

**Microestrutura e propriedades físicas e mecânicas de cimento Portland tipo II álcali-ativado****Microstructure and physical and mechanical properties of alkali-activated type II Portland cement**

DOI:10.34117/bjdv6n11-055

Recebimento dos originais: 03/10/2020

Aceitação para publicação: 04/11/2020

**Luccas Mansur Feuchard**

Mestrando em Engenharia Civil pela UFF

Graduado em Engenharia Civil pela UFF

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal Fluminense – UFF.

Endereço: Rua Passo da Pátria, 156, São Domingos, Niterói, CEP 24210-240

luccasmansur@hotmail.com

**Cléo Márcio de Araújo Santana**

Mestrando em Engenharia Civil pela UFF

Graduado em Engenharia Mecânica pela UFPA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal Fluminense – UFF.

Endereço: Rua Passo da Pátria, 156, São Domingos, Niterói, CEP 24210-240

cmarcios@gmail.com

**Eliane Fernandes Côrtes Pires**

Doutora em Engenharia Civil pela UFF

Graduada em Engenharia Mecânica pela UFJF

Laboratório de Estruturas e Argamassa – Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense – UFF. Endereço: Rua Passo da Pátria, 156, São Domingos, Niterói, CEP 24210-240

elianepires01@hotmail.com

**Fernando Luiz Barbuda de Abreu**

Doutor em Engenharia Mecânica pela UFF

Graduado em Engenharia Mecânica pela UERJ

Laboratório de Reologia – Instituto Federal do Rio de Janeiro – IFRJ/Campus Paracambi.

Endereço: Rua Sebastião Lacerda, S/N, Centro, Paracambi, RJ, CEP 26600-000

fernando.abreu@ifrj.edu.br

**Elie Chahdan Mounzer**

Doutor em Ciência dos Materiais pelo IME

Graduado em Engenharia Civil pela UVA

Laboratório de Estruturas e Argamassa – Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense – UFF. Endereço: Rua Passo da Pátria, 156, São Domingos, Niterói, CEP 24210-240

emounzer@yahoo.com.br

**Felipe José da Silva**

Doutor em Ciência dos Materiais pelo IME

Graduado em Engenharia Mecânica pela FTESM

Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos – Instituto Federal do Rio de Janeiro – IFRJ/Campus Paracambi.

Endereço: Rua Sebastião Lacerda, S/N, Centro, Paracambi, RJ, CEP 26600-000

felipe.silva@ifrj.edu.br

**RESUMO**

A oportunidade gerada pela álcali-ativação de escórias granuladas de alto forno abriu perspectiva para ex-ploração desta tecnologia no tocante a outros materiais baseados no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ . Apesar disso, poucos estudos evidenciam os efeitos da álcali-ativação nos cimentos Portland que contém adições de escória ou de pozolana, e que elucidem o que ocorre, em termos de microestrutura e propriedades, se diferentes tipos e teores de álcalis forem utilizados. Este artigo apresenta um trabalho de investigação dos efeitos da álcali-ativação nos tempos de pega e na resistência à compressão de um tipo comercial de cimento Portland composto com escória de alto forno, e na microestrutura desenvolvida. Os resultados revelaram que a pega e o endurecimento podem ser acelerados até o ponto de serem instantâneos, e que resistências à compressão da ordem de 70% da resistência máxima prevista pelo fabricante, aos 28 dias de idade, podem ser alcançadas em menos de 24 horas. Contudo, as análises microestruturais por MEV, DRX e DSC, indicaram que a incorporação dos álcalis interfere significativamente na cinética das reações de hidratação, principalmente na formação do hidróxido de cálcio e das fases AFm e AFt, levando-as à alterações morfológicas e composicionais anômalas, que podem ser instáveis e gerar o comprometimento da resistência mecânica, em idades mais tarde.

**Palavras-chave:** Álcali-ativação, Cimento Portland, Microestrutura, Resistência.**ABSTRACT**

The opportunity generated by the alkali-activation of granulated blast furnace slag opened up the prospect for the exploitation of this technology with respect to other materials based on the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  system. In spite of this, few studies show the effects of alkali-activation in Portland cements that contain additions of slag or pozzolana, and that elucidate what happens, in terms of microstructure and properties, if different types and contents of alkalis are used. This article presents an investigation of the effects of alkali-activation on the setting times and the compressive strength of a commercial type of Portland cement composed with blast furnace slag, and on the developed microstructure. The results revealed that the setting and hardening can be accelerated to the point of being instantaneous, and that compressive strengths of the order of 70% of the maximum strength predicted by the manufacturer, at 28 days of age, can be achieved in less than 24 hours. However, microstructural analyzes by SEM, DRX and DSC, indicated that the incorporation of alkalis significantly interferes with the kinetics of hydration reactions, mainly in the formation of calcium hydroxide and the phases AFm and AFt, leading to morphological changes and anomalous compositionals, which can be unstable and cause compromised mechanical strength at later ages.

**Keywords:** Alkali-activation, Portland cement, Microstructure, Strength.**1 INTRODUÇÃO**

A Indústria do cimento Portland é uma das pioneiras no aproveitamento de resíduos de outras indústrias, para minimização dos custos de produção e dos impactos ambientais por ela gerados [1].

Sabe-se por exemplo que, para produzir o clínquer Portland, é preciso energia térmica para a descarbonatação do calcário, entre outras reações, e que a liberação do CO<sub>2</sub> associada àquela devida à queima de combustíveis fósseis, faz com que a relação em massa entre clínquer fabricado e CO<sub>2</sub> liberado seja quase igual a 1. A prova disso é a inexistência no mercado do cimento Portland Comum, já que o mesmo somente é comercializado na forma de misturas pré-processadas de clínquer com gesso e materiais carbonáticos, ou pozolânicos ou escória granulada de alto forno. Apesar disso, todos eles são dosados com base na evidência de que a hidraulicidade dos compostos cálcicos do clínquer Portland seja suficientemente para despertar as propriedades latentes dessas diferentes adições empregadas [2].

O papel positivo dos álcalis no cimento ainda é motivo de muitas pesquisas [3-6]. Nos argilominerais, é sabido que a sua presença possibilita o balanceamento químico de espécies que sofreram substituição isomórfica devido à troca de cátions. Na rede dos aluminossilicatos, por exemplo, a substituição estável de um átomo de silício por um átomo de alumínio, exige a presença de um cátion para balancear a ligação [7]. Os antigos Gregos e Romanos e a subsequente tecnologia construtiva europeia, usaram misturas de cal e pozolana como cimento. Esta prática guiou muitas pesquisas sobre as reações pozolânicas, considerando que estas ocorriam exclusivamente na presença do Ca(OH)<sub>2</sub>, não observando o papel dos álcalis, (sódio, potássio) como fator importante no cimentos antigos. Outra curiosidade observada é a de que algumas pozolanas naturais, tais como cinzas vulcânicas, possuem elevados teores de álcalis da ordem de 10% ou mais, e são comprovadamente eficientes na prevenção das reações álcali-sílica no concreto [8,9].

Somente durante a 2<sup>a</sup> Guerra Mundial, foi percebida a notável contribuição dos álcalis para as resistências iniciais do concreto. Porém, este benefício era perdido quando ocorriam reações expansivas deletérias entre os álcalis e a sílica presente em alguns agregados, reações até então de ocorrência desconhecida. A descoberta desse tipo de reação química no concreto endurecido foi uma grande surpresa na tecnologia do concreto, tendo estabelecido que tais reações poderiam ser evitadas pelo uso de cimentos com baixos teores de álcalis.

Algumas pesquisas [6,10,11,12] mostraram que os álcalis catalisam a pega do cimento Portland, dependendo da razão (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)/CaO e do teor de sulfato de cálcio presente. Quando incorporados na mistura, reduzem a solubilidade do CaO, efeito contrabalançado pelo sulfato em solução.

A capacidade dos álcalis, em contraste com o CaO, em converter a energia armazenada através do processo de hidratação, é exorbitante e, até poucos anos atrás, tais reações eram consideradas incontroláveis. Hoje, 70 anos após a descoberta da reação álcali-agregado, inúmeros pesquisadores tentam desenvolver meios de inibi-la, porém, até o momento a solução mais viável tem sido reduzir

o teor de álcalis do cimento e fazer exames rigorosos em agregados suspeitos, que possuam altos teores de sílica mal-cristalizada.

O desenvolvimento de cimentos alcalinos ou álcali-ativados baseados em escórias de alto-forno geraram vários produtos alternativos em países do Leste Europeu e da Ásia, como os Trief-cements® e os F-cements® [10]. Estes cimentos serviram de pressuposto para o desenvolvimento de outros sistemas aglomerantes álcali-ativados, como por exemplo, nos EUA, o cimento Pyrament®, uma derivação do cimento Portland pozolânico [13]. Este trabalho teve como objetivo vislumbrar os efeitos da álcali-ativação em um tipo comercial de cimento Portland, fabricado localmente e plenamente utilizado em estruturas de concreto simples e armado.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O cimento Portland utilizado foi o CPIIE-32, da marca Campeão, fabricado pela LafargeHolcim Brasil. Atende aos requisitos da norma NBR 16697:2018. Possui cerca de 20% de adição de escória granulada de alto-forno, conforme dados do fabricante. Os resultados de análises química, física e mecânica são mostrados na Tabela 1. Para realizar o estudo da álcali-ativação, diferentes fontes de álcalis foram adotadas: Na<sub>2</sub>O, oriundo do NaOH; K<sub>2</sub>O, oriundo do KOH e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, todos P.A. fabricados pela VETEC S.A., e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, oriundo do silicato de sódio (SS) com razão ponderal Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 0,49, fabricado pela Gessy-Lever S.A.

Tabela 1: Composição química e propriedades físicas dos materiais utilizados.

Material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	RI <sup>a</sup>	PF <sup>b</sup>	ME <sup>c</sup>	AE <sup>d</sup>
CPIIE-32	20,0	5,0	60,4	0,5	0,1	1,4	1,6	3,9	1,9	6,3	3,04	222,34
SS	35,6	-	-		17,3	-	-	-	36,9	44,3	1,37	-

a - Resíduo Insolúvel em ácido clorídrico (NBR NM 15:2012).

b - Perda ao fogo por calcinação a 950 ± 50 °C (NBR NM 18:2012).

c - Determinação da massa específica pelo “frasco de Le Chatelier”. (NBR 16605:2017) (kg/m<sup>3</sup>)

d - Análise por absorção de nitrogênio – BET (m<sup>2</sup>/kg).

Outros resultados: Resíduo #200: 9,1%; Expansibilidade a frio: 1 mm; Tempos de início-fim de pega: 2-4,5 h.

Os experimentos de álcali-ativação exploraram teores de álcalis, de 0, 3, 5, 10 e 15%, em relação à massa do cimento (p/p), sob a seguinte notação: AS1, AS3, AS5, AS10 e AS15 (para o ativador Na<sub>2</sub>O); AP1, AP3, AP5, AP10 e AP15 (para o ativador K<sub>2</sub>O); ASS1, ASS3, ASS5, ASS10 e ASS15 (para o ativador Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>); e ACP1, ACP3, ACP5, ACP10 e ACP15 (para o ativador K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Foi considerado nos cálculos, o teor de álcalis presente no cimento usado. (Na<sub>2</sub>O = 0,1% e K<sub>2</sub>O = 0,5%). Quanto ao silicato de sódio (SS), por possuir água em sua composição (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>•nH<sub>2</sub>O), esta também foi descontada da água total de amassamento.

Os tempos de início e fim de pega foram determinados em pastas de consistência Normal, por meio do aparelho de Vicat, de acordo com a NBR NM 65:2003. Em todas as pastas ativadas foi

mantida a relação água/cimento (A/C) de consistência normal da pasta sem ativação,  $A/C=0,30$ . Uma série de 4 corpos de prova de argamassa Normal (Cimento:Areia Normal brasileira:Água, na proporção em massa 1:3:0,48), de cada experimento, foi ensaiada em compressão axial, segundo a NBR 7215:2019, nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. A desmoldagem foi realizada após 24 horas, quando os corpos de prova foram imersos em água, até a data de ruptura. As amostras de pastas provenientes dos ensaios de tempo de pega foram selecionadas para análises por difração de raios X (DRX), análise térmica diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS).

A caracterização cristalográfica dos materiais por DRX foi realizada na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio/DEQM) no difratômetro de raios X, marca SIEMENS, modelo D5000, operando a 40 kV, 110 mA com radiação  $Cu-K_{\alpha}$ . As análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Militar de Engenharia – IME/SE-5, no Calorímetro da marca SHIMADZU, modelo DCS-50, operando da temperatura ambiente até 700 °C, sob taxa de 20 °C/min, em atmosfera de argônio.

As análises morfológicas e de composição química de fases foi realizada por MEV/EDS no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Instituto Militar de Engenharia – IME/SE-8. no microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo, marca JEOL, modelo JSM 5800-LV, operando com imagens de elétrons secundários gerados por filamento de tungstênio sob tensão entre 10 e 25 kV, e distância de trabalho entre 20 e 35 mm.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os efeitos catalíticos dos álcalis em solução existiram em todas as amostras estudadas. Dependendo do tipo e teor de ativador, as características como tempo de pega e taxa de desenvolvimento de resistência foram radicalmente alteradas. Quanto maior o teor de álcalis incorporado, menor o tempo de pega. Contudo, o desenvolvimento da resistência não acompanhou tal proporcionalidade. As Figuras 1 e 2 mostram os resultados obtidos.

Figura 1: Variação dos tempos de pega com o teor e o tipo de ativador. [a] início de pega, [b] fim de pega.

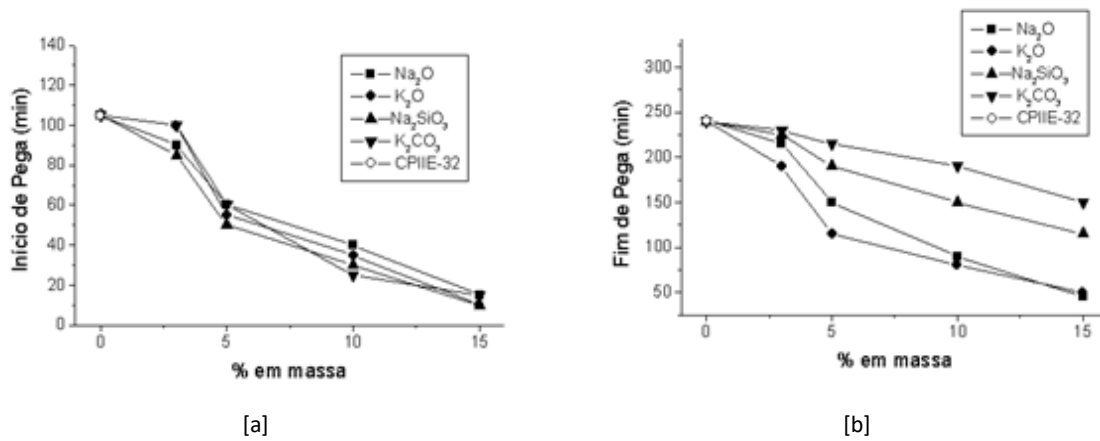
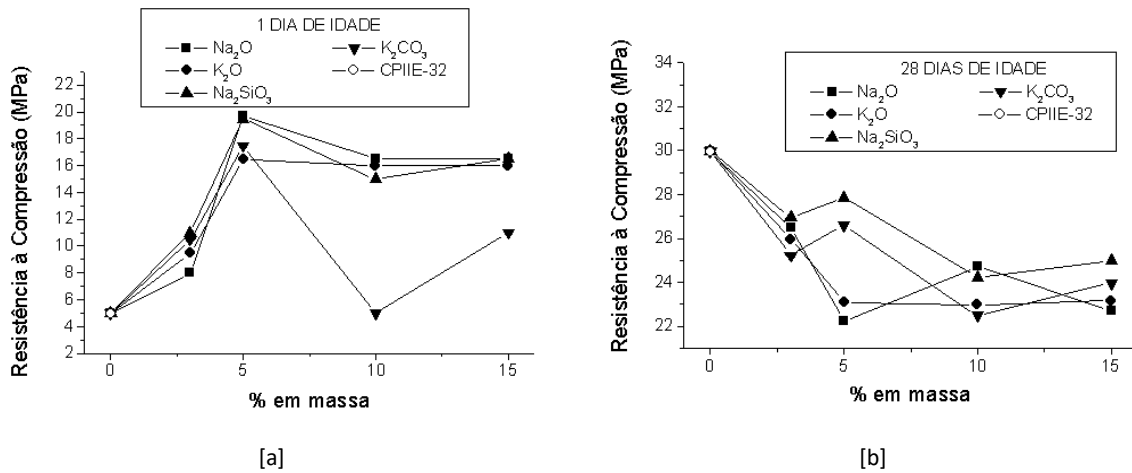


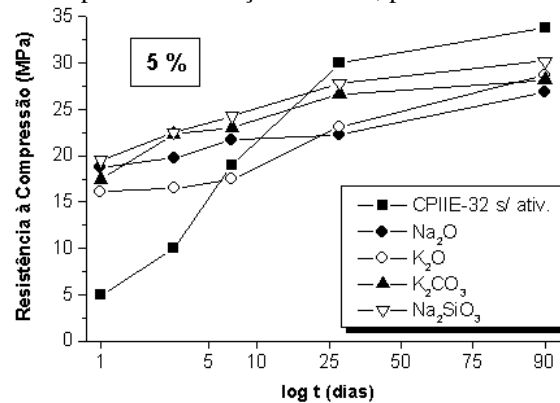
Figura 2: Variação da resistência à compressão com o teor e tipo de ativador. [a] 1 dia de idade, [b] 28 dias de idade.



Segundo os resultados, todos os cimentos álcali-ativados apresentaram elevadas resistências iniciais, em relação ao cimento não ativado (argamassa de referência). No entanto, as resistências finais, observadas aos 28 dias foram, em certos casos, 30% inferiores. Teores de ativadores de até 5% em massa ainda podem ser suportados sem que haja redução demasiada nos tempos de início de pega (mais crítico). As resistências iniciais, aos 3 dias de idade, foram de 100 a 450% mais elevadas do que da argamassa de referência.

Com certos ativadores, as resistências alcançadas aos 28 dias foram da ordem de 90% da resistência de referência e aos 90 dias de idade, ainda mostravam taxas crescentes de desenvolvimento da resistência. A Figura 3 mostra os resultados de resistência à compressão nas argamassas com 5% em massa de ativador, obtidos até os 90 dias de idade.

Figura 3: Variação da resistência à compressão em função da idade, para CPIIE-32 sem ativação e com 5% de ativador.



Como pode ser notado, no teor de 5% p/p, todos os ativadores mostraram desempenhos semelhantes desde as primeiras idades. No entanto, os álcalis combinados na forma de carbonato ou silicato foram mais eficientes, mas com tendência a se equiparar com os demais em idades mais avançadas. As maiores diferenças ocorreram aos 7 dias de idade, chegando a cerca de 7 MPa (~28%) entre o K<sub>2</sub>O e o Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

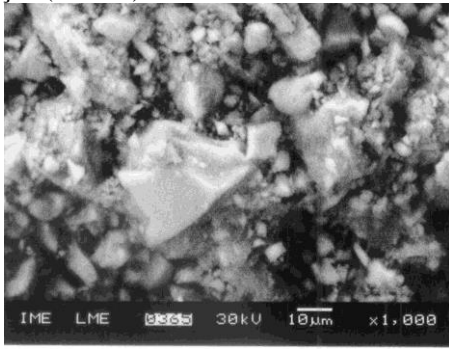
As imagens obtidas por MEV das superfícies fraturadas de pastas em diferentes idades revelam que a presença dos álcalis altera profundamente a microestrutura da matriz hidratada. Mesmo nas idades iniciais, com poucas horas de hidratação, todas as amostras ativadas já apresentaram microestruturas bastante distintas entre si (Figuras 4 - 6).

O contato com a solução alcalina não só acelera a cinética de dissolução dos grãos de cimento como também altera a natureza química das fases hidratadas. Dependendo do ativador, diferentes morfologias de fases foram desenvolvidas, segundo as variações composicionais provocadas pela mudança da concentração de cálcio e dos outros íons em solução.

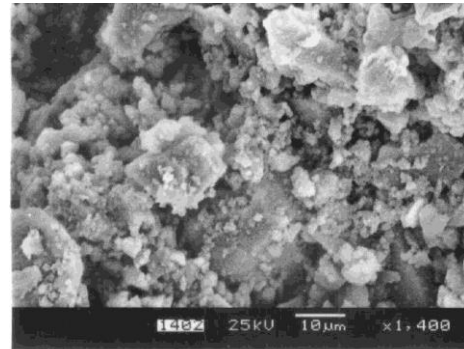
Os detalhes da microestrutura de pastas ativadas com 5% p/p de Na<sub>2</sub>O revelam a presença de cristais lamelares com arestas arredondadas, ricos em CaO (65,76%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15,42%) e Na<sub>2</sub>O (4,33%), e com baixos teores de SiO<sub>2</sub> (8,29%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,82%), conforme análise semi-quantitativa obtida por EDS. Esses cristais, da ordem de 5 μm de dimensão, crescem em meio a pequenos aglomerados, desta mesma ordem de grandeza, mas formados por partículas de dimensões coloidais (< 1 μm).



**Figura 4:** Micrografias (MEV) da pasta de CPIIE-32 sem álcali-ativação [a] 3 horas de hidratação (1.000X). [b] 6 horas de hidratação (1.400X).

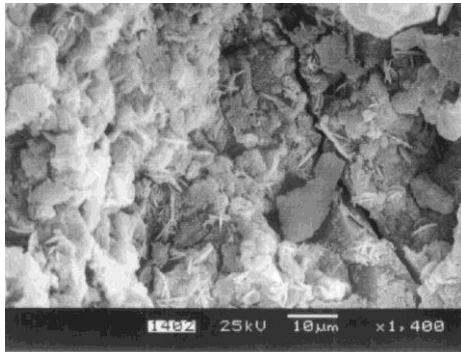


[a]

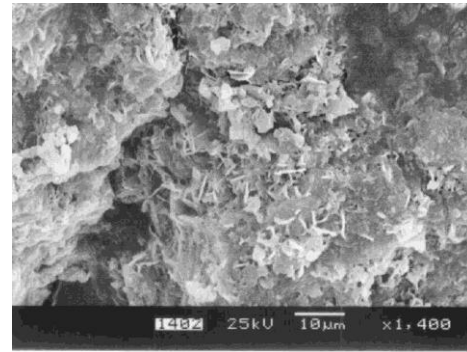


[b]

**Figura 5:** Micrografias (MEV) da pasta de CPIIE-32 com 6 horas de idade. [a] 5% de Na<sub>2</sub>O (1.400X). [b] 5% de K<sub>2</sub>O (1.400X).

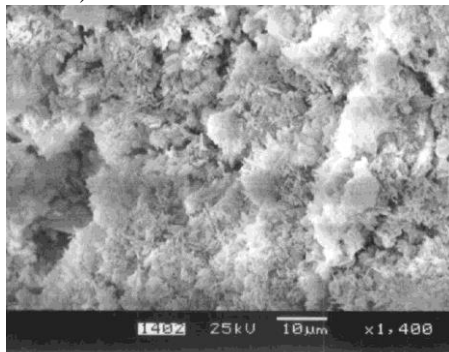


[a]

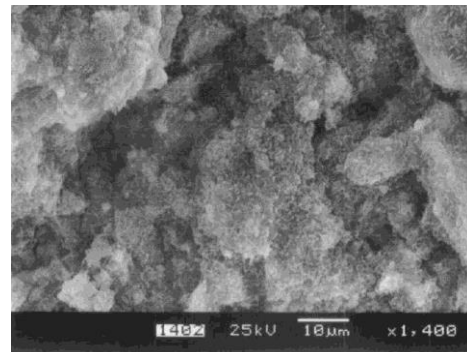


[b]

**Figura 6:** Micrografias (MEV) da pasta de CPIIE-32 com 6 horas de idade. [a] 5% de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.400X). [b] 5% de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (1.400X).



[a]

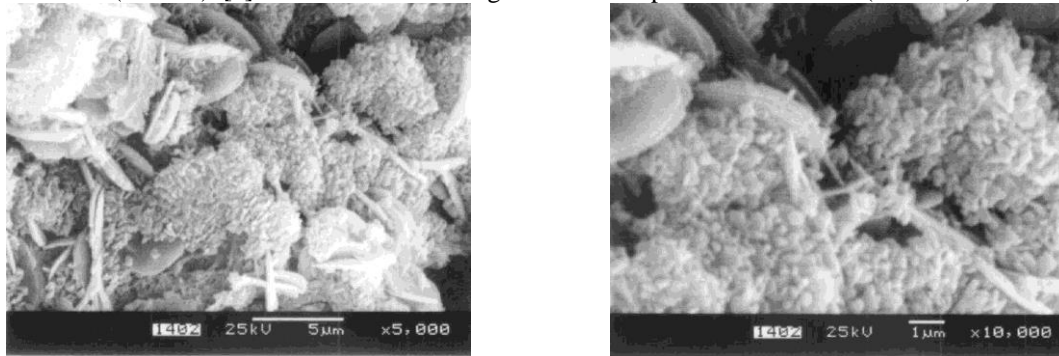


[b]

As análises de EDS dessas partículas também mostraram um teor elevado de Na<sub>2</sub>O (4,34%), porém teores ainda mais elevados de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (27,55%) e mais baixos de SiO<sub>2</sub> (4,08%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,51%). As Figuras 7 [a] e [b] mostram detalhes das fases formadas.



**Figura 7:** Micrografias (MEV) da pasta de CPIIE-32 com 6 horas de idade, com 5% de  $\text{Na}_2\text{O}$ . [a] Detalhes da morfologia das fases formadas (5.000X). [b] Cristais lamelares e aglomerados de partículas coloidais (10.000X).

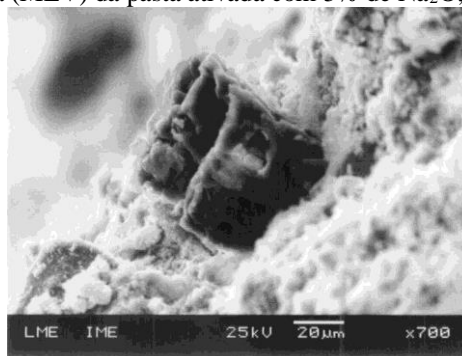


[a]

[b]

Todos os ativadores empregados reduzem em maior ou menor escala, a reatividade do sulfato de cálcio presente no cimento. Segundo ODLER [13], as variações composicionais ocorridas na fase líquida, pela redução da concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$ , aumentam a estabilidade das fases aluminato e ferroaluminato de cálcio hidratado. Ao mesmo tempo, os álcalis também impedem que os sulfatos entrem em solução para combinar com os aluminatos e formar etringita. Como resultado, grandes cristais de sulfato de cálcio são ainda encontrados com facilidade na microestrutura das pastas ativadas, mesmo aos 28 dias de idade. A Figura 8 mostra a existência de cristais de sulfato de cálcio na pasta ativada com 5% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , com 7 dias de idade.

**Figura 8:** Micrografia (MEV) da pasta ativada com 5% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , aos 7 dias de idade.



As fases trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita), comumente responsáveis pelo início da pega no cimento Portland, têm a sua formação retardada ou inibida pela ativação alcalina. Pequenos cristais ferroaluminatos de cálcio ou aluminossilicatos de cálcio e ferro e às vezes de potássio e sódio precipitam da fase líquida sobre as superfícies dos grãos anidros, provocando o início da pega. Somente após 24 horas de hidratação é que as fases comuns do cimento Portland ocorrem na microestrutura. A alteração da composição do C-S-H, da distribuição dos cristais de hidróxido de

cálcio na matriz e a formação de fases aluminato instáveis tendem, de maneira geral, a contribuir para a redução relativa da resistência em idades mais avançadas.

Segundo a literatura [13-16], durante a hidratação do cimento Portland, uma grande quantidade de cálcio entra rapidamente em solução, juntamente com uma pequena quantidade de íons silicato. A duração deste estágio depende da solubilidade dos silicatos, que por sua vez é influenciada pela concentração de íons aluminato em solução (quanto mais Al, mais curta é a duração). Este período dura em média, de 10 a 20 minutos. A pega é devida a formação de uma membrana osmótica contínua ao redor dos grãos anidros que são assim mantidos juntos, promovendo rigidez à mistura [14]. A exata composição desta membrana ainda não é conhecida, mas é sabido que contém Si, Al e pode conter S e Ca. Há, portanto, a possibilidade da composição dessa membrana atingir a composição da etringita com o decorrer do tempo. Após a formação da membrana, a taxa de dissolução do cálcio diminui e a sua passagem para o exterior da membrana passa a ser controlada por difusão.

Durante este estágio muito poucas alterações ocorrem, exceto uma redução na taxa de dissolução do  $\text{Ca}^{2+}$ , e possivelmente, pequenas mudanças composicionais e estruturais na membrana [14,16]. Como os íons silicatos não conseguem penetrar a membrana osmótica formada, a solução externa fica cada vez mais rica em  $\text{Ca}^{2+}$  até o ponto em que ocorre a sua precipitação. A precipitação ocorre em um ponto próximo a superfície da membrana, que enfraquece e rompe, formando partículas aciculares que se irradiam em direção a fase líquida. A composição dessas partículas aciculares depende da composição de ambos os líquidos, interior e exterior a membrana [16]. Quando há uma grande concentração de íons sulfatos na fase líquida, geralmente ocorre a formação de etringita. Como a precipitação do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e a formação da etringita são processos exotérmicos, ocorre grande desprendimento de calor durante este estágio.

Quando a membrana se rompe, o interior, rico em íons silicato fica exposto à solução externa rica em íons cálcio, provocando uma rápida formação de C-S-H, classificado como Tipo (I) ou de produto C-S-H “externo” e apresenta a forma de folhas finas ou de agulhas. Segundo a literatura, este C-S-H é formado sem envolver a dissolução dos silicatos [13,14].

Uma vez rompida a membrana osmótica, a hidratação do núcleo anidro tende a continuar, mas os produtos hidratados ao redor do núcleo reduzem a mobilidade dos íons  $\text{OH}^-$ , impedindo que a hidratação se complete como um todo. Ao mesmo tempo, a membrana confina e densifica os produtos da hidratação, provocando a formação de fases C-S-H tipo (II), de aspecto massivo e morfologia não definida, caracterizando o produto C-S-H “interno” [13,15].

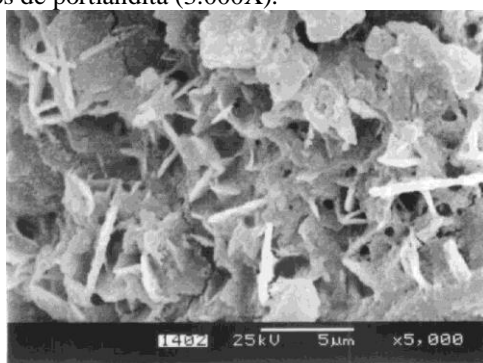
Os íons alcalinos em solução atuam como ativadores devido a aceleração da dissolução dos silicatos anidros do clínquer. No entanto, estudos revelam que o  $\text{Na}_2\text{O}$  em solução retarda a hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$ , enquanto o  $\text{K}_2\text{O}$  acelera [17].

A influência nos tempos de pega está associada também a mudanças na cinética da dissolução do sulfato de cálcio. Os álcalis reduzem a solubilidade do sulfato de cálcio, impedindo que os íons sulfatos entrem rapidamente em solução e se combinem posteriormente com os aluminatos provenientes do  $C_3A$  e  $C_4AF$ , para formar etringita e monosulfoaluminato de cálcio hidratado (monossulfato). Como consequência, há um aumento da quantidade de fases de aluminato de cálcio hidratado metaestáveis, tipo  $C_2AH_{10}$ ,  $C_3AH_8$  e  $C_4AH_{13}$ , que cristalizam no sistema hexagonal [13,18,19]. Estes aluminatos sofrem transformações de fase quando há aumento da concentração de cálcio na solução de contato. O produto estável resultante dessa transformação é geralmente o  $C_3AH_6$ , de estrutura cúbica [13,19].

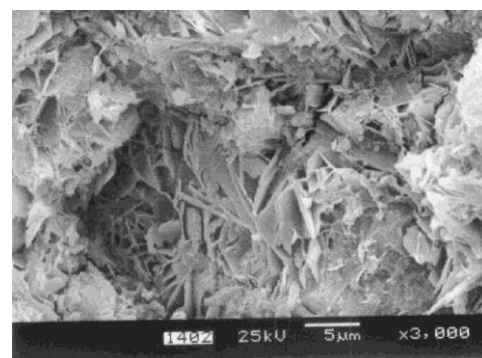
Neste trabalho, as pastas ativadas com o  $K_2O$  apresentaram elevados teores de potássio em todas as fases hidratadas, concorrendo com o cálcio, em razões de até 1:1. Nas fases C-S-H, a razão  $(CaO+K_2O)/SiO_2$  média, obtida por EDS, oscilou em torno de 2,5. Isto indica que, com relação aos íons  $Na^+$ , há maior afinidade entre os íons silicatos do cimento e os íons  $K^+$ , para substituição do  $Ca^{2+}$  e que o C-S-H tende a ser mais pobre em  $SiO_2$  e portanto, menos estável. A Figura 9 [a] mostra detalhes das fases formadas com a ativação pelo  $K_2O$  após 6 horas de hidratação. Após 7 dias de hidratação, uma densa rede de cristais de aluminossilicato de cálcio e potássio e cristais refinados de portlandita são observados por toda a microestrutura (Figura 9 [b]).

Conforme assinalado nestas análises microestruturais, a incorporação do potássio nas fases C-S-H contribui para a formação de portlandita, já que mais íons  $Ca^{2+}$  estarão disponíveis em solução devido a sua parcial substituição pelo potássio nas fases hidratadas. Desta forma, mais cristais de portlandita tendem a se formar na matriz, contribuindo negativamente para a resistência, explicando assim os resultados de resistência apresentados na Figura 3. Contudo, a microestrutura também indica um refinamento dos cristais de portlandita, que pode ter sido causado pelo potássio, também presente em teores elevados.

**Figura 9:** Micrografias (MEV) da pasta de CPIIE-32 com 5% de  $K_2O$ . [a] Formação de cristais lamelares com relação  $(CaO+K_2O)/SiO_2 \sim 2,5$  - 6 horas de idade (5.000X). [b] Detalhes da microestrutura com 7 dias de idade – cristais refinados de portlandita (3.000X).



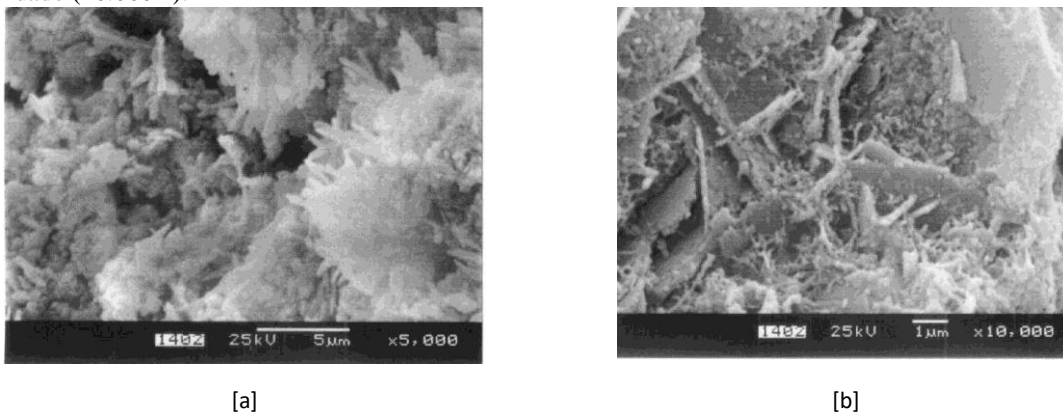
[a]



[b]

Quanto à ativação com  $K_2CO_3$ , houve formação massiva de produtos C-S-H desde as primeiras horas da hidratação. As Figuras 10 [a, b] mostram detalhes da microestrutura formada. Esta ativação foi bastante eficiente. Com teor igual ou inferior a 5%, após 6 horas de hidratação, já foi possível visualizar uma grande quantidade de produtos C-S-H uniformemente distribuídos na microestrutura (Figura 10 [a]). Mesmo sob altas magnificações não foram encontradas fases aluminatos isoladas como no caso da ativação com  $Na_2O$  e  $K_2O$  (Figura 10 [b]). Após 24 horas de hidratação, pequenos cristais de hidróxido de cálcio e potássio ocorreram, precipitados sobre a matriz de C-S-H.

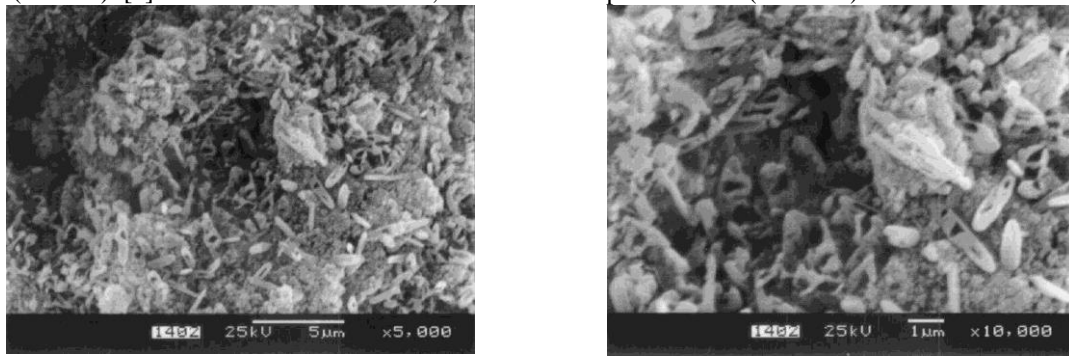
**Figura 10:** Micrografias (MEV) da pasta de cimento CPIIE-32 com 5% de  $K_2CO_3$ . [a] Formação acelerada de produtos C-S-H “externo”- 6 horas de idade (5.000X). [b] Cristais de portlandita com traços de Si, Al e K, conforme EDS - 24 horas de idade (10.000X).



As análises semi-quantitativas obtidas por EDS indicam a formação de fases C-S-H com razão  $CaO/SiO_2$  entre 0,77 e 2,21, mas com significantes teores de  $Fe_2O_3$  (até 7,64%) e de  $Al_2O_3$  (até 11,49%). Os teores de  $K_2O$  detectados foram sempre baixos (< 2%), em todas as análises. Entretanto, este composto está presente em toda a matriz, inclusive na portlandita. Nas amostras ativadas por 5% de silicato de sódio ( $Na_2SiO_3$ ), pequenas partículas ricas em  $CaO$  e  $Fe_2O_3$  contendo traços de  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  precipitaram na forma de elipsóides ocos, cobrindo a matriz já bastante solubilizada. As Figuras 11 [a] e [b] mostram detalhes dessas fases hidratadas.



**Figura 11:** Micrografias (MEV) da pasta de CPIIE-32 com 6 horas de idade, com 5% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [a] Detalhe das fases formadas (5.000X). [b] Partículas ricas em cálcio, na forma de elipsóides ocos (10.000X).

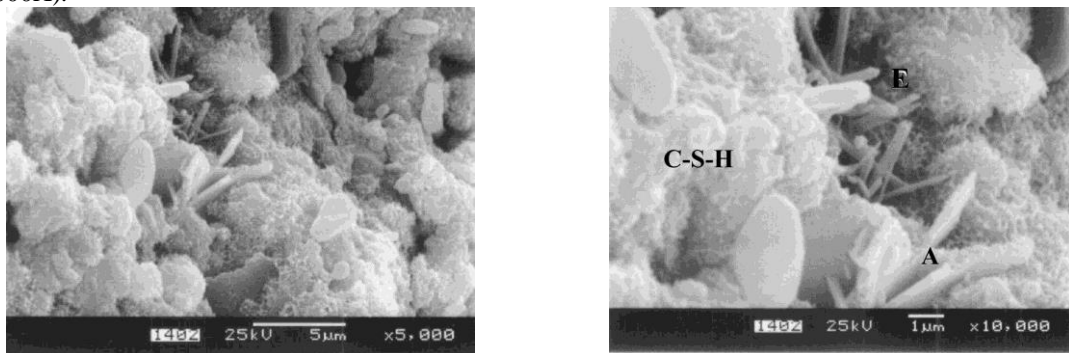


[a]

[b]

Com 24 horas de idade, nenhuma dessas fases foi encontrada na microestrutura, que já adquiriu o aspecto característico do C-S-H “externo” com partículas aciculares de etringita e poligonais aluminatos de cálcio (Figura 12 [a], [b]).

**Figura 12:** Micrografias (MEV) da pasta de CPIIE-32 com 5% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . [a] Detalhe das fases formadas após 24 horas de hidratação (5.000X). [b] Partículas de etringita (E) em meio ao C-S-H(I) e cristais de aluminato de cálcio hidratado (A) (10.000X).



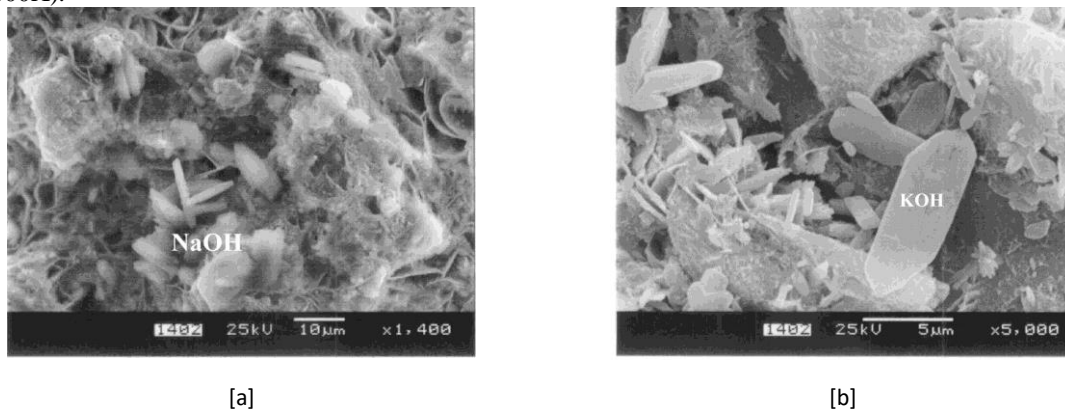
[a]

[b]

Os teores elevados de silicato de sódio (10% e 15%) também provocaram aceleração demasiada da pega, dificultando a moldagem dos corpos de prova. Como a relação água/cimento foi mantida constante e a água advinda do silicato foi descontada, para teores elevados do ativador as alterações na consistência da argamassa foram mais intensas.

Independente do ativador empregado, todas as pastas ativadas com elevados teores de álcalis (10% e 15%) ou apresentaram formação de cristais alcalinos resultantes da precipitação dos ativadores, ou múltiplas fissuras, indicando instabilidade físico-química. As Figuras 13 e 14 mostram as microestruturas formadas após 24 horas de hidratação, com 15% de ativador alcalino.

**Figura 13:** Micrografias (MEV) da pasta de CPIIE-32 – 24 horas de idade, contendo [a] 15% de  $\text{Na}_2\text{O}$  (1.400X). [b] 15%  $\text{K}_2\text{O}$  (5.000X).



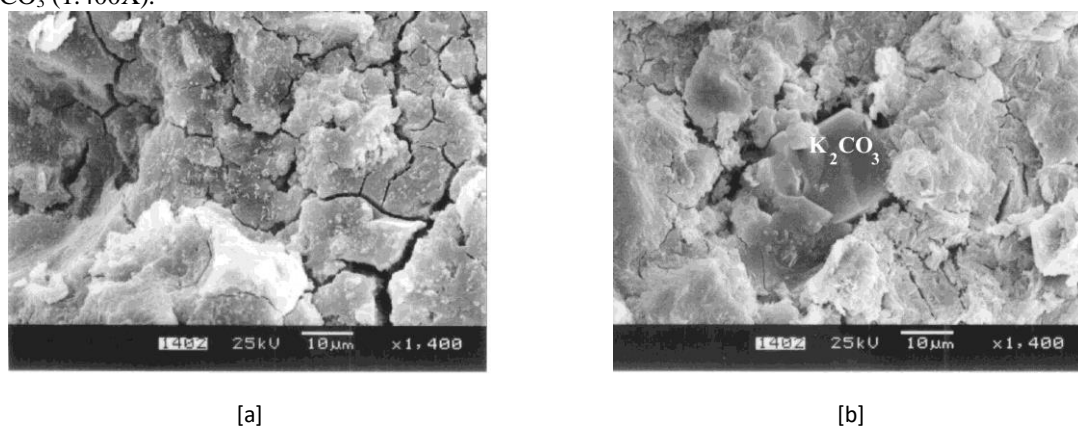
O elevado grau de solubilização da matriz não deixa dúvida sobre a ação dos álcalis como catalisadores. Entretanto, quando estão em excesso tendem a saturar a solução e precipitar formando cristais solúveis e de elevada expansibilidade. As tensões osmóticas e retrações volumétricas são as causas destas múltiplas fissuras que ocorrem por toda a microestrutura das pastas ativadas com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Como na argamassa a presença de inertes ameniza essas tensões, é provável que neste caso o efeito seja menos deletério. Porém, as tensões expansivas geralmente provocam desagregação das partículas de agregado, como ocorre com as reações álcali-sílica [7,8].

A microestrutura da pasta sem ativação, com 24 horas de idade é mostrada nas Figuras 15 [a] e [b]. Os pequenos cristais de etringita são irradiados a partir das superfícies dos esferulitos de C-S-H gerando intertravamento e promovendo um certo grau de enrijecimento da pasta. Não há evidência de fases aluminato de cálcio hidratado nessa idade.

Aos 28 dias, a microestrutura já adquiriu o seu aspecto definitivo com a formação massiva de produtos C-S-H e grandes cristais de portlandita (Figura 16).

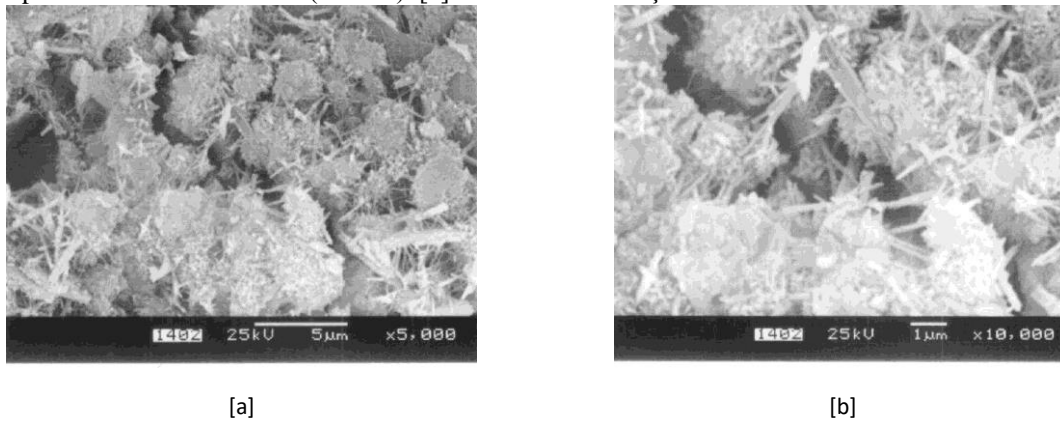
**Figura 14:** Micrografias (MEV) da pasta de CPIIE-32 – 24 horas de idade, contendo [a] 15% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (1.400X). [b] 15%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.400X).





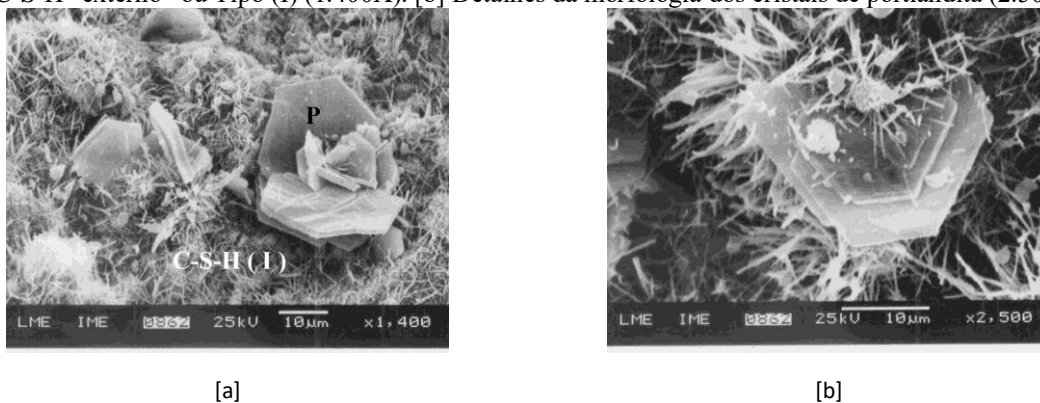
A presença desses cristais de morfologia hexagonal, ricos em cálcio em meio às fibrilas de C-S-H confirmam o modelo nanofásico de Taylor [17], que atribui a formação da portlandita a partir da mudança local da composição do C-S-H [13,14]. De acordo com este modelo, o C-S-H tipo (I), formado nos primeiros estágios da hidratação, quando a fase líquida ainda possui altos teores de íons silicato, possui um certo grau de cristalinidade que decai a medida que cresce em direção a fase líquida, o que ocorre ao mesmo tempo em que aumenta a concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  em solução. Quando a fase líquida fica supersaturada de cálcio, a razão  $\text{CaO/SiO}_2$  no C-S-H atinge um valor limite, a partir do qual ocorre a cristalização do  $\text{Ca(OH)}_2$ , que se desprende do C-S-H e cresce atingindo grandes dimensões.

**Figura 15:** Micrografias (MEV) da pasta de CPIIE-32 sem ativação alcalina, com 24 horas de idade. [a] Cristais de etringita e produtos C-S-H “externo” (5.000X). [b] Detalhes da interação física entre as fases formadas.



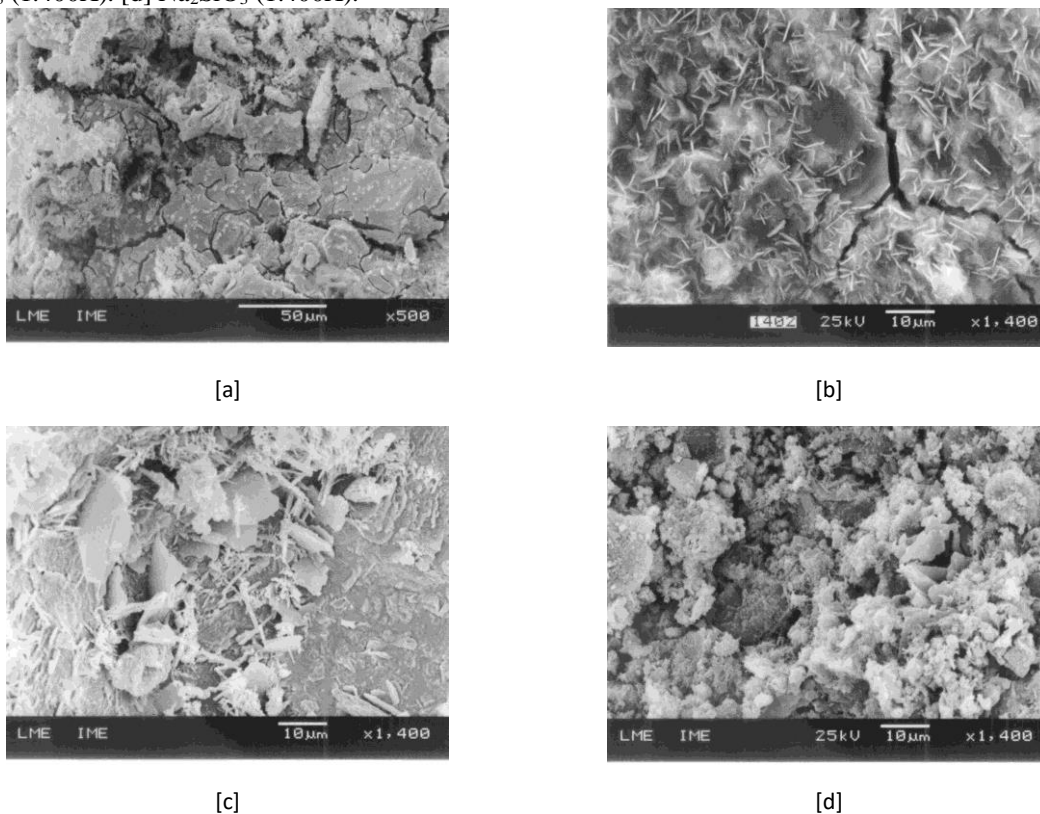
Baseado nessas considerações, qualquer alteração na cinética de solubilização dos compostos anidros do cimento Portland pode levar a mudanças na estrutura do C-S-H. Como os álcalis promovem o aumento da solubilidade da sílica e reduzem a solubilidade da cal, era suposto que o C-S-H formado fosse mais rico em sílica. No entanto, tal hipótese não ocorreu. Os elevados teores de álcalis detectados no C-S-H formado revelam a sua grande capacidade de adsorção desses íons.

**Figura 16:** Micrografias (MEV) da pasta sem ativação alcalina, com 28 dias de idade. [a] Cristais de portlandita (P) e produtos C-S-H “externo” ou Tipo (I) (1.400X). [b] Detalhes da morfologia dos cristais de portlandita (2.500X).



Aos 28 dias, todas as pastas ativadas desenvolveram uma microestrutura massiva, formada por diversos produtos da hidratação. Entretanto, apresentaram múltiplas fissuras que se estenderam por toda a microestrutura. Já nas argamassas, este fenômeno é menos evidente, pois além da redução do volume da matriz, há também o efeito de “filler” gerado pelas partículas inertes do agregado miúdo. As Figuras 17 [a-d] mostram as microestruturas das pastas ativadas com 5% em massa de diferentes ativadores, aos 28 dias de idade.

**Figura 17:** Micrografias (MEV) das pastas com 5% de ativador, aos 28 dias de idade. [a]  $\text{Na}_2\text{O}$  (500X). [b]  $\text{K}_2\text{O}$  (1.400X). [c]  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.400X). [d]  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (1.400X).

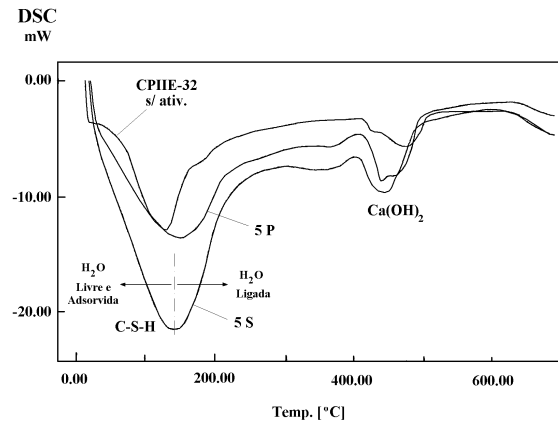


Como as análises de microscopia eletrônica de varredura permitem apenas a identificação das fases visíveis na superfície de fratura, estas mesmas amostras foram analisadas por DSC e difração de raios X, para determinar com certeza quais as fases formadas e em que proporções relativas.

Os resultados de DSC das pastas sem ativação e ativadas respectivamente com 5% de  $\text{Na}_2\text{O}$  (5S) e com 5% de  $\text{K}_2\text{O}$  (5P), aos 28 dias de idade são mostrados na Figura 18. Os resultados mostram uma grande diferença nas intensidades dos picos endotérmicos ocorridos a cerca de 135 °C, associados na literatura com a perda de água livre, adsorvida e de constituição do C-S-H e de constituição das fases AFm e AFt [13]. As intensidades das transições estão relacionadas com as quantidades destas fases.

O outro pico endotérmico, com ocorrência na faixa de 420-490 °C caracteriza a perda de água estrutural da portlandita, referenciado na literatura como ocorrendo a 480 °C para a pasta de cimento Portland comum.

**Figura 18:** Curvas de DSC das amostras sem ativação, com 5% de Na<sub>2</sub>O (5S) e com 5% de K<sub>2</sub>O (5P), aos 28 dias de idade.



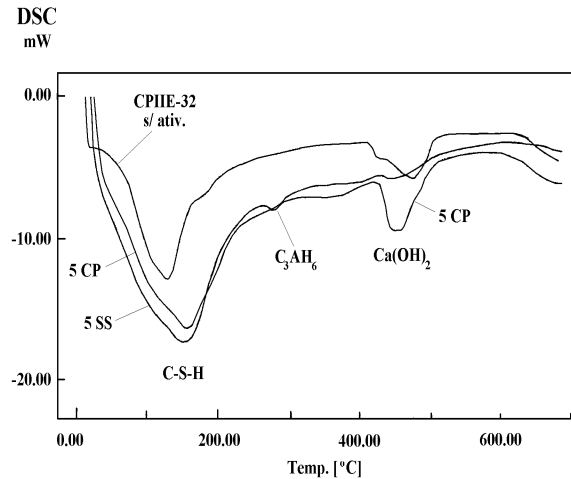
As intensidades desses picos nas pastas com 5% de Na<sub>2</sub>O (5S) e 5% de K<sub>2</sub>O (5P) são equivalentes. Contudo, houve uma formação relativamente maior de C-S-H e fases AFm e AFt na pasta 5S.

A ocorrência de transição a cerca de 448 °C na pasta com 5% K<sub>2</sub>O (5P) pode ter sido causada pela incorporação do potássio na portlandita, acarretando em redução da sua temperatura de desidroxilação. Foi percebido também que estas ativações não reduziram a formação de portlandita. Outro ponto observado foi que as proporções entre o 1º e o 2º picos não foram mantidas, indicando que a ativação também afetou a formação da portlandita. O alargamento dos picos nas amostras ativadas indica que o desprendimento da água ocorre continuamente e de forma menos brusca. A formação de mais fases AFm e AFt nas amostras ativadas contribui para este fenômeno. Contudo, os álcalis em solução aumentam a mobilidade dos íons hidroxila e estes podem volatilizar mais facilmente com o aumento da temperatura.

As análises foram realizadas somente até 700 °C, portanto as curvas de DSC mostram apenas o início de uma 3ª transição. Este último pico endotérmico é associado à descarbonatação do CaCO<sub>3</sub> [7,14,17].

A Figura 19 mostra as curvas de DSC para as amostras com 5% de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5CP) e com 5% de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (5SS), aos 28 dias de idade. Neste caso, ambos os ativadores mostraram resultados similares quanto à formação do C-S-H e das fases AFt e AFm. Contudo, nas pastas 5SS a ausência do pico endotérmico associado a portlandita indica que a sílica proveniente do ativador silicato atua como pozolana, consumindo o hidróxido de cálcio. Já na pasta 5CP houve formação de portlandita.

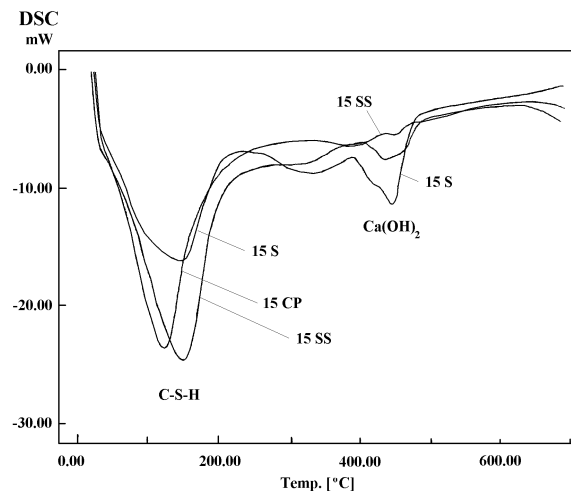
**Figura 19:** Curvas de DSC das amostras com 5% de  $K_2CO_3$  (5CP) e com 5% de  $Na_2SiO_3$  (5SS), aos 28 dias de idade.



Na amostra ativada com 5% de  $K_2CO_3$  (5CP) a transição ocorrida a cerca de 290 °C está associada com a dissolução do  $C_3AH_6$ , formado a partir de mudanças estruturais nos aluminatos de cálcio hidratados metaestáveis [8, 14].

As pastas com teores elevados de  $Na_2SiO_3$ , 15% p/p (15SS) também não continham portlandita, diferente das pastas com 15% de  $K_2CO_3$  (15CP) e com 15% de  $Na_2O$  (15S) (Figura 20). Nesta última, a intensidade do pico da portlandita se destaca em relação ao pico associado ao C-S-H, AFm e AFt.

**Figura 20:** Curvas de DSC das pastas ativadas com 15% de  $Na_2SiO_3$  (15SS), 15% de  $K_2CO_3$  (15CP) e com 15% de  $Na_2O$  (15S), aos 28 dias de idade.

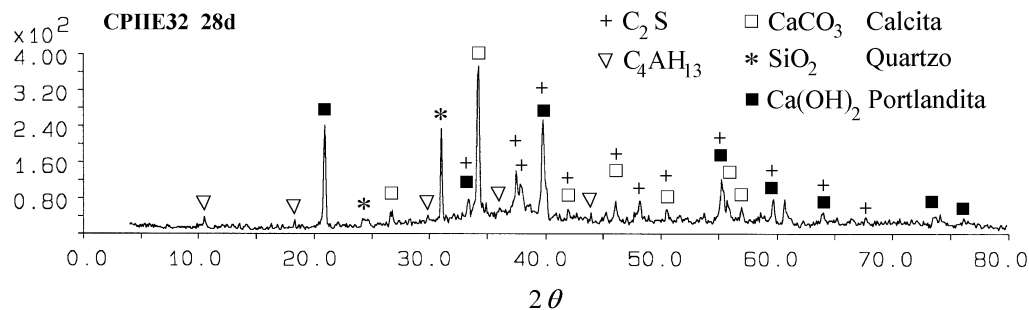


Comparado com a amostra com 5% de  $Na_2O$  (5S), o aumento no teor de ativador resultou na redução da formação de C-S-H e no aumento da formação de portlandita. A transição intermediária na faixa de 250 a 350 °C está associada com a perda de água estrutural dos cristais alcalinos revelados nas análises microscópicas (Figura 13). O aumento da intensidade do pico da portlandita também foi causado por mudanças composicionais devido à presença desses álcalis na pasta.

Para os cimentos Portland, as transições nesta faixa de temperatura não são relatadas na literatura. Porém, nos cimentos cálcio aluminatos ou aluminosos, ocorrem picos endotérmicos nesta região, que são associados com a perda de água estrutural dos aluminatos de cálcio hidratados, de estrutura cúbica ( $C_3AH_6$ ) e do  $\gamma AH_3$ , forma cristalina de um gel aluminoso, análogo ao C-S-H e que é responsável pelas principais propriedades desses cimentos [14,21].

O difratograma de raios X da pasta de referência (sem ativação), aos 28 dias, é mostrado na Figura 21. Os resultados confirmam a presença da portlandita, como principal produto cristalino resultante da hidratação do cimento Portland, seguido pelo aluminato de cálcio hidratado em proporções bem menores [14].

**Figura 21:** Difratograma de raios X da pasta de cimento Portland de referência (sem ativação alcalina), aos 28 dias de idade.



Devido à elevada cristalinidade da calcita, proveniente do “filler” calcário incorporado durante a fabricação do cimento, a intensidade das reflexões desse composto ocorrem em maior destaque, assim como as do quartzo. Entretanto, a reação do  $CO_2$  atmosférico com o hidróxido de cálcio e com alguns aluminatos de cálcio hidratados, tais como  $CAH_{10}$  também pôde ter ocorrido, conduzindo a maior formação de  $CaCO_3$ . Este fenômeno é frequentemente relatado nos estudos sobre cimentos aluminosos e é considerado ser catalisado pela presença de álcalis (hidrólise alcalina) [14,22].

No caso do silicato dicálcico,  $C_2S$ , como possui menor reatividade entre os silicatos anidros, é comum encontrar partículas desse composto ainda não hidratadas nos núcleos dos grãos de cimento, mesmo após décadas de hidratação.

Quanto às amostras ativadas, a Figura 22 mostra os difratogramas de raios X obtidos das pastas com 5% de ativador, aos 28 dias de idade.

Os resultados de difração de raios X mostram a ação dos diferentes ativadores sobre os compostos anidros do cimento. A ativação com  $Na_2SiO_3$  pouco influenciou a solubilidade do gesso, enquanto os demais ativadores reduziram-na intensamente, como verificado pela ausência da sua reflexão característica a cerca de  $11,5^\circ 2\theta$  máximo.

Ao mesmo tempo, o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  contribuiu para formação e estabilidade da etringita, mesmo aos 28 dias de idade. Dentre as fases AFt detectadas no DSC, a etringita pôde ser facilmente identificada pelas análises de difração de raios X.

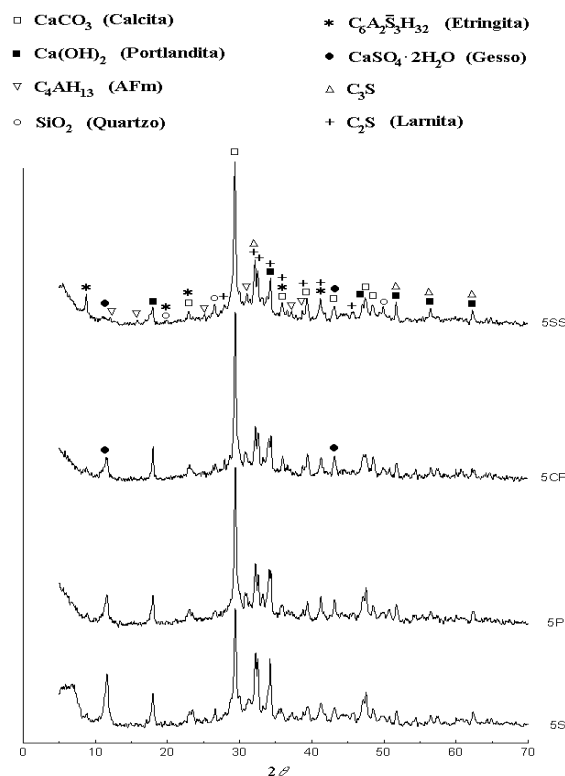
As pequenas variações nas intensidades dos picos relacionados com as fases aluminato de cálcio hidratado e a coincidência dos picos relacionados com os diversos tipos de aluminatos presentes não permitiram observar se houve alterações com o tipo de ativador. Contudo, os resultados de MEV e DSC indicaram que a ativação provocou maior formação de aluminatos de cálcio e outras fases AFm.

Em relação a portlandita, os picos de difração de raios X característicos também mostraram menor intensidade na amostra ativada com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (5SS), confirmando os resultados de DSC (Figura 19). Novamente, os espectros revelam a presença do  $\text{CaCO}_3$ , advindo de adições durante a moagem do cimento, da carbonatação da portlandita, assim como da carbonatação do cálcio nos aluminatos hexagonais intensificada pela hidrólise alcalina.

A carbonatação da portlandita foi mais intensa na ativação com o  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , onde o pico principal do  $\text{CaCO}_3$  mostrou mais alta intensidade.

Todos os espectros das amostras ativadas também mostram  $\text{C}_2\text{S}$  e  $\text{C}_3\text{S}$  não reagidos, indicando que as mudanças composicionais nas fases hidratadas, provocadas pelas ativações alcalinas, também contribuem para a redução da taxa de hidratação em idades mais avançadas, impedindo o desenvolvimento das resistências finais.

**Figura 22:** Difratogramas de raios X das amostras com 5% de ativador, aos 28 dias de idade (5S, 5P, 5CP e 5SS).





#### 4 CONCLUSÕES

Cada um dos ativadores atuou de forma diferente, segundo as características morfológicas e químicas das fases formadas. Os álcalis em solução alteraram a cinética de dissolução dos diferentes compostos anidros do cimento, inclusive o gesso. Este último permaneceu insolúvel, mesmo após 28 dias de hidratação, exceto nas amostras ativadas com o silicato de sódio. O bloqueio da ação do gesso, associada a formação acelerada da camada osmótica e a cristalização de aluminatos hidratados provocaram a redução dos tempos de pega. Todas as argamassas ativadas apresentaram elevadas resistências iniciais. Com apenas 1 dia de idade, os níveis de resistência alcançados foram em média, o triplo da resistência da argamassa de referência. No entanto, as resistências finais foram em média 30% abaixo da resistência determinada na argamassa de referência.

Os álcalis na forma de silicato ou carbonato foram mais estáveis e eficientes. Os melhores resultados de resistência à compressão foram obtidos com 5% de silicato de sódio. Os resultados das análises de MEV, DSC e difração de raios X mostraram a formação massiva de fases C-S-H, aluminatos de cálcio hidratado (AFm) e etringita (AFt) e reduzida formação de portlandita. Embora também tenham apresentado queda na taxa de desenvolvimento de resistência, como com os outros ativadores, aos 90 dias de idade as argamassas com 5% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ainda mostraram taxa crescente de resistência.

Teores elevados (10% e 15%) foram deletérios para todos os tipos de ativadores. Em todos os experimentos foram observados tempos de pega curtos, alterações de consistência e resistências baixas. Álcalis em excesso precipitaram a partir da solução de contato e cristalizaram por toda a microestrutura, principalmente no interior de poros e fissuras.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro, aos Laboratórios de Microscopia Eletrônica e de Catálise do IME, e ao Laboratório de Difração Raios X da PUC-Rio, pelo acesso aos equipamentos analíticos.

#### REFERÊNCIAS

- [1] CAMPOS, M. A.; PASSOS, L.; FERRÃO, A. M. A.; MORENO JÚNIOR, A. L. “Utilização de fíler cerâmico e sílica ativa na composição de argamassa com baixo teor de cimento”. *Brazilian Journal of Development*, v. 5, n. 7, pp. 9876 – 9890, 2019.
- [2] RAHHAL, V.; TALERO, R. “Early hydration of Portland cement with crystalline mineral additions”. *Cement and Concrete Research*, v. 35, pp. 1285 – 1291, 2005.

- [3] TORRES-CARRASCO, M., PUERTAS, F. “Alkaline activation of different aluminosilicates as an alternative to Portland cement: alkali activated cements or geopolymers”. *Revista Ingeniería de Construcción*, v. 32, n. 2, pp. 5-12, 2017.
- [4] FRARE, A.; ANGULSKI DA LUZ, C. “Cimentos álcali ativados: efeito da cura térmica no desenvolvimento da resistência mecânica”, *Revista Matéria*, v. 25, n. 1, 9p, 2020.
- [5] VARGAS, A S., DAL MOLIN, D. C. C., VILELA, A. C. F., JALALI, S., GOMES, J. C. “Cinzas volantes álcali-ativadas com solução combinada de NaOH e Ca(OH)<sub>2</sub>” *Revista Matéria*, v.12 n. 3, 10p, 2007.
- [6] ANGULO-RAMÍREZ, D. E., GUTIÉRREZ, R. M., MEDEIROS, M. “Alkali-activated Portland blast furnace slag cement mortars: Performance to alkali-aggregate reaction”, *Construction and Building Materials*, v. 179, pp. 49-56, 2018.
- [7] SANTOS, P. S., *Ciência e tecnologia de argilas*, v. 1, São Paulo, Blücker, 1989.
- [8] BERNAL, S. A., GUTIERREZ, R. M., RODRÍGUEZ, E. D. “Alkali-activated materials: cementing a sustainable future”, *Ingeniería y Competitividad*, v.15, n. 2, pp. 211-223, 2013.
- [9] COUTINHO A. S., “*Fabrico e propriedades do betão*”. v. 1, Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil - LNEC, 1973.
- [10] LAWRENCE, C. D., “*The production of low-energy cements*”, In: Peter C. Hewlett. (ed), *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*, 4 ed, chapter 9, London, UK, Elsevier, 2004.
- [11] RIVERA, J. F., CRISTELO, N., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. GUTIÉRREZ, R. M. “Synthesis of alkaline cements based on fly ash and metallurgic slag: Optimisation of the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratios using the response surface methodology”, *Construction and Building Materials* , v. 213, pp. 424-433, 2019.
- [12] BROUGH, A. R., KATZ, A., BACHAREV, T., *et al.*, “Microstructural aspects of zeolite formation in alkali activated cements containing high levels of fly ash”, In: Proceedings of The Materials Research Society Symposium, v. 370, pp. 199-208. Massachusetts, USA, 1994.
- [13] HUSBANDS, T. B., MALONE, P. G., WAKELEY, L. D. “Performance of concretes proportioned with pyramment blended cement”. In: Final Report CPAR-SL-94-2, Construction Productivity Advancement Research (CPAR) Program, US Army Corps of Engineers – Waterways Experiment Station., April 1994.
- [14] ODLER, I. “Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement”, In: Peter C. Hewlett. (ed), *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*, 4 ed, London, UK, Elsevier, 2004.

- [15] VIEHLAND, D., LI, J-F., YUAN, L-J., XU, Z., “Mesostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in Portland cement paste: short-range ordering, nanocrystallinity, and local compositional order”, *Journal of American Ceramic Society*, v. 79, n. 7, pp 1731-1744, 1996.
- [16] LECOMTE, I., HENRIST, C., LIEGEOIS, M., MASERI, F., RULMONT, A., CLOOTS, R. “(Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement”. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, n. 16, pp. 3789-3797, 2006.
- [17] TAYLOR, H. F. W., NEWBURY, D. E., “Calcium hydroxide distribution and calcium silicate hydrate composition in tricalcium silicate and  $\beta$ -dicalcium silicate pastes”, *Cement and Concrete Research*, v.14, n. 2, pp. 93-108, 1984.
- [18] SUN, H.; QIAN, J.; XIONG, Q.; YANG, S.; NIU, M.; DENG, L.; HUANG, Y. “Effects of alkali sulfates in clinker on hydration and hardening performance of Portland cement”. *Advances in Cement Research*, v. 30, n. 4, pp. 172-184, 2018.
- ALTAN, E., ERDOGAN, S. T., “Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures”, *Cement & Concrete Composites*, v. 34, pp. 131–139, 2012.
- [19] RICHARDSON, I. G; GIRÃO, A. V; TAYLOR, R; JIA, S. “Hydration of water- and alkali-activated white Portland cement pastes and blends with low-calcium pulverized fuel ash”. *Cement and Concrete Research*, v. 83, pp. 1-18, 2016.
- [20] PHROMPET, C.; SRIWONG, C.; MAENSIRI, S.; CHINDAPRASIRT, P.; RUTTANAPUN, C. “Optical and dielectric properties of nano-sized tricalcium aluminate hexahydrate ( $C_3AH_6$ ) cement”. *Construction and Building Materials*, v. 179, pp 57-65, 2018.
- [21] PUERTAS, F.; FERNANDEZ-CARRASCO, I., “Influence of KOH solution on the hydration and carbonation of high alumina cement mortars”, *Journal of Materials Science*, v. 31 n. 11, pp. 2819-2827, 1996.
- [22] YANG, H. J.; ANN, K. Y.; JUNG, M. S. “Development of Strength for Calcium Aluminate Cement Mortars Blended with GGBS”. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2019, Article ID 9896012, 12 p. <https://doi.org/10.1155/2019/9896012>.