

Monografia

“ATIVAÇÃO DE CIMENTO SIDERURGICO”

Autor: Romério Sales Pereira

Orientadora: Adriana Guerra Gumieri

Janeiro/2010

ROMÉRIO SALES PEREIRA

“ATIVAÇÃO DE CIMENTO SIDERURGICO”

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Construção Civil
da Escola de Engenharia UFMG

Ênfase: Materiais para construção civil

Orientadora: Adriana Guerra Gumieri

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2010

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
1.1. <i>Objetivos</i>	10
2. METODOLOGIA	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1. <i>Histórico do uso do cimento siderúrgico como aglomerante</i>	12
3.2. <i>Atividade hidráulica das escórias</i>	15
3.2.1. <i>Composição química</i>	16
3.2.2. <i>Estrutura, resfriamento e grau de vitrificação da escória</i>	17
3.2.3. <i>A reatividade das escórias e sua relação com a composição química e o estado vítreo</i>	18
3.3. <i>Mecanismo de avaliação da atividade hidráulica das escórias de alto forno</i> . 18	
4. PRINCIPAIS ATIVADORES DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO	20
4.1. <i>Ativador químico</i>	20
4.2. <i>Ativador físico</i>	21
4.3. <i>Cimento de escória e silicatos alcalinos</i>	23
4.3.1. <i>Características das escórias</i>	24
4.3.2. <i>Composição química e concentração dos ativadores</i>	26
4.3.3. <i>Desempenho no estado plástico</i>	28
4.3.4. <i>Desempenho no estado endurecido</i>	29
4.3.4.1 <i>Resistência mecânica</i>	29
4.3.4.2 <i>Aspectos relacionados com a durabilidade</i>	31
4.3.4.3 <i>Outros aspectos</i>	33
5. CONCLUSÃO	35
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama triangular que mostra a faixa de composição química das escórias em relação a outros materiais	16
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das escórias brasileiras	17
Tabela 2 - Ativação física das escórias por moagem	21
Tabela 3 – Resultados de ensaios físicos e mecânicos de escórias ativadas fisicamente	22
Tabela 4 - Resumo da composição química de ativadores encontrada na bibliografia	26

RESUMO

O uso de escória de alto forno como aglomerante alternativo ao cimento Portland tem sido objeto de vários estudos no Brasil e no exterior. O estudo bibliográfico aqui relatado mostrou que o conhecimento do poder aglomerante da escória de alto forno vem desde meados do século XIX (1865).

A escória de alto forno é comercializada no Brasil a preços inferiores a vinte dólares por tonelada. Esta diferença de preços entre o cimento Portland (cento e quarenta dólares a tonelada) e a escória, torna possível o uso intensivo de ativadores, mesmo os de maior preço, viabilizando no Brasil tecnologias que em outros países não seriam competitivas.

Diversas publicações abordam a função aglomerante da escória quando misturada a substâncias ativadoras (cal, hidróxido de sódio, gipsita e silicato de sódio). Pode-se dizer que o cimento Portland é um caso particular de ativador da escória.

Além de representar vantagens ao meio ambiente por ser um resíduo, a escória apresenta boas possibilidades de emprego, principalmente pelo baixo custo e por suas vantagens técnicas das quais se destacam a elevada resistência mecânica, a boa durabilidade em meios agressivos e o baixo calor de hidratação.

Palavras-chave: escória de alto forno, cimento Portland, aglomerante, ativador.

1. INTRODUÇÃO

A escória de alto-forno é um subproduto da produção de ferro-gusa, que consiste na transformação do óxido de ferro do minério em ferro metálico, por uma reação de redução com carvão coque, em alto forno, a uma temperatura de 1400°C. A cinza do carvão e as impurezas do minério são escorificadas por calcário e dolomita introduzidos no processo como fundentes.

Pelo teor elevado do óxido de cálcio é denominada escória básica, diferenciando-se da escória ácida, subproduto do refino do aço. A proporção escória/ferro depende do teor de ferro no minério, do teor de impureza do carvão e da matéria prima. Para as condições nacionais a proporção é de 300 kg de escória por tonelada de ferro gusa.

O uso de escória de alto forno como aglomerante alternativo ao cimento Portland tem sido objeto de vários estudos no Brasil e no exterior. Além de representar vantagens ao meio ambiente por ser um resíduo proveniente da produção do ferro gusa, a escória apresenta boas possibilidades de emprego em substituição à parte do clínquer, principalmente pelo baixo custo e por suas vantagens técnicas das quais se destacam a elevada resistência mecânica, a boa durabilidade em meios agressivos e o baixo calor de hidratação.

Segundo a NBR 5735 em seu item 3.3, conceitua escória granulada de alto forno como:

- Subproduto do tratamento de minério de ferro em alto forno, obtido por resfriamento brusco, constituído em sua maior parte de silicatos e aluminossilicatos de cálcio. Sua composição química deve atender à relação:

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} > 1$$

Nesta definição, observa-se que, além da exigência relativa à composição química, existe a exigência de que a escória deve ser obtida pelo resfriamento brusco, o que a torna granulada, ou seja, a sua estrutura interna é de natureza vítrea, haja vista que com o resfriamento repentino não há cristalização e quando finamente moída e adequadamente ativada poderá, então, hidratar-se e endurecer, através da formação de cristais.

Uma escória com composição química e grau de vitrificação adequados, quando misturados com água poderá hidratar-se e cristalizar-se, promovendo então o

endurecimento do conglomerado (concretos ou argamassas), desde que seja adequadamente ativada. Para tal são necessários dois ativadores, um de natureza física e outro de natureza química:

- Do ponto de vista físico, a finura da escória, propiciará uma maior ou menor velocidade de hidratação por conferir uma maior ou menor área de contato da escória com a água, ou seja, quanto maior essa área maior e mais eficiente será a velocidade de hidratação.

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

No cimento Portland, a dissolução do clínquer é por ataque hidrolítico (ação das moléculas de água), sendo a alcalinidade mantida pelo hidróxido de cálcio e álcalis liberados. A escória pode ser ativada se houver um suprimento de íons OH^- , pois sua dissolução se dá por ataque hidroxílico (ataque pelos íons OH^-). Entre outras fontes de ativador podem ser citados: o hidróxido de sódio, silicato de sódio, cal hidratada, (TAYLOR, 1977; JOHN, 1995).

Porém a escória de alto forno, como mostrado acima, por si só não possui o mesmo poder aglomerante que o cimento Portland, estando aí o foco deste trabalho, que é fazer uma revisão bibliográfica sobre aditivos que possam ativar a escória, e resultar em características próximas de aglomerantes de cimento Portland.

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo fazer uma revisão bibliográfica sobre aditivos que possam ativar a escória, e resultar em características próximas de aglomerantes de cimento Portland a serem utilizados em argamassas e concretos em geral.

2. METODOLOGIA

Este manuscrito é baseado em uma pesquisa de caráter qualitativo em relação a utilização de cimento siderúrgico em substituição total ou parcial ao cimento portland.

Foram realizadas pesquisas em literaturas científicas, livros técnicos, dissertações, artigos publicados nos últimos trinta anos.

As escórias granuladas de alto-forno em contato com a água endurece de forma extremamente lenta, limitando a aplicação comercial. A utilização de ativadores aceleram o processo de hidratação da escória transformando em um aglomerante com grande potencial de aplicação, melhorando algumas características comparadas ao cimento Portland.

Neste estudo será analisado os tipos de ativadores e formas de ativação de escória de alto forno para utilização em concreto e argamassa, em substituição ao cimento Portland.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Histórico do uso do cimento siderúrgico como aglomerante

Para alguns autores, a capacidade aglomerante da escória granulada de alto forno já era conhecida antes que Aspdin registrasse sua patente do cimento Portland em 1824. MATHER (1957) afirma que em 1774 Lorient observava o poder aglomerante de escórias misturadas com cal hidratada. Para VENUAT (*apud* BATTAGIN & ESPER, 1988), em 1818, Vicat já considerava a possibilidade de produção de aglomerante a partir da escória (JOHN, 1995).

Para outros, foi somente em 1862 ou 1863 que Emil Langen, diretor-chefe da Friedrich-Wilhelm Iron and Steelworks, em Troisdorf, Alemanha, produziu cimentos de escória pela primeira vez (GUTTMANN *apud* SCHRÖDER, 1969; SMOLCZYK, 1980), adicionando cal hidratada à escória granulada (JOHN, 1995).

A verificação do poder aglomerante das escórias provavelmente esteve ligada à disponibilidade de escória vítrea, pois as escórias cristalinas não possuem poder aglomerante. Como a granulação da escória, responsável por sua vitrificação, foi introduzida cerca de dez anos antes da experiência de Langer (SCHRÖDER, 1968), em 1853 (SMOLCZYK, 1980), parece mais razoável supor que a verificação experimental tenha sido posterior à introdução da granulação (JOHN, 1995).

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

A norma suíça de materiais para a fabricação de argamassas, elaborada por TETMAJER em 1900, e aprovada em agosto de 1901 pela Associação dos Fabricantes de Cal e Cimentos e pela Sociedade Suíça de Engenheiros e Arquitetos (LEDUC & CHENU, 1912 p.227), inclui os cimentos de escória obtidos da mistura desta com cal hidratada ou hidráulica. Esta norma recomendava a aplicação destes cimentos em obras expostas à água ou à umidade e em concretagens submersas, desde que não fosse necessária uma resistência mecânica elevada. Exigia que os cimentos de escória possuíssem finura inferior a 1% de retido na peneira de 900 malhas por cm², mais elevada do que os 5% exigidos para o cimento Portland. Estabelecia também uma resistência à compressão mínima, aos 28 dias, de 80% da especificada para os cimentos Portland.

LEDUC & CHENU (1913) também apresentam os cimentos de escória, obtidos pela mistura de cal aérea ou hidráulica com escória de alto forno básica e rica em alumínio. Consideram assim que a escória é um tipo de pozolana artificial.

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

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

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

FÉRET (1939), em revisão ampla sobre o emprego de escória, afirma que o cimento de escória misturada com clínquer Portland vinha tomando de maneira crescente o mercado dos cimentos de cal e escória. Na opinião do autor, este fato ocorria porque os primeiros apresentavam maior resistência química e mecânica. Na época, era prática corrente a adição de carbonato de sódio, cloreto de sódio, sulfato

de sódio ou sulfato de cálcio para acelerar o ganho de resistência dos cimentos de escória e cal. A quantidade de informações apresentadas sobre os cimentos de escórias ativadas com cal leva a crer que o seu emprego chegou a ser importante. Conforme este autor, o teor e a natureza da cal empregada influenciam a resistência mecânica e química dos produtos hidratados, e a resistência química máxima é obtida pela adição de um teor de cal hidratada levemente inferior ao necessário para a obtenção da resistência máxima.

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

Em 1960, no momento em que no ocidente os cimentos de escória sem clínquer virtualmente desapareciam, começa-se a produzir na ex-URSS em uma planta piloto um cimento de escória ativada com compostos alcalinos, provavelmente o silicato de sódio. Quatro anos depois começa a produção em escala industrial (GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA, 1980). Segundo estes autores, em 1974, esta tecnologia já era empregada na Polônia; entre 1977 e 1979 foram confeccionadas as normas GOST para estes cimentos, e em 1980, já existiam fábricas produzindo cimentos com resistências variando entre 100 a 125 MPa nas cidades de Perm, Tula, Krivoj Rog, Alma-Ata e Tashkent. Conforme VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON (1981) a possibilidade de ativação de escória por silicato de sódio foi descoberta acidentalmente por A.I. JILIN, o qual observou que ao adicionar como “carga” a escória granulada ao silicato de sódio, este último endurecia mais rapidamente, tendo sido as primeiras pesquisas desenvolvidas pelos russos OUTKIN e POUJANOV entre 1955 e 1960. Paradoxalmente KHOLIN & ROYAK (1960), no artigo apresentado no 4º Simpósio de Química do Cimento, em Washington, com o objetivo de apresentar os cimentos de escória na URSS, não fazem qualquer menção a essa tecnologia em desenvolvimento. SCHRÖDER (1968) ainda detecta a produção de cimentos de escória ativada com cal hidratada em um pequeno número de países e em quantidades muito pequenas.

Para LEA (1970) no final dos anos sessenta a utilização dos cimentos de escória ativados com cal hidratada “estava praticamente abandonada”, embora em alguns países, como a Bélgica, a França e os Estados Unidos continuassem a constar da normalização técnica de cimentos de alvenaria.

SMOLCZYK (1960), em ampla e consistente revisão, não faz qualquer menção a cimentos de escória sem clínquer. REGOURD (1986) discute várias formas de

ativação da escória, sem no entanto citar qualquer aplicação comercial dos produtos sem clínquer. Em datas posteriores nenhuma citação de emprego comercial de um cimento de escória tampouco foi citada.

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

No Brasil, a pesquisa de cimentos de escória sem clínquer acontece no início dos anos 80 com dois diferentes grupos do IPT desenvolvendo abordagens complementares. TEZUKA, FLORINDO & SILVA (1984) apresentam os resultados do que provavelmente é a primeira pesquisa de cimentos de escória sem clínquer no Brasil, realizada no IPT. Estes autores estudam as influências da finura na resistência mecânica, retração e expansibilidade em escória ativada com soda cáustica e cal hidratada. CINCOTTO *et al.* (1986) e CINCOTTO (1989) apresentam os resultados de estudo de ativação de escória com cal dolomítica, cálcica e residual da indústria de acetileno, em diferentes teores. Resultados de outra pesquisa do efeito do teor de cal hidratada na ativação de escória podem ser encontrados em SILVA, FLORINDO & ALMEIDA (1991). SILVA & ALMEIDA (1986) apresentam resultados da avaliação do emprego da escória básica como agregado miúdo. Posteriormente foi efetuada uma pesquisa abrangente sobre a ativação da escória com cal e gipsita, visando a produção de aglomerante de baixa alcalinidade para utilização com fibras vegetais (CINCOTTO & JOHN, 1990).

Além do IPT, a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) realizou pesquisas sistemáticas na área, visando especialmente o seu emprego como adição aos cimentos Portland. BATTAGIN & ESPER (1988) apresentam uma panorâmica deste emprego. BATTAGIN (1986) apresenta metodologia rápida para análise da basicidade das escórias. SOARES (1982) investiga a possibilidade de utilização das escórias ácidas como adição ao cimento. TANGO, SILVA & JOHN (1994) apresentam um resumo dos trabalhos realizados no IPT. CINCOTTO & BATTAGIN (1992) resumem os resultados das pesquisas no Brasil.

3.2. Atividade hidráulica das escórias

A atividade hidráulica da escória granulada de alto forno depende de vários fatores, tais como: composição química, grau de vitrificação, resfriamento, estrutura,

composição mineralógica, granulometria, superfície específica (BOMBLED *et al*, 1986), microheterogeneidade e defeitos superficiais (ALEXANDRE *et al* 1986, DEMOILIAN,1980, TANAKA *et al*, 1951 TAYLOR, 1964).

Os métodos propostos (MARQUES, 1994) para a avaliação da atividade hidráulica da escória têm se baseado na análise química, grau de vitrificação e estrutura. Embora seja hidráulica, a escória reage lentamente, podendo-se acelerar as reações por meios químicos, mecânicos e térmicos.

3.2.1. Composição química

Segundo (JOHN, 1995) a composição química das escórias está ligada à qualidade do minério de ferro, à natureza do fundente, à natureza do combustível e ativador da redução (coque ou carvão vegetal), à viscosidade, etc. A análise química é entre os diversos métodos utilizados para caracterizar a escória, o mais corrente. Os resultados podem ser utilizados no cálculo de módulos ou índices ou ainda, no cálculo da composição mineralógica potencial. A Figura 1, constitui-se de um diagrama triangular que mostra a faixa de composição química das escórias em relação a outros materiais.

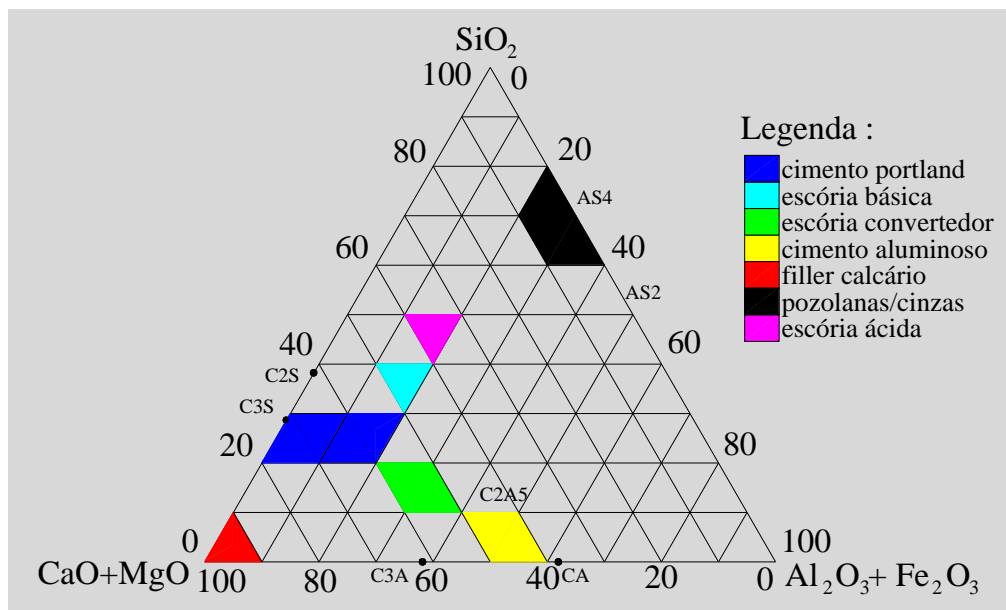


Figura 1 - Diagrama triangular que mostra a faixa de composição química das escórias em relação a outros materiais. (MONSHI & ASGARANI, 1999)

Segundo BATTAGIN & ESPER, (1988) as escórias brasileiras de natureza básica, utilizadas na indústria cimenteira apresentam em média de 40% a 45% de CaO, 30% a 36% de SiO₂, 12% a 17% de Al₂O₃ e 2% a 8% de MgO.

Componente (% em massa)	Procedência							
	Usiminas	Cosipa	CSN	Belgo	Sete Lagoas	Acesita	CST	Açominas
SiO ₂	35,15	33,85	32,90	38,12	40,07	43,97	35,47	35,39
Al ₂ O ₃	12,79	13,00	15,44	19,44	13,65	13,21	13,20	13,88
CaO	43,58	42,22	40,97	34,97	35,07	34,89	41,97	40,99
Fe ₂ O ₃	0,37	0,68	0,91	1,30	2,53	0,40	0,83	1,97
FeO	0,29	0,33	0,43	0,79	1,44	0,22	-	-
MgO	5,48	7,08	5,81	1,63	1,95	3,67	5,69	6,31
K ₂ O	0,45	0,70	0,73	1,88	1,94	1,86	0,28	0,49
Na ₂ O	0,13	0,21	0,19	0,12	0,19	0,12	0,10	0,12
TiO ₂	0,54	0,48	0,49	0,62	0,21	0,16	0,53	-
Mn ₂ O ₃	0,88	0,69	0,86	1,86	0,64	0,85	0,84	-
SO ₃	0,05	0,12	-	0,02	-	0,02	0,07	-
S	1,10	0,67	1,03	0,10	0,08	0,07	0,87	0,87
Fe	0,07	0,13	0,25	0,37	0,74	0,21	-	-
Natureza da Escória	básica	básica	básica	ácida	ácida	ácida	básica	básica

Tabela 1 – Composição química das escórias brasileiras. (BATTAGIN & ESPER, 1988)

3.2.2. Estrutura, resfriamento e grau de vitrificação da escória

A maioria dos autores afirma que o estado não cristalino da escória é uma condição estritamente necessária para a sua atividade hidráulica. Essa atividade é dependente da sua estrutura, a qual por sua vez depende da composição química, tendo em conta inclusive os elementos secundários e a história térmica. (ALEXANDRE *et al*, 1988 ; DEMOILIAN *et al*, 1980; VENUAT, 1976).

Escórias com a mesma composição química podem apresentar diferentes atividades hidráulicas conforme o processo de resfriamento utilizado. (ALEXANDRE *et al*, 1988; VENUAT, 1976;1977)

Da mesma forma, para um determinado processo de resfriamento, conforme a composição química da escória, obter-se-ão diferentes atividades hidráulicas. (ALEXANDRE *et al*, 1988; SMOLCZYK, 1980)

A influência da composição química da escória nas propriedades hidráulicas é mais facilmente reconhecida que a influência da estrutura vítrea. (ALEXANDRE *et al*, 1988; BATTAGIN & ESPER, 1988)

Como resultado do resfriamento, podemos ter três tipos de partículas de escória: partículas vítreas reativas; partículas vítreas contendo cristais de várias formas, mais reativas que as vítreas puras; partículas cristalizadas, não reativas (BATTAGIN & ESPER, 1988, ALEXANDRE *et al*, 1988).

A porcentagem ótima está relacionada, em particular, com a composição química e o tratamento térmico da escória. Alguns autores afirmam que a vitrificação total não é condição única para a obtenção de máxima reatividade (BATTAGIN & ESPER, 1988, KRAMER, 1960).

Outros autores têm concluído que para obtenção de maior hidraulicidade, é desejável, além de um alto grau de vitrificação, uma alta relação $\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (KRAMER, 1960) .

3.2.3. A reatividade das escórias e sua relação com a composição química e o estado vítreo.

As escórias de alto forno cristalizadas, isto é, submetidas a condições lentas de resfriamento na saída do alto-forno, não apresentam propriedades hidráulica, pois correspondem a uma forma mineralógica e química estável. A hidraulicidade das escórias depende principalmente da sua composição química (básica) e do seu grau de vitrificação, sendo essas características utilizadas rotineiramente como métodos de previsão da hidraulicidade (BATTAGIN & ESPER, 1988) .

3.3. Mecanismo de avaliação da atividade hidráulica das escórias de alto forno.

Os ensaios de resistência mecânica são os mais seguros e definitivos no tocante à verificação das propriedades hidráulicas das escórias. Em geral, o método mais utilizado é o método comparativo de Feret, que tem por base a comparação das resistências à compressão, a diferentes idades, de argamassas obtidas de cimento constituídas de diversas misturas de cimento e escória, com os mesmos cimentos, nos quais a escória é substituída por igual porcentagem de um inerte (quartzo). Os ensaios obedecem às especificações da NBR 7215/82, ensaios de Cimento Portland,

sendo comparadas relativamente às resistências aos 7, 28 e 90 dias (BATTAGIN & ESPER, 1988).

Verifica-se, entretanto, que os métodos mecânicos são demorados, fato que abre oportunidade para aplicações de métodos de previsão, que são mais rápidos. Os métodos de previsão da hidraulicidade das escórias podem ter por base:

- A sua composição química, através do emprego de módulos químicos. Ex: No Brasil as NBR 5735/87 especifica a condição: $H = (CaO + MgO + Al_2O_3)/SiO_2 > 1$;
- A sua microestrutura, através da verificação do grau de vitrificação por difratometria de raio x ou microscopia óptica;
- A sua própria hidratação, através do ensaio acelerado com soda.

4. PRINCIPAIS ATIVADORES DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO

As escórias granuladas de alto-forno apresentam propriedades hidráulicas latentes, isto é, endurecem quando misturadas com água. Contudo, as reações de hidratação das escórias são tão lentas, que limitaram a sua aplicação comercial se ativadores não acelerassem o processo de hidratação (JOHN, 1995). Os ativadores das escórias são classificados em três tipos: ativadores químicos, ativadores físicos e ativadores térmicos (obtido pela elevação da temperatura para a solução escória e água).

4.1. Ativador químico

O ativador tem a função de acelerar a solvatação da escória, favorecer a formação de hidratos estáveis e de uma estrutura em rede dos hidratos (GASTALDINI, 1989) .

Entre os ativadores químicos usuais, estão o hidróxido de sódio (NaOH), o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), e os sulfatos (SO_4^{2-}) (DAIMON, 1980; REGOURD, 1976; VOINOVITCH, 1976).

Atribui-se à cal e aos sulfatos o papel de ativador, pois favorecem a reatividade e participam da reação, vindo a formar novos compostos com inclusão desses componentes. Por outro lado, a soda é considerada um catalisador, pois embora favoreça a reação, não participa dela (MARQUES, 1994).

Na ativação com hidróxido de sódio (soda), há a formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), aluminato tetracálcio hidratado (C_4AH_{13}) e aluminosilicato de cálcio hidratado, gehlenita hidratada (C_2ASH_8). Na ativação cálcica, a cal é consumida durante a reação, estando presente no silicato de cálcio hidratado (C-S-H), e no aluminato tetracálcio hidratado (C_4AH_{13}), ao passo que a sílica se encontra exclusivamente no (C-S-H) (silicato de cálcio hidratado). Não há formação de gehlenita (C_2ASH_8) como na ativação sódica, pois este é o decomposto pelo (C_4AH_{13}) (aluminato de tetracálcio hidratado), um componente muito rico em cal. A ativação sulfática conduz à formação de C-S-H (silicato de cálcio hidratado), ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) (etringita) e Al(OH)_3 (hidróxido de alumínio) (MARQUES, 1992).

4.2. Ativador físico

Os ativadores físicos estão ligados à granulometria (AGOPYAN et al, 1991; KWON et al, 1992; TANIGAWA et al, 1992; GASTALDINI, 1989; SATO et al, 1986) e à temperatura, ou seja, o aumento da área específica e da temperatura de cura promove uma aceleração na hidratação das escórias.

A tabela 8 mostra os resultados obtidos por Battagin (1986) em ensaios de resistência à compressão, obtidos a partir de cimentos experimentais com diferentes áreas específicas e elaborados em condições padronizadas.

Idade (dias)	Resistência à compressão axial (MPa)		
	Cimento I (367 m ² /kg)	Cimento II (414 m ² /kg)	Cimento III (460 m ² /kg)
3	8,3	10,4	11,5
7	18,8	22,9	23,3
28	35,5	37,4	40,6
90	47,5	49,8	50,3

Tabela 2 – Ativação física das escórias por moagem (BATTAGIN, 1986)

De acordo com os resultados, observa-se que a influência da finura da escória é maior nas baixas idades (3 e 7 dias), havendo um aumento de resistência de 39% e 24%, respectivamente do cimento I para o cimento III. Com o avanço da idade, o aumento da área específica da escória influi mais discretamente sobre a evolução da resistência mecânica, podendo-se concluir que as escórias apresentam características potenciais que lhes asseguram na hidratação, uma evolução da resistência mecânica ao longo do tempo. A hidratação pode ser acelerada, isto é, as resistências iniciais podem ser incrementadas através de moagem mais fina.

SATO et al (1986) executaram ensaios empregando escórias com diferentes finuras “Blaine”, misturadas ao cimento Portland comum em várias proporções, e os resultados constam da Tabela 3.

Amostra Nº.	Material	Finura Blaine (m ² /kg)	Proporção (%)		Tempos de Início e Fim De Pega (H:Min.) JS-R-5201			Resistência à Compressão axial (MPa) JIS-R-5201		
			Cimento	Escória	Relação A/C (%)	Início	Fim	3 Dias	7 dias	28 dias
1	Escória Classi – ficada	500	60	40	30,5	3:02	4:37	11,3	20,4	53,5
2		600	80	20	29,5	3:00	4:30	14,1	25,5	50,6
3		600	60	40	31,0	2:52	4:20	12,0	21,8	59,4
4		600	40	60	35,0	3:12	4:52	10,0	21,1	49,9
5		800	80	20	29,0	2:59	3:50	17,2	28,1	48,7
6		800	60	40	32,0	2:54	3:55	13,7	25,9	58,3
7		800	40	60	36,5	3:06	4:46	12,0	24,5	53,9
8		1200	60	40	33,0	2:06	2:59	18,8	33,6	55,3
9		1500	60	40	35,0	1:40	2:35	21,4	37,8	48,0
10	Escória	370	80	20	28,5	3:00	3:59	11,6	20,5	39,7
11	Pulve- rizada móida	370	60	40	28,0	3:26	4:38	10,2	17,2	40,5
12		370	40	60	30,0	4:01	5:04	6,1	13,9	38,3
13		500	60	40	29,0	3:10	4:08	11,5	20,6	48,7
14		600	60	40	29,2	2:49	3:34	12,3	23,2	51,2
15		700	60	40	29,5	2:54	3:33	12,9	23,8	51,5
16		800	60	40	29,5	2:44	3:08	13,6	26,9	49,4
17		Cimento	320	100	0	28,5	2:40	3:36	12,5	22,1

Tabela 3 – Resultados de ensaios físicos e mecânicos de escórias ativadas fisicamente (SATO et al, 1986).

Obs.: Escória classificada: obtida através de separadores (centrífuga forçada);
Escória pulverizada: obtida através de moagem (moinho de bolas).

De acordo com os resultados obtidos, podemos observar que:

a) Tempos de Pega

- para teores iguais de escória, os cimentos mais finos requerem maior quantidade de água para a consistência normal e possuem menor tempo de pega;
- teores maiores de escória, requerem mais água e aumentam o tempo de pega;

- essas tendências são válidas para a escória classificada e a pulverizada.
- b) Resistência à compressão Axial
- comparando as resistências das escórias, nas primeiras idades (3 e 7 dias), verificamos que o desenvolvimento das resistências é proporcional às suas finuras;
 - aos 28 dias de idade, a resistência da escória classificada é superior à da pulverizada;
 - as resistências máximas das escórias estudadas estão próximas da finura de 700 m²/kg;
 - a escória mais grossa (370m²/kg) possui, independentemente da porcentagem de cimento adicionado, resistência mecânica aos 3 e 7 dias inferior às do cimento de referência. Aos 28 dias de idade, as resistências se equivalem.

DAN et al, (1991); ESPER et al, (1988); MORIMOTO et al, (1991); TOGAWA et al., (1991) realizaram estudos de dosagem de concreto, empregando cimentos resultantes da mistura de cimento Portland comum e escória. A escória foi moída em diversas finuras blaine e misturada ao cimento Portland comum, em várias porcentagens (os teores de escórias adicionados variaram de 0% a 100%, com intervalo médio de 10%). Dos concretos estudados foram determinadas as propriedades: mecânicas, elásticas, características de fluência e térmicas. Com relação aos resultados obtidos, podemos observar:

- Propriedades mecânicas - as resistências, tanto à compressão axial quanto à tração, diminuem notadamente a partir da adição de 70% de escória, para todas as idades estudadas (2, 5, 7, 28, 90, 180 e 365 dias).
- Propriedades elásticas (Módulos de Deformação) - este parâmetros apresenta-se pouco influenciado pela porcentagem de escória.
- Propriedades térmicas - o emprego de escória diminui significativamente o parâmetro térmico: quanto maior a porcentagem de escória, menor o calor de hidratação (temperatura adiabática).
- Reação álcali-agregado - o uso da escória, em teores acima de 45%, é uma ótima solução para se prevenirem às expansões provenientes da reação álcali-agregado.

4.3. Cimento de escória e silicatos alcalinos

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

Embora a ativação com soda cáustica ou carbonato de sódio (Na_2CO_3) já seja conhecida desde 1940 (PURDON, 1940), o avanço significativo no conhecimento sobre a ativação da escória foi a tecnologia de ativação por silicatos alcalinos desenvolvida no final dos anos 50 (ver capítulo 2) na ex-URSS, que permitiu a elevação significativa das resistências mecânicas obtidas. No entanto, é somente no Simpósio de Paris que GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) apresentam os primeiros trabalhos acessíveis aos ocidentais. Simultaneamente surgem os trabalhos de VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON (1981). Já no Congresso do Rio a revisão apresentada por REGOURD (1986) cita dois “novos cimentos de escória” ativados por silicatos alcalinos: o “*silicociment*” de VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON e o “*ciment F*” de FROSS (1983). A partir desta data surgem novos estudos na Suécia (ANDERSSON & GRAM, 1986), Canadá (DOUGLAS & BRANDSTETR, 1990), China (XUEQUAN *et al*, 1991), Inglaterra (RICHARDSON *et all.*, 1994 e WANG, SCRIVENER & PRATT, 1994) entre outros.

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

4.3.1. Características das escórias

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

$$0,50 \leq C/S \leq 2,0$$

$$0,10 \leq A/S \leq 0,6$$

Além das escórias de alto forno básicas ou escórias ácidas, é também possível utilizar outras escórias, como as oriundas da produção eletrotérmica de fósforo

(TALLING & BRANDSTETR, 1989; GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA, 1980; FORSS, 1983b). A capacidade dos silicatos ativarem escórias que não são ativadas por outros produtos, como o Ca(OH)_2 , deve estar relacionada a uma combinação dos fatores: (1) pH mais elevado, que garante a dissolução; (2) presença de Na_2O na solução, que afeta a solubilidade do CaO ; (3) presença de SiO_2 na água de amassamento. Estes dois últimos fatores aceleram a precipitação dos hidratados.

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

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

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

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

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

ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) afirmam que a elevação da finura acima de 900 m²/kg não traz ganhos de resistência significativos.

4.3.2. Composição química e concentração dos ativadores

Na bibliografia consultada, a caracterização da composição química do ativador é feita através da determinação da concentração de Na₂O, do módulo de sílica e do teor de Ca(OH)₂ em relação a escória ou ao aglomerante total. Algumas vezes é apresentada também a densidade do silicato de sódio. A Tabela 4.1 resume os dados encontrados na bibliografia.

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

Tabela 4 – Resumo da composição química de ativadores encontrada na bibliografia. (JOHN, 1995)

Para TALLING & BRANDSTETR (1989) o teor de Na₂O em relação à massa da escória varia entre 2 e 7% e silicatos de sódio com módulo de sílica entre 1 e 2 são os mais adequados. O crescimento do módulo de sílica acelera demasiadamente a pega, de maneira que, para concretos normais, a faixa é mais restrita, sendo a mais adequada entre 1,2 até 1,6. Segundo os autores, normalmente é adicionado de 2 a 5% de Ca(OH)₂, com objetivo de retardar a pega.

Para GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) o módulo de sílica pode variar entre 0,5 e 2,5, mas a faixa de 0,5 a 1,5 produz cimentos com maior velocidade de 80 crescimento da resistência. VOÏNOVITCH, RAVERDY & DRON (1981)

concluíram que para argamassas é mais adequado manter módulo de sílica entre 1,9 e 2,2. Paradoxalmente, para concretos consideraram mais eficiente o módulo de sílica 1.

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

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

WANG, SCRIVENER & PRATT (1994), no único estudo que apresenta resultados sistemáticos, concluíram que o teor de ativador que fornece resistência mecânica máxima está na faixa de 3 a 5,5 % da massa da escória. Já o módulo de sílica mais adequado depende da composição química da escória. Para escórias ácidas este módulo deve variar entre 0,75-1,25 e para escórias básicas entre 1 a 1,5. Assim, a porcentagem de Na_2O em relação ao aglomerante total deve variar entre 2,79 % e 5,02%, dependendo também módulo de sílica. Para estes autores, dosagem muito elevada de Na_2O aumenta o risco de eflorescência e a fragilidade do produto hidratado. A necessidade de uma solução mais alcalina para dissolver um vidro com menor quantidade de elementos modificadores de cadeia pode explicar à interação módulo de sílica e composição da escória.

QUING-HUA & SARKAR (1994) fixaram módulo de sílica em 1,5, variando o teor de Na_2O entre 2,3 e 8% do aglomerante total. O teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ variou entre 0 e 5%. Os dados analisados permitem concluir que:

- aos teores de Na_2O mais usuais estão entre 2 e 5% do aglomerante total;
- é usual o emprego de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entre 2 e 5%;
- o módulo de sílica mais comum para ativação de escórias básicas situa-se entre 1,2 e 1,5, embora valores fora desta faixa apresentem resultados igualmente interessantes;

- de maneira geral o módulo de sílica deve ser menor para ativação de escórias mais ácidas.

4.3.3. Desempenho no estado plástico

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

DOUGLAS *et al.* (1991) produziu concreto (3,4% de Na_2O ; $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}= 1,47$) com traço 1:6 (aglomerantes : agregado, em massa) com água/materiais sólidos “h” de 10 % obtendo um abatimento no tronco de cone de 16,5 cm. Com $h = 7\%$ o abatimento foi de 14,0 cm, apesar de 6,5 % do agregado passar pela peneira de 150 (6% de Na_2O ; $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}= 1,36$). A queda da trabalhabilidade é rápida e depende da quantidade de água. Na mistura com maior concentração de íons na água de amassamento, o abatimento foi reduzido de 14 para 7 cm em 30 minutos.

Para ANDERSSON & GRAM (1988) a redução do módulo de sílica aumenta a plasticidade. A redução do fator água/aglomerante reduz o tempo de pega, prejudicando inclusive a compactação dos corpos-de-prova e a resistência mecânica. Mantendo o módulo de sílica constante em 1,47, traço de 1:6, variando simultaneamente o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 4,5 para 3,75% e o teor de Na_2O de 5,6 para 4,7% do aglomerante, com ar incorporado entre 4 e 7%, DOUGLAS, BILODEAU & MALHOTRA (1991) observaram abatimentos do tronco de cone médios de 3 cm para os teores mais elevados a 19 cm para os inferiores. Embora os resultados apresentem considerável dispersão, parece haver uma tendência de *aumento da trabalhabilidade quando se reduz os teores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e Na_2O simultaneamente*. Esta observação é conflitante com o fato dos silicatos serem considerados plastificantes. No entanto, este pode ser um efeito da variação do teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

TALLING & BRANDESTR (1989) afirmam que no estágio inicial o material é tixotrópico. Assim, a mistura contínua evita a pega e mesmo concretos aparentemente rígidos podem ser trabalháveis desde que submetidos a vibração. Esta afirmação é

confirmada pelos estudos de QUING-HUA & SARKAR (1994), que atribuem este fato à flocculação resultante da atração das partículas coloidais pelas forças de Van der Waals. que produz um gel. Observaram que quanto maior o teor de Na_2O maior e o esforço de cisalhamento necessário para destruir a rede formada.

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

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

QUING-HUA & SARKAR (1994) atribuem a rápida perda de trabalhabilidade e reduzidos tempos de pega a reação entre o silicato com o CO_2 atmosférico formando Na_2CO_3 e um gel rico em sílica ($m\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$) e adicionalmente, quando está presente o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de um gel sílico-cálcico (CaOSiO_2 aquoso). Para VAIL (1952 p. 42) apenas quantidades muito pequenas de CO_2 estão usualmente presentes nos silicatos líquidos, embora sua presença nos sólidos mereça maior atenção (p.99). O CO_2 é um reagente típico para a formação de gel, mas a sua difusão nos silicatos líquidos é muito lenta (p.101). Assim, a hipótese de redução de trabalhabilidade ser atribuída a reação com o CO_2 atmosférico pode ser considerada improvável. Por outro lado, existe farta documentação da rápida reação entre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e os íons SiO_2 (ver capítulo 3).

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

4.3.4. Desempenho no estado endurecido

4.3.4.1 Resistência mecânica

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

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

Os dados de DOUGLAS, BILODEAU & MALHOTRA (1990), DOUGLAS *et al.* (1991), indicam que, de maneira geral, a resistência mecânica cresce com o aumento do teor de Na₂O, mantido o módulo de sílica. Recentemente, esta tendência foi confirmada por WANG, SCRIVENER & PRATT (1994), embora considerem que os dados são conflitantes quanto aos limites de concentração de Na₂O, a partir do qual ele passa a não afetar significativamente a resistência mecânica. PURDON (1949) em seu trabalho pioneiro sobre ativação de escória com soda cáustica observou o limite de 8% no teor de NaOH, o que equivale a 6,2% de Na₂O. Os dados de ANDERSSON & GRAM (1988) permitem vislumbrar que o valor máximo deste limite depende do módulo de sílica.

Dados de QUING-HUA & SARKAR (1994) observaram que quando curada a 80°C durante 3h30 não se observa diferença significativa na resistência mecânica de pastas produzidas com 2,4 e 5% de Na₂O. Porém, quando a cura é realizada em condições de laboratório a resistência é praticamente dobrada. Com ambos os teores de Na₂O a adição de Ca(OH)₂ aumentou a resistência às idades de 1 e 28 dias, sendo que o efeito foi mais significativo para o menor teor de Na₂O.

Dados de WANG, SCRIVENER & PRATT (1994), publicados quando a parte experimental deste trabalho já estava concluída, mostram que, havendo Na₂O suficiente para promover a hidratação, um aumento no módulo de sílica provoca um aumento na resistência mecânica.

Estes cimentos têm processos de endurecimento através de formação de compostos hidratados similares ao dos cimentos Portland. Como este processo consome um volume limitado de água, o excesso de água eventualmente disponível

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

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

O efeito observado por ANDERSSON & GRAM (1988) ocorre porque a redução da água total implica no aumento da concentração iônica, acelerando a precipitação de hidratados. Assim, se a redução da água for de tal ordem que as concentrações atingem ou quase atingem o equilíbrio de precipitação, a pega será praticamente instantânea.

Assim, a relação água/aglomerante deve ser válida também para estes cimentos, existindo um limite para a redução do fator água/aglomerante diferente do observado para os cimentos Portland, relacionado exclusivamente à perda de trabalhabilidade.

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

Todos os resultados indicam que, com o emprego de silicatos de sódio como ativadores de escória é possível à produção de concretos com resistências mecânicas mais elevadas do que as obtidas com cimentos Portland e que, dentro de determinados limites, a resistência mecânica cresce com o teor de SiO_2 . No entanto, as razões desta elevada resistência mecânica não são claramente demonstradas e a hipótese levantada por GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) pelo menos se contrapõe aos resultados apresentados por QUING-HUA & SARKAR (1994). Mesmo o efeito da variação da relação água/aglomerante é controverso.

4.3.4.2. Aspectos relacionados com a durabilidade

GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA (1980) apontam que o C-S-H formado a partir da escória é menos básico do que o dos cimentos Portland e, por esta razão, apresenta *menor solubilidade* em água. Para estes autores os demais

compostos alcalinos possíveis de serem formados na presença de Na_2O são ainda menos solúveis do que o C-S-H. TALLING & BRANDSTETR (1989) corroboram estas afirmações.

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

Para DOUGLAS, BILODEAU & MALHOTRA (1990) a resistência à penetração do íon Cl^- , medida aparentemente pela resistividade, diminui com o aumento do teor de silicato de sódio, mas é equivalente à de cimentos Portland de baixa relação água/aglomerante ou a cimentos com mais de 50% de escória. Segundo estes autores este fato pode ser explicado pela maior quantidade de microfissuras observada na pasta contendo o teor mais elevado de silicato de sódio ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1,47$, Na_2O igual a 5,7% e 4,1%).

Estas mesmas fissuras foram observadas por ANDERSSON & GRAM (1988) para vários módulos de sílica embora na opinião dos autores não tenham afetado as resistências à compressão ou tração na flexão. HÄKKINEN (1993a, 1993b), estudando escórias ativadas com 5 % de NaOH, observou que estas fissuras provavelmente são geradas nas primeiras idades e favorecem a propagação da carbonatação. Para o autor, estas fissuras provocaram uma “quase” ductilidade menor, comparativamente ao cimento Portland. Observou que, diferentemente dos concretos de cimento Portland e Portland de alto forno, existe uma relação fraca entre a resistência mecânica e a profundidade de carbonatação nos cimentos de escória ativada com soda cáustica. Os resultados de até 12 meses de carbonatação normal mostram que concretos feitos com cimentos Portland com ou sem escória, com resistências mecânicas levemente superiores, carbonatam mais lentamente do que os cimentos de escória ativada com até 5% de NaOH. As mesmas conclusões são obtidas no ensaio de carbonatação acelerada ($\text{CO}_2=10\%$). Anteriormente a mesma autora (HÄKKINEN, 1987) apresentou dados mostrando que a carbonatação de concretos feitos com o cimento siderúrgico carbonatam mais rapidamente que os feitos com cimento convencional e que estes apresentam maior permeabilidade a gases. Observou que a carbonatação ocorre através das microfissuras na pasta, que considera produto da hidratação.

MALOLEPSZY & DEJA (1987) observaram concretos obtidos com cimentos de escória ativada com silicatos de sódio e não foi possível observar fissuras em

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

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

4.3.4.3. Outros aspectos

ANDERSSON & GRAM (1988) mediram a retração por secagem de argamassas de cimento ativado com silicatos de sódio. Observaram que a retração é três vezes superior à de argamassas similares de cimento Portland, aumentando com o módulo de sílica. Já corpos-de-prova submetidos à cura térmica (80 °C) apresentaram retração muito inferior à do cimento Portland. ANDERSSON & GRAM (1987) apresentam dados que mostram uma possível influência do teor de SiO₂ na retração hidráulica final.

DOUGLAS *et al.* (1991b) observaram que a retração é superior à dos cimentos Portland, mesmo os com adição de escória (DOUGLAS, BILODEAU & MALHOTRA, 1990) e que um aumento no teor de Na₂O, com módulo de sílica mantido constante, aumenta a retração.

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

Em artigo recente, ZHOU *et al.*(1993) apresentam uma abordagem inicial da cinética de hidratação destes cimentos, considerando: calor de hidratação, água combinada e grau de hidratação medido por dissolução seletiva. Utilizam escória com finura Blaine igual a 600 m²/kg, e silicatos com módulo de sílica variando entre 0,3 e 2,3, com duas concentrações de Na₂O. FROSS (1983) também apresenta dados do calor de hidratação para o cimento siderúrgico.

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

5. CONCLUSÃO

O estudo teve como objetivo realizar uma revisão histórica do emprego da escória como aglomerante buscando detectar as causas do abandono da produção dos cimentos de escória sem clínquer. A revisão bibliográfica realizada compreendeu os vários aspectos relacionados à escória e sua utilização como aglomerante, em especial a ativação da escória por silicatos alcalinos.

As principais conclusões obtidas são apresentadas a seguir.

Os dados da bibliografia indicam que a produção dos cimentos de escória sem clínquer, foi praticamente abandonada na década de 50, com exceção dos cimentos de escória ativada com álcalis. A baixa resistência inicial e o fato da degradação durante a estocagem não ser facilmente detectável foram as principais causas apontadas para o seu virtual desaparecimento.

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

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

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

BATTAGIN, A.F. The use of microscopy for estimating the basicity of slags in slag cements.

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

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

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

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

CINCOTTO *et al.* Selection of suitable lime-waste material proportions for masonry cement production. *In: CIB 86 - INT. CONGR. TRANSLATING RESEARCH INTO*

PRACTICE. Washington, sept. 1986. **Proceedings**. Gaithersburg : NIST, 1986. v.6, p.2015-20.

DEMOULIN, E.; VERNET, C.; HAWTHORN, F.; GOURDIN, P. Détermination de la teneur en laitier dans les ciments par dissolutions sélectives. *In*: INT. CONGR.

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

DOUGLAS, E. BILODEAU,A.; MALHOTRA,V.M. Alkali activated blast-furnace slag concrete: proportioning and properties. [Ottawa] : CANMET (for presentation in Latin American Seminar on Utilization of Blast-furnace Slag in Concrete, Buenos Aires, june 1991) 1991. 13 p. (Division report MSL 91-29 (OP&J) Draft)

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

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

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

DUDA, W.H. **Cement Data-Book**: international process engineering in the cement industry. 2. ed. Weisbaden / London, Bauverlag / Macdonald & Sons, 1977. 539 p.

FOERSTER, M. **Materiales de Construcción**. Tradução de R. Campalans. Barcelona: Labor, 1928.

GLUKHOVSKY, V.D.; ROSTOVSKAJA,G.S.; RUMYNA, G.V. High strength slagalkaline cements. *In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, 7. Paris, 1980. **Proceedings**. Paris : Spetima, 1980. v.V, p.164-8.

GOTO, S.; KIYOSHI,A.; DAIMON, M. Solubility of silica-alumina gels in different pH solutions - discussion on the hydration of slags and fly ashes in cement. **Cement Concrete Research** v. 33, n. 6, 1992. p.1216-23.

HÄKKINEN, T. Durability of alkali-activated slag concrete. **Nordic Concrete Research** Oslo, 1987. p.81-94.

HÄKKINEN, T. The influence of slag content on the microstructure, permeability and mechanical properties of concrete (part 1) : microstructural studies and basic mechanical properties. **Cement Concrete Research**, V.23, n.2, p.407-21, 1993a.

HÄKKINEN, T. The Influence of slag content on the microstructure, permeability and mechanical properties of concrete (Part 2) - Technical properties and theoretical examinations. **Cement Concrete Research**, v.23, n.3, p.418-530, 1993b.

HOGAN, F.J. Study of grinding energy required for pelletized and water granulated slags. **Silicates Industriels**, n.3, p. 71-8, 1983.

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

JOHN, V.M.; AGOPYAN, V. Materiais reforçados com fibras vegetais. *In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE MATERIAIS REFORÇADOS COM FIBRAS PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL*, São Paulo, 1993. São Paulo: EPUSP, 1993. p.29- 38.

KHOLIN, I.I.; ROYAK, S.M. Blast-furnace cement in the USSR. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, 4. Washington, DC, 1960. **Proceedings**. Washington : National Bureau of Standards, 1960. v.II, p. 1057-65.

KONDO, R.; OSHAWA, S. Studies on a method to determine the amount of granulated blast furnace slag and the rate of hydration of slag in cements. *In: INTERNATIONAL*

KRAMER, W. Blast-Furnace Slags and Slag Cements. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*,4. Washington, D.C., 1960. **Proceedings**. Washington, NBS, v.II, p.957-73. (National Bureau of Standards Monograph 43, v.II)

LEA, F.M. **The chemistry of cement and concrete**. 3. ed. Glasgow : E. Arnold, 1970. 727p.

LEDUC, E.; CHENU, G. **Chaux ciments, plâtres**. Paris: s. ed., 1912. p. 91, 133-246. (Collection Manuels pratiques d'analyses chimiques)

MALOLESZY, J. Activation of synthetic melilite slags by alkalies. *In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO*, 8. Rio de Janeiro, 1986. **Anais**. [São Paulo: ABPC], v. IV, p. 104-7, 1986.

MALOLESZY, J.; DEJA, J. The influence of curing conditions on the mechanical properties of alkali-activated slag binders. *In: Alkali activated slag* (part 2). Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1988. p.65-81. (CBI Research to 1-88)

MARQUES, J.C. **Escória de alto forno: estudo visando seu emprego no preparo de argamassas e concretos**. São Paulo, 1994. 175p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

MATHER, B. Laboratory tests of portland blast-furnace slag cement. **American Concrete Institute Proceedings**. 54, p.205-32, Sept. 1957.

MONSHI, A.; ASGARANI M. K. Producing portland cement from iron and steel slags and limestone. **Cement and Concrete Research**, v.29, p.1373-1377, 1999.

REGOURD, M. Caracteristiques et activation des produits d'addiction. *In*: CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. **Anais**. Rio de Janeiro, 1986. v. I, p.199-229.

RICHARDSON, I.G. *et al.* The characterization of hardened alkali-activated blast furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. **Cement Concrete Research**, v.24, n. 5, p.813-29, 1994.

RUNZHANG, Y.; WIONGYNING, G.; SHIXI, O. Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism. **Silicates Industriels**, n. 3-4, p. 55-59, 1988.

SATO, K. *et al.* Properties of very fine blast furnace slag prepared by classification. *In*: CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. **Anais**. [São Paulo: ABPC], v. IV, p.239-44, 1986.

SATO, K., KONISHI, E.; FUKAYA, K. Hydration of blast furnace slag particle. *In*: CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8. Rio de Janeiro, 1986. **Anais**. [São Paulo: ABPC], v. IV, p. 98-103, 1986.

SCHRÖDER, F. Blast furnace slags and slag cements. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5. Tokyo, 1968. **Proceedings**. Tokyo, 1969. v.IV, p.149.

SCRIVENER, K. L.; GARTNER, E.L. Microstructural gradient in cement paste around aggregate particles. *In*: MAT. RES. SOC. SYMP. Materials Research Society, 1984. v.114, p.77-85.

SCRIVENER, K. L.; PRATT, P.L. Backscattered electron images of polished cement section in the scanning electron microscope. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE OF CEMENT

SECO DE LA GARZA, R. **Cemento armado : cálculo rápido**. Madrid: P. Orrier, 1913. p. 108.

SILVA, E.; ALMEIDA, C. Escória de alto forno granulada como agregado miúdo para argamassa e concreto. *In: SIMPÓSIO NACIONAL DE AGREGADOS*, 1. São Paulo, 9-10/Jun. 1986. **Anais**. São Paulo : EPUSP, 1986. p.255-73.

SILVA, E.; FLORINDO, M.C.; ALMEIDA, C. Estudo e avaliação comparativa do poder aglomerante da escória de alto-forno granulada. **Construção São Paulo**, São Paulo. n. 2252, p.21-4, abr. 1991. (Encarte Técnico Tecnologia de Construção Civil 21)

SMOLCZYK, H.G. Discussion. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*,4. Washington,D.C., 1960. Washington, NBS, v.II, p.975-6. (National Bureau of Standarts Monograph 43 v.II)

SMOLCZYK, H.G Structure of slags and hydration of slag cements. *In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY OF CEMENT*, 7. Paris, 1980. **Proceedings**. Paris : Septima, 1980. vol. I, p.1/1-1/17.

SOARES, A.K. (coordenador do projeto) **Caracterização de escórias siderúrgicas com propriedades aglomerantes**. São Paulo: ABCP, 1982. 211 p.(Relatório Final do Projeto - Contrato de Comp. Cooperação Técnica e Financeira 24/81)

TANGO, C.E.S; SILVA, E.; JOHN, V.M. Estudos IPT sobre cimento alternativo de escória de alto forno. *In: JORNADAS SUL-AMERICANAS DE ENGENHARIA ESTRUTURAL*, 25. Porto Alegre, nov 11-15, 1994. **Anais**. Porto Alegre : UFRGS, 1994.

TANGO, C.E.S; VAIDERGORIN, E.Y.L. Cimento sem clínquer: um estudo da ativação de escória de alto-forno. **Construção São Paulo**, São Paulo, n. 2268, jul. 1991 e n.2272, ag. 1991. (Encarte Técnico Tecnologia de Construção Civil 25 e 26)

TAYLOR , H.F.W. **Cement chemistry**. London: Academic Press, 1990. 474 p.

TAYLOR, H.F.W. Discussion of the paper "Microstructure and Strength of Hydrated Cements" by R. F. Feldman and J.J. Beaudoin. **Cement Concrete Research**, 1977. v. 7, p.465-8.

TAYLOR, H.F.W; ROY, D.M. Structure and composition of hydrates. *In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY OF CEMENT*, 7. Paris, 1980. **Proceedings** Paris, Septima, 1980, v. I, p.II-2/1. (Principal Reports - Sub-theme II- 2)

TEZUKA, Y.; FLORINDO, M.C.; SILVA, E. Cement based on blast-furnace slag. *In: Ghavami and H.Y. Fang, ed. LOW-COST & ENERGY SAVING CONSTRUCTION MATERIALS. Proceedings.* Rio de Janeiro, 1984. p.315-30.

VAIL, J.G. **Soluble Silicates:** their properties and uses. New York: Reinhold, 1952. v.1.

VOINOVITCH, I. A.; RAVERDY, M.; DRON, R. Ciment de laitier granulé sans clinker. **Bull. Liason Lab. P. et Ch.**, Paris, n.116, p.87-90, nov/dec 1980.

VOINOVITCH, I. A.; DRON, R. Action des différents activants sur l'hydratation du laitier granulé. **Silicates Industriels**, t. XLI, n. 415, p.209-12, avr/mai 1976.

WANG, S.; SCRIVENER, K.L.; PRATT, P.L. Factors affecting the strength of alkaliactivated slag **Cement Concrete Research**, v.24, n.6, p.1033-43, 1994.

WITHEY, M.O; ASTON, J. **Johnson's materials of construction**. 8. ed. New York : J. Wiley & Sons, 1939. p. 356-7.

XUEQUAN, W. *et al.* Alkali-activated slag cement based radioactive waste forms. **Cement Concrete Research**, v.21, n.1, p.16-21, jan. 1991.

YANG, J.C. Chemistry of slag-rich cements. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, 5. Tokyo, 1968. **Proceedings**. Tokyo, 1969. v.4, p. 296-309. (Part IV - Admixtures and special Cements)

ZHOU, H. *et al.* Kinetic Study on Hydration of Alkali-Activated Slag. **Cement Concrete Research**, v.23, p.1253-8, 1993.