	Resistência inicial		Resistência	
	2 dias	7 dias	28 dias	
32,5 L	-	≥ 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5
32,5 N	-	≥ 16,0		
42,5 L	-	≥ 16,0	≥ 42,5	≤ 62,5
42,5 N	≥ 10,0	-		
52,5 L	≥ 10,0	-	≥ 52,5	-
52,5 N	≥ 20,0	-		

Fonte: Adaptado de EN 15743/2010

Para idades tardias, valores de resistência à compressão para CSS não são normatizados, ressaltando-se, assim, a importância do desenvolvimento de estudos de suas características em períodos prolongados. Na literatura, é possível encontrar trabalhos nos quais a resistência à compressão do CSS é avaliada em idades posteriores a 28 dias de hidratação, como pode ser conferido a seguir.

Trentin (2020), analisou a durabilidade do CSS frente a ambientes quimicamente agressivos, na presença de sulfatos. Para isso, a autora preparou três amostras de pastas com escória de alto teor de alumina (13,3%), com as seguintes constituições: 80% de escória, 20% de gipsita e 5% de CP (ativador alcalino); 90% de escória, 10% de gipsita e 5% de CP; e 90% de escória, 10% de fosfogesso e 5% de CP. Posteriormente, triplicatas das amostras foram submetidas a três diferentes regimes de cura até as idades de ensaio, sendo o primeiro regime uma solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), o segundo uma solução saturada de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e o terceiro uma solução saturada de sulfato de magnésio (MgSO_4). Os valores médios de resistência à compressão obtidos pela autora aos 49 e 91 dias podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de resistência a compressão do CSS em cura com Ca(OH)_2 e exposto ao ataque por sulfato de sódio e sulfato magnésio.

Autor	Cura	Amostra	Valores de resistência obtidos (MPa)	
			49 dias	91 dias
TRENTIN (2020)	Ca(OH)_2	80.20 G	31,55	41,32
		90.10 G	30,51	35,15
		90.10 F	26,38	30,75
	Na_2SO_4	80.20 G	34,60	36,43
		90.10 G	33,67	36,87
		90.10 F	27,02	30,71
	MgSO_4	80.20 G	32,32	29,42
		90.10 G	30,22	23,30
		90.10 F	28,20	23,72

Fonte: Adaptado de Trentin (2020). G: gipsita, F: fosfogesso.

Na cura em Ca(OH)_2 , observou-se que valores de resistência foram influenciados pela quantidade e pela fonte de sulfato de cálcio utilizadas no preparo das pastas, sendo que os melhores resultados foram apresentados pela composição 80.20, utilizando gipsita. O mesmo pode ser observado nas curas em sulfato de sódio e sulfato de magnésio (TRENTIN, 2020).

Rubert *et al.* (2018), avaliaram a influência do teor de ativador alcalino em argamassas formuladas com diferentes proporções de anidrita e escória. Em seu trabalho, os autores utilizaram KOH em porcentagens de 0,2, 0,5 e 0,8 como ativador em pastas de CSS. Os resultados de resistência mecânica das pastas com 24 horas, 3, 7, 28, 56 e 90 dias de hidratação podem ser observados na Figura 1.

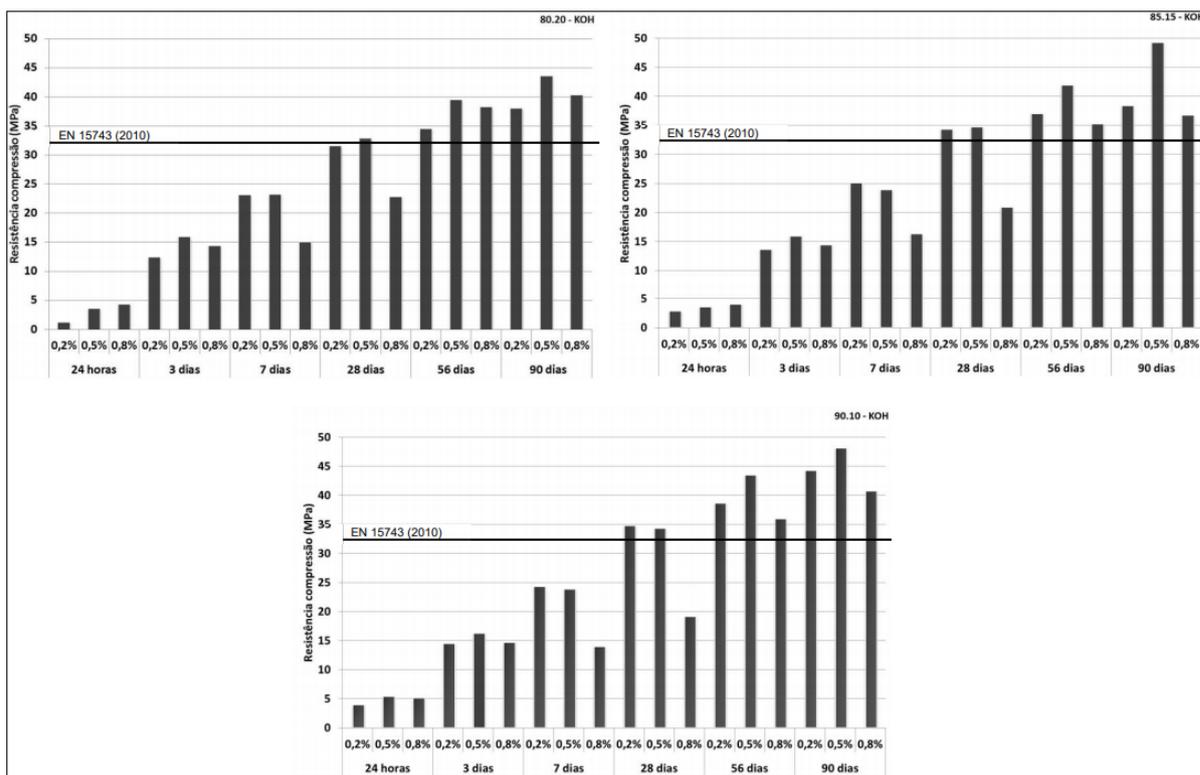


Figura 1: Resistência à compressão do cimento supersulfatado produzido com diferentes teores de ativador alcalino (KOH).

Fonte: Rubert *et al.* (2018)

Segundo Rubert *et al.* (2018), quando utilizado KOH como ativador alcalino se notou que a concentração de 0,5% geralmente favorece os melhores resultados de resistência mecânica. Todos os corpos de prova elaborados com 0,5% de KOH, além das composições 85.15 e 90.10 (escória e fosfogesso, respectivamente) com 0,2% de KOH, apresentaram valores que respeitam a exigência da EN 15743/2010, enquanto nenhum dos cimentos confeccionados com 0,8% de KOH atendem as exigências da norma até os 28 dias de hidratação (RUBERT *et al.*, 2018). Entretanto, é possível observar que aos 56 e 90 dias todas as amostras apresentaram um aumento de resistência ao longo do período de hidratação.

Pinto *et al.* (2020), por sua vez, avaliaram a resistência do CSS, aos 91 dias de hidratação, ao alterar a relação água/cimento (a/c) de pastas confeccionadas com 85% de escória, 15% de sulfato de cálcio (fosfogesso) e 8% de CP V ARI como ativador alcalino.

Tabela 4: Valores de resistência mecânica obtidos em idade de 91 dias para CSS produzidos com diferentes relações a/c.

Autor	Relação a/c	Valores de resistência obtidos (MPa)
PINTO <i>et al.</i> (2020)	0,40	33,41
	0,46	32,58
	0,52	19,20

Fonte: Adaptado de Pinto *et al.* (2020)

De acordo com os autores, foi possível observar uma tendência de aumento da resistência à compressão com a diminuição da relação a/c empregada. Uma possível explicação para os fenômenos observados foi a influência da quantidade de água na formação da matriz porosa dos corpos de prova e na formação dos compostos de hidratação, alterando a velocidade das reações (PINTO *et al.*, 2020).

Escórias com alto teor de alumina tendem a formar etringita primária, não deletéria, contribuindo com o aumento da resistência mecânica devido ao preenchimento dos poros da matriz (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008).

Com base nos estudos mencionados, foi possível observar a variabilidade das abordagens e resultados obtidos. Vemos, portanto, que outras variáveis ainda precisam ser investigadas, bem como a combinação de algumas delas.

3.2. Etringita no CSS

O processo simplificado de hidratação do CSS, descrito na Equação 1, evidencia que um meio reacional alcalino, fornecido pela hidratação do ativador e liberação do hidróxido de cálcio (CH), promove a dissolução da gehlenita (C_5S_3A) e liberação dos íons de silício, cálcio e alumínio para reagirem com o sulfato de cálcio (CS). Os principais produtos formados são a etringita ($C_6AS_3H_{32}$) e o silicato de cálcio hidratado (C–S–H) (MASOUDI E HOOTON, 2019).



A Figura 2 apresenta um esquema simplificado do processo de hidratação do CSS:

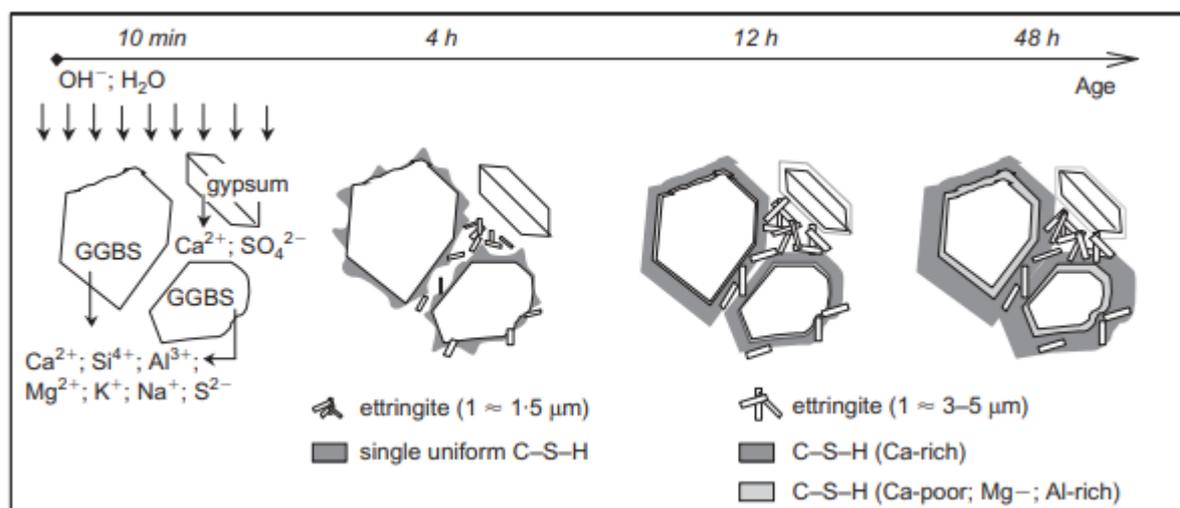


Figura 2: Processo simplificado de hidratação do CSS. GGBS: escória de alto-forno. Fonte: Matschei *et al.* (2005)

A etringita é um dos principais compostos formados durante a hidratação do cimento. É, normalmente, o primeiro produto formado, com o surgimento de cristais alguns minutos após o contato do aglomerante com a água (MELO, 2010). Quimicamente, trata-se de um sulfoaluminato de cálcio hidratado, de fórmula $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, com estrutura cristalina prismática hexagonal ou acicular (em formato de agulha) (POUPELLOZ *et al.*, 2020; MELO, 2010), conforme se visualiza na Figura 3

¹ $\text{C}_5\text{S}_3\text{A} = \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

² $\text{CH} = \text{Ca}(\text{OH})_2$

³ $\text{CS} = \text{CaSO}_4$

⁴ $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$

⁵ $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32} = \text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

⁶ $\text{C-S-H} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

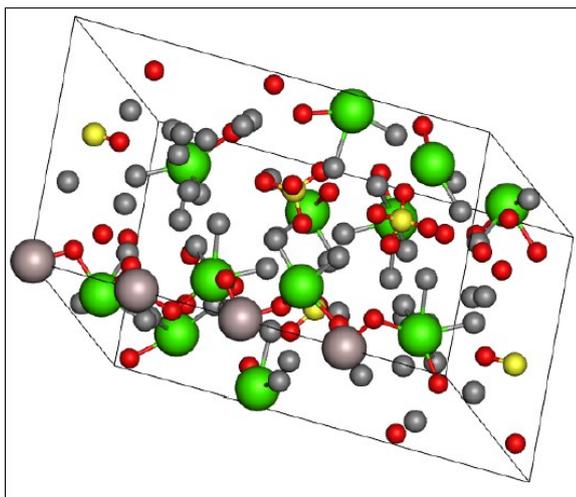


Figura 3: Representação da estrutura cristalina da etringita.
Fonte: Adaptado de Melo (2010)

A etringita é um composto “chave” de materiais cimentícios e influencia o comportamento reológico da pasta de cimento (POUPELLOZ *et al.*, 2020). Assim, se a resistência à compressão deve ser correlacionada com as quantidades de hidratos minerais produzidos, a resistência inicial do cimento supersulfatado hidratado ocorre devido à formação de etringita primária (Figura 4) (MIDGLEY, 1971).

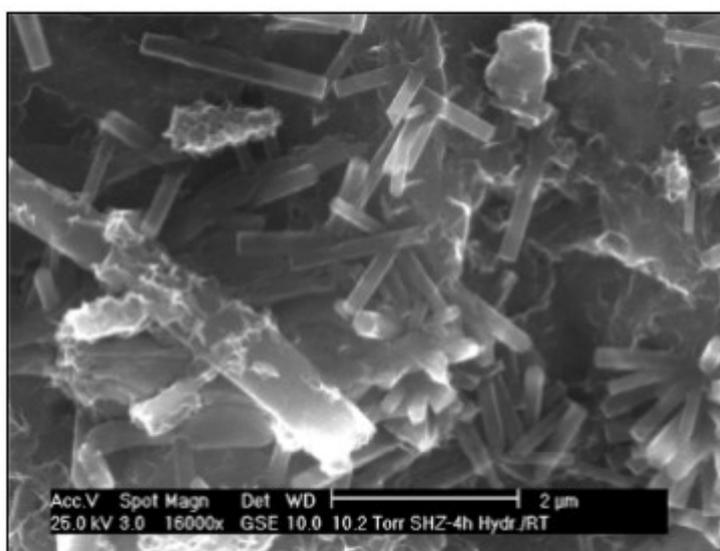
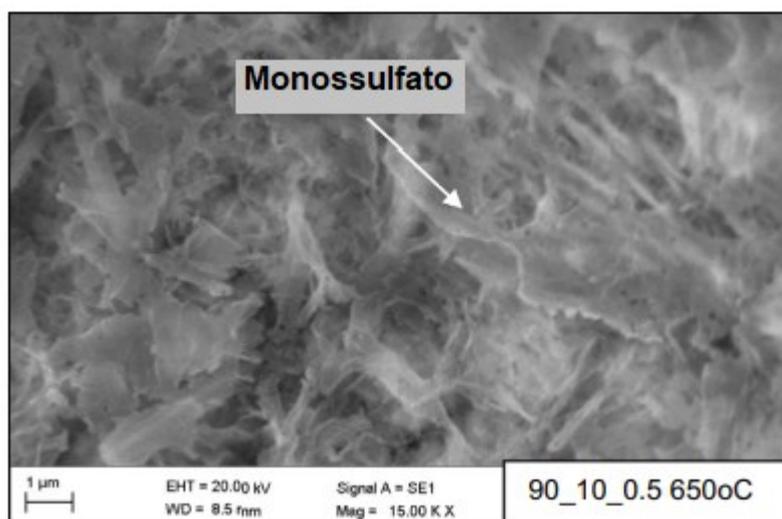


Figura 4: Etringita acicular formada após 4 horas de hidratação do CSS. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura.
Fonte: Matschei *et al.* (2005)

Durante a hidratação do CSS a etringita é precipitada nos poros da matriz a partir de soluções supersaturadas com íons Ca^{2+} , Al^{3+} e SO_4^{2-} , e sua formação é

crucial para o desenvolvimento de força em idades iniciais (MATSCHEI *et al.*, 2005). Entretanto, a estabilidade dos materiais à base de etringita é altamente dependente das condições reacionais do meio (umidade relativa, temperatura, presença de CO₂) (NDIAYE *et al.*, 2017).

O sulfato de cálcio, de acordo com Mun *et al.* (2007), desempenha um papel de extrema importância no sistema, pois fornece os íons sulfato que reagem com os íons de alumínio e cálcio contidos na escória para formar etringita. Com baixo teor de sulfato de cálcio, os íons Ca²⁺ e Al³⁺ residuais reagem com água para formar aluminato de cálcio hidratado (C₄AH₁₃) (Eq. 2), ou reagem com os íons sulfato contidos na etringita, convertendo-a a monossulfato (C₆ASH₁₂), Equação 3, de resistência inferior (Figura 5).



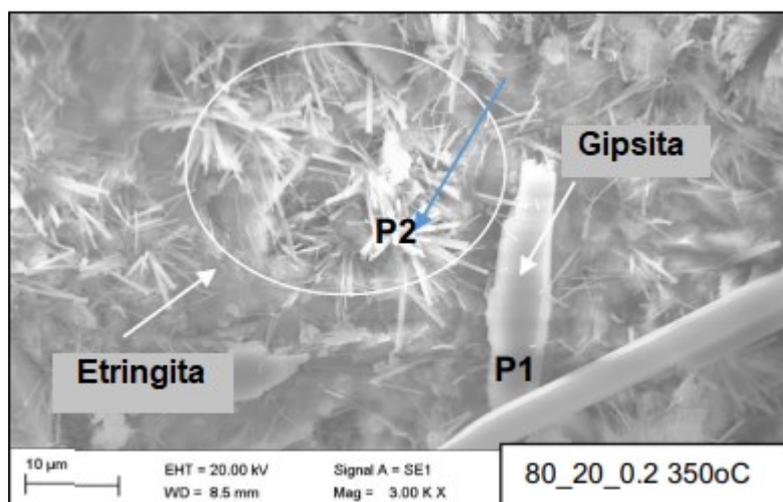
**Figura 5: Micrografia de pasta de CSS formulada com 10% de sulfato de cálcio (fosfogesso).
Fonte: Gracioli *et al.* (2020)**

Em contraste, altos teores de CaSO₄ resultam em anidrita residual, que se convertem em gipsita, como pode ser observado na Figura 6 e na Equação 4,

⁷ C₄AH₁₃ = Ca(AlO₂)₂.H₂O

⁸ C₆ASH₁₂ = 3CaO.Al₂O₃.CaSO₄.12H₂O

causando expansão de volume e consequentes rachaduras das argamassas, diminuindo as interações dos hidratos formados (GRACIOLI *et al.*, 2020).



**Figura 6: Micrografia de pasta de CSS formulada com 20% de sulfato de cálcio (fosfogesso).
Fonte: Gracioli *et al.* (2020)**

Portanto, o monitoramento da evolução das reações de hidratação, enfatizando os fatores que podem levar a um aumento ou decréscimo significativos na resistência mecânica dos cimentos supersulfatados, tanto nos estágios iniciais quanto em tempos superiores de cura, são de interesse no estudo de materiais cimentícios.

3.3. Instabilidade da etringita

A etringita é formada no cimento supersulfatado no período inicial da reação de hidratação. Palou *et al.* (2005), afirmam que a etringita é sensível a fatores como: pH, relação $\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ e relação $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, sendo convertida rapidamente em monossulfato. De acordo com os autores, a conversão da etringita a monossulfato ocorre pela falta de sulfatos no sistema, pois no início das reações de hidratação as partículas de anidrita são envoltas pela etringita, não se dissolvendo suficientemente.

⁹ $\text{CSH}_2 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Paralelamente, ocorre a formação de C-S-H, processo que libera hidróxido de cálcio ao meio reacional. Este fenômeno aumenta o pH da solução de imersão, contribuindo para a degradação da etringita.

Mun *et al.* (2007) produziram CSS's utilizando entre 1 e 10% de ativador alcalino. Verificou-se que, ao utilizar grandes quantidades de ativador, o pH do sistema atingiu valores acima de 13, obstaculizando a formação de etringita.

Corroborando com os estudos acima citados, Matschei *et al.* (2005) associaram a instabilidade da etringita à formação de monossulfato ao verificar um elevado valor de pH na solução dos poros. De acordo com os autores, alterações de pH afetam o equilíbrio químico do sistema, causando a conversão da etringita em monossulfato e, posteriormente, a precipitação de cristais de etringita secundária, de característica expansiva, na superfície dos grãos de escória.

Rubert *et al.* (2018), por sua vez, observaram instabilidade da etringita de forma acentuada ao utilizar 0,5% e 0,8% de ativador (KOH) em pastas de CSS (Figura 7). Segundo o trabalho, a instabilidade da etringita foi associada à alta concentração de sulfatos solúveis disponíveis no sistema, que induziram a precipitação de etringita na superfície dos grãos de escória, resultando em seu isolamento e conversão em monossulfato. Essa hipótese explicaria a menor formação de etringita ao invés de uma interrupção em sua formação. A instabilidade foi mais evidente em pastas formuladas com alto teor de KOH e de sulfato de cálcio (0,8% KOH e 20% de CS). Os autores evidenciam ainda que a dissolução da anidrita é dificultada quando utilizado baixo percentual de KOH (0,2%), o que evitaria o isolamento dos grãos de escória.

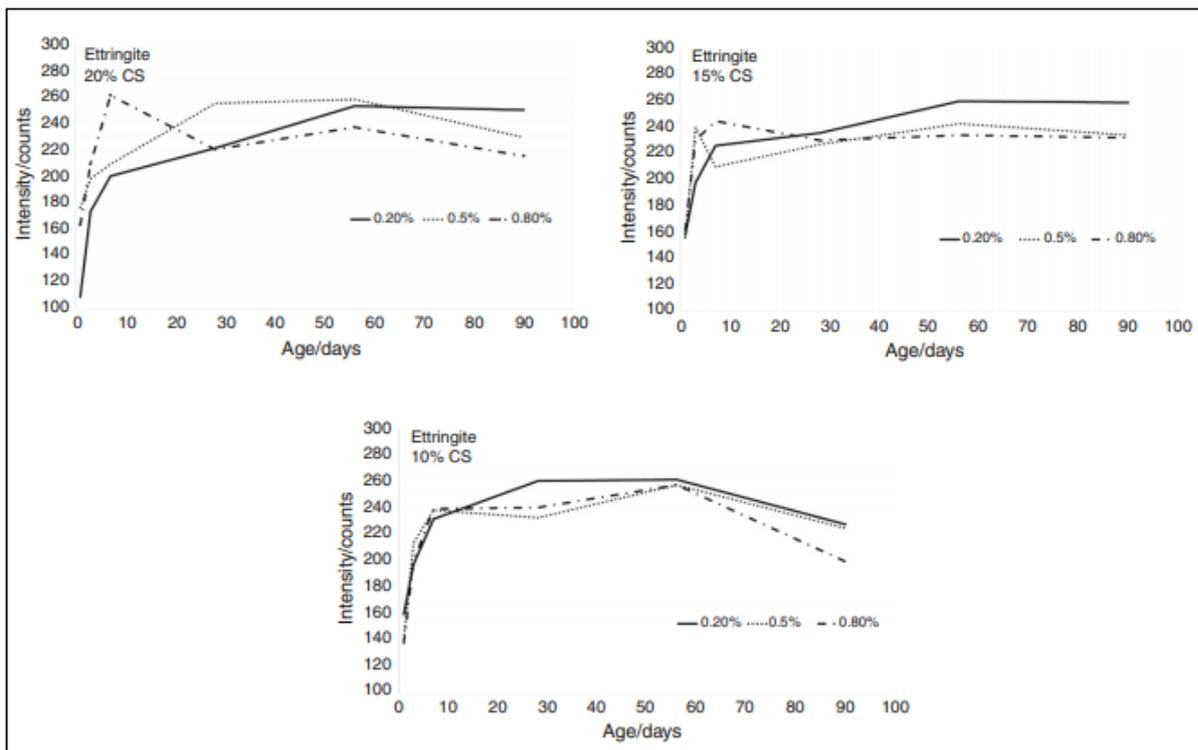


Figura 7: Intensidade da etringita em pastas de CSS formuladas com 0,2, 0,5 e 0,8% de ativador alcalino.

Fonte: Rubert et al. (2018)

Já o estudo realizado por Trentin (2020) em pastas de CSS revelou instabilidade da etringita aos 49 dias de hidratação em todos os CP's curados em $\text{Ca}(\text{OH})_2$, independentemente do traço e da fonte de sulfato de cálcio (G: gipsita ou F: fosfogesso), sendo as composições de CSS estudadas 80.20G; 90.10G; e 90.10F.

Os resultados obtidos por Trentin (2020) mostraram que todas as composições curadas em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sofreram queda de resistência mecânica entre 28 e 49 dias, como mostra o gráfico da Figura 8. A instabilidade da etringita nas amostras foi identificada por difratometria de raios X (DRX), com a diminuição dos sinais de etringita em aproximadamente $9,1^\circ$ (2θ) aos 49 dias de hidratação (Figura 9).

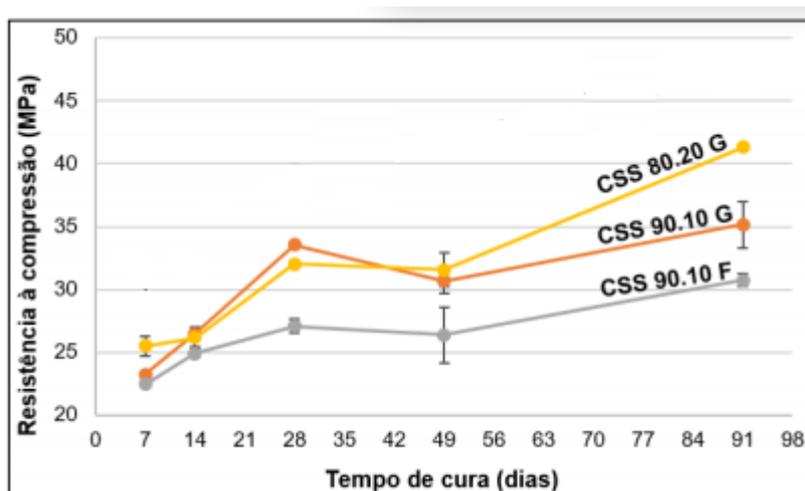


Figura 8: Resistência mecânica dos corpos de prova curados em Ca(OH)₂.
Fonte: Trentin (2020)

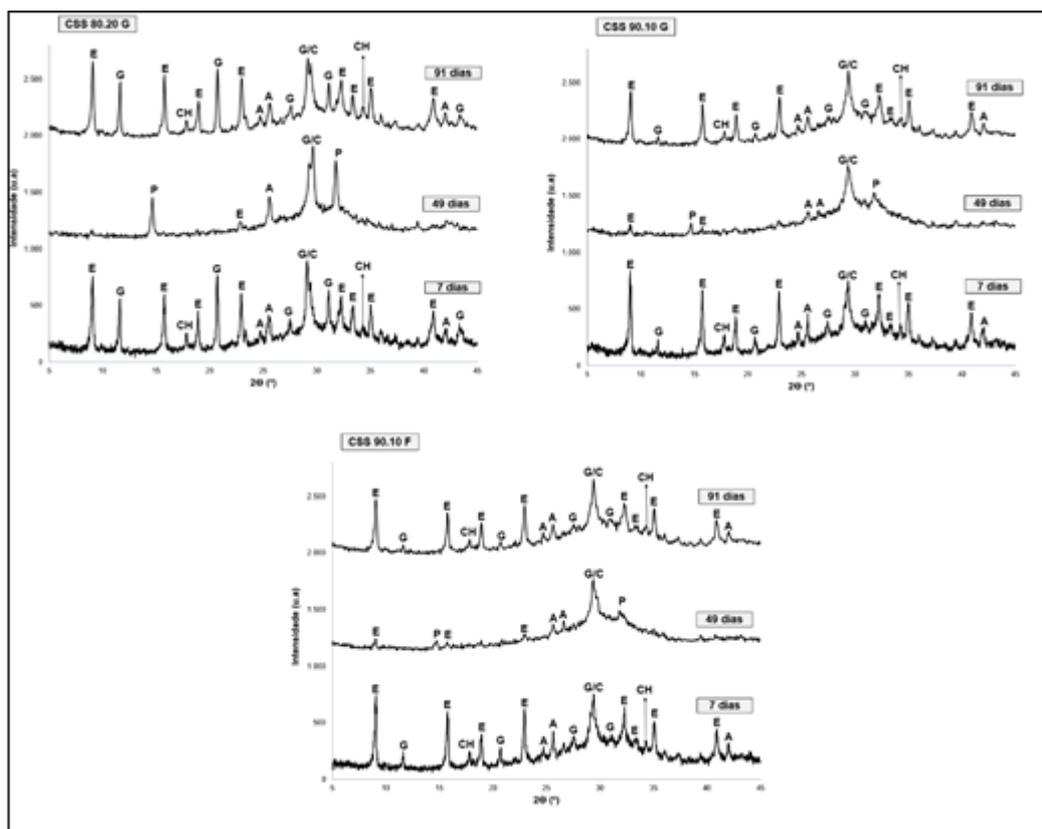


Figura 9: DRX das pastas de CSS produzidas por Trentin (2020). E: etringita, G: gipsita, A: anidrita, C: calcita, CH: hidróxido de cálcio, P: portlandita.
Fonte: Adaptado de Trentin (2020)

As amostras formuladas com 80% de escória e 20% de gipsita (80.20G) apresentaram menor formação de etringita que as demais composições. A hipótese explorada pela autora é de que, nas pastas curadas em solução de Ca(OH)₂, a

instabilidade dos produtos formados pode ter ocorrido por conta da alcalinidade excessiva do sistema (TRENTIN, 2020).

Liu *et al.* (2020) constataram a instabilidade da etringita em pastas de CSS com composição única de 80% de escória com alto teor de alumina (13,99%), 15% de fosfogesso, 5% de clínquer de CP e relação a/c 0,4. Para a produção das pastas, diferentes amostras de fosfogesso foram calcinadas à 150 °C (SSC-A4), 350 °C (SSC-B4), 600 °C (SSC-C4) e 800 °C (SSC-D4) por 2 horas, além de uma pasta referência, produzida com fosfogesso não calcinado (SSC-O). A cura ocorreu em câmara úmida (U.R. >90% e T= 20 ± 1 °C). As reflexões referentes a etringita não puderam ser identificadas por DRX aos 28 dias para nenhuma das amostras produzidas com fosfogesso calcinado, a instabilidade persistiu até a idade de 90 dias, conforme Figura 10.

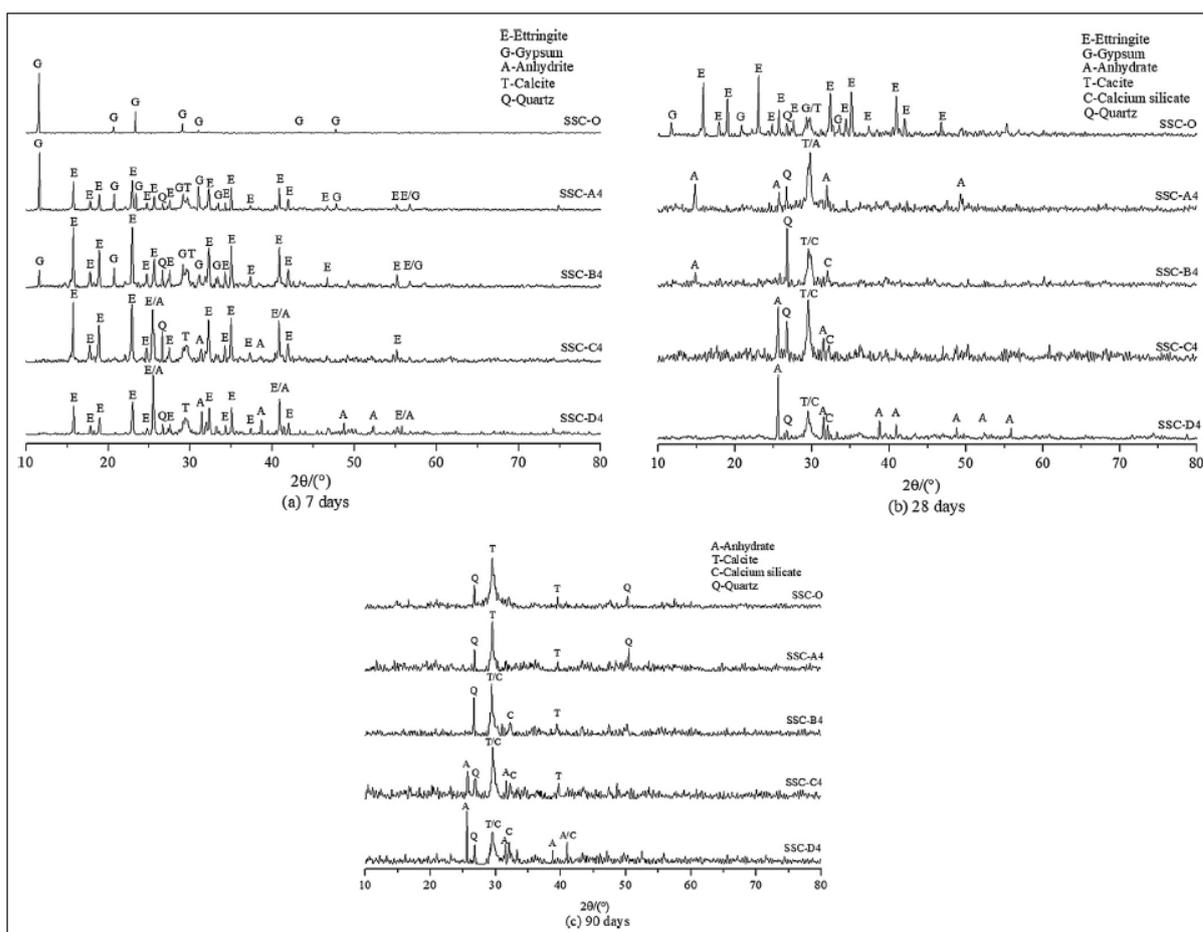


Figura 10: Difractometria de raios-X de pastas de CSS formuladas com fosfogesso calcinado por 2 horas aos (a) 7 dias, (b) 28 dias e (c) 90 dias.

Fonte: Liu *et al.* (2020)

De acordo com Liu *et al.* (2020), a mudança no sistema entre 7 e 28 dias ocorreu devido a formação de ácido fosfórico, formado pela interação do fosfato solúvel, proveniente do fosfogesso, com a água da matriz, resultando na diminuição da alcalinidade dos poros e menor dissolução da escória, o que afetou a formação da etringita, resultando em prejuízo ao desenvolvimento da resistência mecânica do cimento, que não teve aumento expressivo entre 28 e 90 dias.

3.3.1. Causas da instabilidade da etringita

3.3.1.1. Condições de pH

O processo inicial de hidratação da escória depende, geralmente, das condições de pH do sistema. Portanto, o valor do pH é considerado um fator determinante para o desenvolvimento de resistência à compressão do CSS (MUN *et al.*, 2007).

A alcalinidade da solução dos poros é o fator que mais impacta na formação de etringita no sistema (MUN *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2020). Quando o valor do pH é favorável, a alumina reage mais facilmente com a anidrita e o hidróxido de cálcio para formar a etringita. Se o pH for alto o suficiente, uma grande quantidade de gel C-S-H também será produzido. O pH necessário varia de 10,5 a 12,5, enquanto o ideal é 11,8 (LIU *et al.*, 2020). Além disso, uma alcalinidade acentuada no sistema é benéfica para a dissolução da escória, pois nessa situação ocorre maior liberação dos íons silício e alumínio (LIU *et al.*, 2020). Entretanto, se após a dissolução da escória o pH apresentar valores acima de 13 a formação de etringita pode ser dificultada, ocorrendo, preferencialmente, a formação de monossulfato (MUN *et al.*, 2007).

Juenger *et al.* (2011), discorrem sobre os valores de pH no processo de hidratação de CSS formulados com diferentes ativadores alcalinos. De acordo com os autores, em sistemas ativados por cimento Portland ou cal, o pH inicial estaria próximo de 12,5 e, posteriormente, reduz para valores entre 11,5 e 12. Ao utilizar KOH, os valores iniciais de pH são próximos a 13, diminuindo para 12 em idades seguintes.

Matschei *et al.* (2005), consideram que a formação de monossulfato no CSS estaria associada à instabilidade da etringita, ocasionada por altos valores de pH no sistema, o que resultaria em materiais com baixa resistência mecânica. A fim de

investigar a relação do pH com o desenvolvimento de força do CSS os autores prepararam pastas com maior conteúdo alcalino, substituindo a água da mistura por uma solução de KOH 0,25 mol L⁻¹.

Com o aumento do teor alcalino no sistema, foi observado um retardo na formação de produtos de hidratação em idades iniciais, causando uma perda de resistência das pastas, conforme Figura 11. Decorridos 28 dias de hidratação, o grau de reação da escória das pastas preparadas com KOH 0,25 mol L⁻¹ foi cerca de 20% menor que das pastas preparadas com água. A situação considerada ideal pelos autores é aquela em que o pH varia entre 12,3 e 11,7 durante as primeiras horas de hidratação, e entre 11,7 e 12 após.

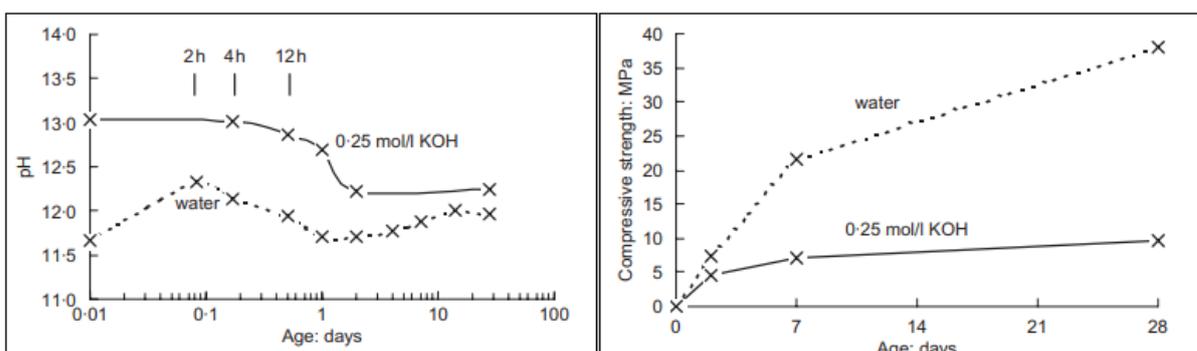


Figura 11: pH das soluções de poros do CSS formulado com água e com solução de KOH 0,25 mol L⁻¹ (relação a/c: 0,40) e suas respectivas resistências até a idade de 28 dias.
Fonte: Matschei et al. (2005)

Gracioli *et al.* (2020), baseando-se nos estudos de Matschei *et al.* (2005) e Mun *et al.* (2007), monitoraram o pH de pastas elaboradas com fosfogesso, como fonte de sulfato de cálcio, calcinado a 350 °C e 650 °C e KOH como ativador alcalino. Os resultados obtidos por Gracioli *et al.*, (2020) estão expostos na Figura 12. Segundo os autores, para as pastas produzidas com fosfogesso calcinado a 350 °C, todas as amostras contendo 0,2% de KOH apresentaram valores de pH dentro das faixas recomendadas, enquanto as amostras contendo 0,5% de KOH mostraram valores de pH acima do recomendado nas primeiras horas de hidratação. Todas as amostras com 0,8% de ativador alcalino apresentaram pH acima do indicado. Para as pastas elaboradas com fosfogesso calcinado a 650 °C, tanto as amostras formuladas com 0,5% quanto com 0,8% de ativador apresentaram valores de pH acima do

recomendado. Apenas as pastas preparadas com 0,2% de KOH atingiram valores dentro da faixa de recomendação.

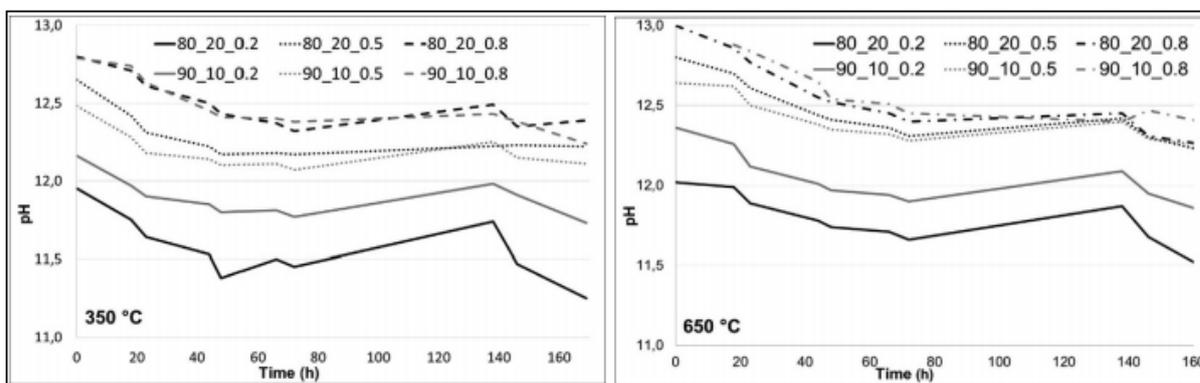


Figura 12: Valores de pH de pastas de CSS contendo fosfogesso calcinado a 350 °C e 650 °C. Fonte: Gracioli *et al.* (2020)

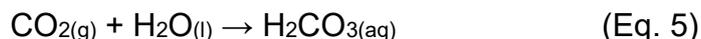
De acordo com Liu *et al.* (2020), existe correlação entre o valor de pH do sistema e o desenvolvimento de resistência mecânica e a instabilidade da etringita, pois o pH do sistema afeta diretamente sua formação.

3.3.1.2. Carbonatação

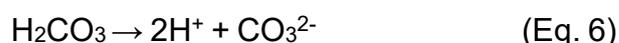
A carbonatação de materiais cimentícios à base de etringita, bem como a velocidade de carbonatação, está relacionada às condições ambientais às quais o material será/está exposto e à suas propriedades estruturais (NDIAYE *et al.*, 2017).

Em compostos cimentícios, a carbonatação é caracterizada pela reação entre o dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera, e produtos de hidratação que possuem cálcio em sua estrutura química ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, etringita e C-S-H) (PINTO *et al.*, 2020). O processo intercorre por um fenômeno de transporte chamado difusão, definido por Callister (2002) como “transporte de massa que ocorre em um sistema quando nele existe um gradiente de concentração química”. No interior de matrizes sólidas a difusão ocorre por movimentação de cátions e ânions (CALLISTER, 2002).

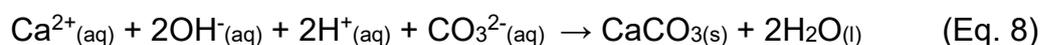
De acordo com Silva (2007), inicialmente, ao se difundir pelos poros da matriz cimentícia e na presença de umidade, o CO_2 reage para formar ácido carbônico (H_2CO_3) (Eq. 5):



Todavia, devido a água presente no sistema, tanto o H_2CO_3 quanto os cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são dissolvidos nos poros do concreto (Eq. 6 e 7, respectivamente), liberando os íons H^+ , CO_3^{2-} , Ca^{2+} e OH^- .



Estes íons, ao interagirem, dão origem ao carbonato de cálcio (CaCO_3), conforme Equação 8, que precipita e preenche os poros devido a sua massa molar, superior a do $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Essa redução da porosidade, que pode ser benéfica quando em regime de cura e tempo controlados, resulta em aumento da resistência mecânica do corpo-de-prova. No entanto, em situações de carbonatação demasiada esse preenchimento pode gerar fissuras no concreto, pela matriz não comportar o aumento do volume causado pelo excesso de CaCO_3 (VISSER, 2014; MORANDEAU *et al.*, 2014; SHAH *et al.*, 2018). Todavia, a velocidade de difusão ao interior da matriz é lenta, pois antes de ingressar o CO_2 tende a se combinar com os álcalis e a portlandita presentes na superfície, mostrando-se mais propenso a penetrar mais profundamente quando as reações superficiais se encontram em situação de equilíbrio químico (Figura 13) (SILVA, 2007; VISSER, 2014).

As matrizes cimentícias apresentam alta alcalinidade inicial, devido à dissolução de fases básicas em sua rede de poros. Porém, como efeito de interações dessas fases com o CO_2 , a solução intersticial da matriz tem seu pH diminuído para

aproximadamente 9, iniciando a despassivação da armadura (PINTO *et al.*, 2020). Nessa situação o ataque do H_2CO_3 ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é facilitado, pois a portlandita se mostra altamente solúvel em meio ácido. A difusão da frente de carbonatação provoca alterações nas propriedades físico-químicas do concreto (SILVA, 2007).

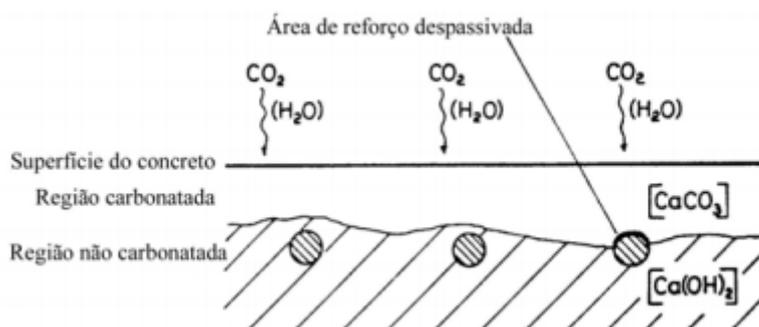


Figura 13: Representação esquemática da frente de carbonatação.
Fonte: Silva (2007)

A carbonatação de cada produto de hidratação iniciará conforme o pH da solução de cura atingir um valor abaixo da sua respectiva faixa de estabilidade, de acordo com valores sugeridos por Visser (2014) e sintetizados na Tabela 5:

Tabela 5: Estágios da carbonatação de acordo com faixa de pH

Estágio	pH
1 (não carbonatado)	> 12,5
2	11,6 a 12,6
3	10,5 a 11,6
4	10,0 a 10,5
5 (carbonatado)	<10

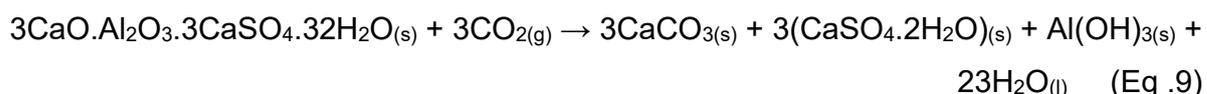
Fonte: Adaptado de Visser (2014)

Bertos *et al.* (2004) propõem uma síntese das etapas que ocorrem durante o processo de carbonatação de materiais cimentícios:

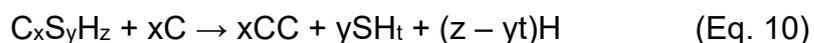
1. Difusão do CO_2 ;
2. Penetração do CO_2 nos poros da matriz sólida;
3. Mudança de fase do $\text{CO}_{2(\text{g})}$ para $\text{CO}_{2(\text{aq})}$;

4. Transformação do $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ em H_2CO_3 ;
5. Decréscimo do pH, geralmente em 3 unidades, devido a ionização do H_2CO_3 ;
6. Hidratação das fases minerais e início da carbonatação; e
7. Precipitação das fases sólidas, entre elas calcita, portlandita, dióxido de silício e alumina, além de silicato hidratado pela descalcificação do C-S-H.

Tratando-se da etringita, é indicado que sua decomposição, devido à interação com o CO_2 , resulte na formação de gipsita e gel alumina, conforme a Equação 9, descrita por Pinto *et al.* (2020) e Ndiaye *et al.* (2017). A presença de dióxido de carbono e umidade na matriz cimentícia pode causar carbonatação levando à decomposição das fases hidratadas.



O processo de carbonatação do C-S-H, por sua vez, amplamente relatado por Morandea *et al.* (2014), Pinto *et al.* (2020) e Ndiaye *et al.* (2017), por consenso, se trata de um processo complexo de descalcificação-polimerização, com formação de sílica gel amorfa, sem estequiometria definida, conforme equação genérica, Eq. 10:



Pinto *et al.* (2020), acompanharam o avanço da carbonatação em concretos formulados na proporção 1: 1,4: 2,1 (CSS: areia: brita). Os corpos-de-prova foram expostos a ambiente controlado, com teor de CO_2 de $5\% \pm 1$. Os resultados obtidos pelos autores confirmaram que a carbonatação em matrizes de CSS ocorre predominantemente nas fases C-S-H e etringita. A comparação entre as fases apresentadas pela amostra referência (não-carbonatada) e carbonatada é mostrada no difratograma da Figura 14. Conforme os autores, a carbonatação em amostras de CSS foi caracterizada pelo aparecimento de manchas esbranquiçadas, o que permitiu que a aferição da profundidade de carbonatação, nesse caso, pôde ser realizada

antes mesmo da aspersão de solução de fenolftaleína (indicador) (PINTO *et al.*, 2020).

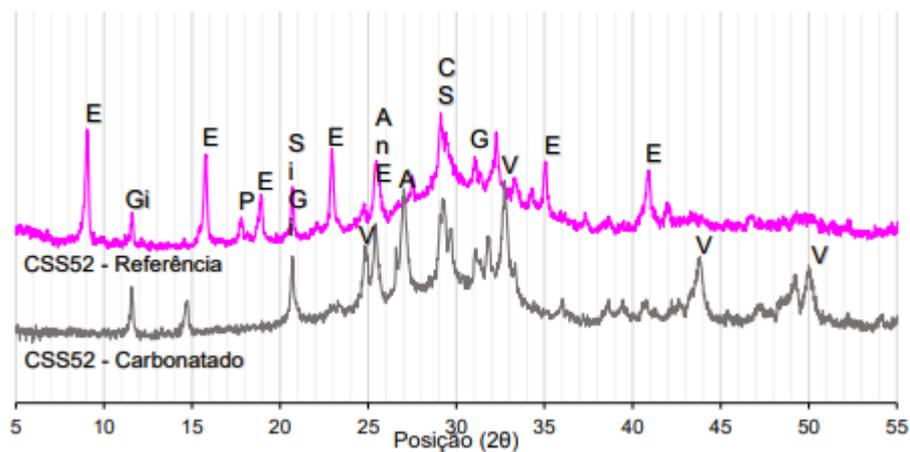


Figura 14: Difrátogramas de raios-X de amostra de CSS carbonatada e amostra não carbonatada. E: etringita, Gi: gipsita, P: portlandita, C: calcita, V: valerita, A: aragonita, S: silicato de cálcio hidratado, G: gehlenita.

Fonte: Pinto *et al.* (2020)

Fatores como relação água/cimento também influenciam no processo de carbonatação das estruturas, sendo que concretos de baixa permeabilidade, porosidade e distribuição dos poros apresentam maiores resistências à carbonatação (MORANDEAU *et al.*, 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente estudo, CSS formulados com 80% de escória de alto-forno, 20% de sulfato de cálcio (gipsita) e 5% de ativador alcalino (CP V-ARI) foram submetidos a quatro procedimentos de cura distintos. A referida composição foi escolhida com base em estudos anteriores desenvolvidos por Rubert *et al.* (2018), Liu *et al.* (2020) e Trentin (2020), em que corpos de prova desenvolvidos com composição similar apresentaram instabilidade da etringita e/ou decréscimo da resistência à compressão em idades intermediárias entre 28 e 60 dias de hidratação.

A fim de avaliar o desenvolvimento dos produtos de hidratação e compreender a causa de uma possível instabilidade, realizaram-se ensaios de resistência mecânica em idades de 7, 28, 58 e 92 dias, além de análises de microestrutura, objetivando relacionar os resultados obtidos com as alterações microestruturais ocorridas no interior da matriz cimentícia.

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Escória granulada de alto-forno

A escória granulada de alto-forno utilizada neste trabalho também foi aplicada no estudo de Trentin (2020), e sua composição química, disponibilizada pelo fornecedor, pode ser verificada na Tabela 6.

As exigências para escória ser empregada na obtenção do CSS, de acordo com a norma EN 15743/2010 (EN 15743, 2010), é que a escória deve apresentar 2/3 em massa, da soma de $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2$; e valor $> 1,0$ para a relação $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2)$ em massa. Segundo dados demonstrados na Tabela 6, onde se observa a relação $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2)$ maior que 1,0 e a porcentagem mássica $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2$ superior a 66,7, conclui-se que o material é adequado para a produção de CSS. O teor de alumina (Al_2O_3) determinado na escória foi de 13,3%, mesmo que uma quantidade mínima não seja exigida (EN 15743, 2010).

Tabela 6: Composição química da escória de alto-forno.

Componente	Porcentagem	EN 15743/2010
CaO	42,8	-
SiO ₂	31,3	-
Al ₂ O ₃	13,3	-
MgO	4,8	-
SO ₃	2,6	-
P.F.*	2,6	-
Fe ₂ O ₃	0,7	-
TiO ₂	0,6	-
K ₂ O	0,4	-
Adições inorgânicas do processo	6	-
CaO+MgO+SiO ₂	78,9	≥ 66,7
(CaO+MgO)/(SiO ₂)	1,52	≥ 1,0
Massa específica = 2,83 g/cm ³		
Superfície específica (método de Blaine) = 4460 cm ³ /g		

Fonte: Fornecedor. Adaptado de Trentin (2020)

***P.F. = Perda ao fogo**

As reflexões obtidas por difratometria de raios-X da escória em estado anidro são apresentadas na Figura 15.

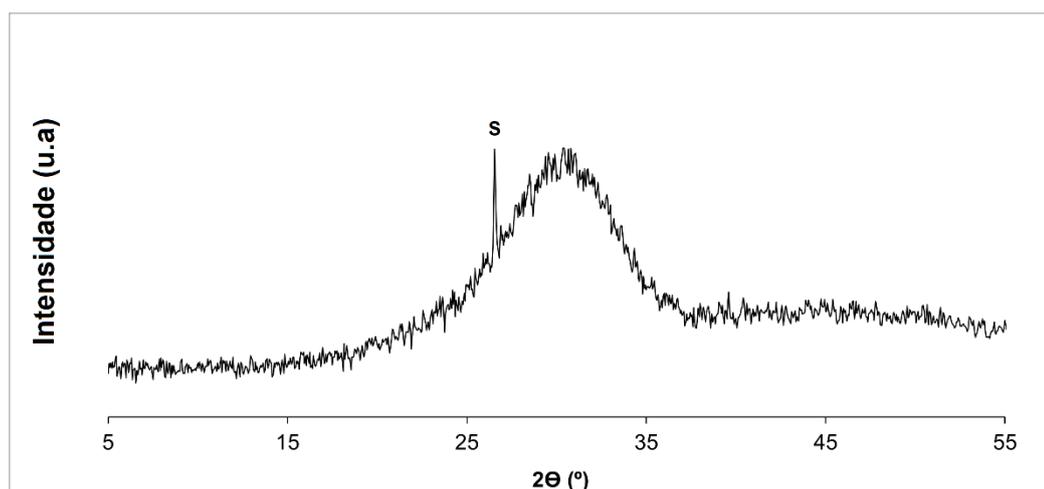


Figura 15: Difratograma referente às reflexões da escória de alto-forno em 2θ. S: dióxido de silício.

Fonte: Adaptado de Trentin (2020)

As reflexões mostram que o material não possui estrutura cristalina definida.

4.1.2. Sulfato de cálcio

A fonte de sulfato de cálcio utilizada no presente estudo foi o mineral gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Na Tabela 7, é possível verificar sua composição química, segundo o fornecedor do material.

Tabela 7: Composição química da fonte de sulfato de cálcio.

Componente	Porcentagem
SO_3	63,75
CaO	34,27
Na_2O	0,19
MgO	0,19
SiO_2	0,16
Al_2O_3	0,15
P_2O_5	0,10
SrO	0,10
K_2O	0,09
Fe_2O_3	0,08
ZrO_2	0,01

Fonte: Fornecedor

Para utilização no preparo das pastas, o sulfato de cálcio passou inicialmente por moagem em moinho de bolas e, após, foi peneirado em peneira de malha $150\mu\text{m}$. Na sequência, para que o material atingisse sua forma anidra, adotou-se a metodologia proposta por Rubert *et al.* (2018). Para tanto, a gipsita foi calcinada em mufla a temperatura de 650°C durante uma hora, com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os difratogramas da Figura 16 referem-se à gipsita e a anidrita. É possível observar que após a calcinação o sulfato de cálcio diidratado sofreu transição para a fase anidra, apresentando reflexões características de anidrita.

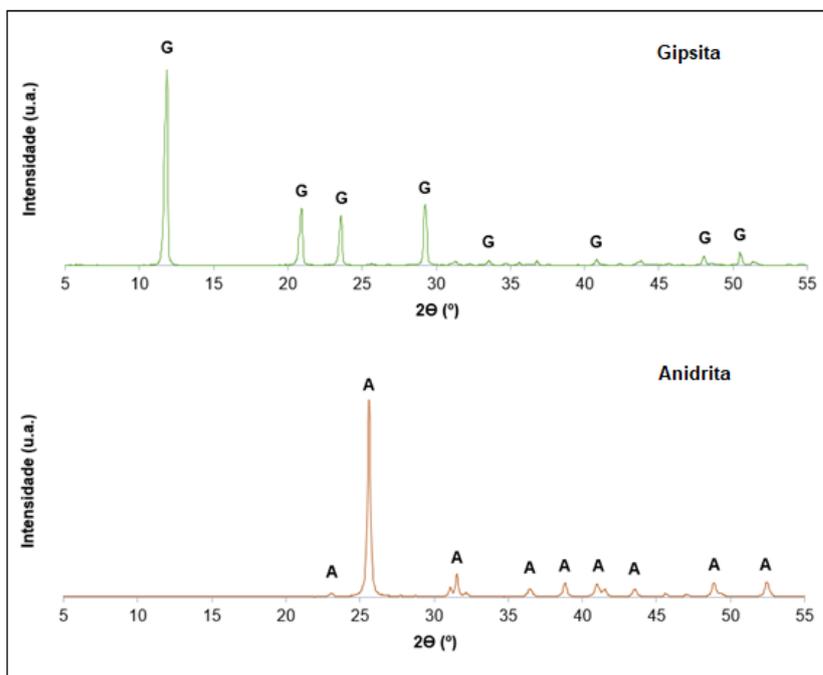


Figura 16: Difractogramas correspondentes as fases gipsita (G) e anidrita (A), respectivamente.
Fonte: Autora

O uso do sulfato de cálcio diidratado não é viável em CSS, pois as reações necessárias para o ganho de resistência à compressão são prejudicadas devido à menor liberação de cálcio para o sistema (Gracioli *et al.*, 2015).

4.1.3. Ativador Alcalino

O ativador alcalino utilizado no estudo foi um cimento Portland tipo V de alta resistência inicial (CP V-ARI) da marca Itambé. Na Tabela 8, pode-se verificar os dados da composição química do aglomerante, segundo a fornecedora.

Tabela 8: Composição química do CP V-ARI.

Elemento	Teor (%)
CaO	61,86
SiO ₂	19,32
Al ₂ O ₃	4,58
Fe ₂ O ₃	3,07
SO ₃	3,05
P.F.*	2,6
MgO	1,97
Resíduo insolúvel	0,93
CaO livre	0,82
Equivalente alcalino	0,69
Massa específica = 3,09 g/cm ³	
Superfície específica (método de Blaine) = 4405 cm ² /g	

Fonte: Fornecedor

4.1.4. Cal (Solução de Ca(OH)₂)

Para o preparo da solução de cura 1 (Ccal), utilizou-se cal hidratada CH III da marca Ouro Verde, disponível no Laboratório de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

4.1.5. Álcool isopropílico

Para o procedimento de interrupção da hidratação, utilizou-se o reagente álcool isopropílico da marca Sigma-Aldrich.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Preparação das Pastas

As pastas de cimento supersulfatado utilizadas neste estudo foram produzidas com composição única de 80% de escória e 20% de gipsita, de acordo com Tabela 9.

Tabela 9: Material utilizado para moldagem das pastas de cimento, considerando 100 g.

Pasta	Escória (g)	Gipsita (g)	CP V-ARI (ativador alcalino) (g)	Relação a/c
CSS 80.20	76	19	5	0,45

Fonte: Autora

O procedimento de preparação das pastas foi o seguinte:

- Pesagem dos materiais (escória, gipsita, CP V-ARI e água), Figura 18;
- Mistura dos materiais secos;
- Adição de água durante 30 segundos;
- Mistura manual da pasta durante 30 segundos;
- Repouso por 150 segundos; e
- Mistura manual da pasta durante 30 segundos.



Figura 17: Materiais secos e água após pesagem.

Fonte: Autora

A moldagem foi realizada em moldes cúbicos de dimensões 30x30x30 mm, Figura 18.



Figura 18: Moldes cúbicos 30x30x30 mm.
Fonte: Autora

4.2.2. Procedimentos de cura

Os procedimentos de cura foram definidos com o objetivo de avaliar a influência de ambientes diversos no desenvolvimento dos produtos de hidratação do CSS. Para tal fim, utilizaram-se corpos de prova cúbicos de dimensões 30x30x30 mm, expostos a curas submersas e não-submersas, de acordo com a Figura 19.

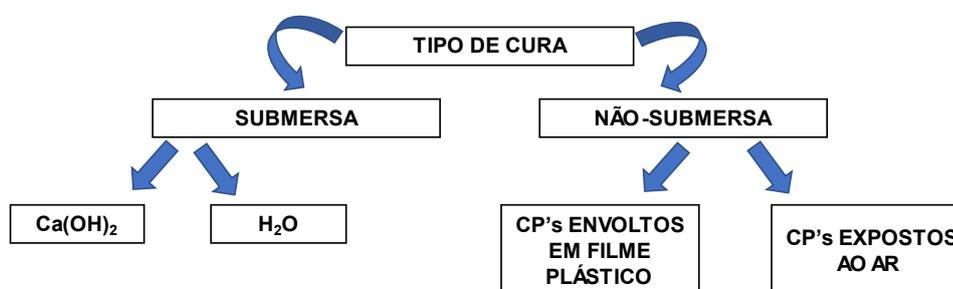


Figura 19: Representação esquemática dos procedimentos de cura.
Fonte: Autora

As condições específicas adotadas para cada tipo de cura foram as seguintes:

- **Cura 1 (C:cal):** CP's submersos em solução saturada de Ca(OH)_2 (CaO 3 g/L), à 25 °C;
- **Cura 2 (C:água):** CP's submersos em água destilada, à 25 °C;
- **Cura 3 (C:úmida):** 95-100% de U.R. no sistema (lâmina de água), com CP's envoltos em filme plástico, à 25 °C; e

- Cura 4 (C:ar): 95-100% de U.R. no sistema (lâmina de água), à 25 °C.

Na Figura 20, pode-se observar os CP's envoltos em filme plástico, referentes a cura 3, antes do fechamento do sistema e início da cura.



Figura 20: CP's designados a C:úmida, antes do fechamento do sistema.
Fonte: Autora

Na Figura 21, apresenta-se os recipientes prontos para serem fechados e acondicionados em câmara de temperatura controlada (25°C), em diferentes ângulos.



Figura 21: Sistemas de cura vistos de diferentes ângulos.
Fonte: Autora

4.2.3. pH

As aferições de pH nos sistemas C:cal e C:água, de cura submersa, foram realizadas três vezes por semana durante as duas primeiras semanas e, posteriormente, nas idades de ensaio. O equipamento utilizado foi eletrodo/pHmetro portátil digital da marca AKSO disponível no Laboratório de Materiais da UTFPR – Campus Pato Branco (Fig. 22). Para fins de checagem da resposta do eletrodo, o equipamento foi calibrado antes de cada uso.



Figura 22: eletrodo/pHmetro.
Fonte: Autora

As amostras curadas nos sistemas C:úmida e C:ar permaneceram fechadas até as idades requeridas para ensaio, nas quais, após determinação da resistência à compressão, foram aspergidas com fenolftaleína, a fim de identificar possíveis pontos com diferença de pH no interior da matriz. Ao utilizar fenolftaleína como indicador, a leitura estimada da faixa de pH se faz avaliando a alteração da coloração (Pinto *et al.*, 2020), conforme mostra a Figura 23.

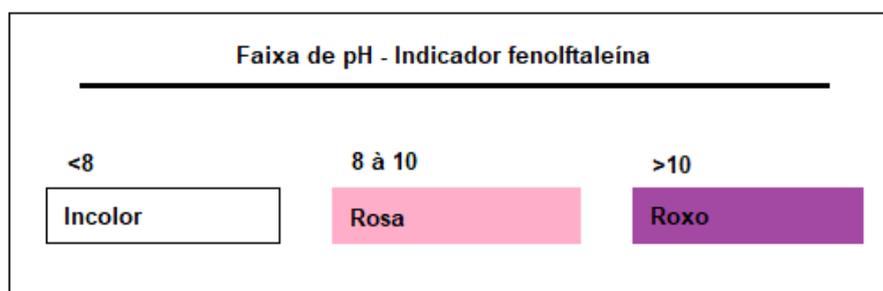


Figura 23: faixas de cores para estimativa do pH utilizando fenolftaleína.
Fonte: Adaptado de Pinto *et al.* (2020)

A inspeção visual foi realizada aos 56 e 92 dias.

4.2.4. Resistência à Compressão

Para realização dos ensaios de resistência à compressão foram utilizados corpos de prova cúbicos com dimensões de 30x30x30 mm, conforme descrito no item 3.2.1. Os CP's foram produzidos em triplicata para cada idade (7, 28, 58 e 92 dias) e para cada tipo de cura, vide item 3.2.2. Abaixo, Figura 24, os CP's exemplares utilizados no ensaio, após desmoldagem.



Figura 24: CP's de CSS utilizados no teste de resistência à compressão, logo após desmoldagem.

Fonte: Autora

Para realização dos ensaios de resistência à compressão foi utilizada prensa hidráulica EMIC localizada no laboratório de materiais da UTFPR – Campus Pato Branco, vide Figura 25.



Figura 25: Prensa hidráulica (EMIC).
Fonte: Autora

4.2.5. Interrupção da Hidratação

Após o rompimento dos corpos-de prova nas idades requeridas para teste, as amostras de pasta de CSS foram fragmentadas em pedaços de aproximadamente 10 mm com auxílio de um martelo. Em seguida, a hidratação foi interrompida pelo método de troca de solvente, utilizando álcool isopropílico, pois é considerado o menos agressivo à estrutura da matriz cimentícia (MASOUDI e HOOTON, 2019). As amostras foram armazenadas em isopropanol por 2 horas, filtradas em sistema de filtração a vácuo sobre papel filtro, e levadas a estufa por 24 horas a 40 ± 1 °C.

4.2.6. Difractometria de raios-X

Esta técnica é utilizada em materiais cimentícios com o intuito de identificar as fases anidras, bem como os produtos formados a partir dos períodos de hidratação do cimento (SKOOG *et al.*, 2006). De acordo com Masoudi e Hooton (2019), as fases primárias possíveis de identificar pela difratometria de raios-X são etringita, gipsita, calcita e anidrita.

As amostras foram analisadas no Laboratório Central de Análises da UTFPR - Pato Branco, utilizando equipamento Rigaku Minflex 600, de acordo com as seguintes condições:

- Comprimento de onda de 1,54 Å;
- Intervalo de leitura de 5° a 60° (2 θ);
- Velocidade de varredura de 3°/min; 0,05°/s;
- Radiação de Cu-K α

4.2.7. Análise térmica – TG/DTG

As análises térmicas, em compostos cimentícios, servem de complemento as demais análises instrumentais, tornando possível a confirmação da presença de fases identificadas como etringita e gipsita, além de indicarem o comportamento endo ou exotérmico das transformações do material quando submetido a um programa controlado de temperatura (VARELA, 2018; MASOUDI E HOOTON, 2019).

De acordo com Garg *et al.* (2009), os picos de perda de massa no cimento supersulfatado podem ser identificados como etringita entre 90-110 °C, gipsita entre 120-130 °C e calcita entre 690-830 °C. Ainda, de acordo com os autores, o C–S–H não pode ser identificado por análises térmicas, pois seu pico se sobrepõe aos de etringita/gipsita.

As análises foram realizadas no Laboratório Central de Análises da UTFPR – campus Pato Branco, utilizando equipamento TA Instruments SDT Q600, nas seguintes condições:

- Atmosfera e fluxo de gás: N₂, 100 mL/min
- Taxa de aquecimento: 10 °C/min
- Intervalo de temperatura: 30 – 1000 °C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Resistência mecânica

A seguir, na Figura 26, é apresentado o gráfico com os resultados de resistência mecânica.

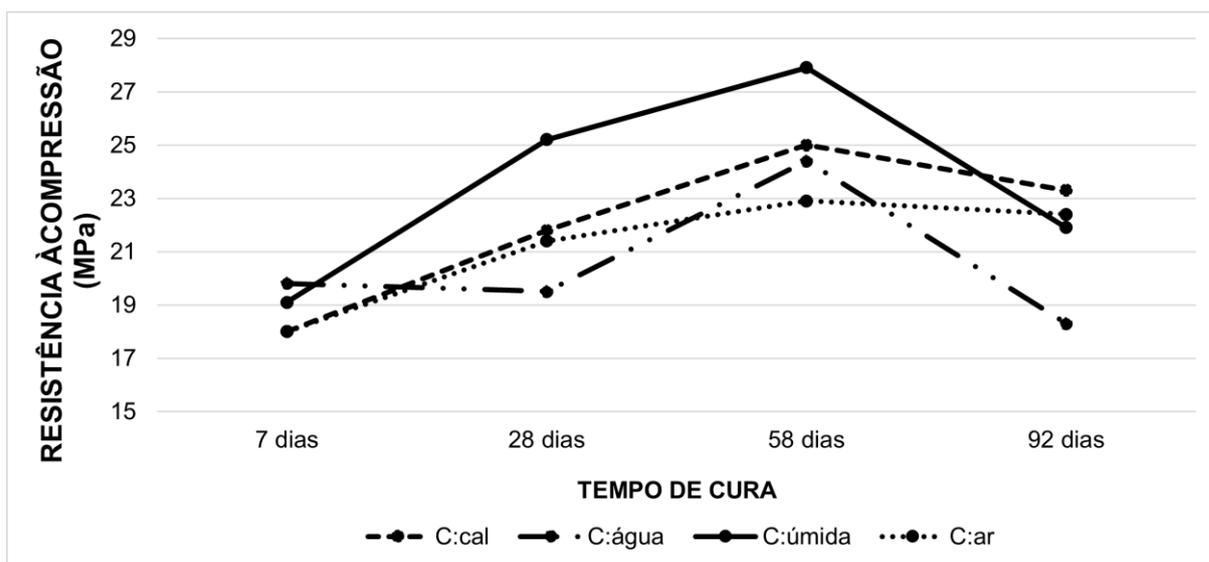


Figura 26: Resistência mecânica dos corpos de prova submetidos a diferentes tipos de cura aos 7, 28, 58 e 92 dias.

Fonte: Autora

Os valores atribuídos a cada ponto no gráfico podem ser visualizados na Tabela 10 e os percentuais de perda de resistência entre 58 e 92 dias são apresentados na Tabela 11.

Tabela 10: Descrição dos valores de resistência mecânica apresentados no gráfico.

Cura	7 dias	28 dias	58 dias	92 dias
	MPa			
(1) C:cal	18,0	21,8	25,0	23,3
(2) C:água	19,8	19,5	24,4	18,3
(3) C:úmida	19,1	25,2	27,9	21,9
(4) C:ar	18,0	21,4	22,9	22,4

Fonte: Autora

Tabela 11: Percentual de redução de resistência mecânica entre 58 e 92 dias.

Cura	Redução de resistência mecânica entre 58 e 92 dias
(1) C:cal	6,8 %
(2) C:água	25,0 %
(3) C:úmida	21,5 %
(4) C:ar	2,2 %

Fonte: Autora

Aos 7 dias de cura os melhores resultados de resistência à compressão foram apresentados pelos sistemas C:água e C:úmida, com 19,8 e 19,1 MPa, respectivamente. Os conjuntos C:cal e C:ar apresentaram valores de 18,0 MPa.

Aos 28 dias o maior ganho de resistência foi do sistema C:úmida, o qual atingiu 25,2 MPa. Os sistemas C:cal e C:ar atingiram 21,8 e 21,4 MPa, nessa ordem, indicando que entre 7 e 28 dias seus desenvolvimentos foram quase paralelos. O sistema C:água apresentou queda de resistência, alcançando 19,5 MPa.

Aos 58 dias todos os grupos adquiriram resistência. O sistema C:úmida apresentou novamente maior ganho, com 27,9 MPa. Os conjuntos C:cal, C:água e C:ar apresentaram valores de 25,0, 24,4 e 22,9 MPa, na devida ordem.

Aos 92 dias houve queda de resistência em todos os sistemas. O sistema C:cal apresentou resistência média de 23,3 MPa, com queda de 6,8%. O sistema C:água obteve 18,3 MPa, com queda de 25%. O sistema C:úmida obteve 21,9 MPa, com queda de 21,5%. O sistema C:ar obteve 22,4 MPa, com queda de 2,2 %.

Percebeu-se certa linearidade no desenvolvimento de resistência dos corpos de prova curados no sistema C:ar. Não foi a amostra que apresentou maior resistência à compressão ao final dos ensaios, mas, ao longo do tempo, apresentou menor percentual de perda de resistência. O sistema C:cal, por sua vez, obteve os melhores resultados de resistência mecânica, mesmo apresentando maior percentual de queda de resistência que C:ar. O comportamento do grupo C:úmida foi excelente até a idade

de 58 dias, entretanto sofreu perda de resistência considerável aos 92 dias. O conjunto com pior desempenho foi o sistema C:água.

5.2. Condições de pH

O pH das soluções de cura C:cal e C:água ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ e H_2O) foi aferido em idade 0 (inicial), e aos 7, 28, 58 e 92 dias de hidratação. As variações são mostradas na Figura 27.

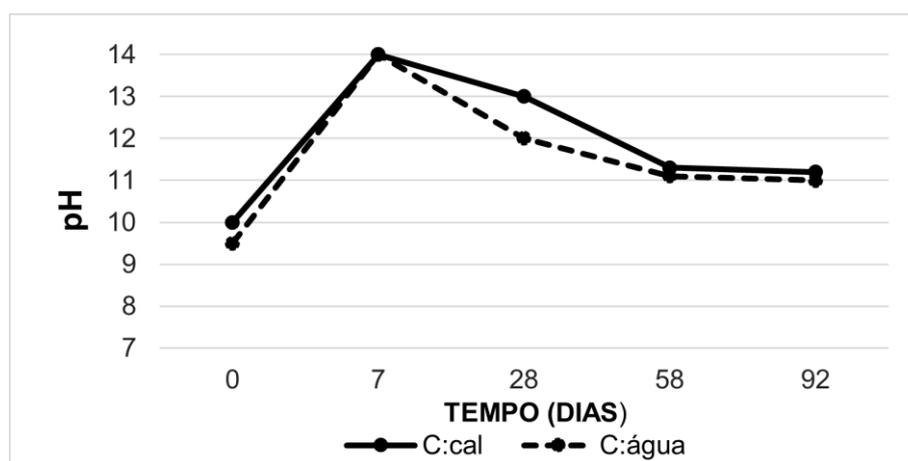


Figura 27: variação do pH das soluções de cura dos sistemas C:cal e C:água.
Fonte: Autora

Notou-se que em água o pH inicial é inferior ao da solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a qual já apresenta característica alcalina. Entretanto, aos 7 dias, ambos os sistemas atingiram valores de pH acima de 14, sendo altamente básicos. Aos 28 dias de hidratação os sistemas se diferenciaram, com medidas de 12 e 13, sendo que o sistema C:cal continuou mais básico. Os valores decaíram até os 58 dias e então se mantiveram estáveis até os 92 dias.

Nos CP's investigados em sistemas de cura não-submersa (C:úmida e C:ar), realizou-se a análise visual antes e após aspersão de fenolftaleína. Após o rompimento das amostras, aos 58 dias de hidratação, notou-se a presença de pontos esbranquiçados no interior da matriz cimentícia, possivelmente associados ao processo de carbonatação do CSS, visíveis nas Figuras 28, 29, 31 e 32. É possível observar, nas comparações, que são mostradas imagens correspondentes as mesmas áreas dos corpos de prova.



Figura 28: Comparação visual entre os corpos de prova submetidos ao processo de cura 3 (C:úmida), aos 58 dias de hidratação, antes e após aspersão de fenolftaleína.

Fonte: Autora.



Figura 29: Comparação visual entre os corpos de prova submetidos ao processo de cura 4 (C:ar), aos 58 dias de hidratação, antes e após aspersão de fenolftaleína.

Fonte: Autora.

Em idade de 58 dias, os corpos de prova submetidos ao regime de cura C:úmida foram os que apresentaram a maior quantidade de pontos com diferença de pH, tanto próximos as camadas mais superficiais da matriz quanto em seu interior. Os exemplares curados em regime de cura C:ar, por sua vez, apresentaram menor quantidade de pontos esbranquiçados, mas com maior profundidade, conforme Figura 30.

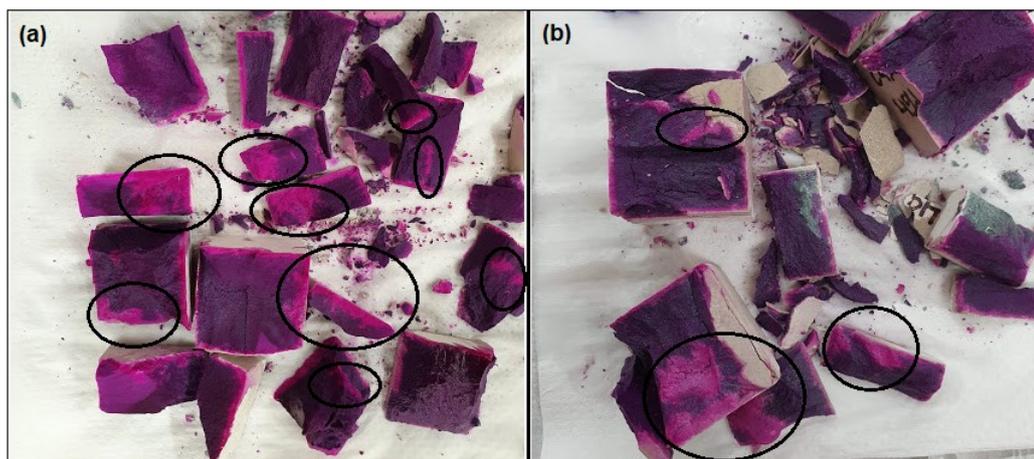


Figura 30: Comparação entre os corpos de prova (a) C:úmida e (b) C:ar após aspensão por fenolftaleína aos 58 dias.

Fonte: Autora

Segundo Pinto *et al.* (2020), a observação de coloração rosa significa pH entre 8 e 10. Ao atingir valor de pH 10, pode ocorrer a carbonatação dos produtos de hidratação (VISSER, 2014).



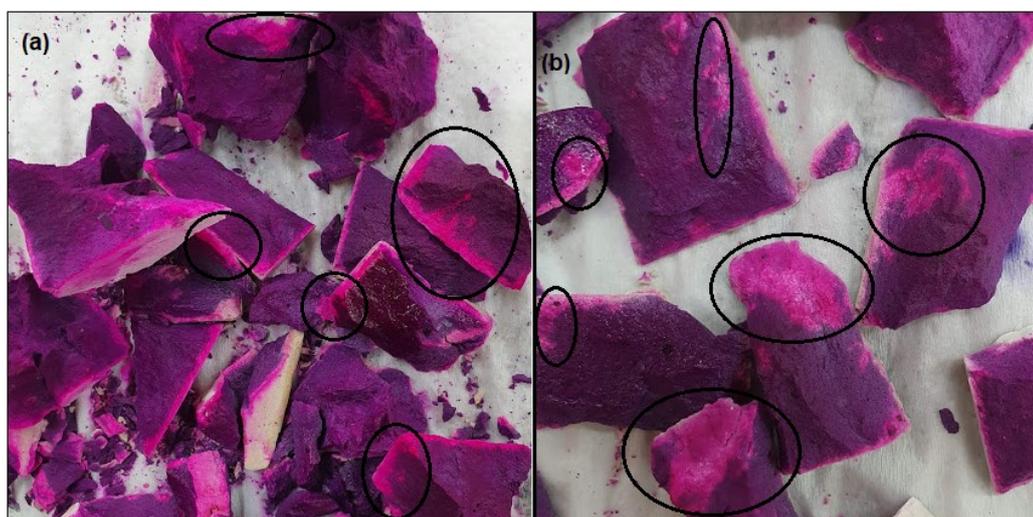
Figura 31: Comparação visual entre os corpos de prova submetidos ao processo de cura 3 (C:úmida), aos 92 dias de hidratação, antes e após aspensão de fenolftaleína.

Fonte: Autora



**Figura 32: Comparação visual entre os corpos de prova submetidos ao processo de cura 4 (C:ar), aos 92 dias de hidratação, antes e após aspersão de fenolftaleína.
Fonte: Autora**

Aos 92 dias de hidratação, as matrizes curadas em C:úmida apresentaram diferença de pH, internamente, em todas as bordas dos cubos, de forma superficial. As amostras curadas em regime C:ar apresentaram pontos de coloração diferente tanto em maior profundidade quanto superficiais, conforme Figura 33.



**Figura 33: Comparação entre os corpos de prova (a) C:úmida e (b) C:ar após aspersão por fenolftaleína aos 92 dias.
Fonte: Autora**

Observou-se que, em todas as amostras, os pontos esbranquiçados foram os mesmos que apresentaram coloração rosada após aspersão do indicador. Portanto, pôde-se concluir que as reações de carbonatação em matrizes de CSS são

caracterizadas pela mudança natural da cor do material, e o uso de fenolftaleína pode até ser considerado complementar (PINTO *et al.*, 2020).

A alteração no pH do sistema interfere diretamente na formação da etringita e contribui para a ocorrência da carbonatação.

5.3. Difratometria de raios-X

Os resultados obtidos a partir da análise de difratometria de raios-X são apresentados na Figura 34.

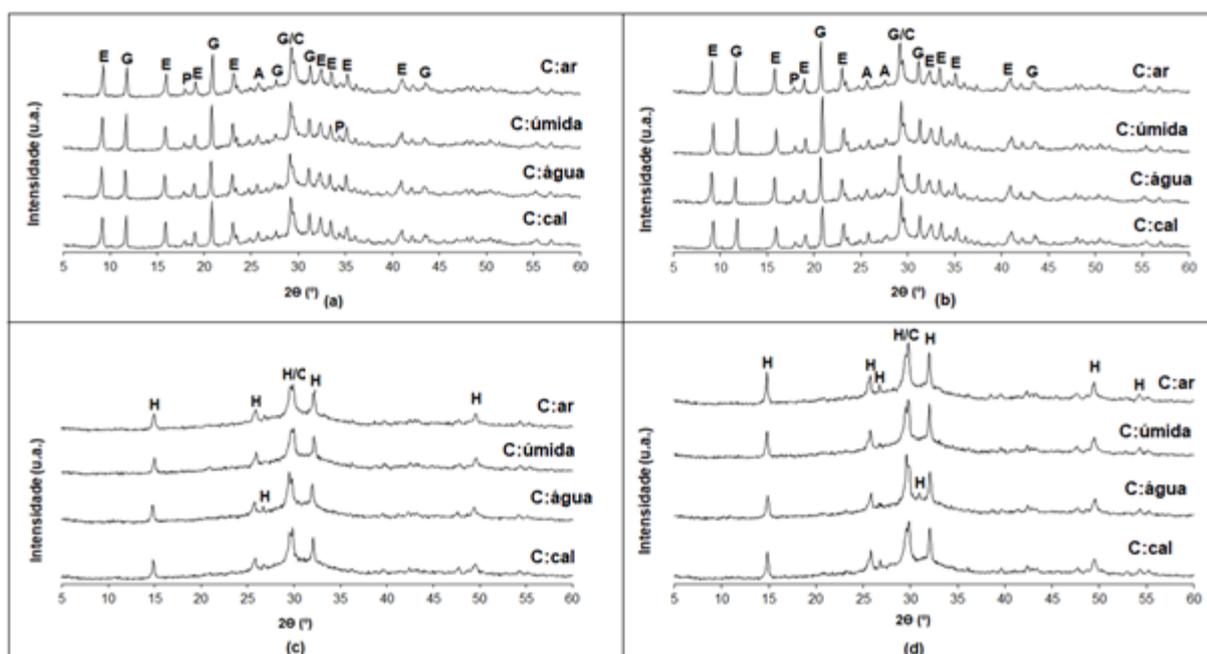


Figura 34: Difrátograma das pastas de CSS submetidas a diferentes tipos de cura aos (a) 7, (b) 28, (c) 58 e (d) 92 dias. E: etringita; G: gipsita; C: calcita; H: hemihidrato; A: anidrita; P: portlandita.

Fonte: Autora

Tabela 12: Posição das principais reflexões dos produtos de hidratação em 2θ

Composto	Fórmula Química	Posição da reflexão mais intensa ($^{\circ}2\theta$)
Calcita	CaCO_3	29,7
Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$	9,1
Gipsita	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,6
Hemihidrato	$\text{CaSO}_4\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	14,8
Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	34,1

Fonte: Adaptado de Souza (2006), Masoudi e Hooton (2019), Trentin (2020) e Liu *et al.*, (2020)

Aos 7 dias de hidratação, pôde-se observar a formação de etringita em, aproximadamente, $9,09^\circ$; $15,8^\circ$; $18,8^\circ$, $23,4^\circ$ e entre $32,0^\circ$ e $35,0^\circ$, utilizando como referência os valores descritos por Masoudi e Hooton (2019). Foram reportados ainda sinais próximos a $11,6^\circ$, $20,7^\circ$, $29,1^\circ$ e $31,2^\circ$, indicando a presença de gipsita, formada pela reação entre a anidrita e a água presente na mistura (MASOUDI E HOOTON, 2019). De acordo com Trentin (2020), a grande quantidade de gipsita formada pode ser associada a proporção de sulfato de cálcio utilizada no preparo das pastas (20%).

Aos 28 dias de hidratação, as amostras apresentaram reflexões em regiões semelhantes aos obtidos em idade de 7 dias. Entretanto, tanto os sinais de etringita quanto de gipsita foram de maior intensidade e melhor definição, indicando a cristalinidade dos produtos formados.

Aos 58 dias de hidratação a configuração do difratograma mudou, principalmente sem o aparecimento de reflexões de etringita. Houve o surgimento de reflexão mais intensa de hemihidrato, que tem sua principal reflexão em aproximadamente $14,8^\circ$ (2θ), além da calcita, com a principal reflexão em aproximadamente $25,7^\circ$ (2θ), indicando ocorrência de carbonatação (PINTO *et al.*, 2020; NDIAYE *et al.*, 2017). Deve-se destacar que o C-S-H, devido à sua característica amorfa, não é identificado pela análise de difratometria de raios-X. Considerando que a presente idade foi a que apresentou os maiores valores de resistência à compressão e que o difratograma exibiu grandes espaços sem reflexões definidas, deduziu-se que o C-S-H está presente na composição do CSS.

Aos 92 dias de hidratação, a intensidade das reflexões referentes a hemihidrato e calcita aumentaram. Uma comparação entre 58 e 92 dias é apresentada na Figura 35.

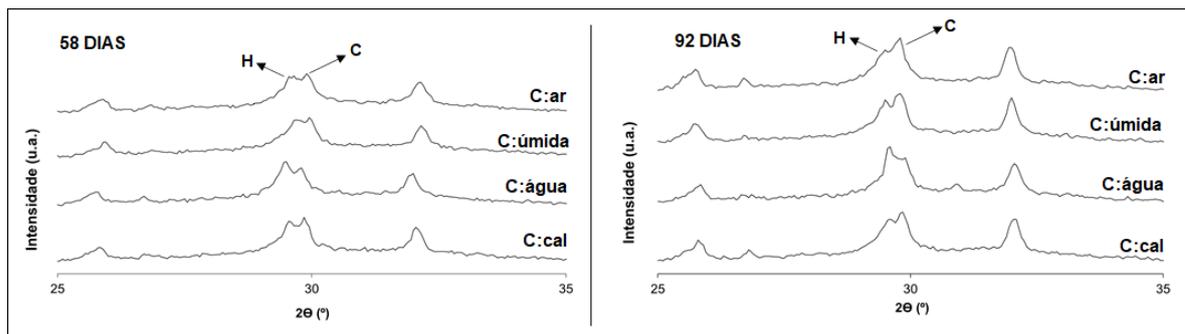


Figura 35: Difractogramas com foco nas reflexões de hemihidrato e calcita no CSS aos 58 e 92 dias.

Fonte: Autora

O aparecimento da calcita nos sistemas corrobora as medidas de pH, nas quais foi identificada sua presença nas amostras C:úmida e C:ar pela inspeção visual com aspersão de fenolftaleína. Nos sistemas C:cal e C:água o processo de carbonatação explica a diminuição do pH das soluções de cura.

A partir de tais considerações, é possível traçar um paralelo entre os produtos formados e a queda de resistência mecânica apresentada por todas as amostras na idade de 92 dias. É consenso entre os autores Shah *et al.* (2018), Morandea *et al.* (2014), Visser (2014) e Ndiaye *et al.* (2017) que, quando induzida em regime de cura e tempo controlados, a carbonatação resulta em aumento da resistência mecânica. Porém, quando em demasia, pode ocasionar perda de resistência e gerar fissuras na matriz pelo aumento excessivo do volume causado pela calcita.

De maneira geral, os resultados obtidos apresentam similaridade para todos os sistemas de cura em idades iguais.

A análise da intensidade dos sinais da etringita em todas as idades e para todos os sistemas de cura tem os resultados expostos na Figura 36. De acordo com os valores de intensidade referentes à principal reflexão de etringita em aproximadamente $9,1^\circ$ (2θ), aos 7 dias a maior intensidade de etringita foi do sistema C:água, enquanto a menor foi do sistema C:cal. Tais informações vão ao encontro dos resultados de resistência mecânica, nos quais os referidos grupos, na ordem citada, apresentaram maior e menor valor de resistência. Os demais apresentaram intensidade de etringita e resistências intermediárias. Aos 28 dias a maior intensidade foi no sistema C:ar, enquanto o sistema C:água apresentou aumento pouco significativo. Os resultados de resistência à compressão não se relacionam com a

intensidade da etringita nesta idade. Entre 28 e 58 dias foi observado um decréscimo significativo na formação de etringita, o qual perdurou até a idade de 92 dias.

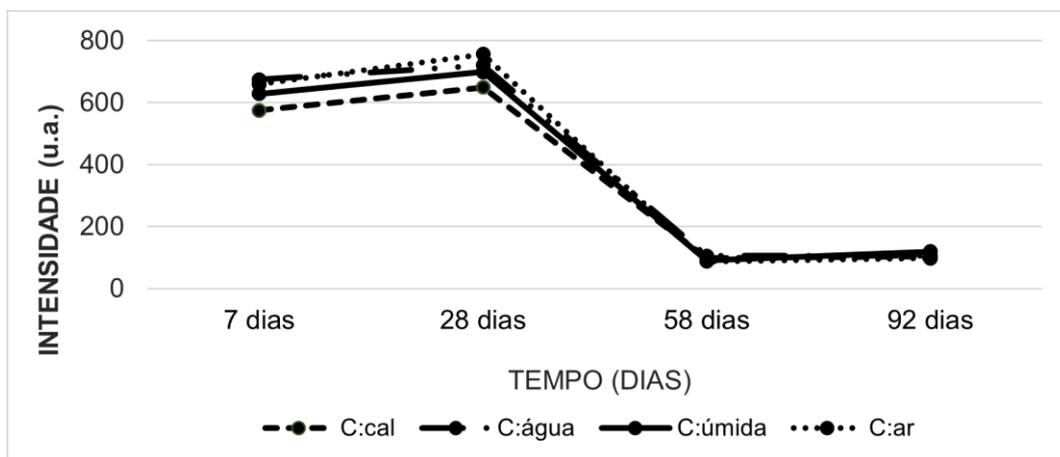


Figura 36: Intensidade das reflexões de etringita em $9,1^\circ$ (2θ) nos sistemas de cura aos 7, 28, 58 e 92 dias de análise.
Fonte: Autora

Com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios de resistência mecânica, aferições de pH e inspeções visuais, foi possível relacionar essa instabilidade aos valores de resistência à compressão obtidos nas idades de 58 e 92 dias de hidratação, assumindo a ocorrência de carbonatação.

5.4. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Os termogramas com análises de Termogravimetria Derivada (DTG) são mostrados na Figura 37, enquanto as porcentagens de perda de massa referentes são apresentadas nas Tabelas 13, 14, 15 e 16.

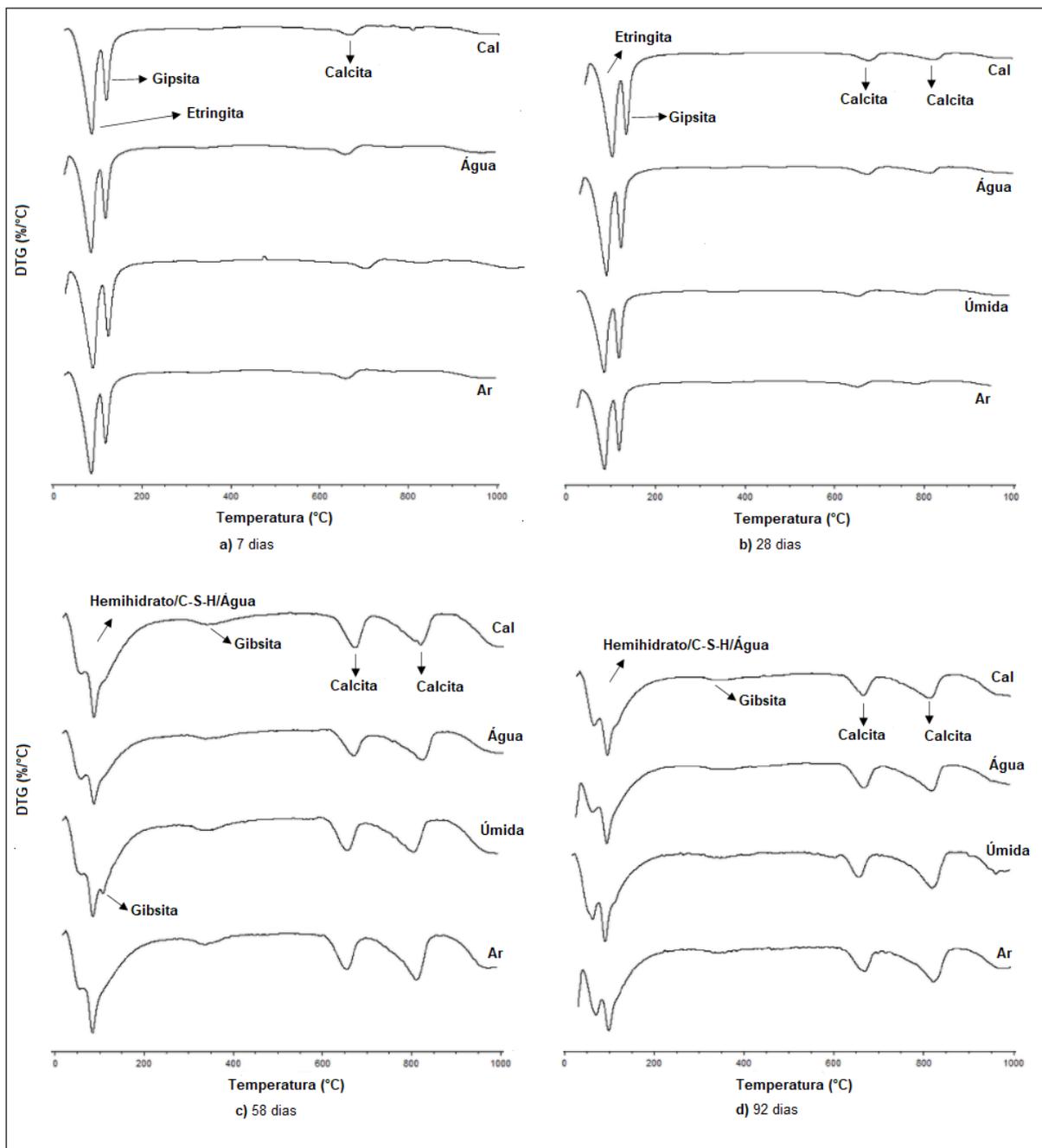


Figura 37: DTG das amostras aos (a) 7, (b) 28, (c) 58 e (d) 92 dias de hidratação.
Fonte: Autora

Tabela 13: Porcentagem de perda de massa de etringita

Cura	7 dias	28 dias	58 dias	92 dias
	%			
(1) C:cal	7,7	8,4	-	-
(2) C:água	8,3	8,4	-	-
(3) C:úmida	8,3	8,0	-	-
(4) C:ar	7,6	8,9	-	-

Fonte: Autora

Tabela 14: Porcentagem de perda de massa de gipsita

Cura	7 dias	28 dias	58 dias	92 dias
	%			
(1) C:cal	4,0	5,1	-	-
(2) C:água	4,3	4,3	-	-
(3) C:úmida	3,6	4,5	-	-
(4) C:ar	4,1	4,5	-	-

Fonte: Autora

Tabela 15: Porcentagem de perda de massa de calcita

Cura	7 dias	28 dias	58 dias	92 dias
	%			
(1) C:cal	1,1	3,0	5,5	5,8
(2) C:água	1,2	2,8	6,0	5,8
(3) C:úmida	1,2	2,7	5,7	6,4
(4) C:ar	1,2	2,2	6,2	6,1

Fonte: Autora

Tabela 16: Porcentagem de perda de massa de hidróxido de alumínio (gibsita)

Cura	7 dias	28 dias	58 dias	92 dias
	%			
(1) C:cal	-	-	1,4	1,3
(2) C:água	-	-	1,6	1,2
(3) C:úmida	-	-	1,7	1,2
(4) C:ar	-	-	1,4	1,1

Fonte: Autora

Aos 7 dias foi possível observar, de forma generalizada, a partir de DTG, picos de perda de massa referentes a etringita e a gipsita, além de calcita. As maiores perdas de massa de etringita foram das amostras C:cal e C:ar, com 8,3%. No entanto, as perdas de massa de gipsita foram maiores no sistema C:água. As perdas de massa de calcita foram similares para todos as matrizes.

Aos 28 dias a quantidade de etringita aumentou para todas as curas, com exceção do sistema C:úmida. A perda de massa mais significativa foi do sistema C:ar, com 8,9%. A perda de massa de gipsita aumentou. As curvas de perda de massa de calcita também foram visíveis aos 28 dias e as perdas de massa aumentaram, sendo que o sistema C:cal apresentou maior quantidade de massa perdida, 3%.

A instabilidade da etringita pode ser vista de forma clara aos 58 dias de hidratação, idade na qual as amostras curadas em todos os sistemas apresentaram perda de massa referentes ao hemihidrato e ao C-S-H, que puderam ser identificados uma vez que as amostras não possuíam etringita e gipsita nesta idade. As curvas de perda de massa de gipsita somem aos 58 dias de idade possivelmente por conta do consumo do sulfato de cálcio para formação dos demais compostos cálcicos, incluindo a formação de C-S-H. A presença de calcita aumenta consideravelmente, indicando carbonatação das amostras, em especial do sistema C:água. O sistema C:cal, que apresentou maior perda de massa de calcita aos 28 dias, apresenta aos 58 dias a menor quantidade de perda de massa, com 5,5%. Aos 58 dias foi possível observar, ainda, curvas de perda de massa de hidróxido de alumínio em todas as amostras, sendo que o sistema C:úmida apresentou maior quantidade de massa perdida, 1,7%.

Aos 92 dias de hidratação houve aumento da perda de massa de calcita para quase todos os sistemas, a exceção foi o sistema C:água. A maior perda de massa de calcita foi verificada no sistema C:úmida, com 6,4%. As perdas de massa de hidróxido de alumínio diminuíram nesta idade.

6. SÍNTESE DOS RESULTADOS

6.1. Instabilidade da etringita e formação do hemihidrato

Sabe-se que os principais produtos de hidratação do CSS são a etringita e o C–S–H, ambos responsáveis pelo desenvolvimento e ganho de resistência mecânica, conforme Equação 1, item 3.2. Entretanto, o mecanismo é complexo, envolvendo várias reações que ocorrem de maneira simultânea.

A primeira etapa da reação é a dissolução do ativador (Equação 11), composto majoritariamente por óxido de cálcio, ao mesmo tempo em que ocorre a dissolução do sulfato de cálcio (Equação 12) (MATSCHEI *et al.*, 2005). Ambas as reações têm a portlandita como produto:



A segunda etapa consiste no aumento do pH do meio pela portlandita, que tem caráter básico, e promove a dissolução da gehlenita, liberando os íons Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} e O^{2-} para o sistema, que está saturado com íons SO_4^{2-} provenientes da dissolução do sulfato de cálcio (MATSCHEI *et al.*, 2005). Ocorre então a formação da etringita e, simultaneamente, do C–S–H. Conforme evidenciado na Equação 13, a formação do C–S–H libera portlandita, contribuindo com o aumento da alcalinidade do meio. Esse fenômeno poderia explicar os valores de pH elevados aos 28 dias de hidratação, uma vez que a formação de C–S–H se torna mais significativa com o passar do tempo.



A etringita foi identificada nos sistemas até a idade de 28 dias. Porém, aos 58 dias sua formação não foi verificada, e houve o surgimento de picos de hemihidrato, calcita e silicato de cálcio.

Nas curas C:cal e C:água, o pH de ambos os sistemas apresentou valores acima de 13. De acordo com Mun *et al.* (2007), ao atingir valores acima de 13 a formação da etringita é dificultada, tornando-se instável. Para estes sistemas propõe-se um mecanismo de formação de hemihidrato a partir da interação do sulfato de

cálcio com a portlandita, formados pelos íons provenientes da degradação da etringita, conforme Equação 14:

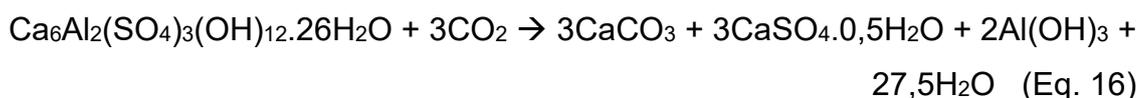


Além do hemihidrato é liberado também óxido de cálcio, que pode interagir com o CO_2 presente no sistema, conforme Equação 15. O CO_2 pode ser incorporado a matriz tanto pelo seu conteúdo dissolvido nas soluções quanto durante o preparo dos corpos de prova.



É possível considerar também a interação do CO_2 com a água que se encontra livre na matriz, formando ácido carbônico, conforme Reações 5, 6, 7, e 8, descritas no item 3.3.1.2. A formação do ácido explica a diminuição do pH, facilitando a continuidade da carbonatação e instabilidade da etringita em idades tardias.

Quanto aos sistemas de cura não-submersos C:úmida e C:ar, a instabilidade da etringita pode ser associada a entrada de CO_2 na matriz, além da interação do CO_2 incorporado ao sistema durante o preparo dos corpos de prova, resultando na sua carbonatação, conforme Equação 16:



A partir da carbonatação da etringita se formam, além do carbonato de cálcio, o hidróxido de alumínio e o hemihidrato. O hemihidrato foi identificado aos 58 e 92 dias por DRX e confirmado por TG/DTG aos 58 dias, assim como o CaCO_3 . O $\text{Al}(\text{OH})_3$ foi confirmado por TG/DTG.

6.2. C:cal

O pH inicial no sistema C:cal atingiu valores próximos a 10, aumentando para 14 aos 7 dias. Trentin (2020), relaciona os altos valores de pH a cal utilizada no preparo da solução de cura alcalina. A resistência à compressão média nesta idade foi de 18,4 MPa. De acordo com Mun *et al.* (2007), em condições de pH acima de 13

a formação de etringita pode ser dificultada, entretanto, observou-se sua formação a partir de análises de DRX e TG/DTG.

Aos 28 dias o valor de pH do sistema ficou próximo a 13, enquanto a resistência mecânica aumentou para 20,6 MPa. A etringita atingiu a maior intensidade nesta idade. Tais resultados foram comprovados pelas análises termogravimétricas, nas quais se veem maiores picos de perda de massa aos 28 que aos 7 dias. Os termogramas indicaram ainda a presença de picos de calcita, visualizada também no DRX. Conforme Grang *et al.* (2009) e Pinto *et al.* (2020), o aparecimento da calcita indica o início do processo de carbonatação.

Os maiores resultados de resistência à compressão foram obtidos aos 58 dias de cura, com valor médio de 25,5 MPa. O pH apresentou valor de 11,3. Entretanto, nesta idade, houve uma queda acentuada da intensidade da etringita: na análise de difratometria de raios-X não se identificou seu principal sinal, em aproximadamente $9,1^\circ$ (2θ). Da mesma forma, a instabilidade foi identificada pelas análises termogravimétricas, com sumiço de seu pico de perda de massa. O principal composto formado foi o hemihidrato, possivelmente oriundo da degradação da etringita e de seu processo de carbonatação. Identificou-se ainda a calcita, indicando transição da fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para CaCO_3 . Possivelmente os altos valores de pH no sistema até os 28 dias associados a carbonatação foram a causa da instabilidade da etringita nas amostras curadas em $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Aos 92 dias, o pH do sistema se estabilizou em 11,2. O valor de resistência mecânica diminuiu para 23,9 MPa, sendo, nesta idade, o maior dentre todos os sistemas de cura avaliados. Reflexões de hemihidrato e de calcita de maior intensidade que aos 58 dias foram identificados, indicando maior carbonatação das amostras. A etringita se manteve instável, não sendo identificada por DRX em $9,1^\circ$ (2θ). Segundo Visser (2014), Morandeu *et al.* (2014) e SHAH *et al.* (2018) em situações de carbonatação demasiada a resistência à compressão de materiais cimentícios diminui, pela matriz não comportar o aumento de volume causado pelo excesso de CaCO_3 nos poros.

6.3. C:água

Aos 7 dias, a resistência à compressão dos corpos curados no sistema C:água atingiu 19,6 MPa. O pH inicial foi de 9,5, aumentando para 14 aos 7 dias. Acredita-se

que esse aumento tenha ocorrido pela interação da matriz, sabidamente alcalina, com a água. As amostras desse conjunto apresentaram a maior intensidade da etringita, dentre todas as avaliadas, para essa idade. Tal constatação foi confirmada por TG/DTG.

Não se observou uma aumento considerável da resistência à compressão aos 28 dias, alcançou-se apenas 19,9 MPa. Nessa idade o pH do sistema baixou para 12, mas a intensidade da etringita não aumentou de maneira significativa, mantendo-se quase linear, conforme visto no gráfico da Figura 35. Seguindo os raciocínios de Mun *et al.* (2007), de que o valor inicial do pH no sistema é o principal responsável pelo desenvolvimento de resistência à compressão, e de Liu *et al.* (2020), que citam a dificuldade no desenvolvimento da etringita ao se obter altos valores de pH no início da hidratação, foi possível concluir que a alcalinidade do meio afetou a formação da etringita.

Com 58 dias de cura a resistência mecânica aumentou para 23,7 MPa, atingindo, nesta idade, o maior valor para a cura em água. O pH do meio foi de 11,1, ficando abaixo do considerado ideal por Matschei *et al.* (2005). A instabilidade da etringita foi constatada com base nos resultados obtidos por DRX e TG/DTG, nos quais a reflexão referente a etringita não pôde ser identificado em $9,1^\circ$ (2θ) e em temperaturas entre $90-110^\circ$, respectivamente. Reflexões referentes ao hemihidrato e a calcita foram identificados por DRX e confirmados pela análise térmica.

Aos 92 dias de cura o pH se estabilizou em 11. Segundo Liu *et al.* (2020), quando a alcalinidade do sistema não é ideal, a formação de C–S–H também é prejudicada. A instabilidade da etringita se manteve até a idade de 92 dias, sendo que a resistência à compressão decresceu para 19,9 MPa. A partir do difratograma, foi possível identificar uma grande quantidade de hemihidrato no sistema.

6.4. C:úmida

Aos 7 dias de cura o sistema C:úmida atingiu resistência mecânica de 18,9 MPa. A partir da análise de DRX foi possível observar a formação de etringita e gipsita como principais produtos de hidratação, o que se confirmou pela análise termogravimétrica.

Com 28 dias a resistência à compressão aumentou para 23,9 MPa, apresentando, para esta idade, o melhor resultado entre todos os sistemas de cura. Observou-se aumento na intensidade do sinal de gipsita e um pequeno decréscimo no sinal de etringita, confirmado pelos eventos térmicos observados na TG/DTG.

O maior valor de resistência à compressão foi atingido na idade de 58 dias, 26,3 MPa. Entretanto, como nos demais sistemas, constatou-se a instabilidade da etringita e formação de hemihidrato, além da presença de calcita. A análise de pH por aspensão de fenolftaleína sinalizou a presença de pontos de coloração rosada no interior da matriz, indicando diferença de pH, o que, de acordo com Pinto *et al.* (2020), significa carbonatação da amostra. Ambos os produtos foram identificados por TG/DTG.

A instabilidade da etringita se manteve aos 92 dias, havendo aumento na intensidade de hemihidrato formado que pôde ser identificado por análise de DRX. A resistência à compressão apresentou queda de 27%, atingindo 19,2 MPa. A análise de pH por aspensão de fenolftaleína indicou pontos de carbonatação, porém, sem avanço significativo de profundidade. A presença de CaCO_3 foi confirmada por TG/DTG.

6.5. C:ar

Aos 7 dias as amostras curadas no sistema C:ar obtiveram valor de resistência à compressão de 18,8 MPa. Este sistema apresentou a segunda maior intensidade da etringita na idade citada. As reflexões foram identificadas por difratometria de raios-X e a perda de massa por análise termogravimétrica.

Observou-se, nos difratogramas, intensa formação de etringita aos 28 dias de hidratação, além de sinais definidos de gipsita. A resistência à compressão foi de 21,0 MPa. A presença dos produtos citados foi confirmada por análise termogravimétrica.

Aos 58 dias os produtos de hidratação das matrizes se mostraram instáveis, com formação de hemihidrato e desaparecimento da etringita e da gipsita. Porém, a resistência mecânica aumentou para 23,7 MPa. A avaliação do pH por aspensão de fenolftaleína indicou a presença de pontos de coloração rosada no interior dos corpos

de prova, indicando avanço da frente de carbonatação da superfície para o centro das amostras.

Aos 92 dias as amostras curadas em C:ar apresentaram a maior formação de hemihidrato dentre todos os sistemas de cura, identificado por reflexões de maior intensidade que as demais nas análises de DRX e TG/DTG. A resistência à compressão atingiu 21,9 MPa.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da cura no desenvolvimento dos produtos de hidratação do cimento supersulfatado, em especial da etringita. Para isso, corpos de prova produzidos com composição única de 80% de escória de alto-forno (13,3% de alumina), 20% de sulfato de cálcio e 5% de ativador alcalino foram submetidos a quatro regimes de cura distintos.

A análise da idade intermediária, entre 28 e 90 dias, se mostrou essencial para identificar e correlacionar a instabilidade da etringita e queda de resistência à compressão em idades tardias. Foi possível atribuir a primeira como causa da segunda. O fato de as análises de microestrutura terem sido realizadas na mesma amostra da resistência à compressão contribuiu para correlacionar as duas anomalias.

A partir dos resultados obtidos através de análises de resistência mecânica, pH, difratometria de raios-X e termogravimetria, foi possível concluir que a etringita é, de fato, sensível ao pH e à carbonatação, e que o monossulfato não é, necessariamente, seu produto de instabilidade. A carbonatação da etringita levou à formação de hemihidrato.

A queda de resistência, a redução de pH, a instabilidade da etringita, a formação de calcita e hemihidrato como produtos da matriz cimentícia, foram observadas em todas as amostras. Assim, pode-se concluir que o ambiente de cura não influenciou de forma significativa o comportamento do CSS, mesmo naquele onde as amostras foram envoltas por filme plástico com objetivo de limitar a incidência de CO₂, indicando uma grande susceptibilidade deste cimento à carbonatação.

A investigação dos CSS's obtidos com escórias mais ricas em cálcio e em idades intermediárias se mostram importantes para o entendimento melhor acerca da carbonatação nestes tipos de cimento.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o comportamento de diferentes traços de CSS na instabilidade da etringita, quando submetido a sistemas de cura diversos;
- Avaliar a influência da temperatura inicial do sistema de cura na formação dos produtos hidratados;
- Analisar a influência do uso de diferentes relações a/c no desenvolvimento dos produtos de hidratação do CSS;
- Realizar análises de microestrutura em idades intermediárias entre 28 e 60 dias, a fim de detectar com maior precisão o período de início da instabilidade da etringita.

REFERÊNCIAS

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

ANGULSKI DA LUZ, C.; HOOTON, R. D. Influence of supersulfated cement composition on hydration process. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, p. 69-75, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND – ABCP. **Vendas de cimento confirmam projeções e crescem 3,5% em 2019**. 2020. Disponível em: <<https://abcp.org.br/imprensa/vendas-de-cimento-confirmam-projecoes-e-crescem-35-em-2019/>>. Acesso em: ago. 2020.

BATIC, O. R.; MILANESI, C. A.; MAIZA, P. J.; MARFIL, S. A. Secondary ettringite formation in concrete subjected to different curing conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1407-1412, 2000.

BERTOS, M. F.; SIMONS, S. J. R.; HILLS, C. D.; CAREY, P. J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, p. 193-205, 2004.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

EN 15743, Supersulfated cement - Composition, specifications and conformity criteria. **European Committee for Standardization**, 2010.

GARG, M.; JAIN, N.; SINGH, M. Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3138-3143, 2009.

GRACIOLI, B. *et al.*. Influence of the calcination temperature of phosphogypsum on the performance of supersulfated cements. **Construction and Building Materials**, v. 262, p.1-11, 2020.

GRACIOLI, B. **Influência da temperatura de calcinação do fosfogesso no desempenho de cimentos supersulfatados**. 2016. 108 f. Dissertação (Mestrado em

Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

GRACIOLI, B.; RUBERT, S.; VARELA, M. V. F.; BEUTLER, C. S.; FRARE, A.; ANGULSKI DA LUZ, C. The phosphogypsum as a raw material in supersulfated cements (CSS) made with low calcium sulfate content. In: **Proceedings of the 6th Amazon e Pacific Green Materials Congress and Sustainable Construction Materials Lat-RILEM Conference**, 2016.

GRACIOLI, B.; VARELA, M. F. V.; BEUTLER, C. S.; FRARE, A.; ANGULSKI DA LUZ, C.; PEREIRA FILHO, J. I. Considerations on the mechanical behavior and hydration process supersulfated cement (CSS) formulated with phosphogypsum. **Revista Matéria**, v. 22, n. 01, 2017.

GRACIOLI, B.; VARELA, M. F. V.; RUBERT, S.; ANGULSKI DA LUZ, C.; PEREIRA FILHO, J. I.; HOOTON, D. R. Valorization of phosphogypsum in Supersulfated Cement (SSC): a contribution for binders free of CO₂ emissions. In: **16^o NOCMat**, 2015.

GRUSKOVNJAK, A.; LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; FIGI, R.; KO, S. C.; ADLER, M.; MÄDER, U. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 983-992, 2008.

JUENGER, M. C. G.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J. L.; IDEKER, J. H. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1232-1243, 2011.

LIU, S.; OUYANG, J.; REN, J. Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement. **Construction and Building Materials**, v. 243, p 1-12, 2020.

MASOUDI, R. **Examining compositions, hydration mechanisms and properties of supersulfated cement for use in concrete**. 2018. 304 f. Tese de Doutorado em Engenharia Civil – Universidade de Toronto, Toronto, 2018.

MASOUDI, R.; HOOTON, R. D. Examining the hydration mechanism of supersulfated cements made with high and low-alumina slags. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, p. 193-203, 2019.

MATSCHEI, T.; BELLMAN, F.; STARK, J. Hydration behaviour of sulfate-activated slag cements. **Advances in Cement Research**, v. 17, p. 167-178, 2005.

MELO, S. K. **Estudo da formação de etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento**. 2010. 286 f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia e Construção Civil) – Universidade Federal de Goiás, 2010.

MIDGLEY, H. G.; PETIFER, K. The micro structure of hydrated super sulphated cement. **Cement and Concrete Research**, v. 1, p. 101-104, 1971.

MONTEIRO, P. J. M.; MILLER, S. A.; HORVATH, A. Towards sustainable concrete. **Nature Materials**, v. 16, p. 698-699, 2017.

MORANDEAU, A. *et al.* Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 153-170, 2014.

MUN, K. J.; HYOUNG, W. K.; LEE, C. W.; SO, S. Y.; SOH, Y. S. Basic properties of nonsintering cement using phosphogypsum and waste lime as activator. **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 1342-1350, 2007.

NDIAYE, K.; CYR, M.; GINESTET, S. Durability and stability of a ettringite-based material for thermal energy storage at low temperature. **Cement and Concrete Research**, v. 99, p. 106-115, 2017.

PALOU, M.; MAJLING, J.; DOVAL, M.; KOZANCOVÁ, J.; MUJUMDAR, S.C. Formation and stability of crystallohydrates in the non-equilibrium system during hydration of SAB cements. **Ceramics-Silikaty**, V. 49, P. 230-326, 2005.

PINTO, S. R. **Durabilidade de compósitos com cimento supersulfatado e de cimentos Portland: ataque por sulfatos, carbonatação e penetração de cloretos**. 2019. 199 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2019.

PINTO, S. R. *et al.* Durability of phosphogypsum-based supersulfated cement mortar against external attack by sodium and magnesium sulfate. **Cement and Concrete Research**, v. 136, p. 1-19, 2020.

PINTO, S. R. *et al.* Resistance of phosphogypsum-based supersulfated cement to carbonation and chloride ingress. **Construction and Building Materials**, v. 263, p. 1-17, 2020.

POUPELLOZ, E.; GAUFFINET, S.; NONAT, A. Study of nucleation and growth processes of ettringite in diluted conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 127, p. 1-10, 2020.

RUBERT, S. **Contribuição ao estudo de cimentos supersulfatados: formulação e mecanismos de hidratação**. 2015. 114 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

RUBERT, S. *et al.* Hydration mechanisms of supersulfated cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, p. 971-980, 2018.

SHAH, V.; SCRIVENER, K.; BHATTACHARJEE, B.; BISHNOI, S. Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 184-197, 2018.

SILVA, V. M. **Ação da carbonatação em vigas de concreto armado em serviço, construídas em escala natural e reduzida**. 2007. 306 f. Tese de Doutorado em Engenharia de Estruturas – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição norte-americana. Editora Thomson, São Paulo, 2006.

SOUZA, R. B. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – método de ensaio acelerado**. 2006. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

TRENTIN, P. O. **Comportamento do cimento supersulfatado (CSS) exposto ao ataque por sulfatos de origem externa**. 2020. 162 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2020.

VARELA, M. V. F. **Comportamento do cimento supersulfatado ao ataque por sulfatos**. 2016. 104 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

VISSER, J. H. M. Influence of the carbon dioxide concentration on the resistance to carbonation of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 67, p. 8-13, 2014.

WOLTRON, G. **The utilisation of GGBFS for advanced supersulfated cements.** World Cement, 2009.

APÊNDICES

APÊNDICE A

C:cal

Tabela 17: Descrição dos valores de resistência à compressão dos corpos de prova de CSS curados no sistema C:cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Idade	Resistência mecânica	Média	Desvio padrão	Valores adotados*	Média	Desvio padrão	Coeficiente de variação
7 dias	18,2	18,4	0,7	18,2	18,0	0,3	2,0
	19,2			-			
	17,7			17,7			
28 dias	22,2	20,6	2,0	22,2	21,8	0,5	3,0
	18,3			-			
	21,4			21,4			
58 dias	24,8	25,5	0,9	24,8	25,0	0,3	1,0
	25,2			25,2			
	26,5			-			
92 dias	23,5	23,9	1,1	23,5	23,3	0,3	1,0
	25,1			-			
	23,1			23,1			

*Valores adotados correspondem ao intervalo de (média + desvio padrão) e (média - desvio padrão)

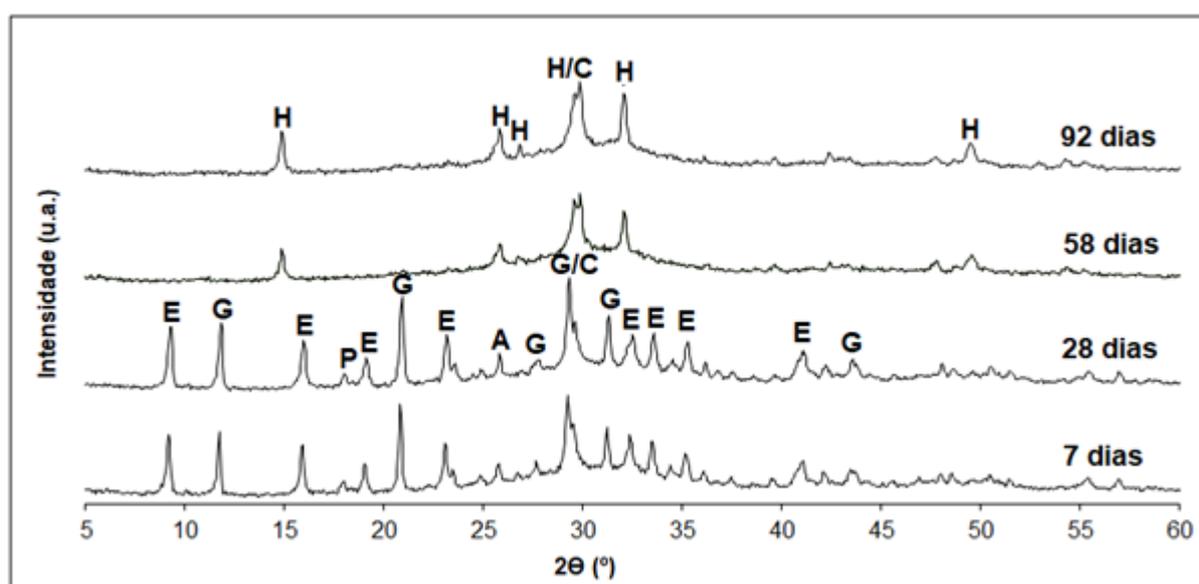


Figura 38: Difratogramas demonstrando o desenvolvimento da hidratação dos corpos de prova curados em C:cal

C:água

Tabela 18: Descrição dos valores de resistência à compressão dos corpos de prova de CSS curados no sistema C:água (H₂O)

Idade	Resistência mecânica	Média	Desvio padrão	Valores adotados*	Média	Desvio padrão	Coeficiente de variação %
	MPa						
7 dias	20,1	19,6	0,5	20,1	19,8	0,4	2,0
	19,5			19,5			
	19,1			-			
28 dias	19,5	19,9	0,7	19,5	19,5	0,0	0,0
	19,5			19,5			
	20,7			-			
58 dias	23,9	23,7	1,3	23,9	24,4	0,6	3,0
	24,8			24,8			
	22,3			-			
92 dias	18,9	19,9	2,8	18,9	18,3	0,7	4,0
	23,1			-			
	17,8			17,8			

*Valores adotados correspondem ao intervalo de (média + desvio padrão) e (média - desvio padrão)

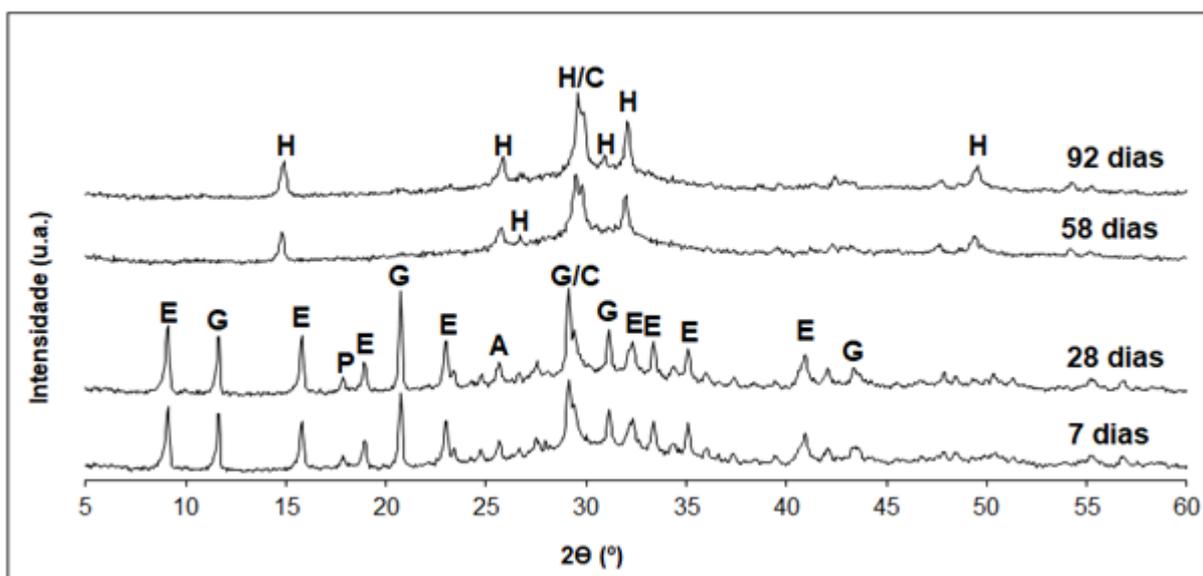


Figura 39: Difratogramas demonstrando o desenvolvimento da hidratação dos corpos de prova curados em C:água

C:úmida

Tabela 19: Descrição dos valores de resistência à compressão dos corpos de prova de CSS curados no sistema C:úmida (U.R. 95-100% envoltos em F.P.*)

Idade	Resistência mecânica	Média	Desvio padrão	Valores adotados**	Média	Desvio padrão	Coeficiente de variação
	MPa			%			
7 dias	18,5	18,9	0,4	-	19,1	0,1	0,4
	19,2			19,2			
	19,1			19,1			
28 dias	26,3	23,9	2,5	26,3	25,2	1,5	6,0
	21,3			-			
	24,1			24,1			
58 dias	23,1	26,3	2,8	-	27,9	0,1	0,5
	28,0			28,0			
	27,8			27,8			
92 dias	23,5	19,2	5,0	23,5	21,9	2,3	11,0
	20,2			20,2			
	13,7			-			

**Valores adotados correspondem ao intervalo de (média + desvio padrão) e (média - desvio padrão)

*Filme plástico

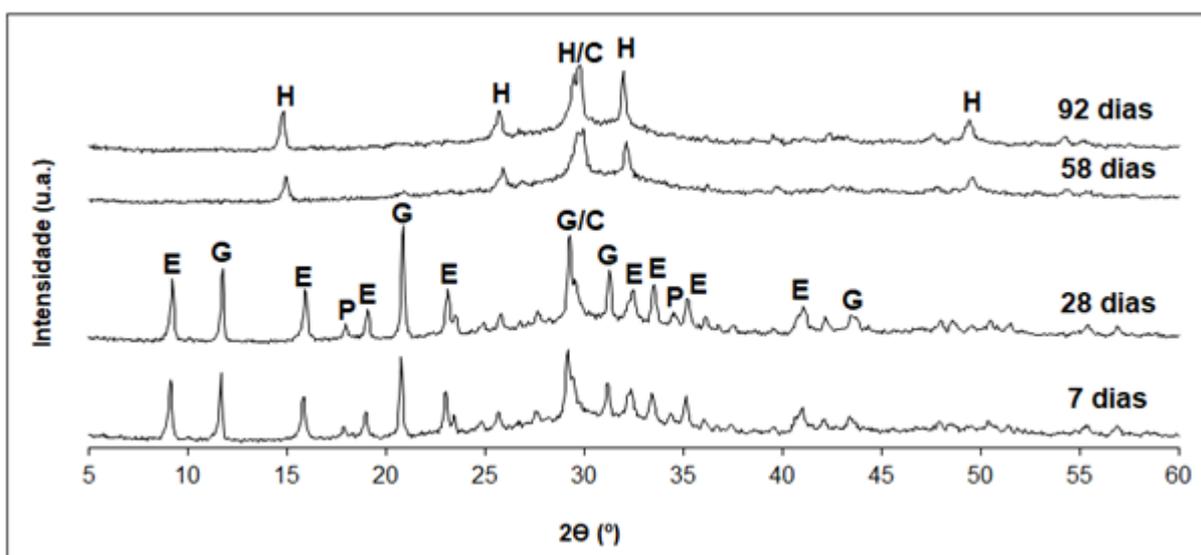


Figura 40: Difratogramas demonstrando o desenvolvimento da hidratação dos corpos de prova curados em C:úmida

C:ar

Tabela 20: Descrição dos valores de resistência à compressão dos corpos de prova de CSS curados no sistema C:ar (U.R. 95-100%)

Idade	Resistência mecânica	Média	Desvio padrão	Valores adotados	Média	Desvio padrão	Coeficiente de variação %
	MPa						
7 dias	18,3	18,8	1,5	18,3	18,0	0,4	2,0
	17,7			17,7			
	20,5			-			
28 dias	21,8	21,0	0,8	21,8	21,4	0,6	3,0
	20,9			20,9			
	20,2			-			
58 dias	23,3	23,7	1,4	23,3	22,9	0,6	3,0
	22,4			22,4			
	25,2			-			
92 dias	22,3	21,9	0,9	22,3	22,4	0,2	1,0
	20,8			-			
	22,6			22,6			

*Valores adotados correspondem ao intervalo de (média + desvio padrão) e (média - desvio padrão)

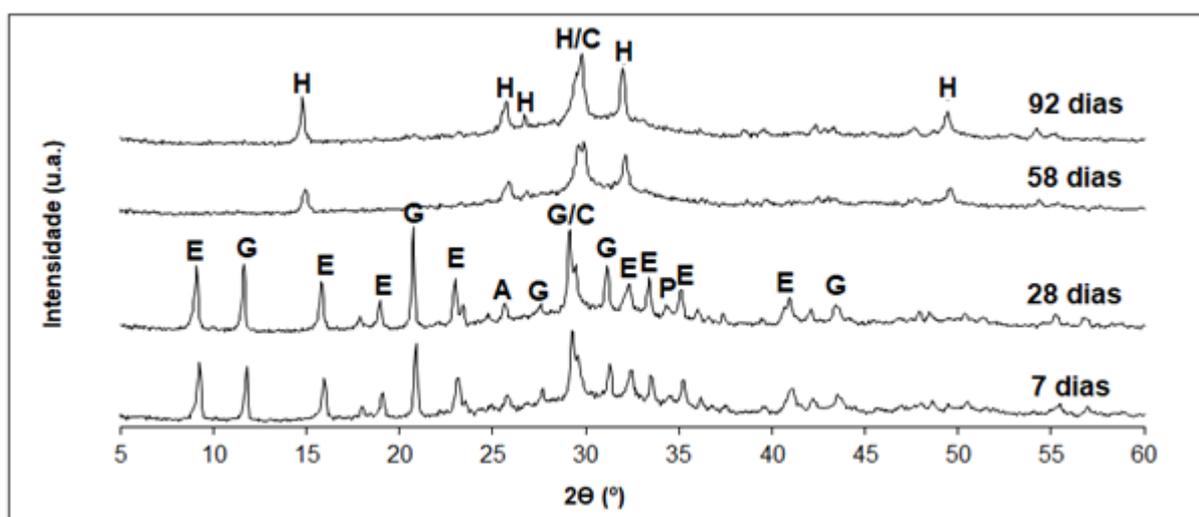


Figura 41: Difratogramas demonstrando o desenvolvimento da hidratação dos corpos de prova curados em C:ar