

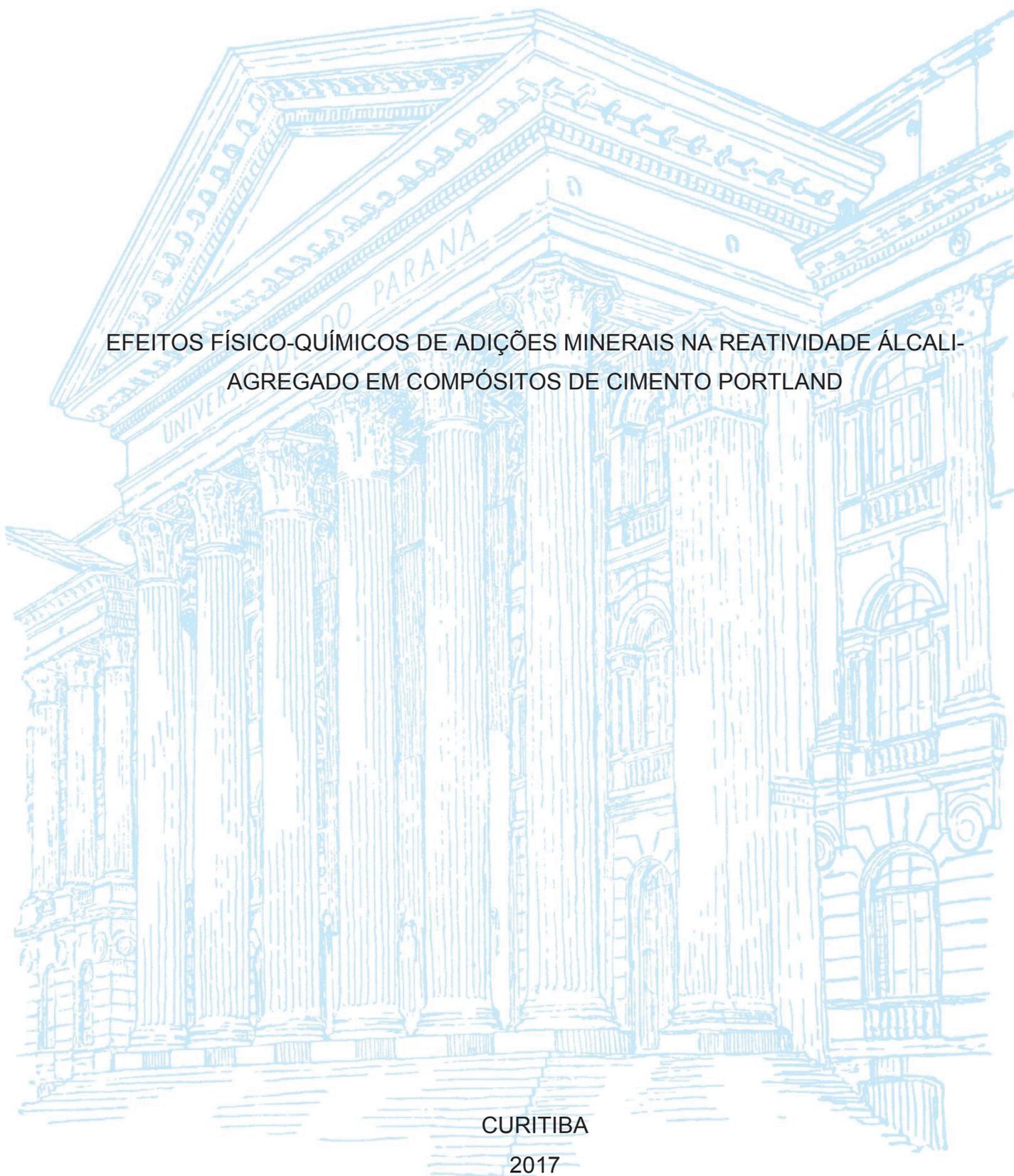
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CLEBERSON DOS SANTOS ADORNO

EFEITOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ADIÇÕES MINERAIS NA REATIVIDADE ÁLCALI-
AGREGADO EM COMPÓSITOS DE CIMENTO PORTLAND

CURITIBA

2017



CLEBERSON DOS SANTOS ADORNO

EFEITOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ADIÇÕES MINERAIS NA REATIVIDADE ÁLCALI-
AGREGADO EM COMPÓSITOS DE CIMENTO PORTLAND

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil – PPGECC, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Construção Civil.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros

CURITIBA

2017

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

AD241e

Adorno, Cleberson dos Santos

Efeitos físico-químicos de adições minerais na reatividade álcali-agregado em compósitos de cimento portland / Cleberson dos Santos Adorno. – Curitiba, 2017.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, 2017.

Orientador: Marcelo Henrique Farias de Medeiros.

1. Reatividade álcali-silica. 2. Cimento Portland. 3. Concreto (Tecnologia).
I. Universidade Federal do Paraná. II. Medeiros, Marcelo Henrique Farias de.
III. Título.

CDD: 620.136

Bibliotecário: Lidiane do Prado Reis e Silva CRB-8/8579



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
CONSTRUÇÃO CIVIL

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **CLEBERSON DOS SANTOS ADORNO** intitulada: **EFEITOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ADIÇÕES MINERAIS NA REATIVIDADE ÁLCALI-AGREGADO EM COMPÓSITOS DE CIMENTO PORTLAND**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 29 de Junho de 2017.


MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR
Avaliador Interno (UFPR)


EDUARDO PEREIRA
Avaliador Externo (UEPG)

Dedico este trabalho com muito amor
à minha esposa Fabiana,
meus filhos Pedro Rafael e Lorena
por todo carinho, companheirismo,
paciência, incentivo e confiança.

AGRADECIMENTOS

Meu caro orientador Professor Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros deixo aqui minha profunda admiração por você, pelo competente profissional que é, agradeço por toda atenção dispensada, orientação e interesse.

A minha mãe Neuza, por todo carinho, educação e dedicação a mim e meus filhos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil da Universidade Federal do Paraná por todo o conhecimento passado aos alunos.

Aos técnicos de laboratório, Ricardo Volert e Douglas Mancini pela ajuda na realização dos ensaios deste trabalho.

Agradeço a Universidade Estadual de Ponta Grossa, em especial ao Professor Dr. Eduardo Pereira e dos técnicos do laboratório pela ajuda na realização de ensaios e preparação do agregado.

Ao amigo, Diego Jesus de Souza por toda ajuda com os resultados e dicas na elaboração deste trabalho.

Ao Professor Juarez Hoppe Filho pela atenção e ajuda na definição de caminhos para a elaboração deste trabalho.

Agradeço à Brafer Construções Metálicas S.A. e em especial a Coordenadora de Orçamentos Débora que me apoiou no mestrado, mesmo com as exigências e dificuldades do nosso trabalho, entendendo e compreendendo todas as minhas ausências.

Agradeço a CNPQ e a Fundação Araucária pelo apoio que gerou a infraestrutura de equipamentos necessários para este trabalho experimental.

RESUMO

A reação álcali-sílica é um processo de degradação relevante na tecnologia do concreto, devido ao seu potencial de afetar a funcionalidade das estruturas atingidas. Seguindo este contexto, este projeto tem por objetivo investigar o grau de mitigação proporcionado por adições minerais em compósitos cimentícios submetidos aos ensaios preconizados na NBR 15577-5:2008 - Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado e investigação da microestrutura dos compósitos pelos ensaios de difratometria de raios-X, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e porosimetria. A metodologia usada envolve a confecção de corpos de prova de argamassa com as seguintes adições: filer quartzoso, metacaulim, sílica ativa, cinza volante, sílica de casca de arroz e resíduos de material cerâmico, esta última adição com nível de finura de acordo com o tempo de moagem (90 minutos). Entre as adições minerais empregadas, existem representantes que são reconhecidamente pozolânicos, outras que possivelmente são pozolânicas e outros que são inertes. Este critério foi tomado para investigar se o efeito filer também pode ser um parâmetro mitigador da reação álcali-sílica. Foram produzidos corpos de prova (25 mm x 25 mm x 285 mm) para as argamassas com cimento Portland CP V ARI e agregados encontrados na região de Curitiba. A relação água/aglomerante utilizada foi de 0,47. Para as adições minerais empregou-se um teor de substituição do cimento de 10% e, também foram confeccionados corpos de prova de referência, ou seja, com 100% de cimento CP V ARI. Ensaiou-se 42 corpos de prova no total, sendo 6 de cada uma das adições, destas barras de argamassa 3 de cada adição foram colocadas na solução de NaOH a 80 °C conforme prescrito na NBR 15577-4:2008 e outras 3 foram colocadas em água destilada a 50°C para serem referência. Com todas essas amostras foram realizados ensaios de DRX, FRX, MEV, Termogravimetria e Porosimetria. Os resultados indicam que o resíduo cerâmico apresentou resultados que não mitigam a expansão por reação álcali-sílica, em contrapartida todas as outras adições utilizadas colaboram para a redução da expansão por álcali-sílica, principalmente a sílica ativa. A minimização da expansão está relacionada à redução do teor de hidróxido de cálcio na argamassa, que diminui com o aumento da adição pozolânica no cimento.

Palavras-chave: *Reatividade álcali-sílica, Portlandita, Cimento Portland, Argamassa, Pozolana, Adição Mineral.*

ABSTRACT

The alkali-silica reaction is a relevant degradation process in concrete technology, because of its potential to affect the functionality of the structures. Therefore, this Master's thesis aims to investigate the degree of mitigation provided by mineral additions in cement composites subjected to testing recommended in NBR 15577-4:2008 – Determination of expansion in mortar bars by the accelerated method and investigation of the microstructure of the composites by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, thermogravimetry and porosimetry. The method involves producing mortar specimens with the following mineral admixtures: quartz filler, metakaolin, silica fume, rice husk ash, fly ash and residue from ceramic bricks the latter with level of fineness according grinding time (90 minutes). Among the admixtures employed, some are pozzolanic, others who are possibly pozzolanic and other is inert. This criterion has been taken in order to investigate if the filler effect is also a parameter mitigating alkali-silica reaction. Test specimens (25 mm x 25 mm x 285 mm) were produced with Portland cement CP V ARI and aggregate from the metropolitan region of Curitiba. The water/binder ratio used was 0.47. A content of 10% of cement was replaced by mineral admixture and also a reference mortar was produced with of 100% cement CP V ARI. A total of 42 test bars were tested six of each of the following additions: 100% cement, quartz filer, metakaolin, silica fume, fly ash, rice husk silica and ceramic residue with milling time of 90 minutes of these mortar bars were 3 of each addition were placed in the 80 °C NaOH solution as prescribed in NBR 15577-4:2008 and another 3 were placed in distilled water at 50 °C for reference. With all these samples were performed XRD, FRX, MEV, thermogravimetry and porosimetry tests. The results indicate that the ceramic residue presented results that do not mitigate the expansion by alkali silica reaction, in contrast all the other additions used collaborate to reduce the expansion by alkali-silica, mainly the silica fume.

Keywords: Alkali-silica reaction, Portland cement, Portlandite, Mortar bars, Pozzolan, Mineral admixture.

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al ₂ O ₃	- Aluminato
BET	- Brunauer, Emmett e Teller
CaCO ₃	- Calcita
CaMg(CO ₃) ₂	- Dolomita
CaO	- Óxido de cálcio
Ca(OH) ₂	- Hidróxido de Cálcio (<i>portlandita</i>)
CBDB	- Comitê Brasileiro de Barragens
CPR	- Concretos pós reativos
CPV	- Amostra com 100% de cimento Portland CPV ARI
C-S-H	- Silicato de cálcio hidratado
CV	- Cinza volante
DRX	- Difractometria de raios-X
DTG	- Primeira derivada da termogravimetria
EDS	- Espectometria de energia dispersiva de raios-X
EDX	- Espectômetro de fluorescência de raios-X
FC	- Fíler calcário
Fe ₂ O ₃	- Óxido férrico
FQ	- Fíler quartzoso
FRX	- Fluorescência de raios-X
GEEA	- Geradora de Energia Elétrica Alegrete
HCl	- Ácido clorídrico
IAP	- Índice de atividade pozolânica
ICOLD	- Intranational Commission on Large Dams
K ₂ O	- Óxido de potássio
LAMIR	- Laboratório de Análises Minerais e Rochas
MgO	- Óxido de magnésio
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MT	- Metacaulim
NaOH	- Hidróxido de sódio
Na ₂ O	- Óxido de sódio
RAA	- Reação álcali-agregado
RAS	- Reação álcali-sílica
RASS	- Reação álcali-silicato
RCV	- Resíduo de cerâmica vermelha
REF	- Referência
SA	- Sílica ativa
SiO ₂	- Silicato
SCA	- Sílica de casca de arroz
(SiO ₄) ⁻⁴	- Silictos
TG	- Termogravimetria
UR	- Umidade relativa

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Exemplo de fissuração causada pela RAA - usina hidrelétrica de Peti (OLIVEIRA, 2013).	22
Figura 2: Fissuras em bloco de fundação afetado pela RAA na cidade Recife/PE. (ANDRADE, 2007)	23
Figura 3: Fissuras tipo mapa em um dos pilares do vertedouro da UHE de Porto Colômbia (ANDRADE, 1997).	23
Figura 4: Fissuras na vista lateral do pilar do vertedouro, sentido montante a jusante, da UHE de Furnas (ANDRADE, 1997).	24
Figura 5: Representação esquemática do ataque de soluções alcalinas na sílica bem cristalizada (FERRARIS, 2007).	27
Figura 6: Representação esquemática do ataque de soluções alcalinas na sílica fracamente cristalizada (FERRARIS, 2007).	28
Figura 7: Detalhe de gel exsudando a partir da fissura na superfície do concreto (HASPARYK, 2005).	30
Figura 8: Estrutura tetraédrica da sílica (HASPARYK, 2005).	30
Figura 9: Minerais segundo a disposição das partículas (SEGARRA, 2005).	31
Figura 10: Aparência dos géis coletados na superfície do concreto de uma UHE afetado pela RAS (HASPARYK, 2005).	31
Figura 11: Redução na expansão devido à reação álcali-sílica por utilização de pozolana. Adaptado de: (PAULON et al. 1982 apud VALDUGA, 2002).	38
Figura 12: Coeficiente de carbonatação dos concretos estudados, a esquerda substituição e a direita adição (RAISDORFER, 2015).	41
Figura 13: Curvas de expansão para amostras com substituição do cimento por resíduo de blocos cerâmicos de lajes (TURANLI et.al., 2003)	43
Figura 14: Curvas de expansão para amostras com substituição do cimento por resíduo de blocos cerâmicos de paredes (TURANLI et.al., 2003).	44
Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura da sílica ativa, que representa a forma arredondada das partículas (SEFF, 2009).	45
Figura 16: Redução de vazios com a utilização da sílica ativa (TECNOSIL, 2013). ..	46
Figura 17: Influência do metacaulim e sílica ativa na expansão de barras de argamassa por um período de 21 dias imersas na solução de 1 N NaOH à temperatura de 80°C (AQUINO et.al., 2001).	46
Figura 18: Microscopia eletrônica de varredura da sílica de casca de arroz (DAFICO, 2001).	49
Figura 19: Exemplo de formação de halo característico de material pozolânico. Adições minerais sílica ativa e sílica de casca de arroz.	57
Figura 20: Fluxograma geral para uso do agregado em concreto (NBR 15577-1:2008)	64
Figura 21: Fluxograma da avaliação da eficiência de materiais inibidores da reação (NBR 15577-1:2008)	65
Figura 22: Fluxograma para a classificação laboratorial do agregado quanto a reação álcali- agregado (NBR 15577-1:2008)	65
Figura 23: Recipiente de Armazenamento das Barras de Argamassa.	67
Figura 24: Dispositivo de monitoramento da variação dimensional com um relógio comparador de comprimento.	69
Figura 25: Difratoograma dos filer quartzoso.	78
Figura 26: Difratoograma de raios-X da adição mineral resíduo de cerâmica vermelha.	80

Figura 27: Difratoograma de raios-X da adição mineral cinza volante	80
Figura 28: Difratoograma de raios-X da adição mineral metacaulim.....	80
Figura 29: Difratoogramas das adições minerais sílica ativa e sílica de casca de arroz.	82
Figura 30: Agregado utilizado para o ensaio e britador Los Angeles (mesmo modelo utilizado para a britagem dos materiais).....	83
Figura 31: FRX para a caracterização do agregado utilizado nos ensaios	84
Figura 32: Análise termogravimétrica do agregado feldspato potássico	85
Figura 33: Concentração alcalina na solução dos poros do concreto em função do tempo (CONSTANTINER; DIAMOND, 2003).....	86
Figura 34: Distribuição granulométrica das adições minerais - comparação com o cimento empregado.....	87
Figura 35: Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal.....	89
Figura 36: Demanda percentual de água de amassamento das argamassas de cimento Portland contendo adições minerais em relação à argamassa de referência.	90
Figura 37: Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento.....	91
Figura 38: Reação álcali-sílica - evolução da expansão média das barras de argamassa com 100 % de cimento comparado com substituição de 10% do cimento por adições minerais (ADORNO, 2013).	93
Figura 39: Reação álcali-sílica - evolução da expansão média das barras de argamassa com 100 % de cimento comparado com substituição de 10% do cimento por adições minerais.	95
Figura 40: Análise comparativa entre médias de variação da expansão linear (teste de Tukey, para grau de confiança de 95%) de mesmas séries para a solução agressiva com tempo de exposição de 16 dias.	96
Figura 41: Análise comparativa entre médias de variação da expansão linear (teste de Tukey, para grau de confiança de 95%) de mesmas séries para a solução agressiva com tempo de exposição de 30 dias	98
Figura 42: Exemplo do resultado de difração de raios-X para as barras de argamassa de 100% cimento CPV ARI	101
Figura 43: difração de raios-X agregado feldspato potássico	101
Figura 44: Picos de Sanidina de todas as amostras	103
Figura 45: Picos de Sanidina em comparação com 100% cimento.....	103
Figura 46: Correlação entre a expansão linear (%) e a diferença entre picos de sanidina (%)	104
Figura 47: Pico principal de <i>portlandita</i> para todas as amostras	105
Figura 48: Pico principal de <i>portlandita</i> para as amostras de NaOH em comparação com a referência.....	106
Figura 49: Correlação entre a expansão linear e a comparação entre os picos das amostras expostas a NaOH em relação a amostra de 100% cimento em água	108
Figura 50: Correlação entre o pico principal de <i>portlandita</i> e o pico principal de sanidina	109
Figura 51: Termogravimetria para a barra de argamassa de 100% cimento em banho- maria a 50 °C	111
Figura 52: Termogravimetria para a barra de argamassa de 100% cimento em NaOH a 80 °C	111
Figura 53: Teor de <i>portlandita</i> em todas as moldagens	112
Figura 54: Correlação entre o teor de <i>portlandita</i> e a contagem dos picos de <i>portlandita</i>	113

Figura 55: Porosidade total de todas as amostras	115
Figura 56: Porosidade total em função do percentual de micro e macro poros	117
Figura 57: Coeficiente de permeabilidade dos fragmentos de argamassa com adição na solução agressiva em comparação com o fragmento de argamassa com 100% cimento na solução não agressiva	117
Figura 58: Intrusão total de mercúrio das barras de argamassa em NaOH 80 °C comparadas com a barra de 100% CPV ARI referência.	118
Figura 59: Intrusão de mercúrio nas amostras de argamassa em comparação com a referência	119
Figura 60: Correlação entre a contagem dos picos de <i>portlandita</i> com os microporos das amostras em NaOH.....	120
Figura 61: Correlação entre a contagem dos picos de <i>portlandita</i> com os microporos das amostras em NaOH.....	121
Figura 62: Barras de 100% cimento na solução de NaOH 80°C e no banho-maria com água destilada	122
Figura 63: Microscopia eletrônica de varredura da cinza volante da solução de NaOH	123
Figura 64: EDS Ponto 1 da Cinza Volante NaOH	123
Figura 65: EDS Ponto 2 da Cinza Volante NaOH	124
Figura 66: EDS Ponto 3 da Cinza Volante NaOH	124
Figura 67: Matriz da barra de 100% cimento referência sem a apresentação aparente de microfissuras	124
Figura 68: Espectro da região central da Figura 67	124
Figura 69: Microfissuras na barra de 100% cimento submetida a solução agressiva NaOH	125
Figura 70: Espectro da região central da Figura 69	125
Figura 71: Microfissuras na barra de sílica de casca de arroz na solução agressiva de NaOH	125
Figura 72: espectro da região central da Figura 73.....	125
Figura 73: Microfissuras da barra de sílica ativa na solução agressiva de NaOH, ..	125
Figura 74: Espectro da região central da Figura 71	125
Figura 75: Microfissuras da barra de cinza volante na solução agressiva de NaOH	126
Figura 76: Espectro da região central da Figura 75	126
Figura 77: Microfissuras da barra de fíler quartzoso na solução agressiva de NaOH	126
Figura 78: Espectro da região central da Figura 77	126
Figura 79: Microfissuras na barra de resíduo de cerâmica vermelha na solução de NaOH	126
Figura 80: Espectro da região central da Figura 79	126
Figura 81: Microfissuras na barra de metacaulim na solução de NaOH	127
Figura 82: Espectro da região central da Figura 81	127
Figura 83: DRX Resíduo de cerâmica vermelha na solução NaOH	142
Figura 84: DRX Resíduo de cerâmica vermelha referência	142
Figura 85: DRX 100% cimento na solução agressiva NaOH	142
Figura 86: DRX 100% cimento referência	143
Figura 87: DRX Fíler quartzoso na solução agressiva NaOH.....	143
Figura 88: DRX Fíler quartzoso referência	143
Figura 89: DRX Metacaulim na solução agressiva NaOH	144
Figura 90: DRX Metacaulim referência	144

Figura 91: DRX Cinza volante na solução agressiva NaOH.....	144
Figura 92: DRX Cinza volante referência	145
Figura 93: DRX Sílica ativa na solução agressiva NaOH	145
Figura 94: DRX Sílica ativa referência	145
Figura 95: DRX Sílica de casca de arroz na solução agressiva NaOH	146
Figura 96: DRX Sílica de casca de arroz referência.....	146
Figura 97: DRX Agregado reativo	146
Figura 98: Análise termogravimétrica da sílica de casca de arroz na solução não agressiva.....	147
Figura 99: Análise termogravimétrica da sílica de casca de arroz na solução agressiva	147
Figura 100: Análise termogravimétrica da sílica ativa na solução não agressiva	148
Figura 101: Análise termogravimétrica da sílica ativa na solução agressiva.....	148
Figura 102: Análise termogravimétrica da cinza volante na solução não agressiva	149
Figura 103: Análise termogravimétrica da cinza volante na solução agressiva.....	149
Figura 104: Análise termogravimétrica do metacaulim na solução não agressiva ..	150
Figura 105: Análise termogravimétrica do metacaulim na solução agressiva	150
Figura 106: Análise termogravimétrica do fíler quartzoso na solução não agressiva	151
Figura 107: Análise termogravimétrica do fíler quartzoso na solução agressiva.....	151
Figura 108: Análise termogravimétrica de 100% cimento na solução não agressiva	152
Figura 109 Análise termogravimétrica de 100% cimento na solução agressiva.....	152
Figura 110: Análise termogravimétrica de Resíduo de cerâmica vermelha na solução não agressiva	153
Figura 111: Análise termogravimétrica de Resíduo de cerâmica vermelha na solução agressiva	153
Figura 112: Análise termogravimétrica do agregado utilizado.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporção de mistura das argamassas, relação água/finos e relação hidróxido de cálcio/adicação mineral.	59
Tabela 2: Proporção de mistura das argamassas e relação água/finos.	60
Tabela 3: Proporção dos materiais utilizados no ensaio de reação álcali-silica – Substituição de 10% do cimento.	64
Tabela 4: Características químicas do cimento Portland CP V – ARI.	76
Tabela 5: Características físicas do cimento CP V - ARI	76
Tabela 6: Composição química das adições minerais inertes.	77
Tabela 7: Características físicas do fíler quartzoso em comparação com o cimento CPV ARI.	78
Tabela 8: Composição química das adições minerais potencialmente pozolânicas .	79
Tabela 9: Características físicas das adições minerais potencialmente pozolânicas	83
Tabela 10: Composição química do agregado reativo	84
Tabela 11: Atividade pozolânica pelo método Chappelle modificado.	87
Tabela 12: Análise ANOVA entre os valores de expansão aos 16 dias	96
Tabela 13: Análise comparativa entre médias de variação da expansão linear (teste de Tukey, para grau de confiança de 95%) de mesmas séries para a solução agressiva com tempo de exposição de 16 dias.	97
Tabela 14: Análise ANOVA entre os valores de expansão aos 30 dias	97
Tabela 15: Análise comparativa entre médias de variação da expansão linear (teste de Tukey, para grau de confiança de 95%) de mesmas séries para a solução agressiva com tempo de exposição de 30 dias.	98
Tabela 16: Análise de fluorescência de raios-X das barras de argamassa.	100
Tabela 17: Publicações na Graduação e ao longo do Mestrado	132

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1. Objetivo Geral	18
1.1.2. Objetivos Específicos	18
1.2. JUSTIFICATIVAS	19
2. REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	21
2.1. MECANISMO DE OCORRÊNCIA DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	26
2.2. TIPOS DE REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	28
2.2.1. Reação álcali-sílica	29
2.2.2. Reação álcali-silicato (RASS)	32
2.2.3. Reação álcali-carbonato (RAC)	33
2.2.4. Fases reativas no agregado	34
3. ADIÇÕES MINERAIS NA PREVENÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO ...	36
3.1. ADIÇÕES MINERAIS	36
3.2. EFEITO FÍLER E MATERIAIS POZOLÂNICOS	38
3.2.1. Fíler	41
3.2.2. Resíduo cerâmico	42
3.2.3. Sílica Ativa	44
3.2.5. Sílica de casca de arroz	49
3.2.6. Cinza volante	50
4. PROGRAMA EXPERIMENTAL	52
4.1. VARIÁVEIS DO ESTUDO	52
4.2. ENSAIOS REALIZADOS	53
4.2.1. Caracterização físico-química dos materiais	54
4.2.1.1. Massa específica	54
4.2.1.2. Determinação da área superficial específica pelo método Blaine	54
4.2.1.3. Determinação da área superficial específica pelo método BET	55
4.2.1.4. Distribuição granulométrica a laser	55
4.2.1.5. Perda ao fogo	56
4.2.1.6. Análise química por Fluorescência de raios-X	56
4.2.1.7. Difração de raios-X (DRX)	57
4.2.2. Índice de Atividade Pozolânica das adições minerais	58
4.2.2.1. Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cal	58
4.2.2.2. Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cimento	59
4.2.2.3. Determinação da atividade pozolânica pelo método Chappelle modificado ...	61
4.3. DETERMINAÇÃO DA REATIVIDADE ÁLCALI-SÍLICA POTENCIAL DE ACORDO COM A NBR 15577-5:2008	62
4.3.1. Preparo das amostras para o ensaio das barras de argamassa	62
4.3.2. Moldagem das barras de argamassa	68
4.3.3. Armazenamento inicial e leituras	68
4.4. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS BARRAS DE ARGAMASSA	69
4.4.1. Preparação das amostras para os ensaios microestruturais	70
4.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS)	70
4.4.3. Investigação das mudanças nos compósitos cimentícios provenientes da RAS por Difração de raios X (DRX)	71
4.4.4. Fluorescência de Raios X (FRX)	72
4.4.5. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	73

4.4.6. Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	76
5.1.1. Cimento	76
5.1.2. Adições minerais	77
5.1.2.1. Fíler quartzoso	77
5.1.2.2. Adições minerais potencialmente e reconhecidamente pozolânicas.....	78
5.1.3. Agregado.....	83
5.2. FINURA DOS AGLOMERANTES E DO FÍLER.....	86
5.3. ATIVIDADE POZOLÂNICA DAS ADIÇÕES MINERAIS.....	87
5.3.1. Índice da atividade pozolânica pelo método Chapelle modificado	87
5.3.2. Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cal	88
5.3.3. Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cimento Portland.....	90
5.4. EXPANSÃO DAS BARRAS DE ARGAMASSA POR REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA.....	95
5.5. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS BARRAS DE ARGAMASSA.....	99
5.5.1. Fluorescência de raios-X (FRX)	99
5.5.2. Difratomia de raios X – DRX	100
5.5.2.1. Consumo de Sanidina do agregado	102
5.5.2.2. Teor de Portlandita	105
5.5.3. Análise termogravimétrica (TG e DTG)	110
5.5.4. Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	114
5.5.4. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	121
6. CONCLUSÕES	128
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
8. ARTIGOS PUBLICADOS AO LONGO DA PESQUISA	132
9. REFERÊNCIAS.....	133
10. ANEXO I.....	142
11. ANEXO II.....	147

1. INTRODUÇÃO

As atividades industriais como a metalúrgica, a química, a petroquímica, a papelreira, a alimentícia entre outras geram resíduos importantes no que tange a sustentabilidade do meio ambiente. Estes resíduos são variados, sendo representados por plásticos, papel, cinza, escórias, vidro, lodo, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, madeira, fibras, borracha, metais, cerâmica, entre tantos outros. Como o volume destes resíduos industriais é grande, a sua disposição adequada passou a ser primordial para a preservação do meio ambiente, sendo necessário o desenvolvimento de soluções para implantar tecnologias capazes de minimizar os impactos provenientes da disposição destes resíduos no ambiente e reduzir os custos envolvidos nessa atividade.

Dentro deste contexto, a construção civil é uma indústria geradora de grandes volumes de resíduos e, segundo Lucas e Benatti (2008), pode ser considerada uma indústria largamente indicada para absorver resíduos sólidos. Dentro da construção civil, a reutilização dos resíduos sólidos pode ajudar a reduzir os custos e prejuízos ambientais relativos ao tratamento e/ou disposição final desses resíduos, e também na redução dos impactos ambientais decorrentes da extração de matéria-prima diretamente do ambiente.

Assim, qualquer estudo que foque a possibilidade de aproveitamento de resíduos gerados em seu próprio processo de produção é relevante, pois caso haja viabilidade, pode transformar-se em uma ferramenta importante para preservar os recursos naturais, reduzir custos de produção das edificações e ainda melhorar alguma característica dos materiais comumente utilizados.

As adições usadas como adição ou substituição parcial do cimento nos concretos e argamassas são resultados dos passivos ambientais mencionados.

O concreto armado apresenta bons resultados de qualidade e desempenho, mas necessita de certos cuidados na sua confecção, para aumentar a sua vida útil. Para que isto seja possível, faz-se necessária uma correta execução que envolve o estudo da dosagem dos materiais, manuseio e cura adequados, além da manutenção preventiva e periódica e a proteção contra agentes agressivos.

A durabilidade das estruturas de concreto com cimento Portland é limitada por uma série de fatores, onde alguns dos mais proeminentes são os danos causados

pela reação álcali-agregado. À luz deste problema a comunidade científica se comprometeu a buscar novos processos, tecnologias e materiais para fornecer a indústria da construção civil aglomerantes alternativos.

Os agregados utilizados na fabricação do concreto, até a alguns anos, eram considerados inertes, sendo apenas utilizados para agregar rendimento, tornando o concreto mais econômico. Nos dias atuais, pesquisadores de todo o mundo concordam que os agregados não são inertes e possuem papel fundamental para a produção de concretos duráveis e de qualidade (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A reação álcali-agregado é um processo químico que envolve óxidos alcalinos geralmente decorrentes dos álcalis no cimento e certas formas de sílica reativa e carbonatos do agregado.

Este tipo de mecanismo de degradação do concreto ocorre com frequência em obras que estejam em contato constante com a água. Os danos gerados pela expansão e posterior fissuração do concreto são elevados e, de modo geral, progressivos ao longo do tempo. O concreto, com a ocorrência da reação álcali-agregado, exibe em sua superfície um mapa de fissuras, que permite a entrada de mais umidade, acelerando ainda mais a reação.

Esta pesquisa se propõe a mensurar o efeito de algumas adições minerais disponíveis no Brasil em termos de mitigar as reações provenientes da reação álcali-sílica (RAS) que é um tipo de reação álcali-agregado.

1.1 . OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Estudar a influência das adições minerais (fíler quartzoso, metacaulim, sílica ativa, cinza volante, sílica de casca de arroz, e resíduo cerâmico), na mitigação da reação álcali sílica (RAS).

1.1.2. Objetivos Específicos

- Estudar a aplicação das adições minerais na mitigação dos efeitos de expansão causados por RAS, com a utilização do ensaio prescrito na NBR 15577-5:2008 - Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado;

- Determinar o potencial pozolânico das adições minerais, comparando-as entre si pelo índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, com cimento, Chapelle modificado;
- Identificação dos constituintes das adições por meio do difratograma de raios-X (DRX);
- Estudar a Análise Termogravimétrica (TG) das barras de argamassa após decorrido o tempo do ensaio acelerado;
- Estudar e comparar a porosidade através do ensaio de porosimetria de fragmentos das barras de argamassa para identificação das características microestrutural;
- Avaliar por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos pontos destacados da matriz e regiões aparentemente com gel proveniente da reação álcali-sílica.
- Identificar a partir de ensaios de DRX e FRX os constituintes e características químicas dos fragmentos das barras de argamassa

1.2. JUSTIFICATIVAS

A deterioração induzida pela RAA nos compósitos cimentícios é um problema sério sem nenhuma solução simples, embora existam inúmeros métodos tradicionais que tentam impedir esta reação tais como a escolha do agregado de maneira adequada e que não seja reativo; a utilização de cimentos com um teor alcalino baixo; a adição de materiais pozolânicos e assim por diante, o fato é que este problema é cada vez mais presente em concretos de cimento Portland. Além disso, a reparação das estruturas afetadas é um empreendimento muito caro.

Até 2005, existem relatos no meio técnico indicando mais de 140 casos de barragens no mundo afetadas pela RAA (HASPARYK, 2005). A autora também comenta que em estruturas onde estão instalados equipamentos hidrodinâmicos e elétricos (comportas, geradores, turbinas, etc.), os problemas ocasionados pela RAA passam a ter uma maior dimensão e custos, devido à manutenção e reparo.

A fissuração que ocorre no concreto devido à RAA pode contribuir com outros problemas que afetam a durabilidade das estruturas, como por exemplo, a corrosão das armaduras. Segundo o CBDB (Comitê Brasileiro de Barragens, 1999), a micro

fissuração junto à superfície dos agregados e a perda de aderência podem levar a perdas de resistência e à redução do módulo de elasticidade do concreto.

No Brasil, de acordo com Silveira et al. (2002), até 2002 havia o conhecimento de mais de 30 barragens e usinas hidrelétricas atingidas pela RAA. Segundo Silva (2007) na África do Sul, entre 1970 e 1996 foi gasto cerca de trezentos e cinquenta milhões de dólares com manutenção e reparo de estruturas de concreto afetadas por esta reação deletéria. Os números de obras identificadas com RAA tendem a aumentar, considerando o desenvolvimento de novas pesquisas em todo o mundo.

Apesar das várias pesquisas desenvolvidas, ainda não se dispõe de uma maneira eficiente para impedir a evolução da RAA após iniciado o processo. Silva (2007) relata que algumas questões ainda continuam sem resposta, tais como: Como evitar as fissurações causadas por RAA? Qual a velocidade de expansão esperada para uma estrutura afetada pela RAA? Como evitar a continuidade da reação? Como mitigar o efeito? E qual adição mineral possui um comportamento melhor e conseqüentemente redução na expansão?

Assim sendo, esta pesquisa sobre adições minerais, na atenuação da reação álcali-silica ocorrida nas estruturas de concreto por ela afetadas, mostra-se relevante para o desenvolvimento do conhecimento técnico-científico sobre o assunto.

Como justificativa social e ambiental, a RAA pode afetar estruturas com papel social e econômico importantes, como usinas de energia e sistemas de abastecimento de água e saneamento, gerando aumento do risco à saúde e da produção de bens.

A diminuição da vida útil dessas estruturas e conseqüente aumento dos gastos de manutenção desviam recursos que poderiam ser utilizados para atividades que levam ao desenvolvimento sustentável, à distribuição de renda e à assistência as camadas e extratos sociais mais necessitados.

O prolongamento da vida útil dos aproveitamentos hidráulicos diminui a necessidade de consumo de mais materiais necessários às novas construções, evitando discussões sobre o destino da estrutura comprometida.

2. REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

O concreto por ser um material de construção largamente utilizado em todo o mundo está sujeito a situações de degradação de acordo com o ambiente em que está inserido e com seus materiais constituintes.

As interações do concreto com o meio podem resultar no aparecimento de manifestações patológicas, que interferem na durabilidade das estruturas e, conseqüentemente na sua vida útil.

Segundo Mehta e Monteiro (2008), existem efeitos físicos e químicos que influenciam na redução da durabilidade das estruturas de concreto. Ainda de acordo com os autores, as causas físicas e químicas estão intimamente relacionadas e reforçam-se mutuamente, fazendo com que dificilmente consiga-se separar a causa e o efeito da manifestação patológica.

Um dos fenômenos físico-químicos que resulta no comprometimento da durabilidade do concreto é a reação álcali-agregado. Trata-se de um processo lento em que alguns constituintes mineralógicos dos agregados reagem com hidróxidos alcalinos liberados na hidratação do cimento, ou presentes na água de amassamento, agregados, materiais pozolânicos, ou agentes externos, que estejam dissolvidos na solução dos poros do concreto. O produto da reação é a formação de uma substância viscosa, que é um gel, com propriedades expansivas. Por ser higroscópico, atrai moléculas de água, as quais migram através da pasta de cimento podendo gerar elevadas expansões.

Qualquer estrutura de concreto que contenha agregado reativo e que esteja exposta à umidade pode sofrer essa reação e manifestar os problemas dela decorrentes por haverem álcalis disponíveis na estrutura.

Um exemplo do efeito da reação álcali-agregado em estruturas pode ser observado na Figura 1. Como a água é um dos fatores determinantes da existência da RAA, as obras hidráulicas são as mais suscetíveis de apresentarem este tipo de manifestação patológica.

Na publicação de Swamy (1996), há relatos que em muitos países há degradações avançadas em estruturas de concreto provenientes do processo de reação álcali-agregado, como apresentado na Figura 1. Tais reações foram reconhecidas como problemas, por volta do ano de 1940, na América do Norte.



Figura 1: Exemplo de fissuração causada pela RAA - usina hidrelétrica de Peti (OLIVEIRA, 2013).

De acordo com Andrade (1997), essa degradação é particularmente encontrada nas áreas úmidas das estruturas de concreto, sendo as estruturas deterioradas dos mais variados tipos: barragens, pontes, pavimentos, quebra-mar, píer, fundações de concreto e fundações de subestações elétricas. Entretanto, a reação álcali-agregado tem sido referida às barragens, por apresentarem maior risco de ruína e em face das dificuldades de reparo.

Até pouco tempo, a preocupação com a reação álcali-agregado se dava somente em obras hidráulicas, porém, recentemente na cidade de Recife/PE, foram diagnosticados vários casos de blocos de fundação afetados pela reação álcali-agregado, chamando atenção da população e da comunidade técnica (Figura 2). Segundo Andrade (2007), entre janeiro de 2005 e março de 2007, foram detectados 15 casos de obras com fissuração em blocos de fundação devido a RAA na região metropolitana do Recife.

Segundo Andriolo (2000), existem vários casos de barragens afetadas por reação álcali-agregado no Brasil. De acordo com este autor, as 830 barragens brasileiras existentes até 2000, somam aproximadamente 62,7 milhões m³ de concreto produzido e lançado. O primeiro caso de tal reação deletéria observado no país ocorreu nos estudos dos agregados, utilizados na barragem de Jupuíá no estado de São Paulo. O autor descreve, pelo menos 19 casos de barragens afetadas por reação álcali-agregado, onde as estruturas atingidas não se limitam apenas às

estruturas das barragens, mas também nas tomadas d'água, casas de força e vertedouros.



Figura 2: Fissuras em bloco de fundação afetado pela RAA na cidade Recife/PE.
(ANDRADE, 2007)

A degradação causada pela reação também pode ser observada nas Figura 3 e Figura 4. Na Figura 3 pode-se observar em detalhe o topo de um dos pilares do vertedouro com fissuração mapeada e lascamento nas bordas na Barragem de Porto Colômbia. Na Figura 4 mostra-se a vista lateral do pilar do vertedouro com fissuração, sentido montante a jusante, na Barragem de Furnas.

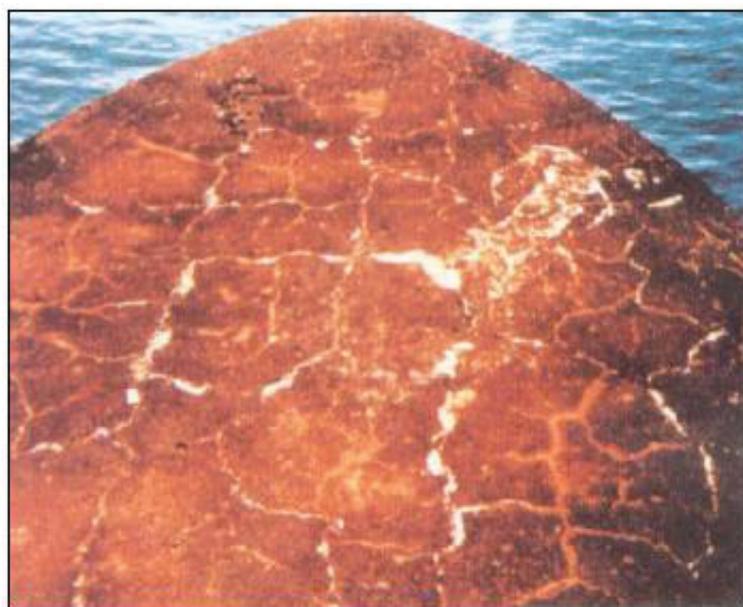


Figura 3: Fissuras tipo mapa em um dos pilares do vertedouro da UHE de Porto Colômbia
(ANDRADE, 1997).

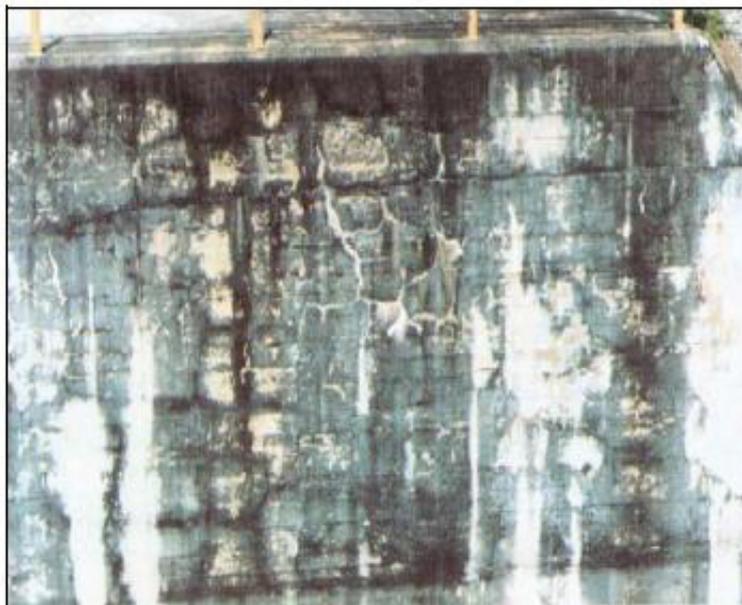


Figura 4: Fissuras na vista lateral do pilar do vertedouro, sentido montante a jusante, da UHE de Furnas (ANDRADE, 1997).

Segundo Andriolo (2000), os principais sintomas decorrentes da Reação álcali-agregado são:

a) microfissuras no concreto, principalmente na argamassa que preenche o espaço entre os agregados graúdos;

b) fissuras na proximidade da superfície dos agregados graúdos, podendo também ocorrer na interface pasta/agregado;

c) descolamento (perda de aderência) da argamassa junto à superfície dos agregados graúdos;

d) possibilidade de ocorrência de bordas de reação ao redor dos agregados que reagiram com os álcalis;

e) presença de gel exsudando ou preenchendo vazios no concreto;

f) movimentação (abertura e/ou deslocamento relativo) de juntas de contração e de concretagem;

g) travamento e/ou deslocamento de equipamentos e peças móveis (comportas, turbinas, eixos, pistões, etc.);

h) fissuração característica na superfície, com panorama poligonal, havendo predominância na direção de maior dimensão. Em vários casos é confundida com o panorama de reação por sulfatos ou até mesmo retração por secagem (quando as fissuras são de pequena abertura), e com o panorama de fissuração por origem térmica (quando as fissuras são de grande abertura);

- i) fissuras de grande abertura, transversais à maior dimensão da estrutura;
- j) movimentação das superfícies livres (alteamento de cristas de barragens e soleiras de vertedouros, deflexões para montante nas estruturas de barragens).

De acordo com Lacasse et al. (2003), as mudanças no volume destes produtos da reação álcali-agregado geram pressões internas na ordem de 6 a 7 MPa. Como o concreto, comumente, tem resistência à tração da ordem de 2 a 3 MPa, surge um quadro de tensões internas, com conseqüente fissuração, que, em seguida, pode dar origem a outras manifestações patológicas do material provenientes do desencadeamento de processos de corrosão e penetração de águas agressivas, refletindo negativamente em suas propriedades mecânicas.

Segundo Paulon (1981), a reação álcali-agregado evidencia-se a partir de fissuras em formato de “mapa” nas superfícies expostas do concreto, descoloração do concreto adjacente à fissura, bem como o fechamento de juntas de dilatação, deslocamento de elementos estruturais e, em alguns casos, exsudação de gel sílico-alcalino de cor esbranquiçada na superfície do concreto.

A maioria das obras que apresentam a reação álcali-agregado são hidráulicas, principalmente barragens, porque para que haja a reação, faz-se necessário que a solução alcalina nos poros do concreto consiga fazer a dissolução de alguns minerais presentes nos agregados. Desta forma, qualquer estrutura de concreto que contenha agregado reativo e que esteja exposta à umidade pode sofrer esta reação e manifestar os problemas decorrentes.

Quando identificada a reação, os danos causados são irreversíveis, ou seja, uma vez que a reação é iniciada é pouco provável que se consiga conter as reações. Esta afirmação é reforçada por Paulon (1981), que ressalta a imprescindível necessidade de identificação da potencialidade reativa do agregado, num curto espaço de tempo, para que possam ser tomadas as medidas preventivas necessárias.

Como nem sempre isto é possível, uma alternativa é a utilização de adições minerais pozolânicas, em substituição parcial do aglomerante, que reagem com os hidróxidos solúveis resultantes das reações de hidratação do cimento.

2.1. MECANISMO DE OCORRÊNCIA DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

O mecanismo de reação é fartamente documentado em muitos trabalhos e vale salientar alguns pontos importantes, entre eles, a presença de água no concreto que desempenha um papel bastante importante. O Boletim 79 do ICOLD afirma que:

É necessário haver provisão de umidade para que ocorra a RAA, a qual consiste na formação de um gel expansivo. Admite-se que o problema não ocorrerá, ou que o mesmo cessará se a umidade relativa for inferior a 80%. A umidade ambiente não precisa ser contínua – a reação ocorrerá toda vez que a umidade exceda o patamar de 80%. Algumas autoridades acreditam que ciclos de molhagem e secagem podem causar dano mais intenso do que a exposição a condições de saturação ou quase-saturação contínuas e há algumas evidências que comprovam isto. Todo concreto exposto, mesmo contendo apenas pequenas quantidades de materiais deletérios, devem ser considerados susceptíveis à RAA. O concreto só pode ser considerado não susceptível à reação se puder secar até que sua umidade interna caia para menos de 80% e depois seja permanentemente protegido das intempéries e de outras fontes de umidade, incluindo condensação, capilaridade e infiltrações.

Quando são analisadas as propriedades físicas e químicas dos agregados naturais deve-se verificar a composição mineralógica, textura e estrutura interna, pelo grau de alteração das rochas das quais foram obtidos e pelas alterações ocorridas em serviço. De acordo com a pesquisa de Valduga (2007), a granulometria dos agregados e as características de britagem das rochas influenciam diretamente na ocorrência deste mecanismo de degradação.

Desta forma, de acordo com Priszkulnik (2005), a reatividade química dos agregados depende, simultaneamente, da solubilidade ou instabilidade química intrínsecas dos minerais constituintes, porosidade, permeabilidade e tamanho das partículas. Analogamente, a massa específica dos agregados depende da massa específica dos minerais constituintes e do seu grau de empacotamento atômico. A resistência mecânica também depende da resistência intrínseca dos constituintes granulares das rochas e da maneira como estão entrelaçados ou cimentados (PRISZKULNIK, 2005).

Quando ocorre a hidratação, o cimento produz silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , também chamado de *portlandita* e sulfoaluminato de cálcio. Ou seja, durante a hidratação do cimento, os íons cálcio são incorporados nos produtos de hidratação, mas os íons sódio e potássio permanecem

na solução. Eventualmente, os mesmos são parcialmente incorporados nos silicatos de cálcio hidratados e monossulfatos (FERRARIS, 2007).

Continuando a hidratação e a dissolução dos componentes alcalinos do cimento na água de amassamento, a solução dos poros do concreto vai se tornando alcalina (pH aproximadamente 13,5). Os íons hidroxila e os álcalis solúveis contribuem para o aumento do pH. A quantidade de álcalis presente na solução porosa é relacionada à quantidade de álcalis solúveis presentes no concreto.

Nesse meio onde o pH é alto, os íons hidroxilas atacam a superfície da sílica. Algumas rochas (agregados compostos de sílica e minerais silicosos) não permanecem estáveis por longos períodos, porque o pH alcalino aumenta muito a dissolução da sílica. Para exemplificar, a solubilidade da sílica aumenta mais de duas ordens de grandeza quando o pH passa de 10 para 11,5, conforme pesquisas de Helmuth e Stark (1992). Assim sendo, se existirem agregados reativos e álcalis disponíveis, é natural a ocorrência da reação. A representação dos ataques de soluções alcalinas na sílica está apresentada nas Figura 5 e Figura 6.

A Figura 5 representa esquematicamente que quando a sílica é bem cristalizada o ataque se dá somente na superfície externa, sendo esse processo muito lento e são poucos os íons de sílica que passam para a fase fluída. Nota-se na Figura 6 que a sílica pouco cristalina permite a penetração generalizada dos íons alcalinos (Na^+ ou K^+), assim acaba rompendo as ligações do sistema Si-O-Si, resultando numa estrutura contendo álcalis, sendo o gel da reação álcali-agregado (DENT GLASSER; KATAOKA, 1981)

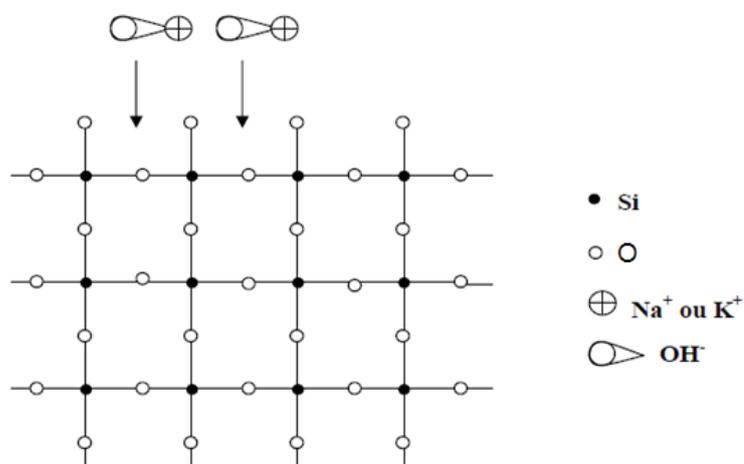


Figura 5: Representação esquemática do ataque de soluções alcalinas na sílica bem cristalizada (FERRARIS, 2007).

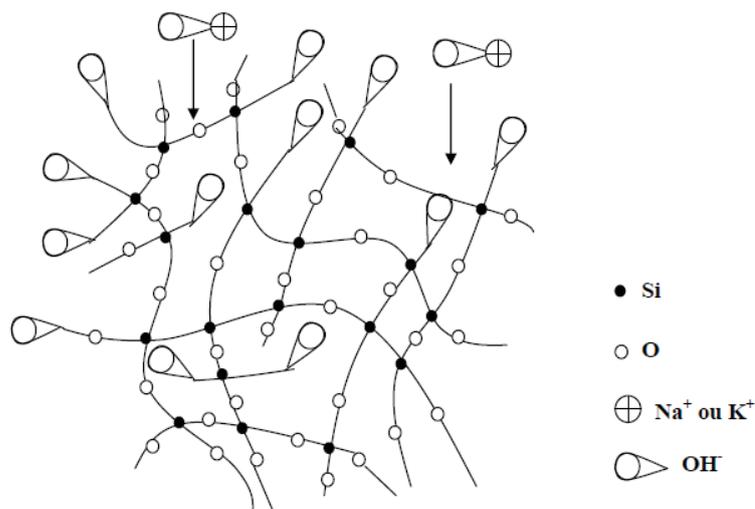


Figura 6: Representação esquemática do ataque de soluções alcalinas na sílica fracamente cristalizada (FERRARIS, 2007).

Segundo Glasser (1992), o gel alcalino formado absorve água, provocando uma pressão interna. Como consequência tem-se expansão e fissuração do concreto, além de provocar a solubilização parcial do gel, fazendo com que haja percolação de íons alcalinos. Com isso, Mehta e Monteiro (2008) afirmam que as microfissuras atingem a superfície externa de acordo com a disponibilidade de água junto ao concreto.

Segundo Shayan e Quick (1991), deve-se dar muita importância, num segundo momento, à formação da etringita na zona de transição, no processo de deterioração do concreto devido a RAA. Em ensaios realizados com concretos e argamassas expostos a diversas condições de umidade e temperatura, os autores observaram, através de microscopia eletrônica, espectrometria por energia dispersiva e difração de raios-X, que primeiramente formam-se os produtos oriundos de RAA (gel álcali-silicoso), em seguida, as amostras mostraram a formação da etringita e fissuração na zona de transição.

2.2. TIPOS DE REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

Segundo a NBR 15577-1:2008, a RAA acontece a partir da reação química entre alguns constituintes presentes em certos tipos de agregados e componentes alcalinos que estão dissolvidos na solução dos poros do concreto. Sua ocorrência está

condicionada à presença simultânea de três fatores: agregado potencialmente reativo, umidade e álcalis.

De acordo com a NBR 15577-1:2008, a reação álcali-agregado pode apresentar-se de três formas, em função da composição mineralógica dos agregados constituintes do concreto.

- Reação Álcali-Sílica (RAS)
- Reação Álcali-Sílicato (RASS)
- Reação Álcali-Carbonato (RAC)

Deve-se destacar que os danos ao concreto são inúmeros, e muitas vezes semelhantes em termos de prejuízo e dificuldades de recuperação. Assim, todos os tipos de reação merecem atenção, estudos e eventuais medidas preventivas.

2.2.1. Reação álcali-sílica

As reações denominadas reações álcali-sílica (RAS) são o tipo de reações expansivas mais conhecidas e registradas no mundo e que mais rapidamente se desenvolvem. É o tipo de reação álcali-agregado em que participam a sílica reativa dos agregados e os álcalis, na presença do hidróxido de cálcio originado pela hidratação do cimento, formando um gel expansivo. Nela, as hidroxilas provenientes dos álcalis do cimento reagem com a sílica nas fases amorfa, vítrea, microcristalina presente em alguns tipos de agregados (NBR 15577:2008).

De acordo com Hasparyk (2005), constituem exemplos de sílica reativa: opala, tridimita, cristobalita, vidro vulcânico, entre outros. As RAS produzem géis e cristais encontrados em todas as estruturas degradadas de concreto, seja ao redor dos agregados, seja exsudada na superfície do concreto (Figura 7).

Uma das teorias mais aceitas para explicar o mecanismo de reação é a da pressão osmótica, citada por Fava (1987) e Hobbs (1988). Durante a fabricação do concreto uma parte dos componentes alcalinos presente no cimento se dissolve na água de amassamento. Posteriormente, no interior do concreto a concentração da solução aumenta com o progresso da hidratação, tornando a solução fortemente básica, a qual ataca as partículas suscetíveis do agregado reativo.



Figura 7: Detalhe de gel exsudando a partir da fissura na superfície do concreto (HASPARYK, 2005).

A sílica em formato tetraédrico tem como unidade básica estrutural o íon silício Si^{4+} , circundado por quatro íons de oxigênio O^{2-} (SABBAG, 2003), conforme Figura 8.



Figura 8: Estrutura tetraédrica da sílica (HASPARYK, 2005).

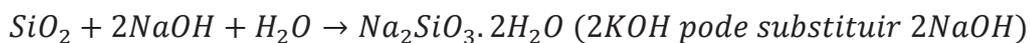
A forma mais comum de sílica é o quartzo, o qual tem uma disposição ordenada, por outro lado a opala tem à disposição mais desordenada e reativa de sílica. A Figura 9 representa em detalhes vários minerais divididos segundo a disposição de suas partículas e reatividade (SEGARRA, 2005).

Quando molhado e exposto a dióxido de carbono, o gel de RAS carbonata e, em seguida, quando seco, aparece esbranquiçado no estado sólido como demonstrado na Figura 10 (VALDUGA, 2002).

De acordo com Segarra (2005), a RAS pode ser dividida em 2 processos:

No primeiro processo, mostra que a reação toma lugar ao reagir com os minerais silicosos reativos que estão presentes nos agregados e os álcalis presentes no cimento. A sílica reage com o Sódio (Na^+) e o Potássio (K^+) para formar um gel volumétrico de álcalis silicosos instáveis.

- Processo 1: Sílica + álcali + água → gel álcali – silicoso



- Processo 2: O gel resultado do produto de reação + água → expansão do concreto.

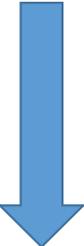
Disposição	Minerais	
	Menos Ordenado	Opala
		Calcedônia
		Cristobalita
		Tridimita
		Quartzo Vitrificado
		Quartzo Granulado-grosso
		Sílica Vulcânica Cristalizada
Mais Ordenado	Quartzo	

Figura 9: Minerais segundo a disposição das partículas (SEGARRA, 2005).



Figura 10: Aparência dos géis coletados na superfície do concreto de uma UHE afetado pela RAS (HASPARYK, 2005).

A pasta de cimento funciona como uma membrana osmótica, permitindo a migração das moléculas aquosas para o gel, mas não deste para a solução. Este fato gera expansão. Envoltos pela pasta de cimento, e sem poder migrar através dela, começa então, a exercer pressões hidráulicas, cuja intensidade pode exceder a resistência de ruptura à tração da pasta do concreto, tendo como consequência fissuras internas e externas no concreto (ANDRADE, 1997).

Segundo Segarra (2005), para que se ocorra a reação álcali-sílica é necessária a presença de sílica reativa, álcalis de sódio e potássio e água. Esta reação produz rachaduras e expansão exigindo que as quantidades tanto de sílica reativa quanto álcalis disponíveis sejam significativos e que a água provenha de uma fonte externa. De acordo com a autora, a reação pode cessar quando um dos reagentes se esgota ou a concentração de íons hidroxila é tão baixa que a sílica reativa não é atacada, são citados três casos para se cessar a reação álcali-sílica:

Caso 1: a expansão cessa quando não há água disponível;

Caso 2: a expansão se estabiliza quando se reduz toda a sílica disponível;

Caso 3: quando a concentração do metal alcalino ou do íon hidroxila é reduzido ao nível limiar.

2.2.2. Reação álcali-silicato (RASS)

A reação álcali-silicato é da mesma natureza da reação álcali-sílica, porém o processo ocorre mais lentamente, envolvendo alguns silicatos que compõem os feldspatos e a presença do quartzo deformado (tensionado), quartzo microcristalino a criptocristalino e minerais expansivos do grupo dos filossilicatos (PRISZKULNIK, 2005).

Esta reação ocorre entre as hidroxilas dos álcalis do cimento e silicatos presentes em rochas do tipo:

- algumas rochas sedimentares, como argilitos, siltitos, folhelhos argilosos e grauvacas;
- algumas rochas metamórficas, como gnaisse e quartzitos;
- algumas rochas magmáticas, como os granitos.

De acordo com Valduga (2002), considera-se a reação álcali-silicato como uma forma de reação álcali-sílica, subdividindo então os tipos de reação em apenas dois, devido à grande semelhança.

Esta é a reação mais encontrada em barragens construídas no Brasil e agora em blocos de fundações na região metropolitana do Recife (ANDRADE, 2007). A maior parte das barragens que apresentam esse tipo de deterioração no Brasil foi construída com rochas do tipo quartzo-feldspáticas, tais como quartzito, granito e gnaisses, com ocorrências distribuídas por vasta faixa territorial. Isto justifica a grande ocorrência de reação álcali-silicato.

Apesar de ser um tipo de reação muito estudada, até o momento ainda não está completamente esclarecida, sendo merecedora de mais estudos pela grande frequência em que ocorrem particularmente no Brasil.

2.2.3. Reação álcali-carbonato (RAC)

A reação álcali-carbonato ocorre quando agregados carbonáticos contendo calcário dolomítico e impurezas argilosas reagem com as hidroxilas dos álcalis. De acordo com Valduga (2002), este tipo de RAA é o tipo de reação que mais vem sendo estudada nestes últimos anos (até 2002). Isso ocorre devido a existência de poucas pesquisas a seu respeito, à dificuldade em identificar agregados carbonáticos reativos e ao fato de que essa reação é ainda mais difícil de ser inibida tanto quanto a reação álcali-silica (VALDUGA, 2002).

Segundo Segarra (2005), quando os agregados apresentam rochas dolomíticas impuras podem produzir dois tipos de reações:

- **Reações de bordas de silicatos:** não existem dados que esta reação produza danos, mas gera uma borda de pasta sobressalente ao redor dos agregados reativos;
- **Desdolomitização:** esta reação produz expansões no concreto; consiste na reação do carbonato de cálcio e magnésio com uma solução alcalina formando a brucita (Hidróxido de magnésio), que quando estão expostos a umidade aumentam de volume causando esforços de tração no concreto.

No Canadá, Estados Unidos e China muitos casos de reação álcali-carbonato têm sido relatados, principalmente na China, onde há muitas obras em fase de construção, a partir da ascensão deste país no cenário na economia mundial como uma grande potência, e as jazidas são quase a totalidade de agregados dolomíticos e calcários. Barragens, estacas, trilhos ferroviários, aeroportos e pontes são as estruturas mais afetadas (HOBBS, 1988).

As rochas que possuem reatividade contêm, em geral, grandes cristais de dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] espalhados e circundados por matriz de granulação fina de calcita (CaCO_3) e argila. Uma diferença em relação a RAS e RASS é que esta reação química não apresenta formação de gel expansivo, mas a expansão é devida ao

processo de desdolomitização, o que modifica o arranjo da textura do calcário e causa o aumento do volume.

Segundo Prizskulnik (2005), os agregados potencialmente expansivos na reação álcali-carbonato apresentam as seguintes características litológicas:

- Teor de argila ou teor de resíduo insolúvel na faixa de 5% a 25%;
- Relação calcita/dolomita de aproximadamente 1:1;
- Aumento do volume da dolomita;
- Pequenos cristais de dolomita (romboedros) na matriz argilosa.

2.2.4. Fases reativas no agregado

Para ocorrer a reação álcali-sílica o agregado deve conter forma de sílica capazes de reagir quimicamente com o íon hidroxila e os álcalis presentes na solução dos poros, tais como: feldspatos (microclinios), vidro vulcânico, sílica amorfa, sílica microcristalina, sílica criptocristalina, tridmita, cristobalita, calcedônia, opala e quartzo.

Os silicatos representam a maior e mais importante classe de minerais formadores de rochas, destacando-se os tectossilicatos, que constituem mais de 60%, em volume, das rochas da crosta terrestre. Os tectossilicatos são constituídos por átomos de silício e oxigênio, arranjados em retículos cristalinos, na forma de unidades tetraédricas básicas dos silicatos (SiO_4)⁻⁴ (DANA, 1969).

A reatividade dos componentes silicosos com os hidróxidos alcalinos depende da:

- Granulação: quanto menor o tamanho dos cristais (microcristalino ou criptocristalino) maior será a superfície de contato e, conseqüentemente, maior será a reatividade da fase;
- Estrutura cristalina: quanto mais desorganizada e instável, mais reativa será a fase. Vidro e opala (amorfos), calcedônia (microcristalina ou criptocristalina), tridmita e cristobalita (metaestáveis) e quartzo e feldspato tensionados se destaca como as fases mais reativas dos álcalis;
- Conteúdo de água de cristalização: mais precisamente grupos de silanóis (Si-OH), presentes nos materiais silicosos conferem maior reatividade às fases (KIHARA E SCANDIUZZI, 1993).

Todas as fases dos minerais são constituídas principalmente de SiO_2 que, pelo seu alto teor confere caráter ácido às rochas. Essas fases, ao entrarem em contato com a solução fortemente alcalina nos poros, sofrem uma reação do tipo ácido-base cujo produto da reação é um gel sílico-alcalino que, ao absorver água, expande, gerando pressão interna no concreto e causando fissuração.

3. ADIÇÕES MINERAIS NA PREVENÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

A incorporação de adições minerais na produção de materiais cimentícios, em geral, resulta na obtenção de melhores características técnicas, uma vez que modificam a estrutura interna da pasta de cimento hidratada. Tais adições comprovadamente diminuem o calor de hidratação, promovem a redução na porosidade capilar do concreto, que é responsável por trocas de umidade, íons e gases com o meio onde está inserido e, conseqüentemente, amenizam as fissuras de origem térmica (GROENWOLD, 2010).

De acordo com Segarra (2005) para prevenir a expansão do concreto por RAA quando utilizado agregado reativo, pode-se optar por um cimento com baixo conteúdo de álcalis e pelo uso de adições: as quantidades recomendadas de algumas adições são da ordem de 30% para cinzas volantes, de 10% para sílica ativa e de 50% para escórias granulares de alto forno.

De acordo com Aquino et.al. (2001), as adições minerais pozolânicas como a cinza volante, a sílica ativa, e o metacaulim de alta reatividade têm sido recomendados e usados para a mitigação dos efeitos deletérios provenientes da reação álcali-sílica em concretos. Acredita-se que as adições pozolânicas melhoram a resistência do concreto aos efeitos da RAS, com a redução da difusão dos íons no concreto através do consumo da Ca(OH)_2 . Entretanto, um completo entendimento sobre a influência química destas adições minerais ainda é necessário.

3.1. ADIÇÕES MINERAIS

As adições minerais pozolânicas estão diretamente ligadas à produção de concreto de alta resistência e alto desempenho, desde a década de 1980, devido ao efeito químico relacionado com a adição, que envolve a formação adicional de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), produto responsável pela maior fração de resistência das pastas de cimento. O outro efeito importante é a transformação de grandes vazios, através da ocupação destes espaços, gerando uma grande quantidade de poros menores. A redução de tamanho e volume de vazios reduz a permeabilidade, sendo este o ponto principal referente à durabilidade (GROENWOLD, 2010).

Materiais com características pozolânicos são materiais silicosos ou silico-aluminosos em forma de pó que, sozinhos, não possuem a capacidade de reagir com água e endurecer, mas que, em presença de umidade e à temperatura diversas, reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio para formar produtos com capacidade aglomerante hidráulico (PRISZKULNIK, 2005).

A utilização de material pozolânico se dá de duas formas: como adição ao cimento Portland durante sua fabricação (neste caso trata-se de uma substituição parcial do clínquer do cimento), gerando os cimentos compostos (forma mais usual em países como Brasil, França e Alemanha), ou como adição ao concreto (como é mais comum nos Estados Unidos). Independente da forma, o resultado é semelhante e muitos destes efeitos são benéficos. Entre as propriedades influenciadas pela presença de adições pozolânicas estão o calor de hidratação, a resistência mecânica e o aumento da durabilidade.

A reação pozolânica ocorre de forma lenta, desta forma a liberação de calor também acompanha esta velocidade. O uso de adições minerais oferece a possibilidade de reduzir o aumento da temperatura quase que em proporção direta à quantidade de cimento Portland substituído por adição, sendo considerado o calor de hidratação total produzido pelas reações pozolânicas como a metade do calor médio produzido pela hidratação do cimento Portland (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Farias et al. (2007) analisaram a influência de adições nas expansões registradas com o método de ensaio preconizado na ASTM 1260:2007, em argamassas com e sem adições (sílica ativa e metacaulim). Nas argamassas sem adição, o comportamento das combinações não foi alterado (todas foram classificadas como reativas, com expansões maiores que 0,2% aos 16 dias) e continuam sendo reativas aos 30 dias. Aos 16 dias os autores identificaram diminuição significativa das expansões, desta forma evidenciam-se claramente os benefícios das adições minerais.

A reação pozolânica é uma ação responsável pela diminuição do volume de vazios, pelo fortalecimento da microestrutura e refinamento dos poros, sendo estes os pontos chaves da melhoria gerada em misturas cimentícias com vistas à mitigação da reação álcali-agregado.

Estudos realizados por Paulon (1982) apresentam o efeito destas pozolanas brasileiras na inibição da RAA. O gráfico apresentado na Figura 11 mostra a redução

da expansão da reação álcali-sílica, ocasionada pela substituição de 30% de cimento por pozolana.

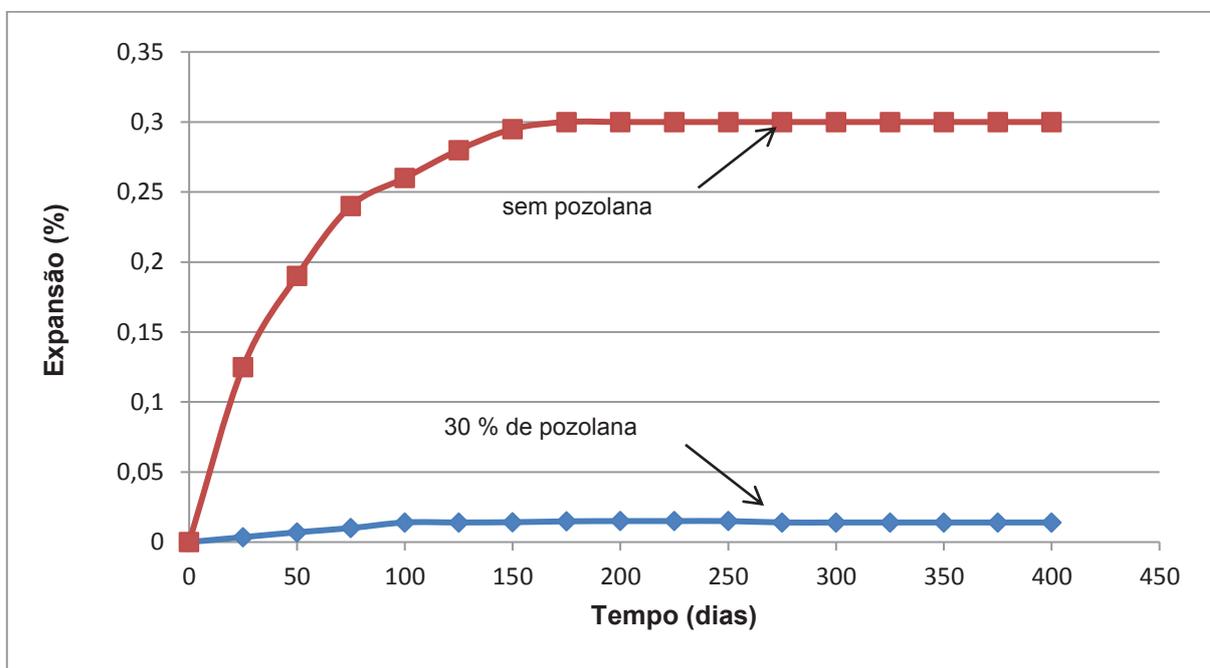


Figura 11: Redução na expansão devido à reação álcali-sílica por utilização de pozolana. Adaptado de: (PAULON et al. 1982 apud VALDUGA, 2002).

3.2. EFEITO FÍLER E MATERIAIS POZOLÂNICOS

Segundo a redação da NBR 12.653:1992, materiais pozolânicos são silicosos ou silicoaluminosos que, por si só, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes.

Para avaliar o índice de pozolanicidade, podem ser realizados os ensaios prescritos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas e alguns procedimentos listados a seguir:

- NBR 5.751:2015– Índice de Atividade Pozolânica com Cal: o ensaio consiste na elaboração de uma pasta composta por hidróxido de cálcio, a pozolana em estudo, areia e água;

- NBR 5.752:2015 – Índice de Atividade Pozolânica com Cimento: o ensaio consiste na comparação entre uma argamassa de referência (cimento, areia e água) e uma argamassa com a adição da pozolana em análise;
- NBR 15.895-2010 - Chappelle modificado: O Método Chappelle modificado permite determinar a pozolanicidade de uma adição mineral, na sua finura de utilização pela taxa de reação da cal, após um tempo padronizado, sendo a reação acelerada por elevação da temperatura, ou seja, uma determinada quantidade de material supostamente pozolânico e de CaO são colocados para reagir em banho-maria (90 ± 5 °C). A mistura é mantida reagindo por 16 h. A pozolanicidade do material é admitida com consumo de óxido de cálcio superior a 330 mg CaO/g pozolana, por estequiometria, este valor corresponde a 436 mg Ca(OH)₂/g pozolana (GOBBI, 2014).

Também segundo a NBR 12653:2015, os materiais podem ser divididos em naturais ou artificiais. As pozolanas naturais, são aquelas cuja origem é vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido (65% de SiO₂) ou de origem sedimentar com atividade pozolânica. Já as pozolanas artificiais são materiais resultantes de processos industriais ou provenientes de tratamento térmico com atividade pozolânica, e podem ser divididas em argilas calcinadas, cinzas volantes e outros materiais.

Segundo Santos (2006), o uso de pozolanas em adição ao cimento confere ao concreto e a argamassa características como:

- Menor calor de hidratação, pela troca de reações exotérmicas (hidratação do cimento), por reações atérmicas (pozolânicas);
- Melhor resistência ao ataque ácido em função da estabilização do hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do clínquer Portland e à formação do C-S-H com menor relação CaO/SiO₂ de menor basicidade;
- Inibição da reação álcali-agregado e diminuição do diâmetro dos poros da pasta hidratada, reduzindo o ataque do material por substâncias externas como cloretos e sulfatos.
- A substituição parcial do cimento por pozolana implica ainda na economia de energia e na redução do custo de fabricação do cimento, o que aumenta o período de exploração das jazidas de calcário e argila e, conseqüentemente, o

período de produção da fábrica de cimento. Além disso, há um aumento da capacidade de produção sem a necessidade de novos investimentos.

Dentre todas as vantagens já destacadas, a utilização de materiais pozolânicos em concretos com cimento Portland gera aumento da resistência à fissuração devido à redução da reação álcali-agregado e contribui para uma maior impermeabilidade (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

O consumo anual de cimento, em 2012, foi de 70 milhões de toneladas (SNIC, 2013). Com essa produção elevada, os efeitos no equilíbrio ambiental acontecem de várias formas: exige um alto consumo de energia para atender tal demanda, além de movimentar milhões de metros cúbicos de solo e rocha para obtenção de matéria-prima para sua fabricação. O emprego de materiais resultantes de processos industriais ou agrícolas diminui a quantidade de resíduo a ser lançado no meio ambiente e reduz o impacto ambiental originado pela produção de cimento.

Assim, as pozolanas são energeticamente mais econômicas que o clínquer do cimento Portland tendo implicações ecológicas, pois contribuem para um melhor aproveitamento dos resíduos industriais poluidores, como é caso das cinzas volantes transportadas pelos gases de exaustão das termelétricas, e da sílica ativa oriunda das indústrias de ferro-silício e silício metálico (OLIVEIRA, BARBOSA, 2006), e até mesmo os resíduos de cerâmica moída e resíduos agrícolas como a casca de arroz.

Mas é preciso deixar claro que, mesmo com as vantagens ora citadas, oriundas da utilização de pozolanas em concreto, o uso do material apresenta algumas desvantagens. Exemplo disso é a exigência do uso de aditivos redutores de água, em função do aumento da demanda de água nas misturas e a necessidade de cura adequada para que a reação pozolânica aconteça de forma satisfatória.

Também deve-se relatar que existem dados indicativos de piora da capacidade do concreto dificultar o avanço da frente de carbonatação. Raisdorfer (2015) pesquisou 4 pozolanas (cinza volante, sílica de casca de arroz, metacaulim e sílica ativa) usadas como adição e como substituição parcial ao cimento Portland com foco na carbonatação acelerada a 60% de U.R. e 5% de dióxido de carbono na câmara de carbonatação. A Figura 12 indica que todas as pozolanas estudadas por Raisdorfer (2015) e usadas como substituição resultaram em elevação no coeficiente de carbonatação do concreto, já no caso do uso como adição ao cimento, apenas o metacaulim e a sílica ativa causaram diminuição da velocidade de

carbonatação. Esta informação serve apenas para relatar que as pozolanas nem sempre são benéficas na composição do concreto.

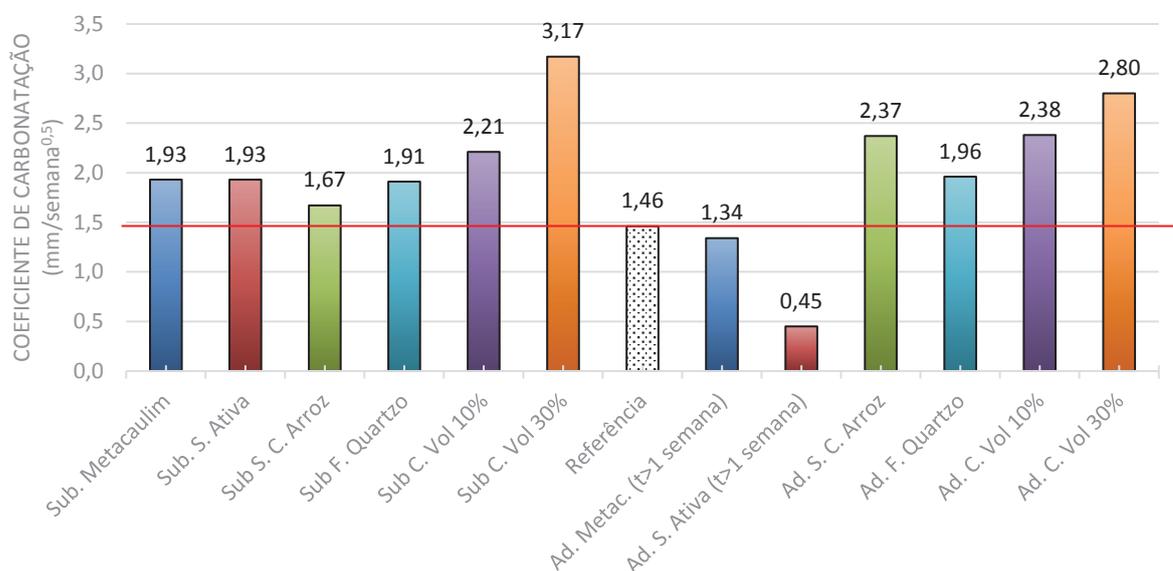


Figura 12: Coeficiente de carbonatação dos concretos estudados, a esquerda substituição e a direita adição (RAISDORFER, 2015).

3.2.1. Fíler

Fíler é um material finamente dividido, com diâmetro médio próximo ao do cimento, que comprovadamente, devido à sua ação física, traz melhorias para algumas propriedades do concreto, quando presente em pequenas quantidades (normalmente menor que 15% sobre a massa de cimento). Entre as propriedades otimizadas, pode-se citar a trabalhabilidade, a massa específica, a permeabilidade, a exsudação e a tendência de fissuração (NEVILLE, 1995).

Os fíleres podem ser materiais naturais ou materiais inorgânicos processados. O essencial é que possuam uniformidade e, principalmente, sejam finamente divididos.

A NBR 11578:1991 limita o conteúdo de fíler em 10% para os cimentos Portland compostos, salientando que o material carbonático utilizado como fíler deve ter no mínimo 85% de CaCO_3 .

É utilizado na produção de concretos de pós reativos (CPR) com diâmetro máximo entre 5 a 25 μm , sendo adicionado à mistura para contribuir para o fechamento do pacote granulométrico, preenchendo os vazios deixados pelos grãos de areia. Quando submetido ao tratamento térmico, intensifica as reações

pozolânicas, consumindo o hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ gerado na hidratação do cimento, produzindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H) em maior quantidade e tamanho superior ao original proveniente da hidratação do cimento. Essa mudança provoca melhora considerável da resistência da pasta e da zona de transição (pasta-agregado miúdo), diminuindo, inclusive, sua espessura (BIZ, 2001).

Segundo Tutikian et al. (2011), deve-se ressaltar que o filer quartzoso apresenta reatividade quando submetido as altas temperaturas, o que ocorre durante a cura do CPR, elevando as resistências finais da mistura.

De acordo com Lawrence et al. (2003), os graus de hidratação a curto prazo de argamassas contendo filer quartzoso são sempre mais elevados do que aqueles para a argamassa de referência, confirmando o aumento da hidratação do cimento na presença de adições minerais inertes em virtude da nucleação heterogênea.

3.2.2. Resíduo cerâmico

Atualmente existem muitos tipos de resíduos de cerâmica de argila vermelha que constituem subprodutos da indústria, cada tipo com diferenças marcadas pela constituição mineralógica, cor, dureza, em grande parte resultante da matéria-prima utilizada, mas também do tratamento térmico a que os produtos foram sujeitos.

A dureza das matérias-primas é um fator importante na seleção do equipamento a ser utilizado para a realização da moagem. Em se tratando de materiais cerâmicos, cuja matéria-prima básica é argila, o processo de moagem utilizando moinhos de bolas é largamente utilizado. O referido processo permite obter uma distribuição granulométrica bastante fina e pode ser realizado a úmido ou a seco.

Os tempos de moagem excessivamente grandes não correspondem necessariamente a uma melhor moagem, pois existe um tempo de moagem adequado para cada material e moinho específico. Ultrapassando-se este tempo não haverá um melhor rendimento, apenas elevação do custo do processo e o desgaste do moinho sem obter uma moagem mais fina ou maior reatividade do material, como pode ser observado no trabalho de Vieira (2005).

Ao testar a pozolanicidade dos tijolos vermelhos moídos em argamassas com cal apresentaram uma pequena redução no início e fim de pega, também foram observados aumentos significativos na resistência à compressão semelhante ao que

se observa na resistência à flexão (MATIAS et al., 2012). Em pastas com cimento Farias Filho et al. (2000) obtiveram aumento da resistência à compressão comparada com o traço de referência, porém com teores de substituição de tijolo moído acima de 20%, houve decréscimo nas resistências à flexão.

Hoppe Filho et al. (2015) estudaram a pozolanicidade de três níveis de finura de cerâmica vermelha proveniente de tijolo moído usando o procedimento da NBR 12653:2012 e nenhuma das três amostras foram classificadas como pozolânicas. Porém, ficou evidente que quanto maior o nível de finura, maior a resistência apresentada no compósito de cimento Portland.

Turanli (2003) comparou o uso de blocos cerâmicos como caminho para o controle da reação alcáli-sílica pelo método acelerado, estes blocos foram moídos. Foram utilizados dois tipos de blocos cerâmicos: tijolos para lajes e tijolos para paredes, a principal diferença no processo de fabricação é a temperatura de queima; 800 a 900°C para o tijolo parede e de 1000 a 1100°C para tijolos laje. O autor executou o ensaio prescrito na ASTM C 1260 – Teste acelerado para barras de argamassa. A Figura 13 e Figura 14 mostram os resultados da expansão obtidos para as barras de argamassa contendo 0%, 10%, 20% e 30% de substituição do cimento pelos dois tipos de bloco cerâmico moído.

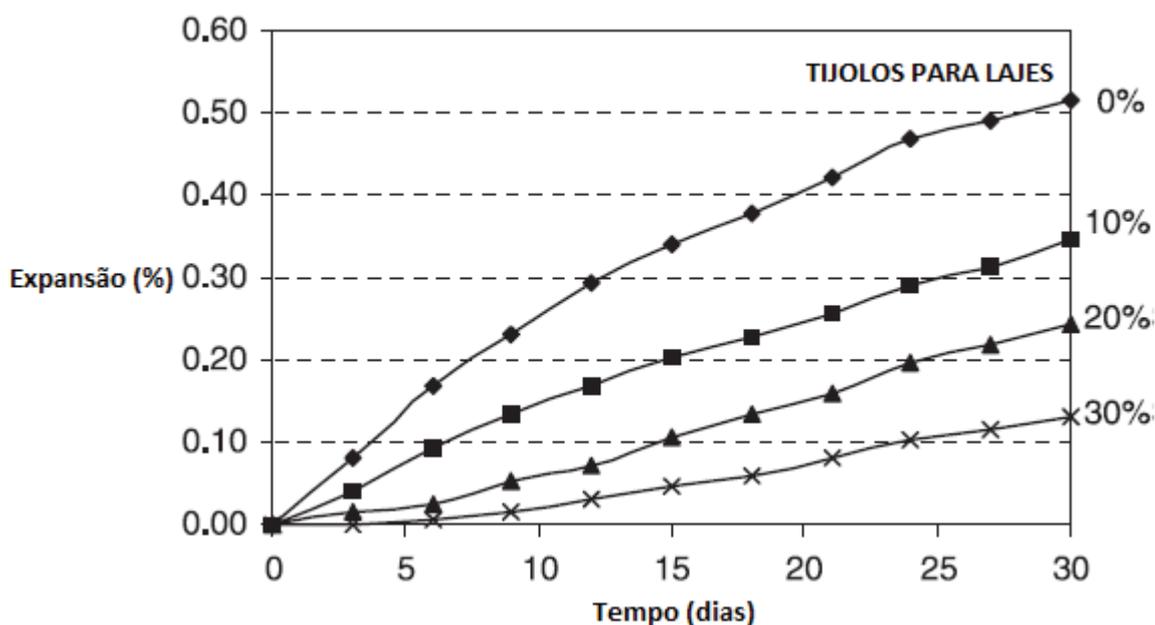


Figura 13: Curvas de expansão para amostras com substituição do cimento por resíduo de blocos cerâmicos de lajes (TURANLI et.al., 2003)

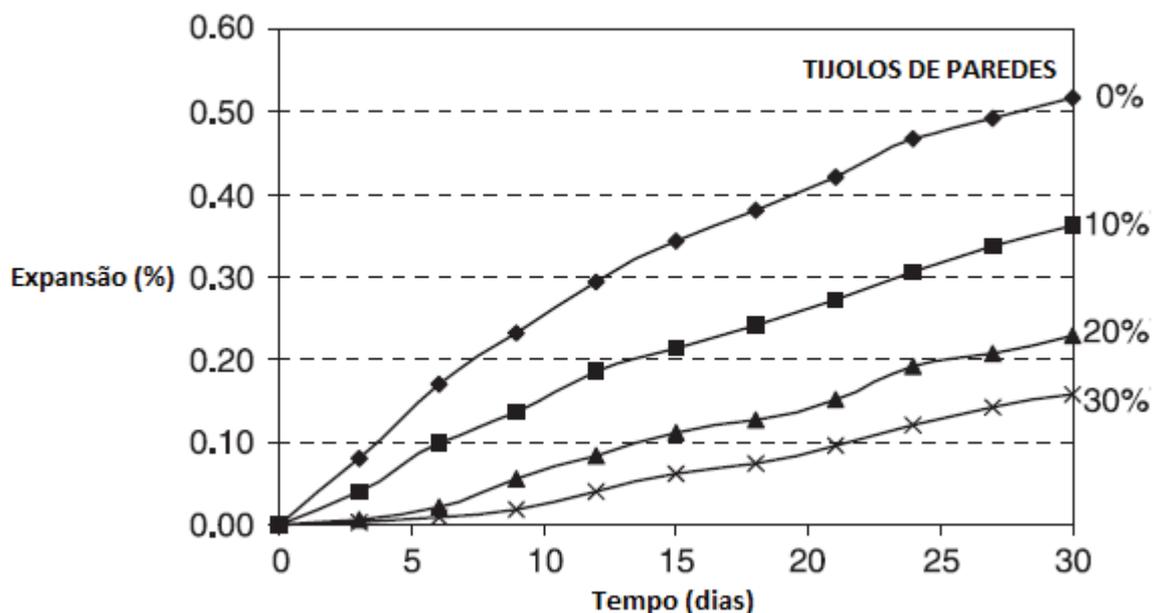


Figura 14: Curvas de expansão para amostras com substituição do cimento por resíduo de blocos cerâmicos de paredes (TURANLI et.al., 2003)

Os resultados encontrados por Turanli (2003) mostraram que o material cerâmico tem poder pozolânico quando utilizado como substituição parcial do cimento para suprimir a reação álcali-silica. Os resultados estão em consonância com outros trabalhos publicados sobre a substituição do resíduo cerâmico e outros materiais pozolânicos, em que a medida que aumenta o percentual de substituição do cimento por este resíduo a expansão diminui.

3.2.3. Sílica Ativa

Entre as pozolanas estudadas e empregadas atualmente, a sílica ativa (ou comumente chamada *microssílica*) representa um importante papel no desenvolvimento da tecnologia do concreto. A adição de sílica ativa ao concreto de elevado desempenho assegura um aumento da resistência à compressão a níveis mais elevados do que aqueles sem adição (GJORV, 1992). A ação física da sílica ativa se traduz por uma pasta mais densa, resultando um concreto com microestrutura igualmente mais densa e uniforme.

De acordo com Senff (2009), as dimensões e as formas dos grãos arredondados da sílica ativa podem ser usados para explicar as boas características

desta pozolana, uma vez que funcionam como lubrificante eficaz para o preenchimento dos vazios entre os agregados (Figura 15).

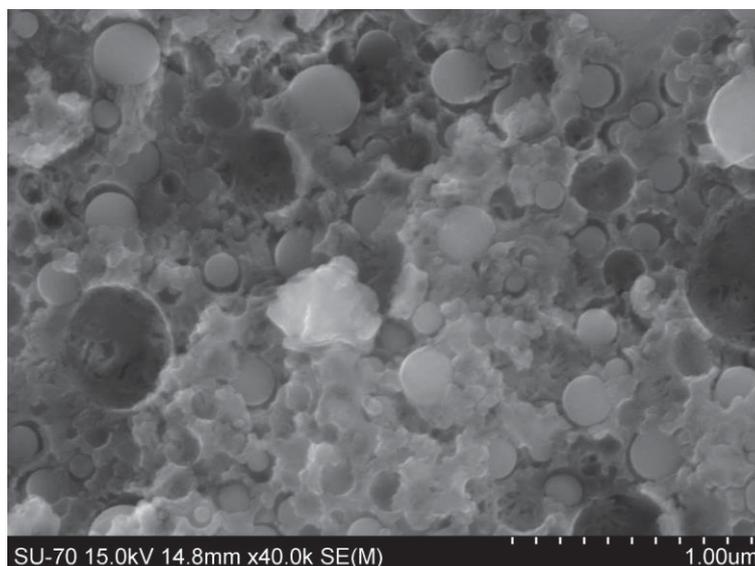


Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura da sílica ativa, que representa a forma arredondada das partículas (SEFFF, 2009).

Segundo Mehta e Monteiro (2008), o uso de sílica ativa implica num refinamento da dimensão dos poros e diminuição da dimensão dos cristais de CH ao redor das partículas da pozolana. Como resultado desse comportamento, tem-se então a densificação da pasta e da interface, melhorando as propriedades do concreto, especialmente aquelas relacionadas com a penetração de líquidos e gases.

A massa específica da sílica ativa é em torno de $2,20 \text{ kg/dm}^3$, o teor de SiO_2 é maior que 85%, o diâmetro médio das partículas é entre $0,10$ e $0,20 \text{ }\mu\text{m}$ e a superfície específica é cerca de $20.000 \text{ m}^2/\text{kg}$ (CARMO, 2006).

A utilização desta adição mineral proporciona ao concreto no estado endurecido a redução dos vazios, pois ela reage com o hidróxido de cálcio (um cristal fraco e solúvel em água que representa 15 a 25% do volume da pasta) transformando-o em C-S-H, um material resistente e insolúvel (Figura 16).

Aquino (2001) realizou estudos com barras de argamassa de acordo com a ASTM C1260 e os resultados estão na Figura 17. Como esperado, amostras das misturas de Controle A, moldadas sem a incorporação de agregados reativos, não tiveram expansão significativa. As amostras das misturas de Controle B, moldadas com agregado reativo e sem a incorporação de adição mineral tiveram expansão mais rápida, alcançando magnitudes de expansão na casa de 0,48% e 0,50% aos 14 e 21 dias respectivamente.



Figura 16: Redução de vazios com a utilização da sílica ativa (TECNOSIL, 2013).

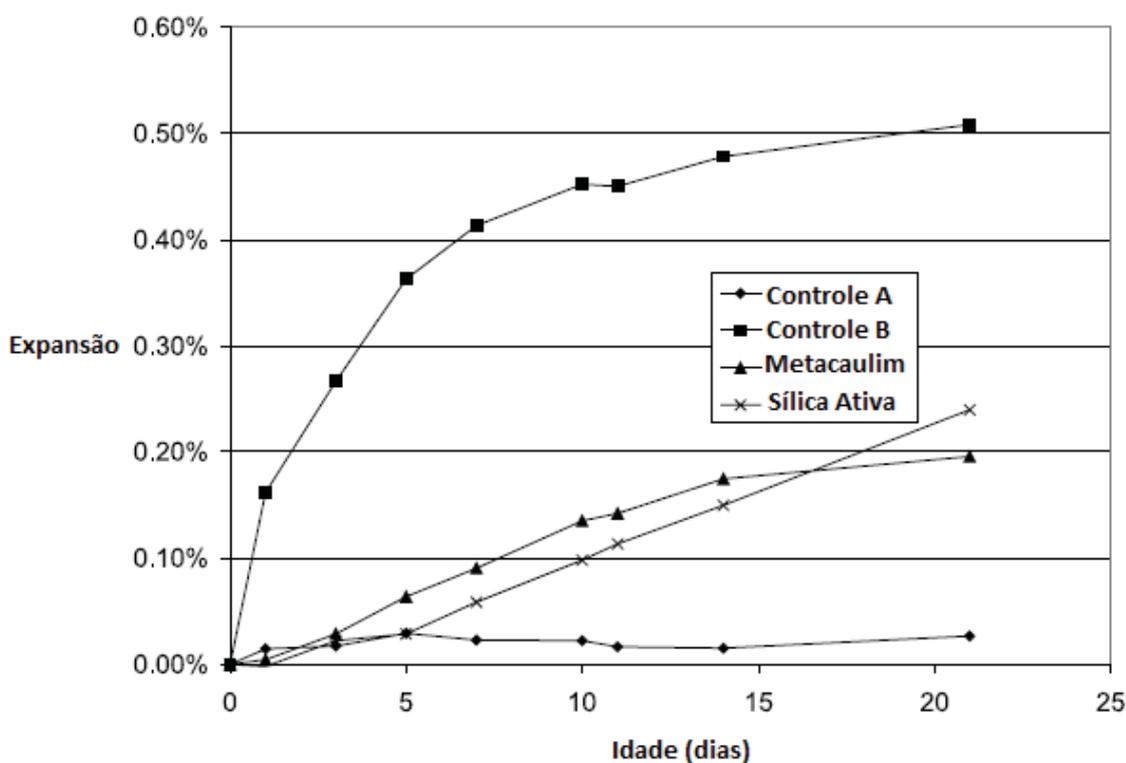


Figura 17: Influência do metacaulim e sílica ativa na expansão de barras de argamassa por um período de 21 dias imersas na solução de 1 N NaOH à temperatura de 80°C (AQUINO et.al., 2001).

As barras de argamassa preparadas com a incorporação de metacaulim e sílica ativa tiveram expansões em níveis significativos menores em todas as idades. As barras de argamassa com a incorporação de sílica ativa expandiram 50% menos que as barras do Controle B ao final do ensaio, enquanto o metacaulim teve uma expansão 60% menor que as barras do Controle B.

De acordo com Aictin (2000) *apud* Luz (2005), a sílica ativa exerce um efeito benéfico na fluidez do concreto (em quantidades inferiores a aproximadamente 10%

da massa de cimento). Pequenas partículas de sílica são distribuídas dentro dos espaços entre as partículas do cimento e atuam como pequeníssimos rolamentos deslocando parte da água presente entre os grãos de cimento, e aumentando a quantidade de água disponível para fluidificar o concreto. Esta ação pode ser considerada como efeito lubrificante da sílica ativa.

3.2.4. Metacaulim

O metacaulim é um material de alumino-silicato ativado termicamente obtido por calcinação do caulim com temperatura entre 650 e 800°C (SABIR *et. al.* 2001). Ele contém tipicamente percentuais entre 50 e 55% de SiO₂ e Al₂O₃ entre 40 e 45%, sendo altamente reativo. Uma diferença importante entre o metacaulim e as pozolanas naturais ou outros tipos de pozolanas artificiais é que ele é um produto primário, enquanto que a sílica ativa e a cinza volante são produtos secundários ou subprodutos. Assim, o metacaulim pode ser produzido com um processo controlado para obter as propriedades desejadas.

No que diz respeito aos aspectos de durabilidade tem sido relatado que a resistência do concreto com substituição parcial do cimento por metacaulim a penetração de íons cloretos é significativamente maior do que o concreto com 100% de cimento. Quando utilizado como substituição parcial do cimento no concreto, resulta na resistência inicial aumentada sem qualquer efeito prejudicial para a resistência a longo prazo e melhora a resistência ao transporte de água e difusão de íons nocivos. (SABIR: 1996).

Segundo Nita (2006), dentre as vantagens da utilização do metacaulim, destaca-se os benefícios ambientais, pois um dos resíduos gerados pela produção desta adição mineral é o vapor de água, que pode ser lançado diretamente na atmosfera sem qualquer dano ao meio ambiente. Além disso, a utilização de metacaulim como adição no concreto faz com que o consumo de cimento seja menor, havendo assim uma menor emissão de gás carbônico na atmosfera.

De acordo com a Metacaulim do Brasil, a dosagem média recomendada de substituição do cimento por metacaulim deve ser de 4% a 12%. Segundo o trabalho de Sabir (1996), a incorporação de 10% do metacaulim tem uma resistência à

compressão maior do que o cimento Portland em todas as idades no estado fresco (em até 180 dias).

Medeiros e Helene (2004) realizaram estudos que demonstraram a eficiência do metacaulim no que diz respeito à mitigação da RAA, resistência à penetração de cloretos, redução da absorção e permeabilidade a água, elevação da resistividade elétrica, entre outros fatores.

Siddique e Klaus (2008) listaram algumas utilizações e vantagens do metacaulim:

a) Uso do metacaulim:

- Alto desempenho, alta resistência e obtenção de concreto leve;
- Concreto pré-moldado para fins arquitetônicos, civis, industriais e estruturais;
- Produtos de fibrocimento e concreto armado;
- Concreto reforçado com fibra de vidro;
- Argamassas, estuques, material de reparo e emplastros de piscina.

b) Vantagens do uso do metacaulim:

- Aumento da resistência a compressão e à flexão;
- Redução da permeabilidade;
- Aumento da resistência ao ataque químico;
- Aumento da durabilidade;
- Redução dos efeitos da reação álcali-silica (RAS);
- Redução da retração devido ao empacotamento das partículas, tornando mais denso o concreto;
- Melhora a trabalhabilidade e o acabamento do concreto;
- Redução do potencial de eflorescência;

Ramlochan et.al. (2000) relataram que a incorporação de metacaulim de alta reatividade como uma substituição parcial do cimento, entre 10 e 15% pode ser suficiente para controlar a expansão deletéria devido a RAS no concreto, dependendo da natureza do agregado.

3.2.5. Sílica de casca de arroz

Nas últimas décadas, a sílica de casca de arroz tem tomado alto grau de notoriedade e atenção por parte dos pesquisadores. Esta adição é resultante da queima da casca de arroz para a produção de energia calorífica no processo de secagem e parbolização dos grãos nas beneficiadoras do cereal, ou a produção de energia elétrica em usinas termelétricas.

De acordo com a classificação de Mehta e Monteiro (2008), esta é uma pozolana altamente reativa, constituída essencialmente de sílica pura, na forma não cristalina e com diâmetro médio das partículas inferior a $0,1 \mu\text{m}$. A sílica de casca de arroz influencia de forma benéfica tanto os aspectos relacionados à resistência mecânica, quanto os relacionados à durabilidade, sendo de ótima aplicação na produção de concreto.

A Figura 18 mostra uma microscopia eletrônica de varredura de uma seção transversal de uma partícula de sílica de casca de arroz. A imagem foi feita a partir de uma amostra de sílica de casca de arroz produzida em laboratório em combustão controlada e com extremo cuidado no manuseio para se preservar a estrutura silicosa da casca (DAFICO 2001).

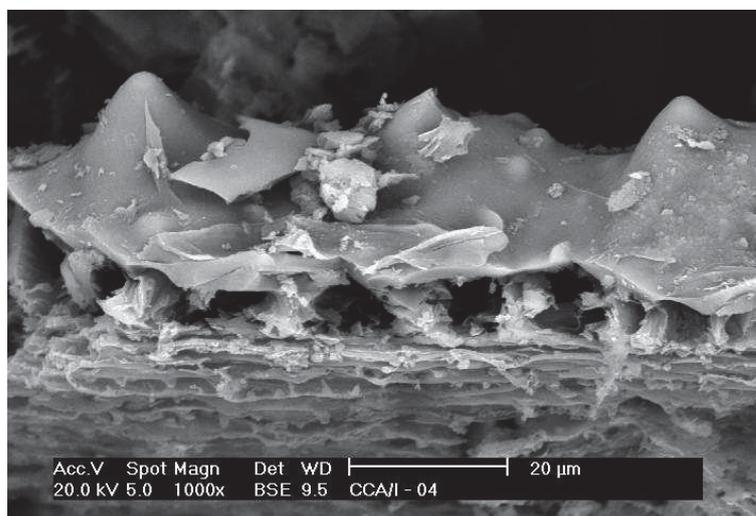


Figura 18: Microscopia eletrônica de varredura da sílica de casca de arroz (DAFICO, 2001).

A composição química da sílica de casca de arroz segundo Silveira et al. (2002) encontradas em diferentes regiões do mundo, são bastante semelhantes, havendo diferença apenas nas condições de queima, fazendo com que o teor de sílica

apresente uma variação entre 90 e 95%. Os álcalis K_2O e Na_2O são as principais impurezas presentes e os teores de CaO e MgO não ultrapassam 1%.

O trabalho de Zerbino et al. (2011) destaca a importância do beneficiamento, por moagem de determinados materiais para melhorar o desempenho das pastas de cimento que os recebem. A avaliação de diferentes finuras da sílica de casca de arroz incorporada ao concreto propiciou melhoras no estado fresco e, também, no estado endurecido. Outra pesquisa de Zerbino et al. (2012) evidenciou alguns dos benefícios desta pozolana como o poder de influenciar na inibição ou no desenvolvimento da reação álcali-sílica (RAS). O estudo com sílica de casca de arroz comprovou que, dependendo do tempo de moagem, tamanho das partículas e do teor de substituição do cimento, esta pozolana pode inibir ou desenvolver a RAS.

3.2.6. Cinza volante

Uma adição que tem sido usada com sucesso para atenuar os efeitos deletérios da reação álcali-sílica é a substituição parcial do cimento Portland por cinzas volantes. O papel das cinzas na mitigação da expansão é atribuído a um número de fatores, incluindo-se a alcalinidade reduzida saturada nos poros de concreto, o teor de cálcio inferior disponível no sistema e assim por diante. Segundo García-Lodeiro et al (2007), os sistemas de cimento com adições de cinza volante ativada são menos suscetíveis de gerar expansão pela reação álcali-sílica do que os sistemas tradicionais de cimentos Portland, evidenciando que o cálcio nos materiais desempenha um papel essencial na natureza expansiva do gel produzido na reação.

De acordo com Mehta e Monteiro (2008), embora todas as adições tendam a melhorar a coesão e a trabalhabilidade do concreto fresco, muitas não possuem a capacidade redutora de água, citam-se a cinza volante e a escória granulada de alto forno.

De acordo com o trabalho de Krivenko *et al.* (2014), a presença de cinza volante permite reduzir a expansão ocasionada pela reação álcali-agregado a graus admissíveis ou evitá-la completamente.

De acordo com os resultados obtidos por García-Lodeiro *et al* (2007) após 90 dias em que as barras de argamassa com substituição (em vários teores) do cimento por cinza volante ficaram imersas na solução de $NaOH$ a $80^\circ C$ podem ter sido

suficientes para que toda a cinza tenha reagido deixando o agregado sem “proteção” contra o ambiente alcalino, mesmo assim, com quantidades mínimas de cálcio neste sistema apenas pequenos volumes de gel expansivo foram observados. Os resultados também mostraram que concretos com a adição de cinza volante ativada são menos suscetíveis a gerar expansão pela reação álcali-sílica do que sistemas tradicionais de cimento Portland, a evidência disto é que o cálcio nos materiais desempenha um papel essencial na natureza expansiva dos géis.

De acordo com Hoppe (2008) a utilização de cinza volante em alto teor na composição de material cimentício pozolânico atua física e quimicamente no sistema durante a hidratação. O efeito físico resulta em maior grau de hidratação do cimento e, o efeito químico, atividade pozolânica, forma compostos hidratados semelhantes aos das reações do cimento. A substituição parcial do cimento por teores crescentes de cinza volante diminui a relação *portlandita*/pozolana e, em consequência, reduz o efeito químico e aumenta o efeito físico da pozolana.

No trabalho de Sehata e Thomas (2002) foram utilizadas adições de cinza volante, sílica ativa e a combinação destas duas adições ao cimento. Foram testadas barras de concreto com baixo, médio e alto teores de cálcio de cinza volante combinado ou não com sílica ativa. Os resultados apontaram para a eficácia da manutenção da expansão abaixo de 0,04% após 2 anos em prismas de concreto. Também foi observado por análise química que a combinação das duas adições resulta numa solução nos poros do concreto de baixa alcalinidade em idades precoces (28 dias) e nenhum aumento em idades posteriores.

4. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Optou-se por focar o estudo no efeito da incorporação das adições minerais provenientes de alguns resíduos na capacidade de mitigar a reação álcali-sílica (RAS), pelo fato da grande maioria dos estudos sobre esta incorporação estarem associadas às mudanças na resistência mecânica e eventualmente na absorção de água e penetração de cloretos em compósitos de cimento Portland. Para a consagração técnica de um resíduo a ser incorporado no concreto ou argamassa passa pela necessidade de um amplo estudo de investigação que envolva não só a resistência mecânica, mas também os diversos mecanismos de degradação que reconhecidamente podem atuar nas estruturas de concreto.

Para avaliação da influência das adições minerais na mitigação da reação álcali-sílica foi realizada uma pesquisa de caráter experimental em barras de argamassa com substituição parcial do cimento em um percentual fixado em 10%.

Esta pesquisa tem como foco principal identificar os fatores que influenciam na expansão das barras de argamassa pelo método acelerado e qual adição mineral tem uma melhor mitigação da Reação Álcali-Sílica.

Para a avaliação da adição mineral com melhor desempenho na mitigação da RAS fez-se o uso das adições possivelmente pozolânicas, outras reconhecidamente pozolânicas e materiais inertes.

4.1. VARIÁVEIS DO ESTUDO

A elaboração do programa experimental abrange a verificação da expansão das barras de argamassa com as diversas adições. O proporcionamento dos materiais consistiu no prescrito na NBR 15577:2008, com barras de argamassa submetidas ao ataque da solução de hidróxido de sódio com imersão em banho termorregulador a 80°C e barras de argamassa que ficaram expostas em água destilada a 50°C em banho-maria (estas foram denominadas referência).

Foram confeccionadas 42 barras de argamassa sendo 3 barras de cada adição colocadas na solução de NaOH 80 °C e 3 barras de cada uma colocada em banho-maria a 50 °C. Os fatores controlados e fixados foram: relação água/aglomerante (cimento + adição mineral) de 0,47; substituição em 10% do cimento pelas adições

minerais: filer quartzoso, resíduo de cerâmica vermelha com tempo de moagem de 90 minutos, cinza volante, metacaulim, sílica ativa, sílica de casca de arroz, além das barras com 100% de cimento; tempo de exposição 30 dias.

As variáveis independentes deste trabalho são:

- Adições minerais utilizadas no experimento: filer quartzoso, resíduo de cerâmica vermelha, sílica de casca de arroz, cinza volante, metacaulim e sílica ativa;

As variáveis dependentes que estão sendo apresentadas e discutidas nesta pesquisa são:

- Expansão das barras de argamassa com dimensões de 25 x 25 x 285 mm, conforme prescreve a NBR 15577:2008;
- As diferenças da microestrutura da argamassa com a agressividade a qual foram submetidas e comparadas com as barras de referência após 30 dias de exposição ao hidróxido de sódio e água destilada;
- Resultados da Difractometria de raios-X;
- Resultados da Espectrometria de fluorescência de raios X;
- Resultados da Microscopia eletrônica de varredura;
- Resultados da Porosimetria por intrusão de mercúrio;
- Resultados da Termogravimetria.

Os parâmetros fixos deste trabalho são:

- Tipo do cimento: Cimento Portland CPV-ARI;
- Agregado reativo Feldspato Potássico.
- Moagem do resíduo de cerâmica vermelha: 90 minutos em moinho de bolas – equipamento para o ensaio de abrasão Los Angeles.

4.2. ENSAIOS REALIZADOS

Serão listadas as técnicas e procedimentos para a caracterização dos materiais empregados nesta pesquisa afim de se obter uma análise físico-química destes;

- a) Avaliação da pozolanicidade das adições utilizadas em substituição do cimento CPV-ARI;
- b) Ensaio de expansão das barras de argamassa de acordo com o prescrito na NBR 15577:2008;
- c) Ensaio físicos e químicos de avaliação da microestrutura de fragmentos expostos as condições descritas na NBR 15577:2008 em comparação com referências moldadas de acordo com a mesma norma, mas sem exposição ao NaOH 80 °C.

4.2.1. Caracterização físico-química dos materiais

4.2.1.1. Massa específica

Faz-se necessário o conhecimento da massa específica para a realização do índice de atividade pozolânica com cal e com cimento onde, para a determinação da quantidade de material pozolânico a ser utilizado na argamassa confeccionada é preciso conhecer tanto a massa específica da cal e do cimento como da amostra de adição em análise, conforme descrito na norma de índice de atividade pozolânica com cal e com cimento, NBR 5751:2012 e NBR 5752:2012, respectivamente.

A determinação da massa específica foi realizada para o cimento e adições minerais. O ensaio foi realizado seguindo os critérios preconizados pela NBR NM 23:2001 utilizando o frasco de Le Chatelier, com capacidade volumétrica de 250 cm³. Tendo em vista que a referida norma especifica que o líquido a ser utilizado não reaja quimicamente com os materiais estudados e que, deva ter densidade igual ou superior a 0,731 g/cm³ optou-se então, pela utilização de água destilada para as adições minerais e de querosene para o cimento CP V – ARI.

4.2.1.2. Determinação da área superficial específica pelo método Blaine

Para a determinação da área específica Blaine utiliza-se o permeâmetro de Blaine com o qual é medido o tempo para que uma quantidade de ar passe pela camada de material compactada, de dimensões e porosidade especificadas, conforme NBR NM 16.372:2015. Este método somente permite uma determinação limitada das

propriedades dos materiais em uso e o método de permeabilidade ao ar pode não fornecer resultados significativos para materiais contendo partículas ultrafinas, não sendo a técnica mais adequada para o estudo de adições minerais de elevada finura, logo este método somente foi utilizado para comparação da área superficial dos elementos utilizados. O método é mais comparativo que absoluto e, portanto, requer uma amostra de superfície específica conhecida para calibração do aparelho.

4.2.1.3. Determinação da área superficial específica pelo método BET

O método BET (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller) está baseado na adsorção física de moléculas de um gás inerte sobre uma superfície externa e interna dos poros abertos e interligados das partículas do sólido ensaiado. O equipamento de análise determina o volume de gás fixado na superfície da amostra e, a partir dos resultados, estabelece a área superficial específica considerando, por extrapolação, a adsorção de monocamada de gás inerte sobre as partículas do material analisado (ROCHA E PERES, 2009). Para que isto seja possível, a amostra a ser ensaiada deve passar por um processo de desgaseificação sob alta temperatura e vácuo, para a completa remoção de água e outros contaminantes adsorvidos na amostra.

A análise é realizada adicionando, em etapas, quantidades conhecidas de nitrogênio ao recipiente da amostra, de forma que diferentes pressões de vapor sejam alcançadas. Durante o procedimento, um sensor monitora as variações de pressão. Quando a pressão de saturação é alcançada, a absorção de gás é interrompida. A amostra é removida da atmosfera de nitrogênio e aquecida para que ocorra a dessorção e quantificação das moléculas de nitrogênio adsorvidas no material.

4.2.1.4. Distribuição granulométrica a laser

A granulometria a laser parte do princípio do espalhamento de luz laser a partir da interação do feixe de luz com partículas em um meio fluido (água para as adições minerais e álcool etílico para a amostra de cimento). Neste método, um conjunto de lentes, detectores fotoelétricos e um microprocessador irão captar a intensidade da energia espalhada e transformá-la em distribuição volumétrica das partículas.

O ensaio consiste em analisar a amostra num equipamento composto por um sistema de dispersão e um sistema focal. A amostra é dispersa no fluido conforme supracitado e, a seguir, duas fontes de laser, posicionadas em 0° e 45°, produzem um padrão de difração que varia conforme o tamanho das partículas. Utilizou-se o equipamento modelo CILAS 1064 com faixa de medição de 0,04-500 µm.

Adicionada a amostra ao equipamento, este permanece por 60 s emitindo ondas ultrassônicas para desaglomeração das partículas adicionadas. Esta mistura é então, enviada até um recipiente por onde os feixes de laser irão atravessar e colidir com as partículas. Os resultados e a curva de distribuição granulométrica da amostra são coletados automaticamente por meio do software.

4.2.1.5. Perda ao fogo

De acordo com os critérios da ABNT NBR NM 18:2012, o ensaio da determinação de perda ao fogo consiste na calcinação de 1,0 + 0,001g de amostra disposta em cadinho de porcelana e levada em forno mufla à temperatura entre 900 e 1000 °C por um período de, no mínimo, 50 min, até obter massa constante. Após a calcinação da amostra, a mesma deve ser resfriada em dessecador até obter temperatura próxima a do ambiente. Por fim, a perda ao fogo deve ser calculada conforme a Equação 1, resultado este que se faz importante para a quantificação dos compósitos voláteis à temperatura, como a água, dióxido de carbono e carbono residual.

$$PF = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

m_1 = massa do cadinho mais massa inicial do material ensaiado (g);

m_2 = massa do cadinho mais massa final do material ensaiado (g);

m = massa inicial do material ensaiado (g).

4.2.1.6. Análise química por Fluorescência de raios-X

Para a análise química, inicialmente foram moldadas e prensadas as pastilhas dos materiais para o acoplamento no equipamento Espectômetro de fluorescência de

raios-X com energia dispersiva (EDX – 720) da Shimadzu e obtenção quantitativa dos óxidos presentes nas determinadas amostras.

4.2.1.7. Difração de raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X identifica qualitativamente as fases químicas dos minerais constituintes das amostras, a partir da interação de raios-X que difratam, caracterizando cada ângulo de incidência. O resultado é um gráfico (difratograma) que apresenta picos característicos da estrutura cristalina de cada espécie química (CINCOTTO e COSTA, 2007).

Após o preparo, pesagem e acondicionamento das amostras, as mesmas passaram por processo de prensagem manual do pó no porta amostra de DRX para coleta dos difratogramas. Em seguida, foram expostas aos raios-X no equipamento RIGAKU Ultima IV X-ray diffractometer. A análise foi realizada de 5° a 75° 2θ , com passo angular de $0,02^{\circ}$ 2θ e tempo por passo de 1 segundo. A análise utilizou tubo com ânodo de cobre, 40 kV / 30 mA e fenda divergente de 1° .

A reatividade de uma pozolana é influenciada pelo teor de material amorfo presente, que pode ser identificado pela difração de raios-X. Os difratogramas típicos de pozolanas reativas apresentam um halo característico de material amorfo, conforme pode ser observado na Figura 19.

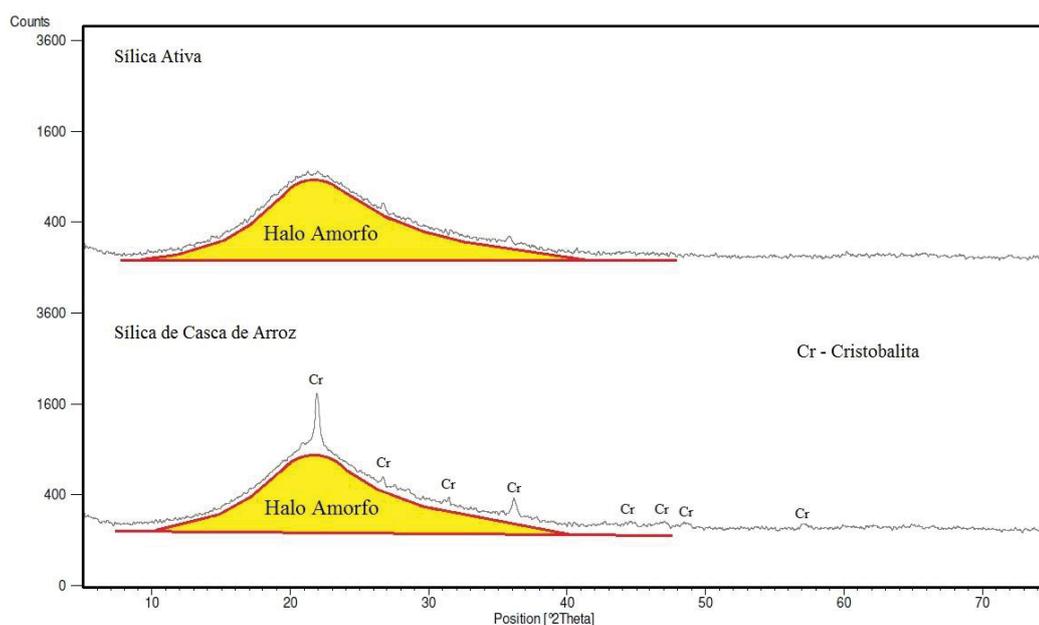


Figura 19: Exemplo de formação de halo característico de material pozolânico. Adições minerais sílica ativa e sílica de casca de arroz.

4.2.2. Índice de Atividade Pozolânica das adições minerais

A atividade pozolânica das adições minerais foi investigada com a determinação do índice de atividade pozolânica (IAP) com cal (NBR 5.751:2012) e índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento (NBR 5.752:2012), para quantificar o potencial reativo e estes resultados foram confrontados com os resultados do ensaio Chapelle modificado baseando-se nos procedimentos descritos na norma NBR 15895:2010. Em conjunto com os resultados da difratometria de raios-X (DRX) que foi empregada para a identificação das fases cristalinas e, também, do halo amorfo que sinaliza a potencialidade reativa das adições.

4.2.2.1. Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cal

O método de IAP com cal é prescrito pela NBR 5751:2012 que indica a moldagem de três corpos de prova cilíndricos de Ø50 x 100 mm e posterior ruptura à compressão, aos 7 dias. O ensaio é realizado em argamassas moldadas com a adição mineral em teste, areia normal da ABNT (234 g de cada fração 1,2; 0,6; 0,3 e 0,15 mm), 104 g de hidróxido de cálcio p.a. e a água necessária para se obter a consistência da argamassa em 225 ± 5 mm. A quantidade de adição é calculada de acordo com a Equação 2.

$$m_{ad} = 2 \cdot \frac{ME_{ad}}{ME_{cal}} \cdot 104 \text{ (em gramas)} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

m_{ad} = massa da adição mineral em teste;

ME_{ad} = massa específica da adição;

ME_{cal} = massa específica da cal.

O IAP com cal indica que a adição é pozolânica quando o resultado atingir, no mínimo, 6,0 MPa.

Na Tabela 1, estão apresentadas as proporções de mistura das argamassas, em massa, para os diferentes tipos de adições minerais e a relação *portlandita*/adição

mineral de cada argamassa. Este proporcionamento foi realizado de acordo com a NBR 5751:2012.

A relação água/materiais ligantes (hidróxido de cálcio + adição mineral) da argamassa com filer quartzoso foi de 0,58, no caso da sílica de casca de arroz foi de 0,66, enquanto para o RCV, independentemente da finura, a relação foi de 0,43, já a sílica ativa apresentou a maior relação água/finos entre todas as adições estudadas com relação de 1,11.

Tabela 1: Proporção de mistura das argamassas, relação água/finos e relação hidróxido de cálcio/adicação mineral.

Argamassas	Massa dos materiais (g)				Relação Água/ finos ² (g/g)	Relação Ca(OH) ₂ /Adição ³ (g/g)
	Hidróxido de cálcio	Areia normal ¹	Adição mineral	Água		
Filer quartzoso	104	936	241,4	200,0	0,58	0,43
Sílica de casca de arroz			196,9	200,0	0,66	0,53
Metacaulim			232,1	185,0	0,55	0,45
Sílica ativa			202,4	340,0	1,11	0,51
Material cerâmico 90 minutos			248,3	150,0	0,43	0,42

¹ Areia normal brasileira (NBR 7214): 234 gramas de cada fração granulométrica.

² Relação água/finos: quociente entre a massa de água e a soma das massas de hidróxido de cálcio e adição mineral contidas na argamassa – água/(hidróxido de cálcio + adição mineral).

³ Relação hidróxido de cálcio/adicação: quociente entre as massas de hidróxido de cálcio e adição mineral contidas na argamassa.

4.2.2.2. Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cimento

No caso do IAP com cimento Portland são preparadas a argamassa de referência, que contém apenas cimento Portland, e mais uma para cada adição mineral em teste, de modo a se ter 35% do volume absoluto de cimento substituído pelo material pozolânico. São moldados três corpos de prova cilíndricos de Ø 50 x 100 mm para cada argamassa. A argamassa de referência é composta por 312 g de cimento Portland e 936 g de areia normal, dividida em iguais porções das quatro frações que a constitui, e a argamassa com o material possivelmente pozolânico é composta por 202,8 g de cimento, a massa da adição em teste, determinada por meio da Equação 3, e 936 g de areia normal. A água utilizada em cada caso é a necessária para se obter a consistência da argamassa de 225 ± 5 mm.

O cálculo da quantidade de adição mineral a ser utilizada na composição da argamassa para o IAP com cimento segue a Equação 03.

$$m_{ad} = 109,2 \cdot \frac{ME_{ad}}{ME_c} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

m_{ad} = massa da adição mineral em teste;

ME_{ad} é a massa específica da adição;

ME_c é a massa específica do cimento.

Na Tabela 2, estão apresentadas as proporções de mistura das argamassas, em massa, para a mistura de referência e para os diferentes tipos de adições minerais estudados. Neste caso, a NBR 5752:2012 foi tomada como referência para a definição destes proporcionamentos empregados.

Tabela 2: Proporção de mistura das argamassas e relação água/finos.

Argamassas	Massa dos materiais (g)				Relação Água/ finos ² (g/g)
	Cimento	Areia normal ¹	Adição mineral	Água	
Cimento CPV-ARI	312,0	936,0	0,0	150,0	0,48
Fíler quartzoso	202,8		90,7	171,0	0,58
Sílica de casca de arroz			74,0	181,9	0,66
Metacaulim			87,2	117,0	0,40
Sílica ativa			76,1	210,0	0,75
Cinza Volante			75	205	0,65
Material cerâmico 90 minutos			92,5	110,9	0,38

¹ Areia normal brasileira (NBR 7214): 234 gramas de cada fração granulométrica.

² Relação água/finos: quociente entre a massa de água e a soma das massas de cimento Portland e adição mineral contidas na argamassa – água/(cimento Portland + adição mineral).

A mistura e moldagem seguiram as prescrições da NBR 7215:1996, posteriormente os corpos de prova foram curados nos próprios moldes durante 24 h a temperatura de 23 ± 2 °C e durante 27 dias a temperatura de 38 ± 2 °C em estufa. A ruptura à compressão dos corpos de prova foi realizada aos 28 dias e os valores obtidos foram comparados com a resistência à compressão da argamassa de referência. Para se constatar a pozolanicidade do material, a argamassa com 35% de substituição de cimento por adição deve ter resistência à compressão maior ou igual

a 75% da resistência à compressão da argamassa de referência (sem substituição), conforme a NBR 12653:2012.

4.2.2.3. Determinação da atividade pozolânica pelo método Chapelle modificado

Com o método *Chapelle* modificado, prescrito na NBR 15.895:2010 permite-se a quantificação da pozolanicidade de um determinado material, a partir de sua reação com o óxido de cálcio em condições controladas. Para isso, adiciona-se, em um frasco *Erlenmeyer* de 500 mL, a adição mineral estudada e o óxido de cálcio na proporção 1:2, ou seja, 1,0 g de adição para 2,0 g de CaO e 250 mL de água isenta de dióxido de carbono. Por fim, mantém-se o frasco em banho-maria por 16 h à temperatura de 90 ± 5 °C com agitação constante.

A identificação da pozolanicidade do material é admitida quando o consumo de óxido de cálcio for superior a 330 mg CaO/g de adição, segundo Raverdy et al. (1980) apud Hoppe Filho (2008). A quantificação do consumo da cal, após ensaio, é por meio de titulação em solução de HCl (0,1 N) e fenolftaleína (1 g/L). Sabendo que uma adição pozolânica poderá consumir, quando adicionada à pasta de cimento, a *portlandita* $[Ca(OH)_2]$, se faz necessária à conversão relativa de consumo de CaO para $[Ca(OH)_2]$. Para isto, basta multiplicar o valor obtido no ensaio por 1,3213 (valor este que é referente à relação molecular $[Ca(OH)_2 / CaO]$). Assim, pode-se considerar também, que o consumo mínimo de hidróxido de cálcio é de 436 mg $Ca(OH)_2 / g$ de adição.

Saber o consumo de *portlandita* a partir da adição mineral acrescentada a mistura se torna de grande importância. Com isso, o consumo máximo de *portlandita* que determinada adição acarretará, levando em consideração o teor utilizado em substituição parcial do cimento Portland pode ser obtido conforme a Equação 4.

$$Ca(OH)_2 \text{ consumo} = Ca(OH)_2 \text{ Chapelle} \times \text{Teor da adição} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

$Ca(OH)_2 \text{ consumo}$ = consumo máximo de *portlandita* a partir da adição utilizada (%)

$Ca(OH)_2 \text{ Chapelle}$ = valor obtido com os ensaios de Chapelle (g $Ca(OH)_2/g$ de adição)

Teor da adição = teor de adição a ser utilizado (%)

4.3. DETERMINAÇÃO DA REATIVIDADE ÁLCALI-SÍLICA POTENCIAL DE ACORDO COM A NBR 15577-5:2008

Este ensaio está sendo detalhado a parte por ser o foco principal do trabalho, sendo os ensaios de caracterização apresentados anteriormente meios de obter informações que possam ajudar a entender e explicar as transformações que estejam ocorrendo no compósito de cimento Portland submetido ao ensaio acelerado da NBR 15577-5:2008. Neste irem são apresentados os procedimentos e práticas utilizadas para avaliação da melhor adição mineral na mitigação da reação álcali sílica (RAS) em argamassas pelo método acelerado em função da menor expansão; preparo e moldagem das barras; preparo da solução; ensaios de variação de expansão dimensional linear.

4.3.1. Preparo das amostras para o ensaio das barras de argamassa

A ação preventiva necessária para evitar danos decorrentes da reação álcali-agregado está intimamente ligada ao grau de risco de sua ocorrência em função das condições de exposição e do tipo de estrutura ou elemento de concreto no qual o agregado vai ser empregado (NBR 15577-1:2008).

Assim, para estruturas provisórias ou quando a possibilidade de ocorrência da RAA for desprezível, é desnecessária qualquer ação preventiva. Quando as condições ambientais que poderão estar expostas as estruturas ou elementos de concreto, bem como seu tipo indicar risco mínimo de ocorrência, as ações preventivas também devem ser realizadas. A classificação da ação preventiva necessária para a mitigação da RAA deve ser indicada pelo responsável técnico da obra (NBR 15577-1:2008).

A avaliação da mitigação da reação álcali-sílica em barras de argamassa foi analisada da seguinte forma e seguindo os preceitos da NBR 15577:2008:

- Composto por 6 barras das seguintes adições: filer quatzoso, resíduo de cerâmica vermelha com tempo de moagem de 90 minutos, cinza volante, metacaulim, sílica ativa, sílica de casca de arroz e barras sem adição mineral, ou seja, com 100% cimento, totalizando 42 barras de argamassa divididos em solução agressiva de NaOH 80 °C e solução inerte de água

destilada a 50 °C. Este grupo de adições foi submetido além da variação dimensional aos ensaios de DRX, FRX, MEV, TG e Porosimetria.

Entre estas adições minerais, o filer quartzoso é reconhecidamente um material inerte; o material cerâmico ainda não possui classificação referente à pozolanicidade, o metacaulim, a sílica de casca de arroz, a cinza volante e a sílica ativa são adições reconhecidamente pozolânicos. Para os ensaios de avaliação da reação álcali-agregado, utilizaram-se os procedimentos de moldagem, armazenamento e leitura de acordo com a NBR 15577-4:2008 - Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado.

A análise petrográfica é o primeiro passo na investigação das potencialidades reativas do agregado, pois fornece informações sobre a composição mineralógica, ou seja, a presença ou não de constituintes do agregado suscetíveis aos álcalis do cimento e seu percentual.

A decisão do uso do agregado e, eventualmente, de medidas mitigadoras estabelecidas na NBR 15577-1:2008, conforme fluxograma da Figura 20 deve considerar a análise de risco.

Após a análise petrográfica do agregado, deve-se realizar o ensaio acelerado em barras de argamassa, conforme prescreve a NBR 15577-4:2008. Quando o resultado obtido nesse ensaio indicar expansão menor que 0,10% aos 16 dias, o agregado pode ser considerado potencialmente inócuo para uso em concreto (Figura 21 e Figura 22).

Segundo a NBR 15577-4:2008, a quantidade de cimento para o ensaio deve ser de 440 g e a soma das várias finuras do agregado britado e peneirado, 990 g, para uma relação a/c de 0,47. Para este estudo, foram duplicadas as quantidades de materiais e adicionados 20% para eventuais perdas, buscando-se obter 6 barras de argamassa, sendo substituídos 10% da massa de cimento para cada uma das adições (Tabela 3).

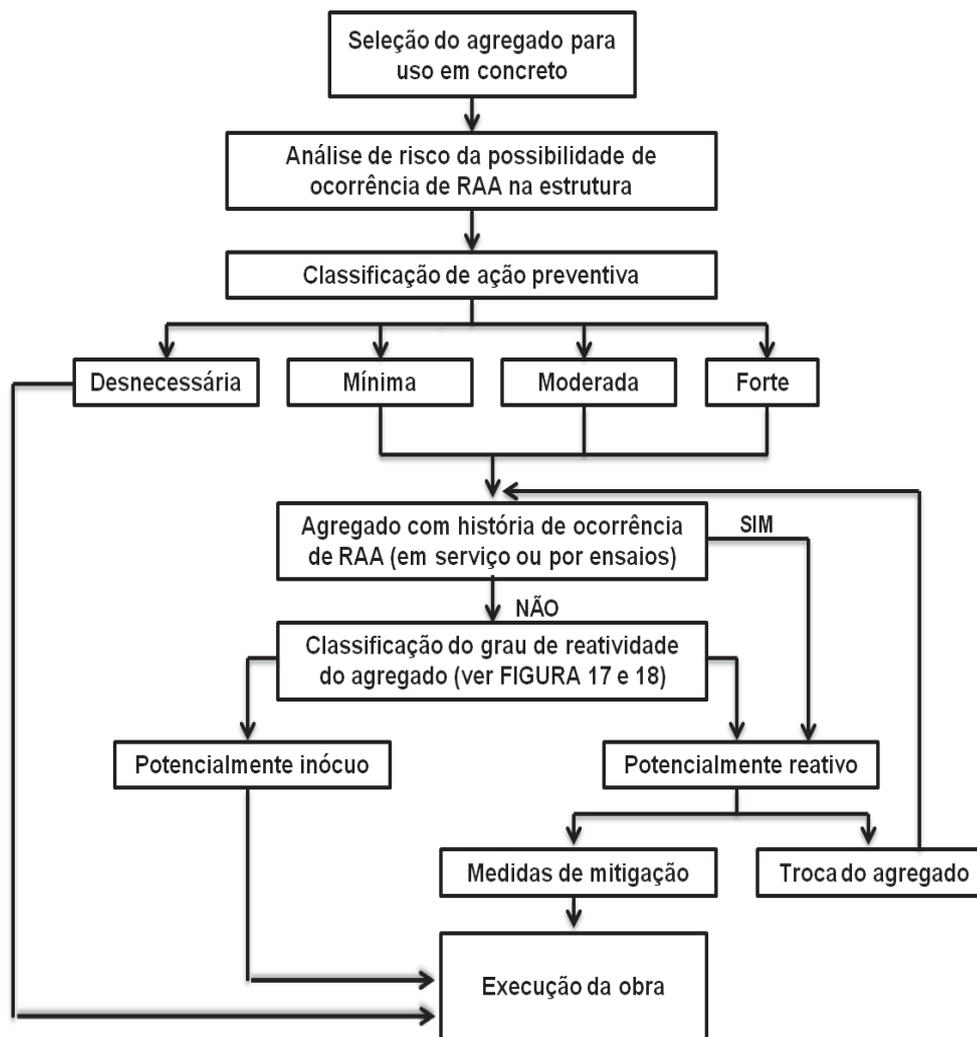


Figura 20: Fluxograma geral para uso do agregado em concreto (NBR 15577-1:2008)

Tabela 3: Proporção dos materiais utilizados no ensaio de reação álcali-silica – Substituição de 10% do cimento.

Material	Quantidade	Porcentagem
Cimento CP V ARI	792,0 g	90%
Adição mineral (fíler quartzoso, sílica ativa, metacaulim, sílica de casca de arroz, cinza volante ou cerâmica moída)	88,0 g	10%
Material ligante (cimento + adição mineral)	880,0 g	100%
Água ($a/c = 0,47$)	413,6 g	---
Agregado miúdo	1.980,0 g	100%
Agregado retido # 2,36 mm	198,0 g	10%
Agregado retido # 1,18 mm	495,0 g	25%
Agregado retido # 0,60 mm	495,0 g	25%
Agregado retido # 0,30 mm	495,0 g	25%
Agregado retido # 0,15 mm	297,0 g	15%

* A argamassa de referência, sem adição mineral, contém 880 gramas de cimento CP V – ARI.

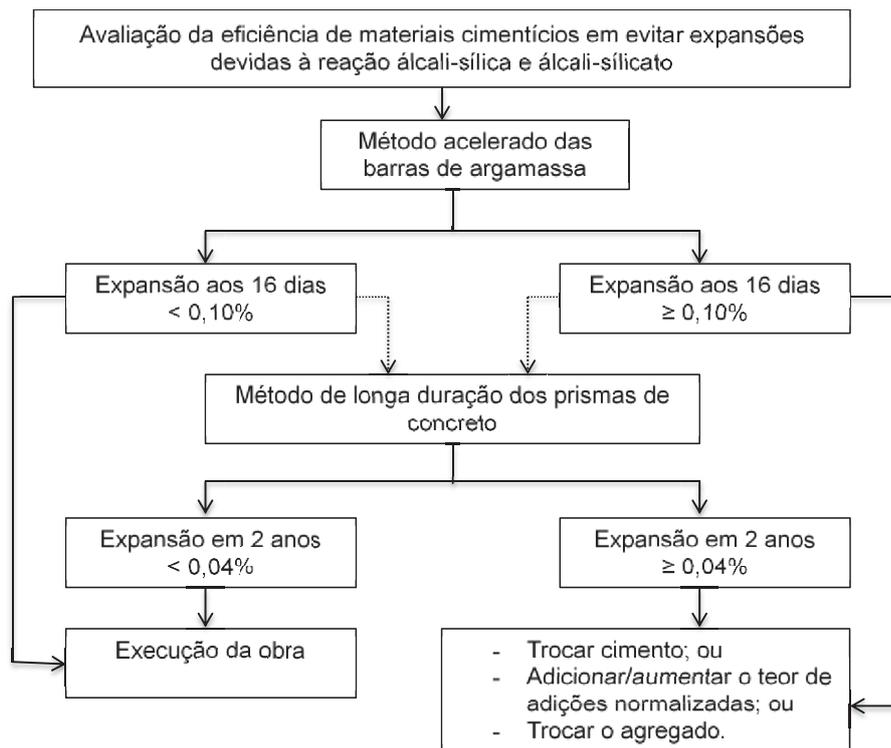


Figura 21: Fluxograma da avaliação da eficiência de materiais inibidores da reação (NBR 15577-1:2008)

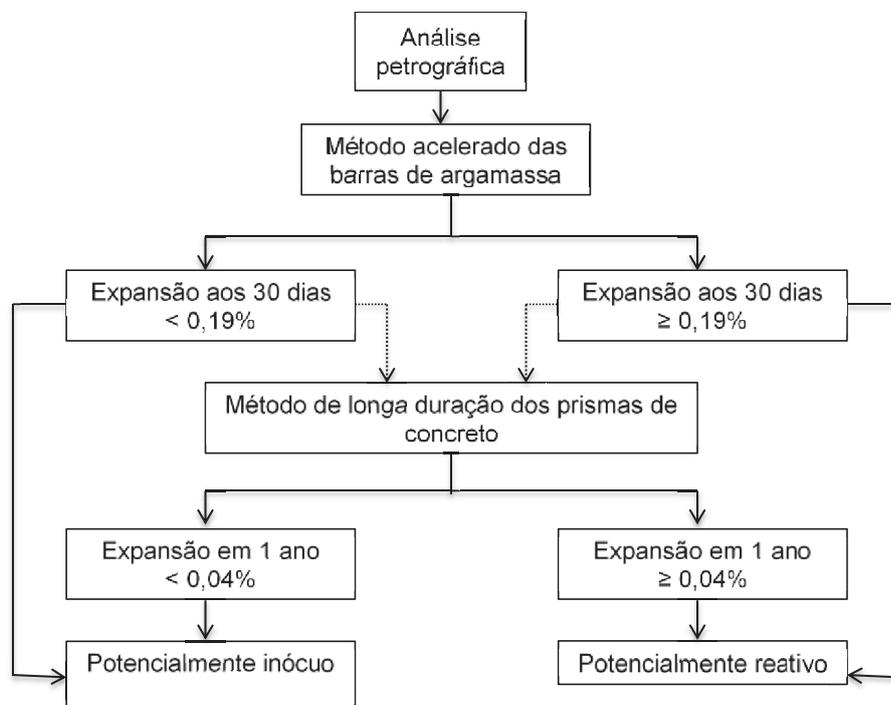


Figura 22: Fluxograma para a classificação laboratorial do agregado quanto a reação álcali- agregado (NBR 15577-1:2008)

As comparações foram realizadas empregando argamassas de referência, barras sem qualquer adição mineral e outras com adição de filer quartzoso. Para as adições, o percentual de substituição do cimento foi fixado em 10% em massa. O valor de 10% de substituição parcial do cimento Portland foi adotado por este ser um valor usual para os materiais pozolânicos de alta reatividade e o teor de 10% de resíduo cerâmico foi utilizado por representar a média da faixa de teores permissíveis (6 ~14%) para material pozolânico a ser incorporado na composição do cimento Portland do tipo CP II – Z, conforme a NBR 11.578:1991.

Segundo Hasparyk et al. (2006), o teor ideal de adição em substituição do cimento varia em função do tipo de agregado e é imprescindível a investigação do cimento e adições ideais também. Os autores apresentaram alguns teores de adição que normalmente são utilizados na prática ou sugeridos a partir de experimentações: sílica ativa 8% a 15%; sílica de casca de arroz amorfa, acima de 12%; metacaulim de 10% a 25%; pozolana natural entre 20% e 30%, cinza volante entre 25% e 50% e escória de alto-forno moída, entre 40% e 65%.

Garcia-Lordeiro (2007) citam a agressividade do ensaio prescrito na NBR 15577-4:2008, similar ao prescrito na ASTM C1260 realizado pelos autores. Eles chegaram à conclusão de que apesar de muito agressivo, o teste é útil para uma comparação relativamente rápida de diferentes sistemas.

O ensaio acelerado de barras de argamassa, preconizado pela NBR 15577-4:2008, sem dúvida é o método mais difundido e utilizado em todo o mundo, de acordo com normas similares a que é usada no Brasil. As barras de argamassa de 2,5 x 2,5 x 28,5 cm são produzidas com uma relação água/cimento fixa de 0,47 e, após um período inicial de cura em estufa por 24h, as barras são imersas em solução de hidróxido de sódio (NaOH – 1N), mantendo-se a uma temperatura de 80°C durante pelo menos 16 dias (Figura 23). Isto com o objetivo de simular condições críticas de submissão do agregado (ANDRADE, 2007), obtendo o resultado em poucos dias.

Foram colocadas 3 barras de cada aglomerante diferente na solução de NaOH a 80°C e 3 barras de cada uma em água destilada para servirem de referência, ou seja, que a expansão seria próxima a zero neste período estudado.



a) Banho termostático



b) Barras de argamassa acomodadas no banho

Figura 23: Recipiente de Armazenamento das Barras de Argamassa.

O resultado deste ensaio pode ser interpretado através dos seguintes limites de expansão (15.577: 2008):

- Expansões inferiores a 0,10% aos 16 dias de idade indicam um comportamento inócuo do agregado na maioria dos casos;
- Expansões superiores a 0,10% e inferiores a 0,19% aos 30 dias de idade, indicam um comportamento potencialmente reativo;
- Expansões superiores a 0,19% aos 30 dias de ensaio indicam um comportamento reativo do agregado.

Como procedimento de mistura utilizou-se as recomendações da ABNT NBR 15577:2008. Assim sendo, foi colocado, inicialmente na cuba de mistura toda a quantidade de água de amassamento e adicionado o cimento previamente misturado aos 10% de adição. A mistura destes materiais foi feita com o misturador na velocidade baixa, durante 30 s.

Após esse tempo e sem paralisar a operação de mistura, iniciou-se a colocação do agregado (as cinco frações previamente homogêneas), com o cuidado de colocar todo o agregado gradualmente durante o intervalo de tempo de 30 s. Imediatamente após o término da colocação do agregado na cuba, mudou-se para velocidade alta, misturando os materiais nesta velocidade durante 30 s.

Após este período de tempo, desligou-se o misturador durante 1 min e 30 s. Nos primeiros 15 s, retirou-se com o auxílio de uma espátula, a argamassa que ficou aderida às paredes da cuba e à pá e que não foi suficientemente misturada,

colocando-a no interior da cuba. Durante o tempo restante (1 min e 15 s), a argamassa ficou em repouso na cuba, coberta com pano limpo e úmido. Imediatamente após este intervalo, ligou-se o misturador na velocidade alta por mais 1 min.

4.3.2. Moldagem das barras de argamassa

A moldagem ocorreu após o período de preparação das barras de argamassa num tempo total decorrido de 2 min e 15 s, tudo isso após a conclusão da mistura original da argamassa. A colocação da argamassa nos moldes foi realizada com o auxílio de uma espátula, em 2 camadas com alturas aproximadamente iguais. Cada camada foi adensada com 20 golpes de soquete. Trabalhou-se a argamassa nos cantos, ao redor dos pinos, e ao longo das superfícies do molde com o soquete até obter uma barra de argamassa homogênea. Depois que a última camada estava adensada, realizou-se o rasamento e alisamento da superfície da barra de argamassa, com uma espátula.

4.3.3. Armazenamento inicial e leituras

As barras permaneceram nos moldes por 24 h. Removeu-se as barras de argamassa dos moldes, protegendo-as da perda de umidade, identificou-se e fez-se a leitura inicial orientativa do comprimento e leituras subsequentes girando as barras para medir-se em relação as quatro faces.

Para as 42 barras foram divididas em 2 conjuntos de 3 barras cada, sendo que 3 de cada série (adição) foram colocadas no banho termorregulador a $80 \pm 2^\circ\text{C}$, em solução de NaOH p.a., na concentração de 40,0 g para cada litro de água destilada, totalizando 21 barras de argamassa. Já as outras 21 barras foram colocadas em banho-maria a 50°C com água destilada, para possíveis comparações da estrutura microscópica com as barras imersas na solução agressiva de NaOH.

O mecanismo para medição das expansões geradas pela reação deletéria é um pórtico metálico com um relógio comparador acoplado e pode ser observado na Figura 24.



Figura 24: Dispositivo de monitoramento da variação dimensional com um relógio comparador de comprimento.

A NBR 15577-4:2008 recomenda leituras iniciais 24 horas após a moldagem e cura úmida, nas idades de 16 dias e 30 dias. Mas, visando uma avaliação mais completa das leituras de expansão nas barras, foram realizadas leituras duas vezes por semana, incluindo o 16º e o 30º dia por um período de 32 dias.

O cálculo da variação do comprimento dos corpos de prova é realizado através da seguinte equação 5:

$$L = \frac{(L_{xi} - L_i)}{285} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

L_i = leitura inicial do comprimento dos corpos de prova (mm);

L_{xi} = demais leituras do comprimento, feitas em intervalos de tempo predeterminados pela norma (mm).

4.4. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS BARRAS DE ARGAMASSA

Os ensaios de microestrutura das barras de argamassa foram realizados após o período de exposição do ensaio prescrito na NBR 15577:2008.

Neste item são apresentados os procedimentos e práticas utilizadas para avaliação da microestrutura das barras de argamassa e do agregado reativo utilizados.

4.4.1. Preparação das amostras para os ensaios microestruturais

Após a conclusão do ensaio prescrito na NBR 15577:2008, as barras de argamassa da solução agressiva e as de referência foram cortadas em fatias para os ensaios de porosimetria e microscopia eletrônica de varredura. Após cortadas foram colocadas em estufa a 40 °C por 2 dias para a retirada da umidade. Estas amostras foram identificadas e destinadas ao Laboratório Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) para o ensaio de porosimetria e outras amostras foram enviadas para o Laboratório de Análises Mineraias e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná.

As amostras para os ensaios de termogravimetria, DRX e FRX foram preparadas no LAMIR com a amostra quarteada e pulverizada. Foram obtidas a quantidade aproximada de 30 g de cada amostra, na pulverização a redução do tamanho das amostras a um pó fino e homogêneo com diâmetro inferior a 0,044 mm (325 mesh). Para isto pesou-se 30 g de amostra e depositou-se na panela, a panela já fechada foi colocada no moinho excêntrico de vibração, o qual foi ligado por 60 s. Após a moagem no moinho de panelas, o pó fino foi retirado da panela e transferido primeiramente para uma folha de papel com auxílio de um pincel e depois para uma embalagem devidamente identificada para os ensaios de DRX e FRX. Para o ensaio de TG as amostras foram colocadas em eppendorf para envio ao laboratório da UEPG.

Após esta pulverização para cada ensaio, foram aplicados métodos diferentes para cada caso específico, sendo abordados posteriormente.

4.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a investigação de amostras através da produção de imagens com alta resolução. O poder de resolução de um microscópio refere-se a capacidade de separação de dois pontos do objeto na formação da imagem possuindo o microscópio eletrônico de varredura (MEV) uma resolução média da ordem de 200 Angstroms (PADILHA, AMBRÓSIO FILHO, 1985).

O ensaio de MEV com EDS foi realizado com os fragmentos das barras de argamassa após o fim do ensaio de expansão. As amostras fragmentadas em

pedaços foram imergidas em álcool etílico p.a. por 24 horas. Após esse período, as amostras foram retiradas do álcool e colocadas em estufa a 40°C por 24 horas. Ao fim do processo, as amostras foram armazenadas em um dessecador contendo sílica gel até o momento de realização do ensaio.

A análise por microscopia eletrônica de varredura com EDS permite, além da avaliação do material por imagem, a identificação dos elementos químicos presentes na amostra. Dessa forma, o ensaio permite avaliar o processo de alteração ao longo das idades estudadas, bem como a formação de produtos que caracterizem o ataque interno por reação álcali-sílica.

As observações foram realizadas em superfície de fratura que permite a obtenção de imagens topográficas capazes de evidenciar a morfologia dos constituintes das barras de argamassa ou produtos formados. Desse modo, é possível identificar manifestações de RAS e alterações a nível dos agregados, tais como, fissuras nos agregados, pasta de cimento ou interface agregado pasta, presença de gel RAS e sua localização.

As imagens de microscopia foram obtidas com um microscópio JEOL MODELO JSM-6010LA.

4.4.3. Investigação das mudanças nos compósitos cimentícios provenientes da RAS por Difração de raios X (DRX)

A análise difratométrica de raios-X é uma técnica que revela a estrutura cristalina das fases que compõem os materiais através das distâncias interatômicas, utilizando raios-X.

Os raios-X representam ondas eletromagnéticas que são associadas à perda de energia dos elétrons. Para a obtenção desta radiação, uma fonte aquecida eletricamente, sendo mais comum um filamento de tungstênio, emite elétrons que são acelerados por uma diferença de potencial entre o filamento (cátodo) e um alvo metálico (ânodo), como por exemplo o cobre. Os átomos do ânodo absorvem a energia dos elétrons reemitindo-os sob a forma de raios-X. Neste processo 98% da energia é perdida em forma de calor e apenas 2% transformada em raios-X. Estes raios-X produzidos são os que vão ser incididos na amostra durante a análise (SANTOS, 1989).

A análise por difração de raios-X identifica de forma qualitativa as fases químicas dos minerais constituintes das amostras, a partir da interação de raios-X que difratam, caracterizando cada ângulo de incidência. O resultado é apresentado em um gráfico (difratograma) com picos característicos da estrutura cristalina de cada espécie química (CINCOTTO e COSTA, 2007). Usa-se a técnica também como parâmetro de monitoramento da evolução do consumo de *portlandita* ocasionado pelas adições estudadas.

A intensidade do feixe dos raios-X difratado é coletado por um contador Geiger, registrando graficamente os ângulos de difração. Sendo o ângulo de difração determinado experimentalmente e o comprimento de onda conhecido, calcula-se a distância interplanar dos vários planos do composto cristalino permitindo a sua identificação, sendo que cada cristal possui características de difração diferentes (SANTOS, 1989).

As amostras das argamassas dos concretos foram retiradas com o auxílio de serra circular a seco e posteriormente moídas. Após a secagem em estufa a 40°C, as amostras foram armazenadas em Eppendorf de 2 mL e estocadas em recipiente polimérico contendo sílica gel. A amostra pulverizada foi devidamente colocada em porta amostras de alumínio e prensada com outra parte do porta amostra, sempre verificando se todas as partes haviam sido preenchidas.

Em seguida, foram expostas aos raios-X no equipamento PANALYTICAL modelo EMPYREAN detector X'Celerator equipamento do Laboratório de Análises Minerais e Rochas (LAMIR). A leitura foi realizada com ângulo de 3,5°, com ângulo final de 69,9941° com passo angular de 0,0167113° e tempo por passo de 10,160 s.

A análise das barras de argamassa moída objetivaram identificar, de forma qualitativa, a presença ou redução de compostos minerais que podem ser consumidos com a hidratação do cimento e conseqüente exposição a reação agressiva de NaOH a 80°C em comparação com as barras de referência, com isso permite-se uma comparação da intensidade dos picos principais da barras com adições minerais e correlacionar com a expansão devido a reação álcali-sílica.

4.4.4. Fluorescência de Raios X (FRX)

A FRX pode ser classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo

de irradiação utilizando-se uma fonte de raios-X (tubo de raios-X, indução por partícula, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc), um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas (efeito fotoelétrico). Para estabilização desta forma excitada, elétrons das camadas eletrônicas mais externos caem rapidamente para as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia envolvidos. Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta maneira, a energia da radiação emitida pode ser diretamente utilizada na identificação da espécie em questão. Por outro lado, como a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos (JENKINS, 1970; EWING, 1972).

A análise química semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) corresponde a uma técnica analítica multielementar para determinação de composição química de diversos materiais, sendo largamente utilizada em materiais geológicos como rochas, solos e sedimentos. Capaz de realizar análises qualitativas e quantitativas, possui uma ampla capacidade de detecção, cobrindo um número considerável de elementos em concentrações que variam de alguns ppm a 100% (DUTRA e GOMES, 1984).

O preparo das amostras para este trabalho consistiu na moagem dos fragmentos das barras de argamassa, secagem, quarteamento das amostras em frações de 30 g, moagem das 30 g e confecção de pastilhas prensadas, sendo 7,0 g de amostra e adição de 1,4 g de cera orgânica. Após a formação das pastilhas, estas foram submetidas ao ensaio de perda ao fogo a 1.000 °C por 2 horas e a análise química semi-quantitativa foi realizada no equipamento marca PANALYTICAL, modelo AXIOS MAX e o Software de interpretação SuperQ 5.3.

4.4.5. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A termogravimetria determina a perda de massa da amostra em função da temperatura. As parcelas de massa, conforme a faixa de temperatura, são atribuídas à decomposição térmica dos hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio), à desidratação do hidróxido de cálcio e a volatilização do anidro carbônico do

carbonato de cálcio. Portanto esta técnica viabiliza o acompanhamento da evolução da hidratação em função do tempo, por determinação das perdas de massa decorrentes dessas reações térmicas.

A caracterização térmica avalia o comportamento da amostra durante o aquecimento, sendo ligada a uma balança de precisão, que permite o registro das variações de massa em função da temperatura. Com a curva da termogravimetria derivada (DTG) que representa a primeira derivada da TG pode-se obter um resultado mais detalhado do comportamento da amostra, indicando com precisão, por exemplo, a determinação da temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima, o teor de *portlandita* ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), entre outros pontos.

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada no CLAMBU - Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) em equipamento da TA Instruments modelo SDT 2960, em atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2) com fluxo de 100 mL/min., utilizando cadinho de alumina como porta amostra. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min., aplicada até 1200°C. A massa de amostra dos diferentes materiais ensaiados é de 10 mg.

O sistema de controle atmosférico é de grande importância, pois os gases presentes no momento da análise podem ou não reagir com a amostra, tendo efeitos diretos nas variações de massa.

4.4.6. Porosimetria por intrusão de mercúrio

Ensaio de porosimetria determinam a permeabilidade do material baseando-se na porosidade superficial do mesmo.

Para a realização das análises porosimétricas, fragmentos representativos de aproximadamente 1,0 cm² das barras de argamassa expostas a NaOH e água destilada de todas as substituições do cimento foram secos em estufa a uma temperatura média de 100°C por aproximadamente 24 horas. Depois do resfriamento à temperatura ambiente, as amostras foram colocadas no porta-amostra com mercúrio.

Antes de se retirar a amostra da estufa, pesou-se o penetrômetro vazio. Uma vez pesado o penetrômetro, tara-se a balança (com 5 casas decimais de precisão) e pesa-se este com as amostras, para se obter o peso das amostras. O passo seguinte

é ligar o computador que está acoplado ao equipamento para iniciar o ensaio e inserir o penetrômetro na câmara de baixa pressão.

O ensaio consiste de três instantes – o primeiro quando o aparelho cria vácuo no interior do penetrômetro para aplicar sobre as amostras uma pressão de 1,5 psi a 30 psi, denominada etapa da baixa pressão. O segundo inicia-se com a pesagem do penetrômetro contendo as amostras e mercúrio para colocá-lo na câmara de alta pressão, onde recebe uma pressão crescente de 30 psi a 61000 psi. O terceiro instante é a leitura do diâmetro médio dos poros da amostra e demais propriedades de permeabilidade e porosidade da amostra.

O princípio da metodologia consistiu-se em medir o volume de intrusão de mercúrio por grama de amostra (mL/g), característico de cada pressão aplicada, possibilitando expressar este volume em função do diâmetro dos poros.

Há um conceito bem estabelecido no meio científico e comprovado pela literatura de que as adições ativas contribuem para o refinamento do tamanho dos poros na estrutura das pastas hidratadas, mas tendem a aumentar a porosidade total. Por outro lado, o produto da RAS gerado no ensaio acelerado contribui para a redução da porosidade total da argamassa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão divididos em: caracterização dos materiais, finura das adições minerais, índice de atividade pozolânica das adições, expansão das barras de argamassa a partir do ensaio acelerado preconizado na NBR 15577:2008 por reação álcali-sílica, ensaios físicos e químicos para a o estudo da microestrutura de seções das barras de argamassa após o ensaio de expansão, como apresentados a seguir.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1. Cimento

O cimento utilizado é do tipo Portland CP V ARI, pois este é o mais usado em ensaios que visam medir a reatividade dos agregados quanto à reação álcali-sílica, além de ser o cimento com o menor teor de adições em fábrica. Desta forma, não há a influência de qualquer adição mineral além da colocada em substituição parcial do cimento Portland, foco desta pesquisa.

As características químicas e físicas deste cimento estão apresentadas nas Tabelas 4 e 5, obtidas empregando-se métodos de ensaio normalizados no país. Os dados de SiO₂, CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃ e SO₃ foram obtidos por fluorescência de Raios-X e de informações fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4: Características químicas do cimento Portland CP V – ARI.

Aglomerante	Análise Química (%)									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	CaO livre*	Res. Insolúvel*	Perda Fogo
CP V - ARI	59,36	16,27	5,06	2,77	4,63	5,30	1,06	1,46	0,67	3,43

* Valores fornecidos pelo fabricante.

Tabela 5: Características físicas do cimento CP V - ARI

Aglomerante	Características Físicas		
	Blaine (m ² /g)	BET (m ² /g)	Massa específica (g/ cm ³)
CP V - ARI	0,451	1,070	3,13

5.1.2. Adições minerais

As adições minerais utilizadas são o filer quartzoso, resíduo de cerâmica vermelha, cinza volante, metacaulim, sílica ativa e a sílica de casca de arroz. Nestas adições foram identificadas as amostras que apresentaram atividade pozolânica confirmada pelo ensaio de Chapelle modificado com as suas respectivas áreas específicas pelo método Blaine e BET.

5.1.2.1. Fíler quartzoso

O Fíler quartzoso utilizado neste estudo foi comercialmente chamado de Sílica Malha 325 e foi disponibilizado pela Mineração Jundu. O produto foi extraído e beneficiado na cidade de Araguari, interior do estado de São Paulo. Material com massa específica de 2,60 g/cm³.

As propriedades químicas obtidas a partir da fluorescência de raios-X para o filer estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Composição química das adições minerais inertes.

Adição Mineral	Composição química (%)								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Demais Óxidos	Perda Fogo
Fíler Quartzoso	-	94,45	2,76	-	-	1,18	0,29	0,05 ^{II}	1,3

^I SrO e MnO
^{II} TiO₂, Ho₂O₃, GeO₂, CuO, ZnO e NiO

Com a análise da composição química do filer quartzoso, como já era esperado, a adição apresentou um elevado teor de dióxido de silício, aproximadamente 95%.

A Figura 25 apresenta o difratograma de raios-X para o filer quartzoso, indicando que neste filer foram identificadas como fase mineralógica apenas o quartzo. Outro item importante a se observar no difratograma é a inexistência de halo amorfo, portanto este material não dispõe de fração vítrea passível de reatividade química com os compostos do cimento. Apesar disto, devido à finura do material, ele pode ser utilizado como material de enchimento, melhorando o empacotamento das

partículas nas misturas e contribuindo para melhor densificação dos compósitos cimentícios.

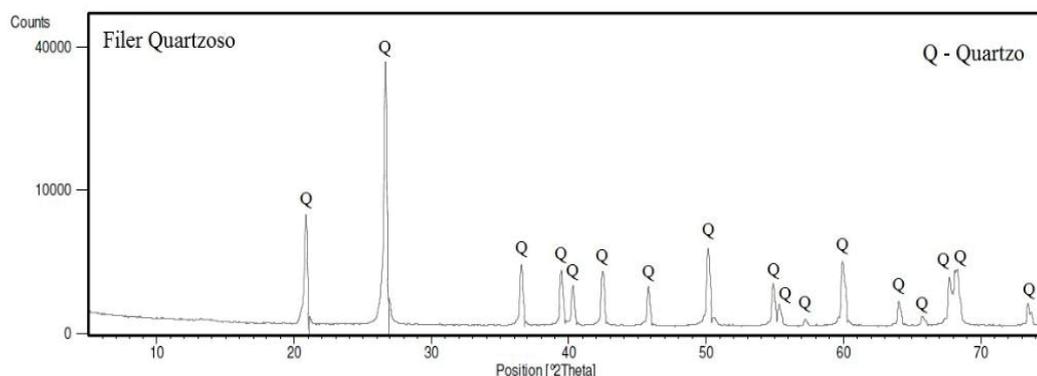


Figura 25: Difratograma dos filler quartzoso.

As características físicas do fíler estudado em comparação com o cimento pode ser observada na Tabela 7. O fíler quartzoso apresentou maior área específica em comparação com o cimento CPV ARI e menor massa específica.

Tabela 7: Características físicas do fíler quartzoso em comparação com o cimento CPV ARI

Adição Mineral	Características físicas	
	BET (m^2/g)	Massa específica (g/cm^3)
Cimento CPV ARI	1,070	3,13
Fíler Quartzoso	1,227	2,60

5.1.2.2. Adições minerais potencialmente e reconhecidamente pozolânicas

As adições minerais utilizadas com pozolanicidade ou potencialmente reativas utilizadas neste estudo são: resíduo de cerâmica vermelha, cinza volante, metacaulim, sílica ativa e sílica de casca de arroz.

Como adição com possível potencialidade pozolânica utilizou-se o resíduo de cerâmica vermelha que é oriundo de blocos cerâmicos provenientes de olarias da região de Prudentópolis / PR. Inicialmente, o material foi triturado em britador para a obtenção de 100% de material passante pela peneira de abertura 4,8 mm (peneira nº. 4). A partir disso, o material passante foi moído em moinho de bolas (abrasão Los

Angeles) durante os tempos determinados: 30, 60 e 90 minutos. Desta forma, são três as amostras de cerâmica moída, ou seja:

- Resíduo cerâmico moído por 30 minutos;
- Resíduo cerâmico moído por 60 minutos;
- Resíduo cerâmico moído por 90 minutos.

Conforme estudos apresentados por Adorno (2013), as adições de RCV tiveram comportamento similar de expansão, desta forma, optou-se por escolher para este trabalho a adição que possuiu melhor resultado na mitigação da reação álcali-sílica que é a com maior tempo de moagem (90 minutos).

A cinza volante utilizada possui massa específica de 1,95 g/cm³.

O metacaulim utilizado possui massa específica medida de 2,50 g/cm³.

A sílica ativa utilizada possui massa específica medida de 2,18 g/cm³.

A sílica de casca de arroz foi proveniente de combustão controlada em caldeira com leito fluidizado na Geradora de Energia Elétrica Alegrete (GEEA), com massa específica de 2,12 g/cm³.

As composições químicas das adições minerais possivelmente pozolânicas estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Composição química das adições minerais potencialmente pozolânicas

Adição Mineral	Composição química (%)								Perda Fogo
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Demais Óxidos	
Cerâmica Vermelha	0,18	53,13	34,10	5,05	-	1,18	1,23	1,18 ^I	3,95
Metacaulim	0,07	39,72	49,66	1,68	-	1,41	-	1,24 ^{II}	6,23
Cinza Volante	1,60	57,80	26,30	6,20	0,80	0,30	3,00	1,78 ^{III}	1,99
Sílica Ativa	0,19	92,35	2,21	0,05	-	1,52	0,94	0,04 ^{IV}	2,70
Sílica Casca Arroz	0,43	88,47	2,72	0,05	-	1,55	1,46	0,49 ^V	4,84

^I TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃, V₂O₅, Y₂O₃, Rb₂O, GeO₂, MnO, ZnO e SrO;

^{II} TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃, Ga₂O₃, Y₂O₃, Rb₂O, GeO₂, MnO, ZnO e SrO;

^{III} TiO₂, Rb₂O, MnO, ZnO, CuO, P₂O₅, Tm₂O₃ e SrO;

^{IV} CuO, ZnO, MnO e Rb₂O;

^V CuO, ZnO, MnO, P₂O₅, Tm₂O₃ e Rb₂O.

As adições minerais oriundas da calcinação de argilas, como o resíduo de cerâmica vermelha e o metacaulim, apresentam como características consideráveis teores de aluminatos e silicato, assim como teor acima de 1% de óxidos férricos devido às suas origens.

De acordo com os resultados observa-se que o metacaulim não cumpre os requisitos exigidos pela NBR 15.894-1:2010 no que diz respeito aos seguintes limites: teor de SiO_2 , entre 44 e 65%; teor de Al_2O_3 com limites entre 32 e 46%, teor máximo de SO_3 de 1%; e perda ao fogo de, no máximo, 4%.

Já a composição da sílica ativa mostra que este material se enquadra nas exigências mínimas preconizadas pela NBR 13.956:2012 apresentando teor de SiO_2 , superior a 85% e perda ao fogo menor que 6%.

As Figuras 26, 27 e 28 apresentam os difratogramas de raios-X das adições minerais resíduo de cerâmica vermelha, cinza volante e metacaulim.

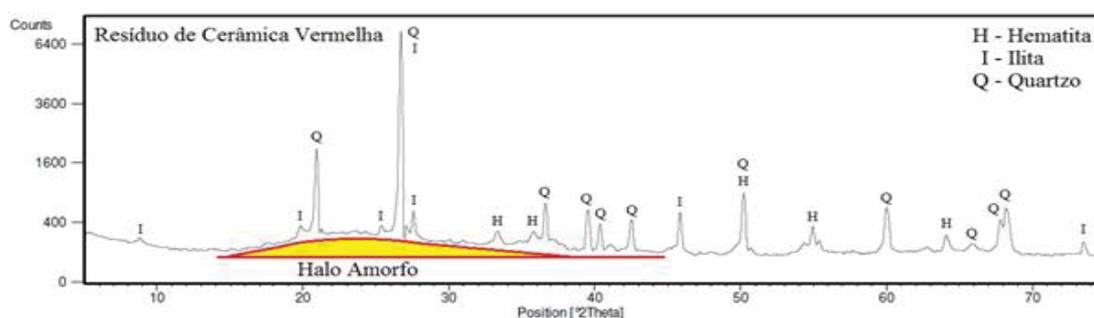


Figura 26: Difratograma de raios-X da adição mineral resíduo de cerâmica vermelha.

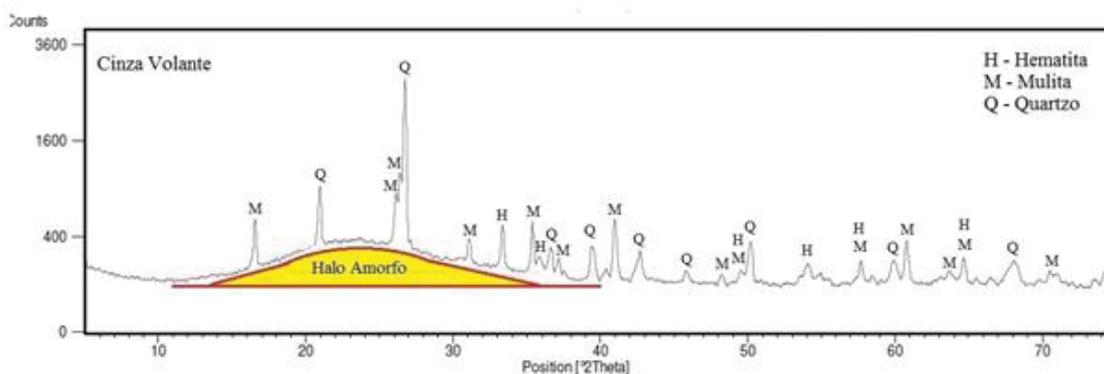


Figura 27: Difratograma de raios-X da adição mineral cinza volante

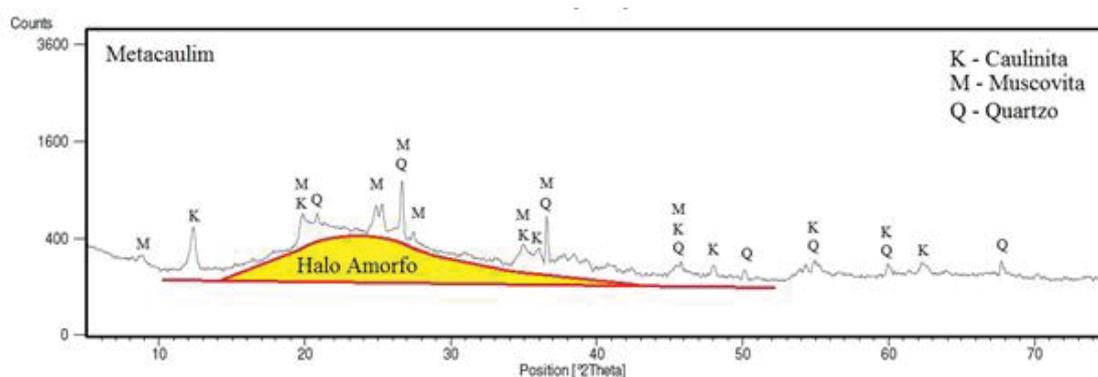


Figura 28: Difratograma de raios-X da adição mineral metacaulim.

No caso da amostra de metacaulim (Figura 28), evidenciam-se picos referentes ao quartzo, à caulinita, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, e a muscovita $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, e uma região de estrutura vítrea, composta por sílica e alumina. Por fim, a cinza volante apresenta predominância de compostos como o quartzo, hematita e mulita ($3Al_2O_3.2SiO_2$), além do halo amorfo da fração vítrea.

A cinza volante apresentou tênue halo amorfo, similar ao resíduo de cerâmica vermelha. Para a cinza volante, a queima adequada do carvão mineral (matéria-prima desta adição mineral) é determinante para a qualidade da adição, logo, teores de carbono presentes na composição química são indicativos da queima incompleta do carvão (AZEVEDO, 2002). Porém, a Tabela 8 não apresenta de forma explícita o quantitativo de carbono presente, para tanto, pode-se ter uma estimativa deste a partir do resultado de perda ao fogo. Todavia, evidencia-se que tal resultado inclui perda de carbono residual e água adsorvida.

De acordo com Neville (1997), caldeiras modernas possuem alta eficiência de queima de carvão mineral e produzem cinzas volantes com baixos teores de carbono, comumente inferiores a 3%. Acrescenta-se ainda que o dióxido de silício e de aluminato situam o material em faixas que classificam este material como de origem betuminosa.

A análise química da sílica de casca de arroz mostra que praticamente 89% deste material é formado por sílica (SiO_2) e pequenos teores de CaO e K_2O , porém, o fator determinante da reatividade pozolânica de um material depende do grau de amorficidade da sílica que o compõe.

Na Figura 29 observa-se o difratograma de raios-X da sílica ativa e da sílica de casca de arroz, que indica que a sílica da cinza a partir da casca de arroz está em sua grande maioria em estado vítreo e uma pequena parcela está organizada como cristobalita, uma das formas polimórficas do dióxido de silício. O principal indício do caráter amorfo deste material é a apresentação do halo amorfo destacado na Figura 29. Deve-se verificar que o tamanho do halo amorfo da sílica de casca de arroz (SCA) é muito mais insinuado do que o apresentado pelo resíduo de cerâmica vermelha (RCV).

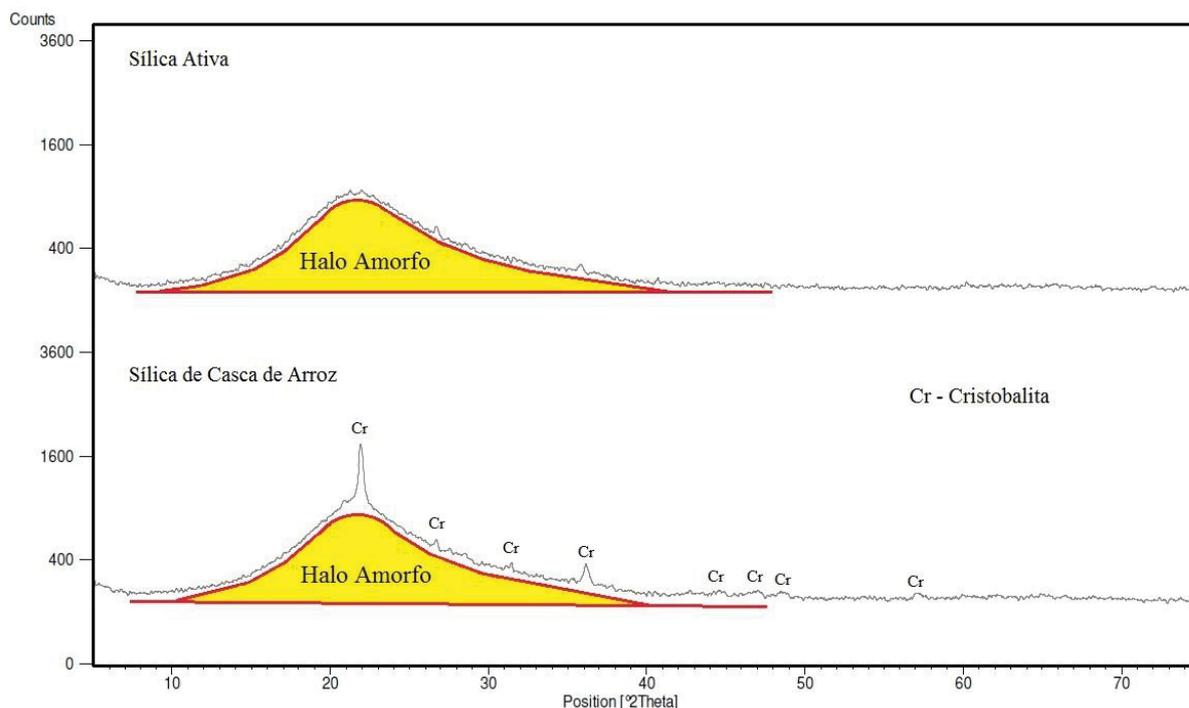


Figura 29: Difratomogramas das adições minerais sílica ativa e sílica de casca de arroz.

Pela análise do difratograma de raios-X, apresentado na Figura 29, a sílica ativa apresentou um halo amorfo, característica de sua alta reatividade química, com praticamente ausência de cristalinidade. Observa-se também que a sílica de casca de arroz apresentou uma parcela mineral no estado amorfo, com picos de difração resultantes da cristalinidade de sua fase predominante, a cristobalita.

As características físicas das adições minerais potencialmente e reconhecidamente pozolânicas podem ser observadas na Tabela 9.

As adições minerais pozolânicas analisadas tem em comum uma elevada área específica, com resultados do ensaio B.E.T. dando acima de $13 \text{ m}^2/\text{g}$, exceto para a cinza volante que apresentou resultados próximos a $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta característica atua diretamente na pozolanicidade dos materiais e também na demanda de água de amassamento para um mesmo abatimento.

As adições que apresentaram maior área específica foram o metacaulim com características físicas que cumprem as exigências mínimas preconizadas pela NBR 15.894-1:2010, ou seja, B.E.T. superior a $15,0 \text{ m}^2/\text{g}$ e a sílica ativa que apresentou área específica B.E.T. compreendida entre $15,0$ e $30,0 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 9: Características físicas das adições minerais potencialmente pozolânicas

Adição Mineral	Características físicas	
	BET (m^2/g)	Massa esp. (g/cm^3)
Cimento CPV ARI	1,070	3,13
Cerâmica vermelha 90 minutos	13,112	2,63
Metacaulim	23,258	2,50
Sílica ativa	20,238	2,18
Cinza volante	1,096	1,95
Sílica casca arroz	14,692	2,12

A área superficial específica BET da cerâmica moída e da sílica de casca de arroz estão acima de 12 vezes maior que a área do cimento. A área superficial específica BET do filer quartzoso é aproximadamente 10 vezes menor que a cerâmica vermelha. A cinza volante apresentou resultado aproximadamente igual ao cimento.

5.1.3. Agregado

O material escolhido para o experimento foi caracterizado por Tiecher (2005) e utilizado por Valduga (2008), sendo granito proveniente de rocha potencialmente reativa, com expansão entre 0,1% e 0,19% aos 16 dias em barras de argamassa, de acordo com especificações da ASTM C 1260:2001, proveniente da região de Curitiba-PR. Este mesmo agregado apresenta histórico de manifestações patológicas diagnosticadas como reação álcali-agregado em obras hidráulicas nacionais.

O agregado utilizado foi processado com o mínimo de britagem necessária, utilizando-se o aparelho de Abrasão Los Angeles (Figura 30). Desta forma, foram obtidas as frações em massa de agregados requeridas na NBR 15577-4:2008, que são os materiais retidos nas peneiras: 2,36 mm, 1,18 mm, 0,60 mm, 0,30 mm e 0,15 mm.



Figura 30: Agregado utilizado para o ensaio e britador Los Angeles (mesmo modelo utilizado para a britagem dos materiais)

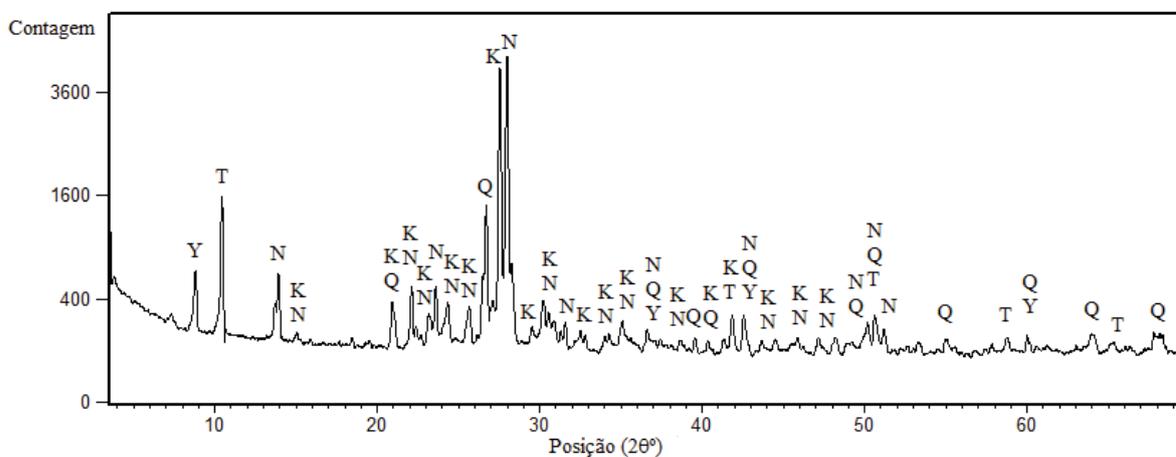
Na Tabela 10 estão indicadas as características químicas do agregado a partir do ensaio de fluorescência de raios-X realizado no Laboratório de análises minerais e rochas (LAMIR).

Tabela 10: Composição química do agregado reativo

Composição química (%)								
	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)
Agregado	63,5	15,1	7	6,6	4,4	2,1	0,5	0,2
	MgO (%)	SO ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	Rb ₂ O (%)	ZnO (%)	P.F. (%)	
	0,2	0,1	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	-0,04	

A Figura 31 apresenta o difratograma de raios-X para o agregado reativo utilizado neste trabalho.

AGREGADO: FELDSPATO POTÁSSICO



Mineral	Abreviação	Ficha
Albita	N	09-0466
Biotita	Y	02-0057
Sanidina	K	22-0687
Quartzo	Q	46-1045
Tremolita	T	09-0437

Figura 31: FRX para a caracterização do agregado utilizado nos ensaios

A partir dos resultados de difratometria de raios-X e fluorescência de raios-X o agregado foi classificado como feldspato potássico.

Na Figura 32 são apresentados o resultado da análise termogravimétrica do agregado utilizado neste trabalho.

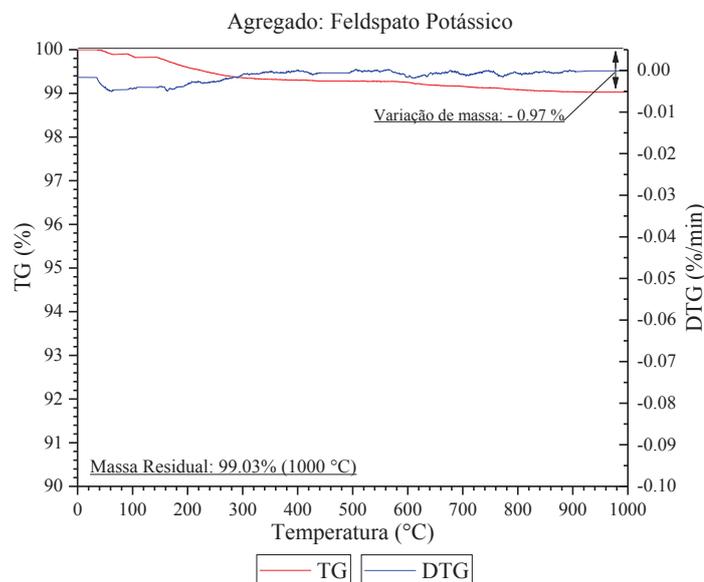


Figura 32: Análise termogravimétrica do agregado feldspato potássico

Pela análise termogravimétrica do agregado feldspato potássico pode-se destacar a perda de massa que houve, próximo a 1,0%, isto se deve a umidade, dióxido de carbono ou outras impurezas.

De acordo com Tiecher (2005), a presença da umidade e a aderência desenvolvida nas primeiras idades entre o agregado e a pasta de cimento contendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$, influencia a reação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com feldspato (presente no agregado). Além disso, a cal que poderá penetrar no agregado também reagirá, fazendo com que sejam liberados álcalis sob a forma de KOH, NaOH e/ou silicatos de sódio e potássio, sendo que o silicato de sódio é liberado sob a forma de gel parcialmente solúvel em água. Quando os álcalis chegarem a uma determinada concentração, os silicatos de cálcio tenderão a dissolver em silicato de sódio e potássio, formando um vidro (gel), contendo cálcio, sódio, potássio e sílica em torno do agregado. Esse gel é parcialmente solúvel em água e pode expandir de acordo com a chegada ou saída de água.

Constantiner e Diamond (2003) verificaram que os feldspatos liberam quantidades significativas de álcalis na solução dos poros do concreto, sendo que esses álcalis podem desencadear a RAA mesmo se o cimento utilizado tiver baixo

teor de álcalis. A Figura 33 do trabalho de Constantiner e Diamond (2003) mostra que a concentração alcalina é maior quando utilizado somente agregado feldspático.

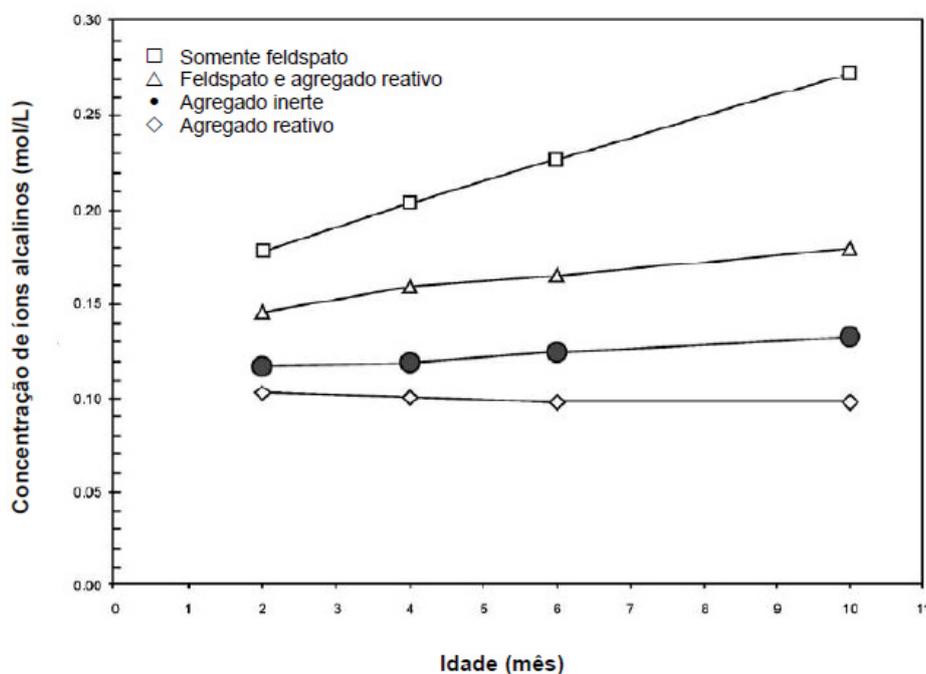


Figura 33: Concentração alcalina na solução dos poros do concreto em função do tempo (CONSTANTINER; DIAMOND, 2003)

5.2. FINURA DOS AGLOMERANTES E DO FÍLER

Os ensaios relacionados com a finura dos aglomerantes foram conduzidos por terem papel relevante no comportamento e reatividade do compósito de cimento Portland.

O cimento, filer quartzoso, resíduo de cerâmica vermelha 90 minutos, cinza volante, metacaulim, sílica ativa, sílica de casca de arroz, foram caracterizados quanto à distribuição granulométrica. A Figura 34 apresenta a distribuição granulométrica dos materiais em comparação com o cimento CPV ARI.

A sílica de casca de arroz foi a adição com curva granulométrica mais próxima do cimento Portland e a cinza volante foi a adição com as partículas maiores de maneira geral em comparação com as demais.

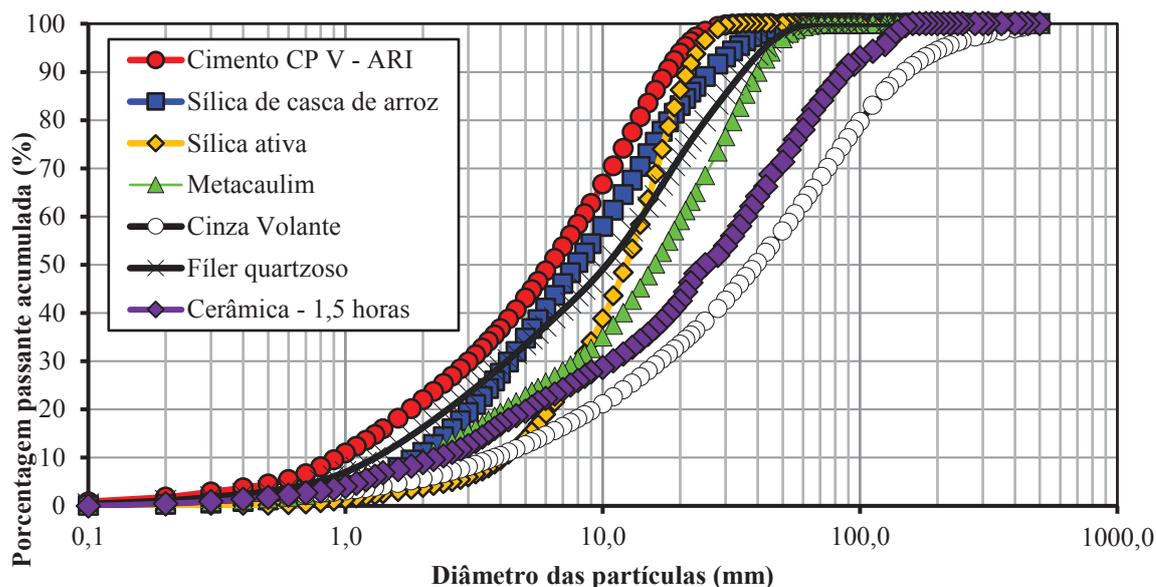


Figura 34: Distribuição granulométrica das adições minerais - comparação com o cimento empregado

5.3. ATIVIDADE POZOLÂNICA DAS ADIÇÕES MINERAIS

As técnicas usadas para investigar o potencial pozolânico dos resíduos provenientes das adições minerais foram: ensaio Chapelle modificado (NBR 15.895:2010), IAP com cal (NBR 5.751:2012) e IAP com cimento (NBR 5.752:2012).

5.3.1. Índice da atividade pozolânica pelo método Chapelle modificado

O resultado da atividade pozolânica das adições minerais foi primeiramente obtido com o método Chapelle modificado conforme Tabela 11.

Tabela 11: Atividade pozolânica pelo método Chapelle modificado

Adições minerais	Atividade Pozolânica (mg Ca(OH) ₂ /g amostra)
Fíler quartzoso	140
Resíduo cerâmico 90 minutos	537
Metacaulim	1193
Cinza volante	408
Sílica ativa	1542
Sílica de casca de arroz	1336

Consumo mínimo de Ca(OH)₂ para pozolanas é de 436 mg/g

As adições podem ser consideradas pozolanas que permitem a sua incorporação na composição do cimento Portland quando o consumo de CaO é superior a 330 mgCaO/g pozolana, e por estequiometria, este valor corresponde a 436 mg Ca(OH)₂. Assim, é possível constatar que a adição inerte quartzosa não apresenta reatividade e a cerâmica moída possui alguma reatividade sendo classificada como pozolana pelo método.

O metacaulim, a sílica ativa e a sílica de casca de arroz fixaram a cal em teores bem elevados, acima de 1.100 mg Ca(OH)₂/g amostra, fazendo com que possam ser classificadas como pozolanas de alta reatividade.

De acordo com o prescrito na NBR 15894/10, no metacaulim a atividade pozolânica através do método Chapelle modificado é opcional, mas quando este for utilizado como forma de análise, deverá apresentar mínimo de 750 mg Ca(OH)₂/g pozolana, desta forma, o metacaulim estudado cumpre este requisito da norma.

Já a cinza volante fixou um valor inferior ao recomendado (408 mg Ca(OH)₂/g), numa primeira análise sendo classificada como material não pozolânico. Este resultado está em consonância com os estudos realizados por Gava e Prudêncio Jr (2007), que obtiveram um consumo de 369 mg Ca(OH)₂/g de cinza volante que também é inferior ao mínimo recomendado para a sua classificação como pozolana. Além disso, Kanning (2013) obteve como valor médio o consumo de 437 mg Ca(OH)₂/g de cinza volante, podendo classificá-la como pozolana, porém com baixa reatividade.

5.3.2. Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cal

Os resultados do índice de atividade pozolânica (IAP) com cal para o fíler e para as adições potencialmente pozolânicas e adições reconhecidamente pozolânicas constam na Figura 35.

As argamassas com adições minerais inertes e a cinza volante, apresentaram resistência à compressão abaixo do mínimo de 6,0 MPa preconizado pela NBR 12.653:2012. De fato, este comportamento previsível evidencia não haver atividade química significativa entre o hidróxido de cálcio e o fíler quartzoso e, desta forma, esta adição não é classificada como pozolana.

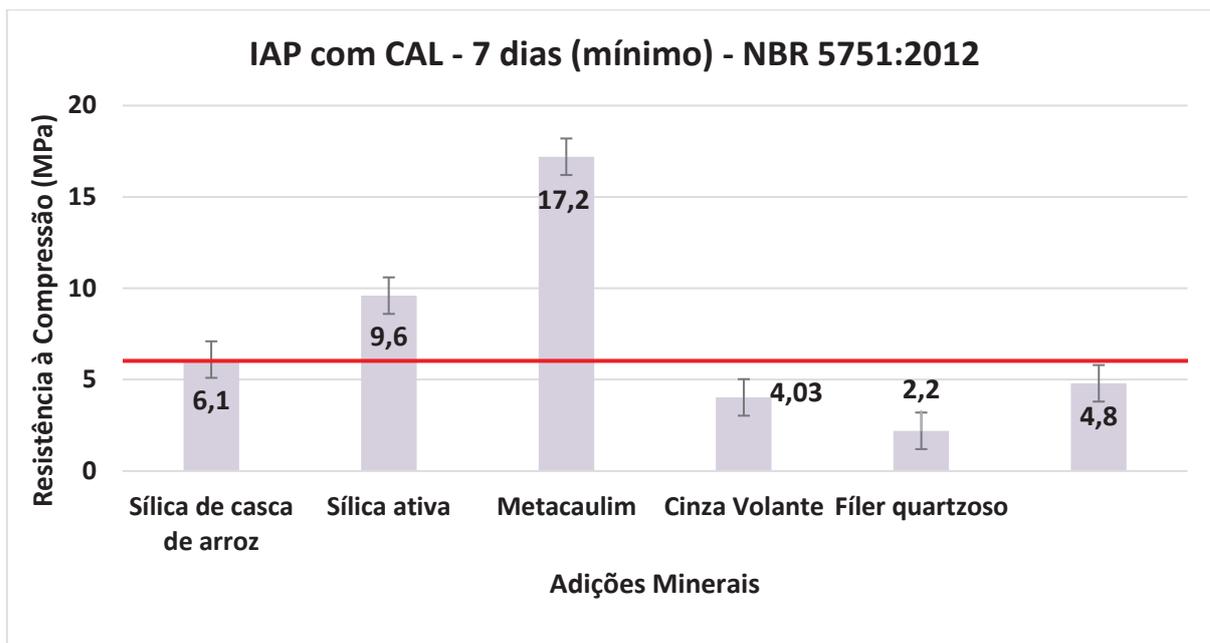


Figura 35: Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal.

A argamassa com adição de material cerâmico apresentou resistência à compressão inferior ao mínimo preconizado pela norma, indicando, por esta metodologia, que tal adição, não pode ser classificada como pozolana.

No caso da sílica da casca de arroz, esta adição foi classificada como uma pozolana, apesar de que o resultado foi no limiar de pozolanicidade, que é um resultado contraditório com os dados obtidos no ensaio Chapelle modificado (de acordo com a NBR 15.895:2010) que indicou elevada pozolanicidade deste material.

Já o metacaulim e a sílica ativa apresentaram altos índices de pozolanicidade, como se esperava e estão de acordo com o método Chapelle modificado.

A partir dos resultados do IAP com cal pode-se concluir que, a argamassa contendo metacaulim apresentou a maior resistência à compressão dentre as adições minerais ativas estudadas, atingindo 17,2 MPa aos 7 dias de idade, seguido da argamassa com sílica ativa, com resistência à compressão média de 9,6 MPa. Em ambos os casos toda a *portlandita* foi consumida pela adição, pode-se considerar que deve existir diferença na estrutura cristalina formada em cada adição, pois as resistências foram bem distintas. Como tanto para o metacaulim como para a sílica ativa houve material amorfo remanescente isso indica que nem todo o potencial reativo de cada uma delas foi medido. Já, no caso da sílica de casca de arroz, a identificação de *portlandita* no difratograma possibilita a continuidade da reação

química, que foi interrompida pelo término do ensaio, portanto, há potencial para que a reação tenha continuidade, desde que disponível um maior tempo de cura.

5.3.3. Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cimento Portland

O ensaio conforme a NBR 5.752:2012 (IAP com cimento Portland) requer que as argamassas disponham, no estado fresco, de consistência pré-estabelecida (225 ± 5 mm), o que resulta em variados volumes de água de amassamento em função das características físico-químicas das adições minerais. A norma NBR 12.653:2012 estabelece como limite um adicional de 10 a 15% sobre o volume de água de mistura da argamassa de referência, o que impacta na resistência à compressão da argamassa.

A Figura 36 apresenta a demanda de água das argamassas quando da substituição parcial do cimento por fíler quartzoso, sílica ativa, metacaulim, sílica de casca de arroz ou resíduo de cerâmica vermelha. A argamassa de referência, somente com cimento, foi moldada na relação água/cimento igual a 0,48 (150 gramas de água).

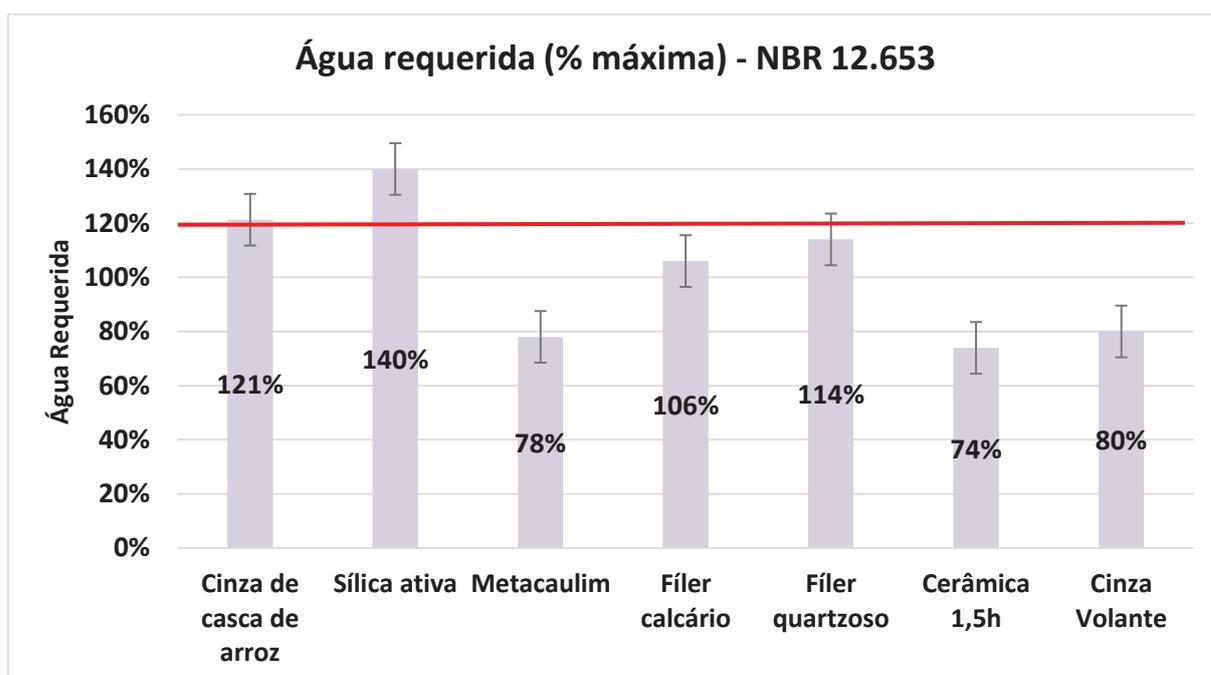


Figura 36: Demanda percentual de água de amassamento das argamassas de cimento Portland contendo adições minerais em relação à argamassa de referência.

Na Figura 37 são apresentados os resultados de resistência à compressão das argamassas de cimento Portland com todas as adições estudadas. A argamassa de referência atingiu, em média, a resistência à compressão de 41 MPa.

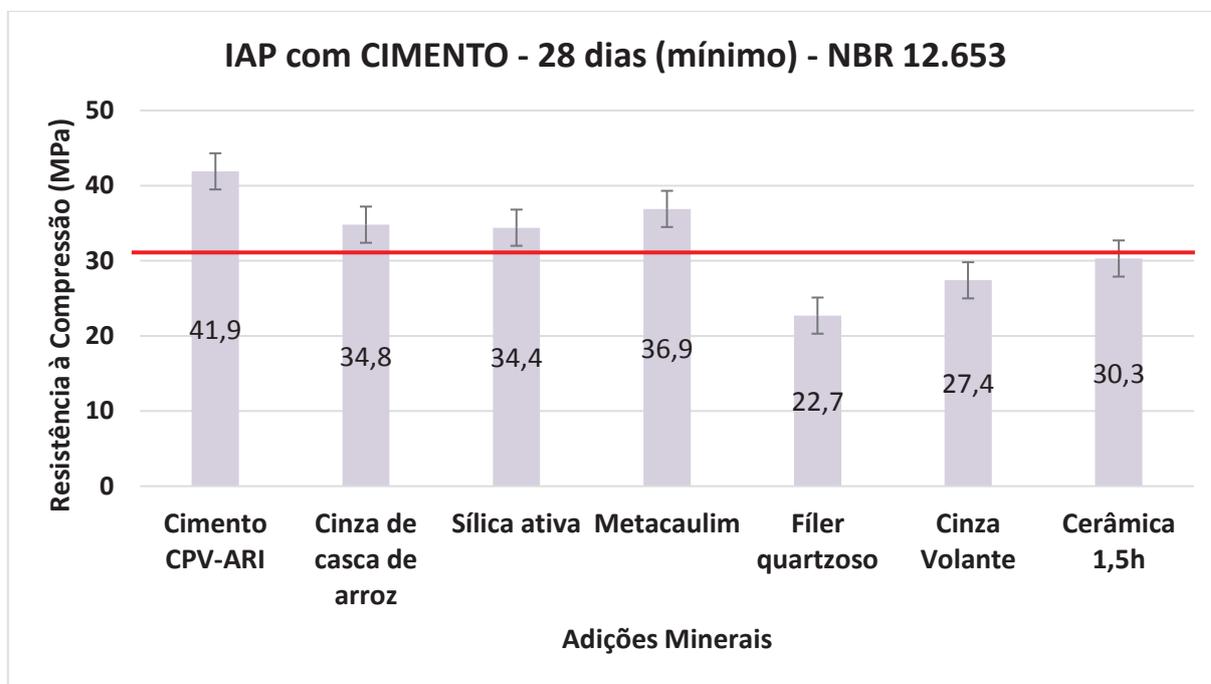


Figura 37: Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento.

A NBR 12.653:2012 estabelece um percentual mínimo de 75% da resistência à compressão da argamassa de referência para atribuir potencial pozolânico à adição mineral ensaiada. Assim sendo, no caso desta pesquisa, as argamassas com adições minerais devem atingir uma resistência mínima de 30,8 MPa, o que não ocorreu com a argamassa contendo filer quartzoso, cinza volante e material cerâmico, que chegaram muito próximo do valor limite. Portanto, o material cerâmico apresenta baixa reatividade pozolânica (não classificada como pozolana pela norma), estando este resultado de acordo com o ensaio de IAP com cal. Para a sílica de casca de arroz, o valor médio foi de 38,8 MPa, para a sílica ativa foi 34,4 MPa e para o metacaulim foi de 36,9 MPa, ou seja, foram classificados como adição pozolânica com certa folga.

Deve-se verificar que o tamanho do halo amorfo da sílica de casca de arroz (SCA) é muito mais insinuado do que o apresentado pelo resíduo de cerâmica vermelha (RCV), sendo este um fator determinante para explicar o fato de a SCA ter apresentado resultados bem acima do limite mínimo no ensaio de IAP com cimento.

Observa-se com os ensaios da atividade pozolânica das adições minerais com alta reatividade, como o metacaulim, a sílica ativa e sílica de casca de arroz, tem um potencial para consumir mais hidróxido de cálcio que as demais e, isto pode ter influência direta nos resultados obtidos devido à expansão por reação álcali-sílica. O consumo de hidróxido de cálcio a partir das adições minerais também influenciará em um aumento da resistência devido a formação de C-S-H_{secundárias}, característicos das adições pozolânicas.

O principal objetivo deste trabalho é a avaliação da mitigação da reação álcali-sílica com as diferentes adições minerais.

No trabalho apresentado por Adorno (2013) foram utilizadas as adições filer quartzoso, filer calcário, resíduo de cerâmica vermelha em três finuras diferentes com 30, 60 e 90 minutos, metacaulim, sílica ativa e sílica de casca de arroz, que conforme é apresentado na Figura 38 a evolução da expansão das barras de argamassa devido à reação álcali-sílica ao longo de 66 dias.

A argamassa de cimento CP V ARI, considerado cimento-padrão conforme as recomendações da NBR 15.577-4:2008, foi utilizada para classificar, de acordo com os critérios da NBR 15.577-1:2008, a potencialidade inócua ou reativa do agregado empregado neste experimento. Como a expansão aos 30 dias (0,15%) foi inferior à expansão limite de 0,19% estabelecida na referida norma, o agregado seria classificado como potencialmente inócua para uso em concreto. Vale salientar que o agregado utilizado neste experimento tem histórico de apresentar RAS em uma edificação nacional de barragem, cujo nome não se tem autorização para informar neste trabalho. A NBR 15.577-1:2008 indica que nos casos em que haja histórico de RAA, o agregado deve ser considerado potencialmente reativo, então esta é a efetiva classificação do agregado.

A utilização do filer quartzoso na composição do material ligante aparentemente atribuiu potencial de mitigação a esta adição, embora o resultado possa ser considerado idêntico ao valor limite de 0,10%. Os efeitos físicos do filer quartzoso interferem na microestrutura da matriz hidratada, o que propiciou redução da expansão da argamassa. Vale ressaltar, que com a substituição parcial do cimento por filer há a redução de álcalis e hidróxido de sódio, que resultam em menos produtos para a reação álcali-sílica.

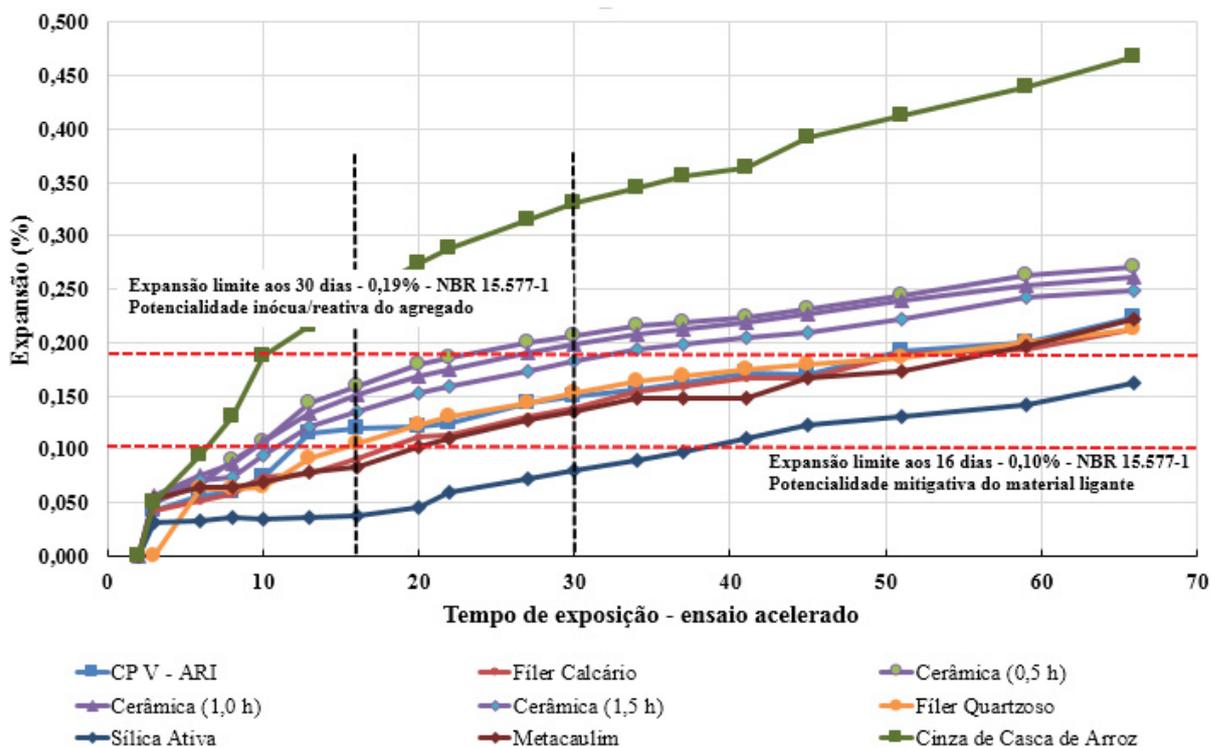


Figura 38: Reação álcali-sílica - evolução da expansão média das barras de argamassa com 100 % de cimento comparado com substituição de 10% do cimento por adições minerais (ADORNO, 2013).

Apesar de ter sido classificado como adição pozolânica, o ensaio representado na Figura 38 mostra que a sílica de casca de arroz elevou de forma acentuada a expansão por RAS.

O RCV, independentemente da finura, além de não mitigar a reação álcali-sílica, propiciou a expansão da argamassa a valores superiores ao observado na referência. O maior tempo de moagem do resíduo de cerâmica vermelha tendeu a reduzir a expansão da argamassa.

A análise geral, ao longo de 66 dias, mostra que o comportamento expansivo da argamassa com filer tende a se equiparar à série de referência após 20 dias, mantendo esta tendência ao longo do período estudado. Já a série contendo RCV, nas diferentes finuras, tende a manter maior expansão em comparação à série de referência para as idades avaliadas. De fato, a maior expansão ocorre sempre na amostra de resíduo de cerâmica vermelha com menor tempo de moagem.

Cabe salientar que a utilização de RCV, nos tempos de moagem de 0,5 e 1,0 hora, atribuiu potencialidade reativa às respectivas argamassas, pois estas superaram o valor limite de expansão de 0,19% aos 30 dias. A argamassa contendo o resíduo moído por 90 minutos apresentou expansão próxima ao limiar normativo para a

referida idade, o que atribui a esta adição mineral incerteza sobre a sua adequabilidade para a mitigação da reação álcali-sílica.

A Figura 38 mostra que a sílica de casca de arroz elevou de forma considerável a expansão por RAA, em comparação com a série de referência. Esta é uma constatação que está de acordo com estudo prévio de Zerbino et al. (2012), onde este tipo de adição também apresentou tendência a elevar o risco de ocorrência de reação álcali-sílica.

Para a avaliação e afim de confrontar os resultados com estes apresentados por Adorno (2013), fez-se outra sequência de moldagens com as seguintes adições:

- 100% cimento CPV-ARI utilizado como referência;
- O fíler teve resultado similar, desta forma escolheu-se apenas o fíler quartzoso para o ensaio;
- Resíduo de cerâmica com 90 minutos de moagem, melhor resultado apresentado para os resíduos de cerâmica;
- Cinza volante, adição comumente utilizada e que não foi utilizada no trabalho de Adorno 2013;
- Metacaulim, adição reconhecidamente pozolânica;
- Sílica ativa, escolhida por ter o melhor resultado na mitigação da reação álcali-sílica;
- Sílica de casca de arroz, para verificar a expansão superior ao cimento de referência.

5.4. EXPANSÃO DAS BARRAS DE ARGAMASSA POR REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA

Os resultados da expansão das barras de argamassa que ficaram na solução reativa de NaOH são apresentadas na Figura 39.

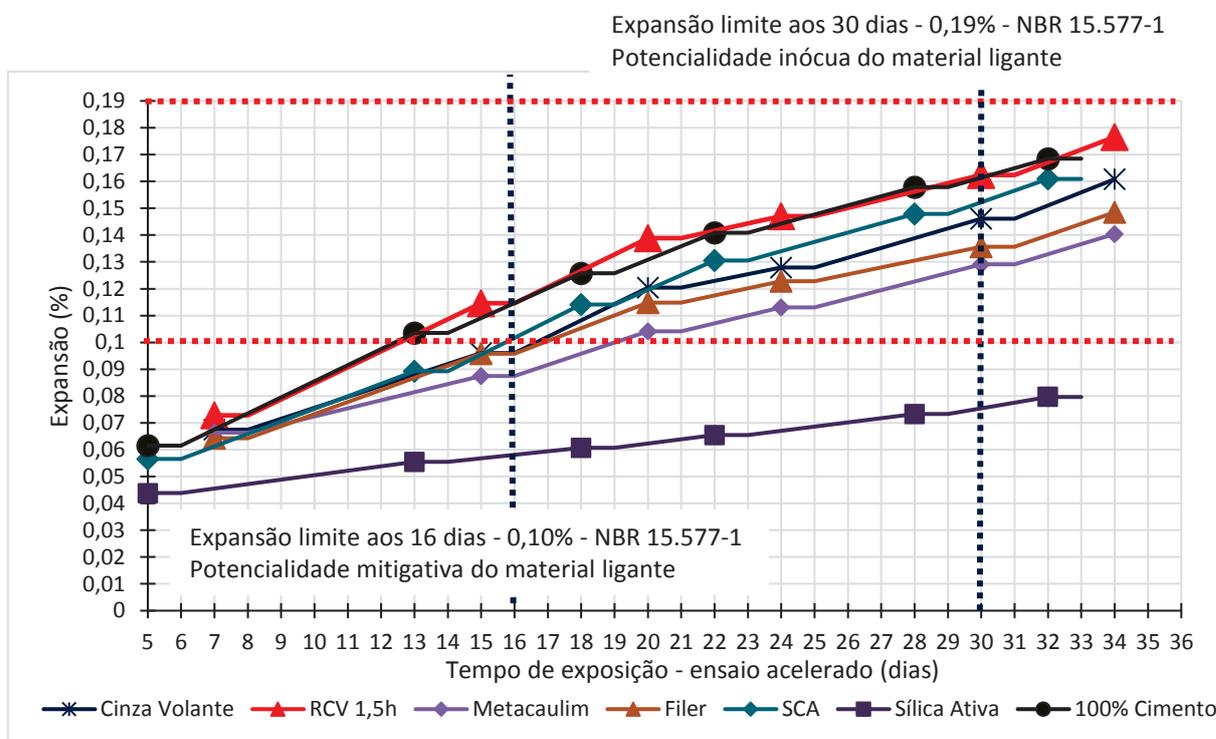


Figura 39: Reação álcali-sílica - evolução da expansão média das barras de argamassa com 100 % de cimento comparado com substituição de 10% do cimento por adições minerais.

Com os resultados apresentados nesta moldagem, a sílica ativa apresenta-se como a melhor adição mineral mitigadora da reação álcali-sílica como era esperado a partir dos resultados preliminares.

Para a comparação e verificação dos resultados aplicou-se a ferramenta de análise de variância (ANOVA), que é utilizado na comparação de médias das amostras. Este método testa duas hipóteses:

- Hipótese nula (H_0): os resultados de todas as amostras não diferem entre si;
- Hipótese alternativa (H_1): pelo menos um resultado difere dos outros.

Este método foi aplicado para os resultados medidos aos 16 dias e aos 30 dias.

Na Tabela 12 podem ser visualizados os resultados do cálculo ANOVA para os 16 dias de ensaio de expansão.

Verificou-se que os resultados são significativamente diferentes, com 95% de confiança, validando-se assim as análises posteriores, a diferença entre os resultados é confirmada pelo fato de F ser maior do que $F_{\text{crítico}}$.

Tabela 12: Análise ANOVA entre os valores de expansão aos 16 dias

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
CPV	3	0.350632	0.116877	2.06E-06
FQ	3	0.298947	0.099649	8.47E-07
RCV	3	0.358246	0.119415	4.45E-07
CV	3	0.302877	0.100959	1.40E-06
MT	3	0.272456	0.090819	1.04E-06
SA	3	0.175789	0.058596	1.97E-06
SCA	3	0.312632	0.104211	8.08E-06

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0.007399	6	0.001233	544.8666	9.15948E-16	2.847725996
Dentro dos grupos	3.17E-05	14	2.26E-06			
Total	0.007431	20				

O teste estatístico de Tukey apresentado na Figura 40 e Tabela 13 foi utilizado para comparação múltipla de resultados aos 16 dias de exposição, assim evidenciando as diferenças entre as adições, também com grau de confiança de 95%.

Os intervalos de confiança apresentam a interação entre duas amostras. Caso haja a intersecção entre o intervalo do limite inferior e superior das amostras com o eixo horizontal zero, pode-se afirmar que as diferenças entre elas não são significativas.

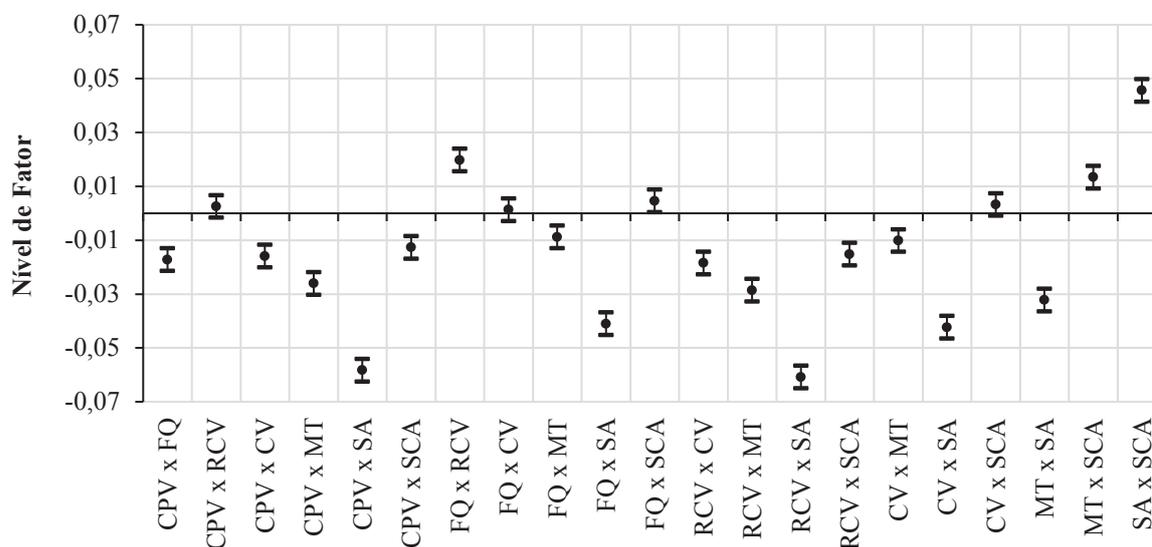


Figura 40: Análise comparativa entre médias de variação da expansão linear (teste de Tukey, para grau de confiança de 95%) de mesmas séries para a solução agressiva com tempo de exposição de 16 dias.

Tabela 13: Análise comparativa entre médias de variação da expansão linear (teste de Tukey, para grau de confiança de 95%) de mesmas séries para a solução agressiva com tempo de exposição de 16 dias.

	CPV	FQ	RCV	CV	MT	SA	SCA
CPV	X	2	1	2	2	2	2
FQ		X	2	1	2	2	2
RCV			X	2	2	2	2
CV				X	2	2	1
MT					X	2	2
SA						X	2
SCA							X

1	Não há diferença significativa
2	Há diferença significativa

Na Tabela 14 são apresentados os resultados do cálculo do teste de hipóteses ANOVA para os 30 dias de expansão em solução de NaOH 80 °C com grau de confiança de 95%.

Também verificou-se que os resultados são significativamente diferentes, com 95% de confiança, validando assim as análises posteriores e conclusões a respeito da adição com melhor efeito mitigador da reação álcali-sílica.

Tabela 14: Análise ANOVA entre os valores de expansão aos 30 dias

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
CPV	3	0.489561	0.163187	1.10E-07		
FQ	3	0.407018	0.135673	6.94E-06		
RCV	3	0.487368	0.162456	8.62E-07		
CV	3	0.438421	0.14614	5.57E-06		
MT	3	0.387193	0.129064	3.52E-06		
SA	3	0.229474	0.076491	1.97E-06		
SCA	3	0.463246	0.154415	2.77E-05		
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0.01631	6	0.002718	407.7032	6.88726E-15	2.847725996
Dentro dos grupos	9.33E-05	14	6.67E-06			
Total	0.016403	20				

O teste estatístico de Tukey apresentado na Figura 41 e Tabela 15 foi utilizado para comparação múltipla de resultados aos 30 dias de exposição, assim evidenciando as diferenças entre as adições, também com grau de confiança de 95%.

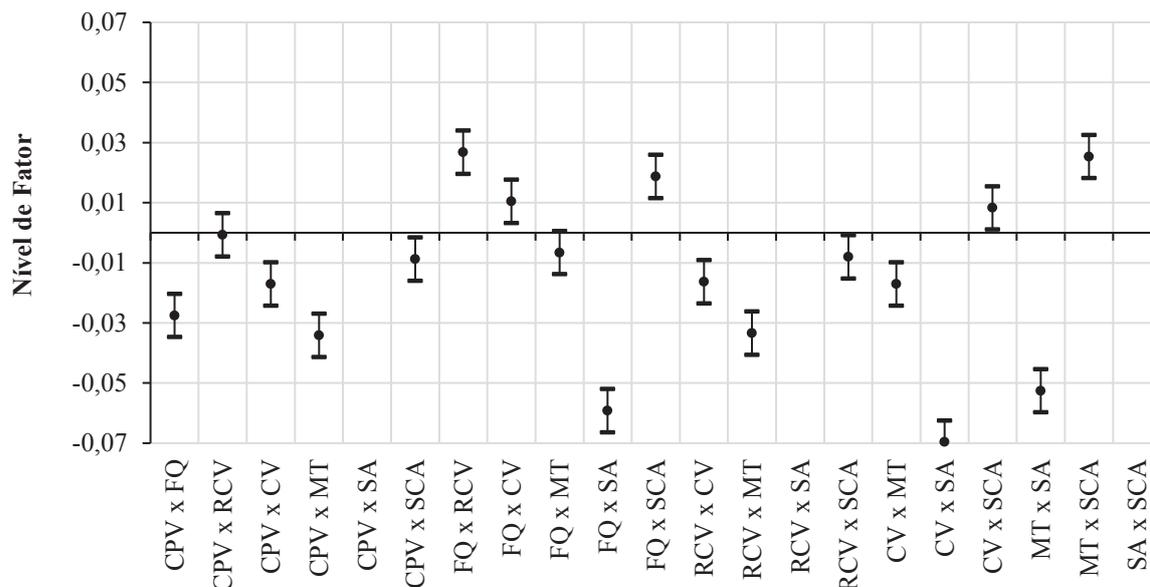


Figura 41: Análise comparativa entre médias de variação da expansão linear (teste de Tukey, para grau de confiança de 95%) de mesmas séries para a solução agressiva com tempo de exposição de 30 dias

As barras de argamassa com 100% de cimento CPV ARI chegaram próximas ao limite imposto, mas não ultrapassando-o, com valor próximo a 0,16%. Pela NBR 15577-4:2008 o agregado seria classificado como inócuo para uso em concreto, confirmando os valores encontrados por Adorno (2013).

A sílica de casca de arroz não apresentou a expansão superior às barras de referência, conforme observado por Adorno (2013) nas medições da expansão.

Nos resultados apresentados na Figura 41 e de acordo com o teste de Tukey não há diferença significativa entre a sílica de casca de arroz e a cinza volante.

Tabela 15: Análise comparativa entre médias de variação da expansão linear (teste de Tukey, para grau de confiança de 95%) de mesmas séries para a solução agressiva com tempo de exposição de 30 dias.

	CPV	FQ	RCV	CV	MT	SA	SCA
CPV	X	2	1	2	2	2	2
FQ		X	2	2	1	2	2
RCV			X	2	2	2	2
CV				X	2	2	1
MT					X	2	2
SA						X	2
SCA							X

1 Não há diferença significativa

2 Há diferença significativa

Verifica-se nos resultados aos 16 dias que as barras de argamassa com 100% de cimento apresentaram expansão maior que 0,10%, indicando que o agregado é potencialmente reativo, o resíduo de cerâmica vermelha não apresentou diferença significativa de acordo com o teste de Tukey para as barras de 100% de cimento, indicando que este material pode ser utilizado na substituição do cimento por não apresentar expansão maior que o cimento. Como o RCV é um resíduo, a sua utilização economicamente é viável e causa menos impacto ambiental, com uma menor emissão de CO₂ que é liberado na produção do cimento.

Para que o resíduo de cerâmica vermelha, um passivo ambiental decorrente da cadeia produtiva da cerâmica vermelha seja utilizado, faz-se sentido o desenvolvimento científico-tecnológico que viabilize meios para a destinação adequada deste resíduo.

De acordo com o teste de Tukey, o metacaulim, uma adição reconhecidamente pozolânica, teve a expansão analisada e conclui-se que não há diferença significativa para o fíler quartzoso, material sem potencialidade pozolânica.

A adição que apresentou uma mitigação da expansão causada pela reação álcali-sílica foi a sílica ativa, com diferença significativa para as demais adições. Ao fim dos 30 dias de ensaio a expansão estava próxima a 0,08%, abaixo do valor estipulado de 0,10% para 16 dias.

5.5. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS BARRAS DE ARGAMASSA

Para a análise física e química da microestrutura das séries com as barras de argamassa foram utilizados fragmentos das seguintes composições dos aglomerantes: 100% cimento Portland CPV ARI, fíler quartzoso, resíduo de cerâmica vermelha, cinza volante, sílica ativa e sílica de casca de arroz.

Barras que estavam na solução de NaOH a 80 °C em comparação com barras que estavam na água destilada a 50 °C.

5.5.1. Fluorescência de raios-X (FRX)

Por meio da fluorescência de raios-X foi possível identificar os elementos químicos constituintes de cada material e a determinação dos teores destes. Como pode ser observado na Tabela 16.

Abreviação: M N Y C G K P Q T

Figura 42: Exemplo do resultado de difração de raios-X para as barras de argamassa de 100% cimento CPV ARI

AGREGADO: FELDSPATO POTÁSSICO

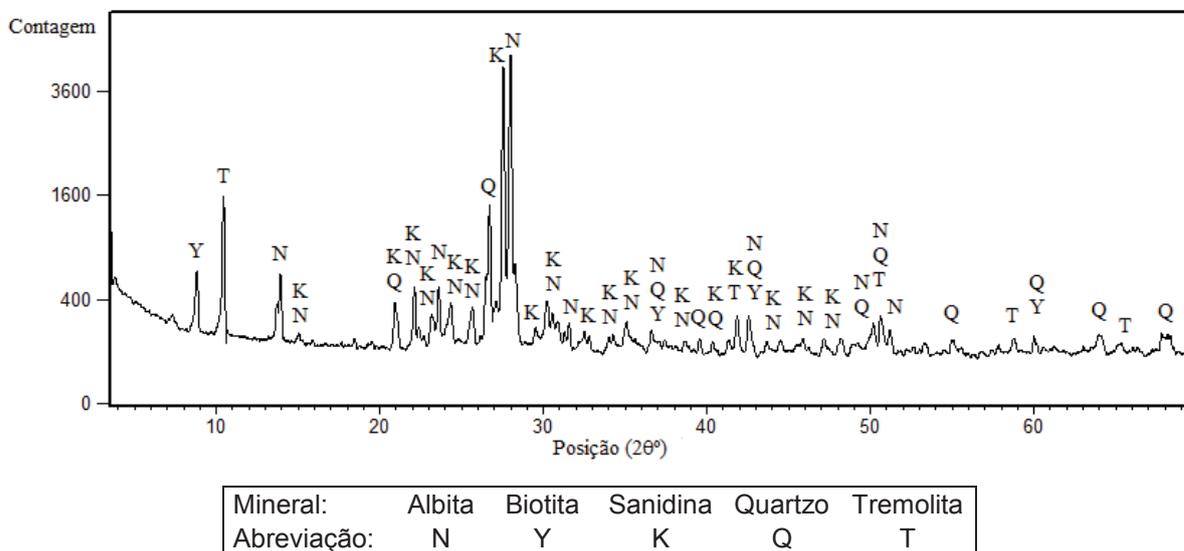


Figura 43: difração de raios-X agregado feldspato potássico

Resultados de análises químicas realizadas por Gillott e Rogers (1994) nestes tipos de rocha mostraram que com o passar do tempo aumentou a concentração de Na_2O na solução dos poros do concreto.

Os feldspatos vêm sendo estudados há alguns anos devido às esfoliações que podem sofrer. Van Aardt e Visser (1977) avaliaram o hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ na estrutura dos feldspatos e os autores concluíram que os feldspatos potássicos (K-feldspatos) são mais resistentes ao ataque do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do que os feldspatos sódicos e cálcicos. Entretanto, nas análises realizadas por Constantiner e Diamond (2003) verifica-se que os feldspatos potássicos (sanidina) liberam maior quantidade de álcalis na solução dos poros que os feldspatos sódicos (oligoclásio).

Como os feldspatos fazem parte da constituição mineralógicas dos granitos, é importante que se saliente que os cátions que constituem a solução sólida são o cálcio (Ca), o sódio (Na) e o potássio (K). Por isso vários autores têm avaliado a possibilidade de liberação de álcalis dos feldspatos na solução do concreto, o que acabaria por aumentar a potencialidade de desencadeamento de RAA na estrutura (VAN AARDT; VISSER, 1977; CONSTANTINER; DIAMOND, 2003).

Van Aardt e Visser (1977) estudaram a reação química de feldspatos e folhelos argilosos com os álcalis e desenvolveram uma teoria para explicar o mecanismo de

expansão da reação álcali-sílica. De acordo com os autores, na presença de umidade a aderência desenvolvida nas primeiras idades entre o agregado e a pasta de cimento, contendo Ca(OH)_2 , influencia a reação do Ca(OH)_2 com o feldspato (presente no agregado). E também, a cal que poderá penetrar no agregado reagirá, fazendo com que sejam liberados álcalis sob a forma de KOH, NaOH e/ou silicatos de cálcio e de potássio, sendo que o silicato de sódio é liberado sob a forma do gel parcialmente solúvel em água. Quando os álcalis chegarem a uma determinada concentração, os silicatos de cálcio (aderência) tenderão a dissolver em silicato de sódio e potássio, formando um vidro (gel), contendo cálcio, sódio, potássio e sílica em torno do agregado. Esse gel é parcialmente solúvel em água e pode expandir de acordo com a chegada ou saída de água.

5.5.2.1. Consumo de Sanidina do agregado

Nesta parte da avaliação por DRX separou-se o pico principal de Sanidina, uma vez que os trabalhos de (VAN AARDT; VISSER, 1977; CONSTANTINER; DIAMOND, 2003; DUYOU, 2006) indicam que este mineral tende a liberar álcalis sendo parcialmente consumido para a reação álcali-sílica. A Figura 44 mostra o pico principal de sanidina (presente no agregado feldspato potássico), para todas as amostras de argamassa estudadas. Este pico principal ocorre no difratograma na faixa de $27,2$ a $27,6$ 2θ .

É possível avaliar pelo pico principal de sanidina apresentado na Figura 44, que este mineral presente no agregado feldspato potássico aparentemente está sendo consumido pela reação álcali-sílica.

De acordo com Duyou et al. (2006), como a sanidina (presente no agregado feldspato potássico) tem sua fórmula química KAlSi_3O_8 , trata-se de um mineral susceptível a contribuir com álcalis para a solução nos poros. Se o agregado é potencialmente reativo, mesmo liberando pequenas quantidades de álcalis, tem impacto significativo sobre a durabilidade do concreto, devido ao volume em que é utilizado (DUYOU et al., 2006).

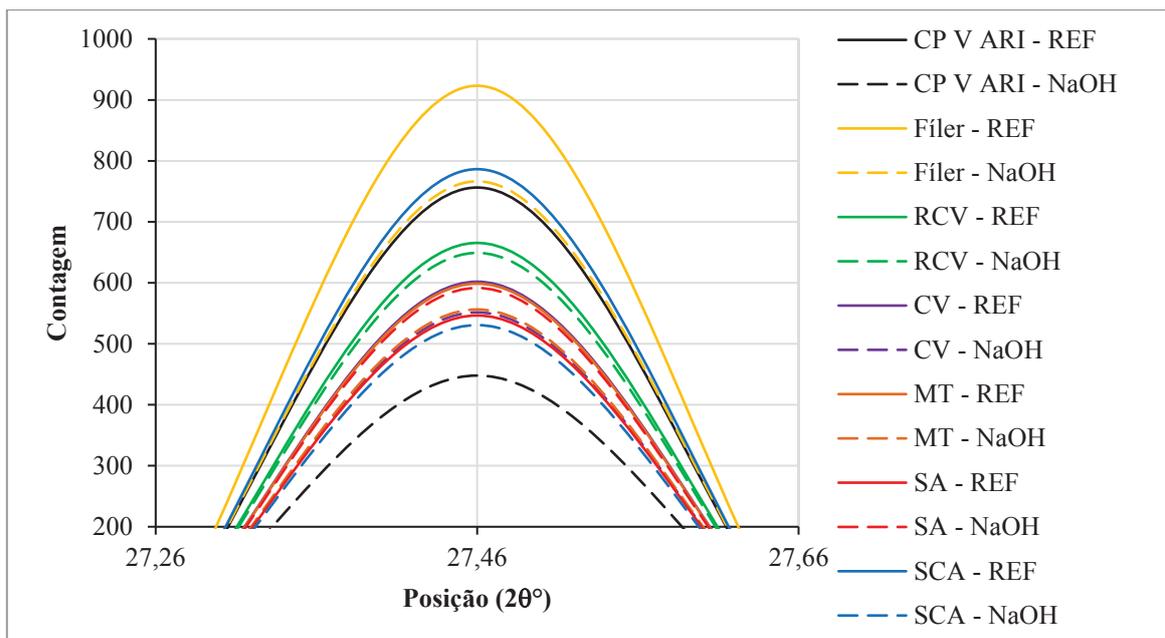


Figura 44: Picos de Sanidina de todas as amostras

Na Figura 45 deixou-se em evidência as amostras que ficaram na solução de NaOH a 80°C para a comparação com a barra de CPV ARI sem adição, e nota-se que o pico é menor em praticamente todos os casos, excetuando-se pelo fíler quartzoso que tem a curva idêntica a barra de 100% cimento.

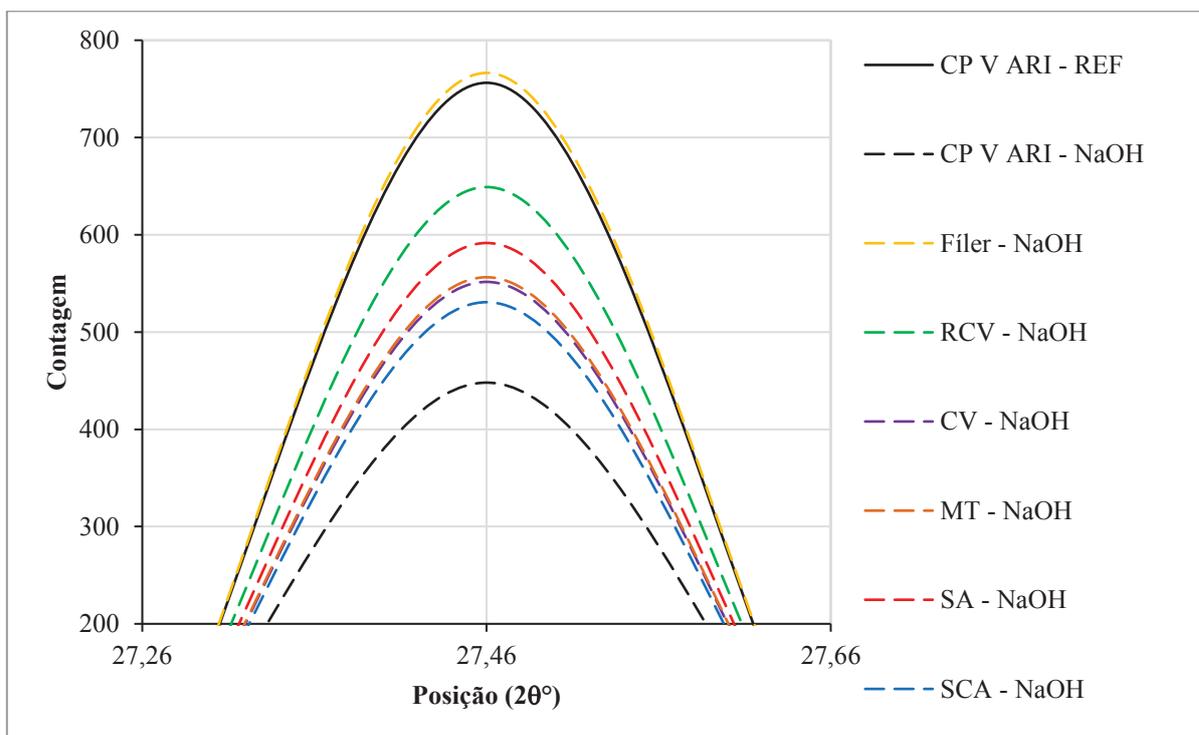


Figura 45: Picos de Sanidina em comparação com 100% cimento

De acordo com Tsong et al. (1998), o consumo de sanidina é muito significativo no sistema da reação, pois isto indica que houve uma interação química na camada superficial dos agregados e a probabilidade de formação de silicatos de cálcio hidratados na camada superficial. A diferença de comportamento entre Na^+ e K^+ é presumivelmente devido ao K^+ sendo absorvido na camada de superfície hidratante por feldspatos (sanidina) sendo fontes de K^+ .

Na Figura 46 estão apresentadas as correlações entre os resultados da expansão entre as barras de argamassa e a redução de pico de sanidina através da contagem dos picos de sanidina observados na difratometria de raios-X.

Como pode-se observar, onde o percentual em relação a referência da contagem dos picos de sanidina é maior, a expansão linear também é maior, havendo uma correlação entre os resultados de $R^2=0,91$.

O cálculo para a obtenção desta correlação é obtido a partir da comparação das amostras expostas a solução agressiva de NaOH e a amostra de 100% cimento CPV ARI em água destilada, conforme a Equação 6 que indica a comparação dos picos de sanidina entre as amostras. A expansão linear sendo diretamente o valor medido dos ensaios.

$$Ps = 1 - (A_{NaOH}/A_{\acute{a}gua}) * 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

Ps = Pico de sanidina (%)

A_{NaOH} = Pico da amostra em solução agressiva NaOH

$A_{\acute{a}gua}$ = Pico da amostra em água destilada

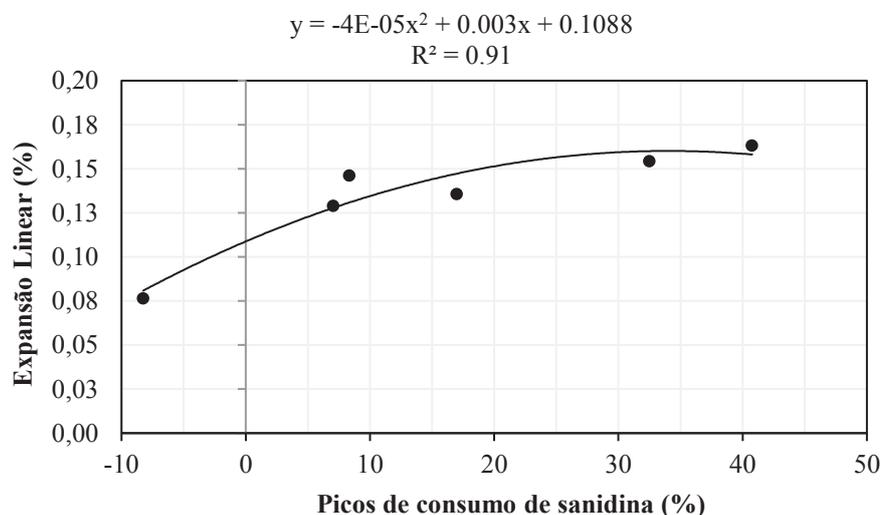


Figura 46: Correlação entre a expansão linear (%) e a diferença entre picos de sanidina (%)

A correlação apresentada na Figura 46 está corroborando com o trabalho de Hasparyk (2005), que quanto mais desorganizada e instável é a estrutura do mineral presente no agregado, mais reativa será a fase.

Os feldspatos potássicos que são classificados como alcalinos de acordo com Lira e Neves (2013), incluem ortoclásio, microclina, sanidina, anortoclásio e os de duas fases misturadas entre si, chamadas de pertitas. Segundo os autores, um aspecto importante dos feldspatos, principalmente dos potássicos é a organização de sua estrutura molecular que pode ser caracterizado da seguinte maneira: silício e alumínio têm sua distribuição aleatória dentro dos tetraedros de sanidina, uma organização desordenada.

5.5.2.2. Teor de *portlandita*

Na Figura 47 estão apresentados os picos principais de hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ também conhecido como *portlandita*.

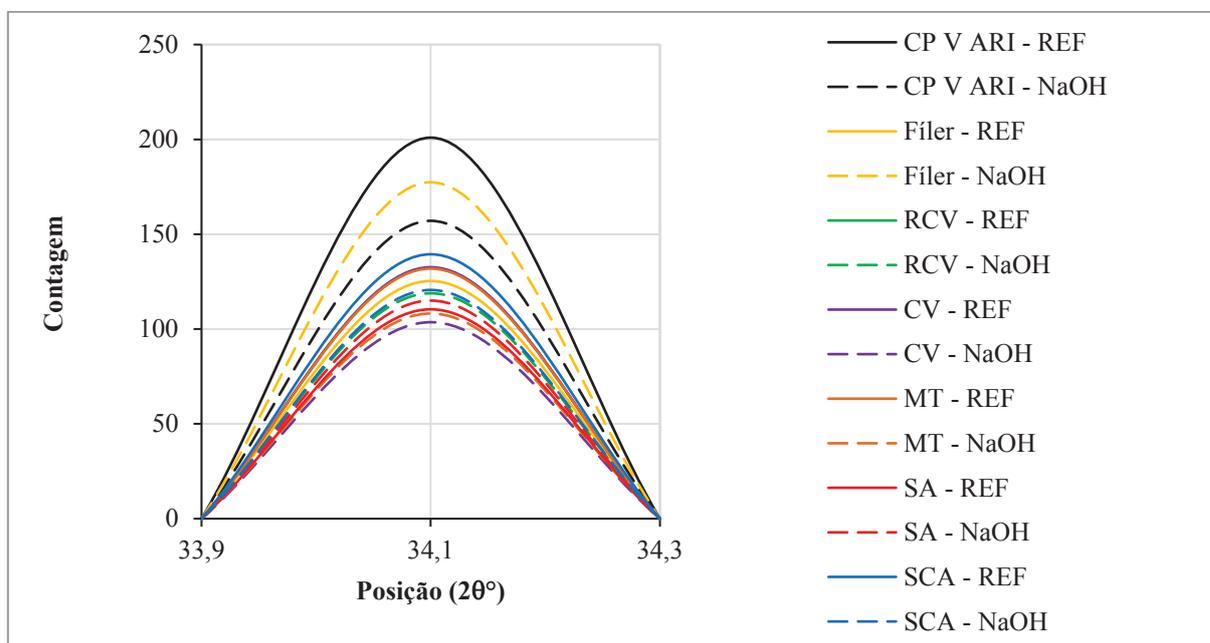


Figura 47: Pico principal de *portlandita* para todas as amostras

A Figura 47 mostra que todas as barras com a substituição parcial do cimento CP V ARI por adições minerais possuem menor pico de *portlandita* indicando o seu consumo na reação com a adição mineral, somado ao efeito da substituição parcial do cimento Portland que é quem gera a *portlandita* por reação química com a água.

Este resultado está de acordo com os trabalhos publicados por Raisdorfer (2015) e Medeiros et al. (2017), que também relataram a redução da *portlandita* em concretos produzidos com adições pozolânicas.

Segundo Wang e Gillot (1991), a *portlandita* Ca(OH)_2 agrava a reação álcali-silica causando aumento da expansão de barras de argamassa. Segundo os autores, a *portlandita* tem duas funções principais: 1 - funciona como um tampão para manter o pH elevado, isto é, uma concentração elevada de íons hidroxila em solução nos poros; 2 - os íons Ca^+ podem ser trocados por íons alcalinos em gel de sílica levando a produção adicional de álcalis para a reação.

A reação do hidróxido de cálcio gerado pela hidratação do cimento com os componentes reativos das adições minerais, reduz o hidróxido de cálcio e, conseqüentemente o pH necessário para o desenvolvimento da reação álcali-silica.

Para melhor compreensão, na Figura 48 são separados os picos principais de *portlandita* para as amostras das barras de argamassa com a substituição do cimento por adições minerais e a barra de cimento de referência.

Com base nos resultados obtidos a partir da difratometria de raios-X é possível verificar o consumo da *portlandita* resultante da hidratação do cimento e o consumo da sanidina presente no agregado, sendo uma evidência de que a reação álcali-silica ocorreu nas barras de argamassa.

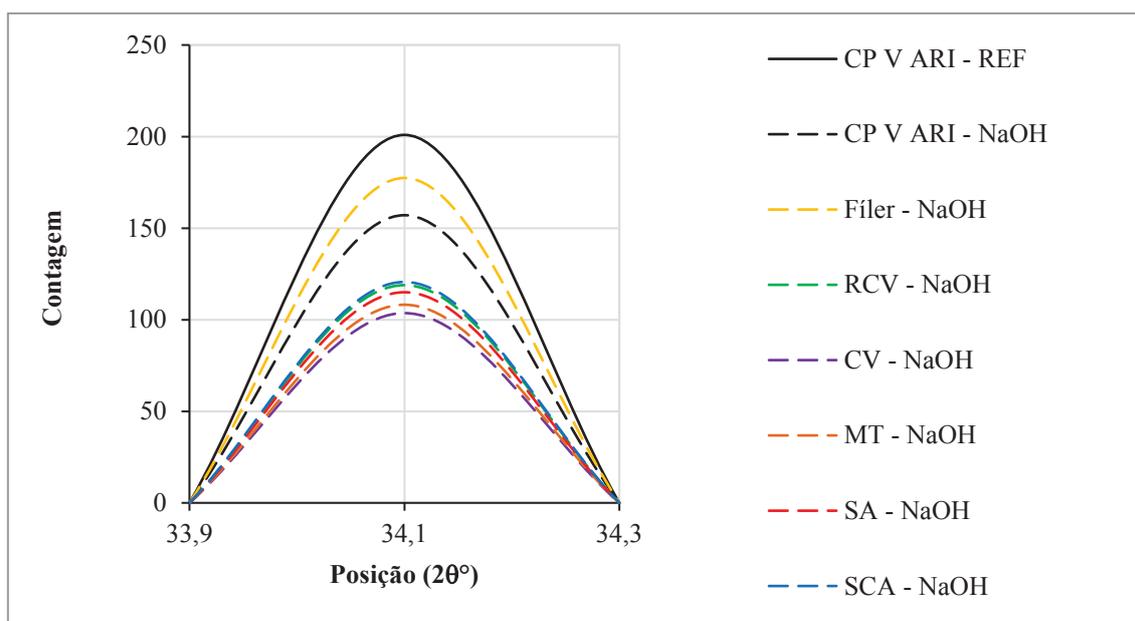


Figura 48: Pico principal de *portlandita* para as amostras de NaOH em comparação com a referência

Segundo Bérubé e Furnier (2000) a diluição dos álcalis, a redução da permeabilidade do concreto e o consumo da *portlandita* pela reação pozolânica, contribuem benéficamente para a redução da expansão por RAS.

Por outro lado, Duchesne e Bérubé (1994) analisaram o efeito de algumas adições minerais (sílica ativa, cinza volante e escória de alto forno) em reduzir a expansão devido à RAA. A contribuição das pozolanas, utilizadas como material suplementar ao cimento, foi avaliada através de dois parâmetros adicionais: consumo de Ca(OH)_2 e análise da solução de água nos poros em amostras submetidas ao teste canadense CAN/CSA A23.2-14 A. Os autores concluíram que quanto mais alto o conteúdo de material suplementar (cimento substituído por pozolana), maior o consumo de Ca(OH)_2 , determinado por termogravimetria. Não foi constatada nenhuma correlação entre o teor de Ca(OH)_2 e a redução da expansão no concreto, o que contraria o já citado trabalho de Wang e Gillot (1991).

Já Chatterji (1979), anteriormente já havia mostrado que a presença de Ca(OH)_2 é necessária para o desenvolvimento da reação. Com uma quantidade adequada de material pozolânico resulta-se na conversão do hidróxido de cálcio em C-S-H, com uma relação CaO/SiO_2 menor. Isto favorece a incorporação dos álcalis na sua estrutura, prevenindo então a participação na reação com as partículas de sílica do agregado reativo.

Desde os primeiros estudos sobre a reação álcali-agregado se constatou que a incorporação de materiais silicosos finamente moídos, ou pozolanas, poderiam agir de forma benéfica na redução das expansões (DIAMOND, 1983; HOBBS, 1988).

O comportamento de concretos com adições frente a RAA ainda não foi completamente entendido. Vários mecanismos são propostos para explicar a contribuição da incorporação de materiais pozolânicos, como adição ou como material cimentante suplementar, na reação álcali-sílica e álcali-silicato. Alguns pesquisadores como Chatterji (1989), consideram a diminuição do Ca(OH)_2 como a maior contribuição no controle da expansão, enquanto que outros pesquisadores, como Diamond (1983), sugeriu que o maior benefício do emprego de adições minerais está na redução da alcalinidade e pH da solução da água nos poros.

Chaterji (1989) atribui a redução da expansão ao consumo de Ca(OH)_2 formado durante a hidratação do cimento, sendo esta uma importante contribuição das adições minerais. De acordo com o autor, a presença de Ca(OH)_2 é requisito para a reação álcali-sílica e expansão no sentido de que ela acelera a penetração de Na^+ , Ca^+ , OH^-

e H₂O nos grãos reativos de sílica, quebrando as ligações Si-O-Si ao mesmo tempo em que os íons de sílica tendem a se difundir. A taxa de migração da sílica é inversamente proporcional à taxa de concentração de Ca(OH)₂, isto é, quanto mais alta a concentração de Ca²⁺, mais baixa a taxa de difusão da sílica.

Na Figura 49 estão apresentadas as correlações entre os resultados da expansão entre as barras de argamassa e os picos de *portlandita* em comparação com a referência de CPV ARI em água destilada, como indicou a contagem dos picos de Ca(OH)₂ observados na difratometria de raios-X.

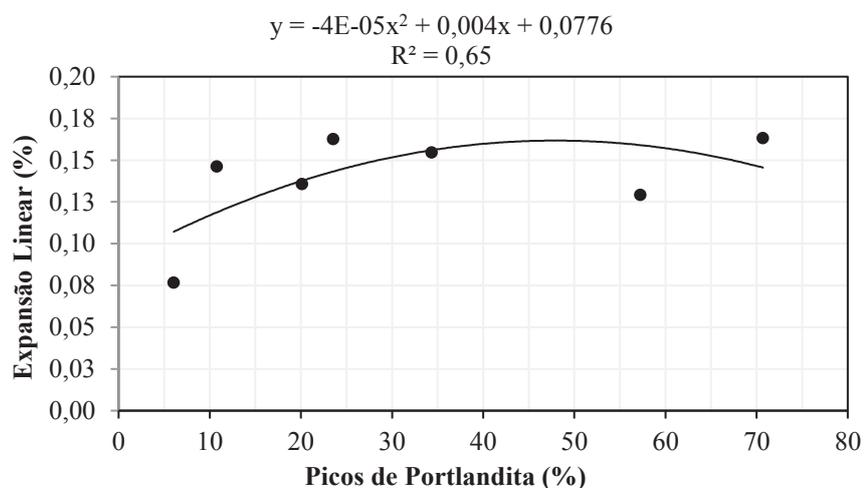


Figura 49: Correlação entre a expansão linear e a comparação entre os picos das amostras expostas a NaOH em relação a amostra de 100% cimento em água

O cálculo para a obtenção desta correlação é obtido a partir da comparação das amostras expostas a solução agressiva de NaOH e a amostra de 100% cimento CPV ARI em água destilada, conforme a Equação 7 que indica a comparação dos picos de *portlandita* entre as amostras. A expansão linear é o valor medido nos ensaios.

$$Pp = \{1 - [(CPV_{ref} - A_{NaOH})/0,9]/CPV_{ref}\} * 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

Pp = percentual do pico de *portlandita* (%);

CPV_{ref} = Amostra de referência exposta à água destilada;

A_{NaOH} = Amostra exposta à solução agressiva de NaOH.

Para a correlação obtida entre o percentual de diferença do pico principal de *portlandita* das amostras em solução agressiva de NaOH e a amostra de referência obteve-se um $R^2 = 0,65$, ainda assim é possível identificar que os autores estão corretos em afirmar que a *portlandita* tem um importante papel na reação álcali-sílica. Esta correlação abaixo do esperado é um indicativo de que além da *portlandita* há outros fatores que influenciam no processo também.

Na Figura 50, apresenta-se uma correlação entre a intensidade de pico de *portlandita* em comparação com a redução de pico de sanidina, indicativo qualitativo do consumo de sanidina.

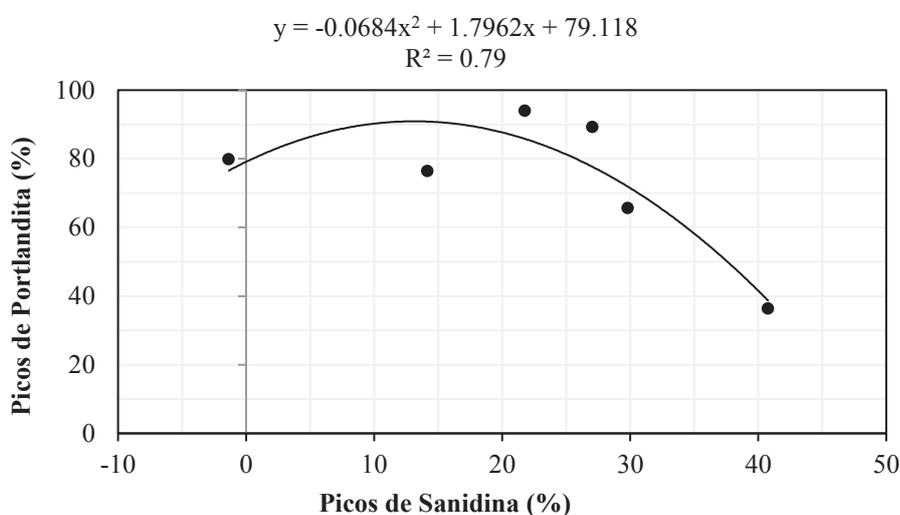


Figura 50: Correlação entre o pico principal de *portlandita* e o pico principal de sanidina

O cálculo para a obtenção desta correlação já foi apresentado nas Equações 6 e 7.

O pico principal que indica o consumo de *portlandita* se correlaciona com o pico principal que indica o consumo de sanidina, obtendo-se um $R^2 = 0,79$ para esta correlação.

A sílica amorfa constitui a forma mais desordenada e reativa da sílica presente no agregado reativo (feldspato potássico), e a reação álcali-sílica vai depender principalmente da cristalinidade desta sílica.

Com a hidratação do cimento os íons hidroxila e os álcalis solúveis contribuem para o aumento do pH. Nesse meio (pH alto), os íons hidroxilas atacam a superfície da sílica. Algumas rochas (agregados compostos de sílica e minerais silicosos) como os feldspatos, não permaneceram estáveis por longos períodos, porque o pH alcalino

umenta a dissolução da sílica (VALDUGA, 2007). Como os resultados apresentaram agregado reativo e álcalis disponíveis, é outro indicativo que a reação ocorreu e obteve diferenças significativas com as adições minerais.

5.5.3. Análise termogravimétrica (TG e DTG)

As curvas geradas a partir da análise térmica TG/DTG das barras de argamassa imersas em NaOH a 80°C e as barras de referência em solução não agressiva (banho-maria a 50° C) estão apresentadas como exemplo na Figura 51 e Figura 52, as demais estão representadas no Anexo 2.

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de determinar o teor de hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ nas amostras das barras de argamassa e correlaciona-lo com a redução da expansão. A diferença da abordagem por termogravimetria em comparação com a difração de raios-X é que neste caso a determinação da *portlandita* é quantitativa, diferente da avaliação por intensidade de picos na DRX que é uma técnica qualitativa.

As curvas TG foram geradas a partir da perda de massa (% em relação à massa inicial da amostra) em função da temperatura (°C). As curvas DTG foram geradas a partir da primeira derivada da curva TG em relação à temperatura e é utilizada para estabelecer os limites de temperatura das reações que causam as variações de massa na amostra.

Com a análise termogravimétrica dos fragmentos das barras de argamassa deste trabalho, foram identificadas três principais faixas de perda de massa, como pode ser observado na Figura 51 e Figura 52. A primeira entre 35 °C e 340 °C refere-se a decomposição do C-S-H, da gipsita, da etringita e da singenita ($K_2SO_4.CaSO_4.2H_2O$). A segunda faixa entre 340 °C e 485 °C, em que ocorre a decomposição da *portlandita* e a terceira, entre 485 °C e 1.000 °C, onde ocorre a decomposição do carbonato de cálcio.

O teor de *portlandita* que na amostra de referência com 100% de cimento e colocada em água destilada foi de 6,79%, já na barra de argamassa depositada em NaOH foi de 4,32%. Esses valores e para as demais amostras estão apresentados na Figura 53.

Na curva termogravimétrica derivada (DTG) é possível observar que até 80 °C houve perda de massa referente à decomposição do C-S-H, com pico característico

em 70,1 °C para a amostra de 100% de referência e 41,6 °C para o 100% cimento na solução agressiva de NaOH. Na faixa de temperatura entre 340 °C e 485 °C houve a decomposição da *portlandita* para as duas amostras de exemplo.

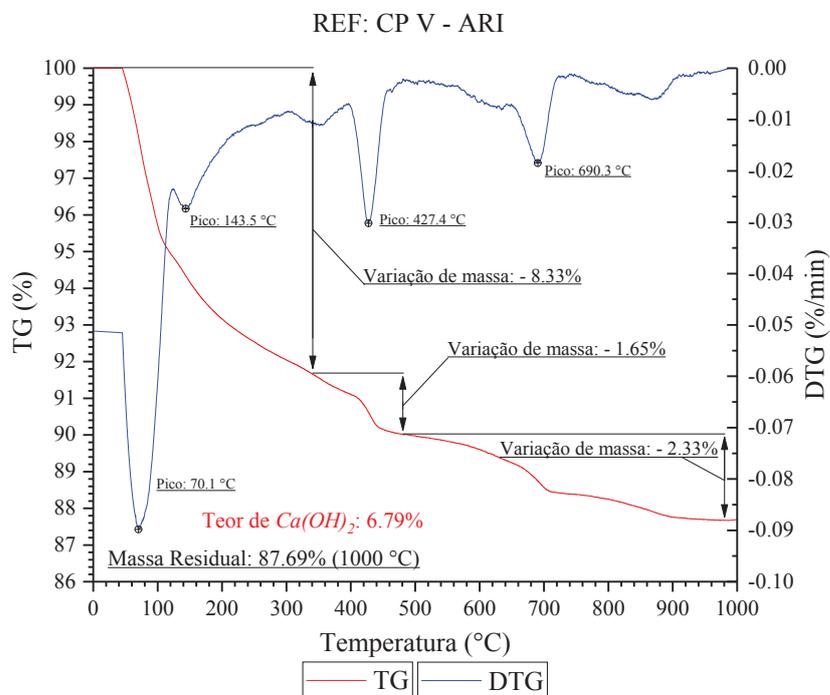


Figura 51: Termogravimetria para a barra de argamassa de 100% cimento em banho-maria a 50 °C

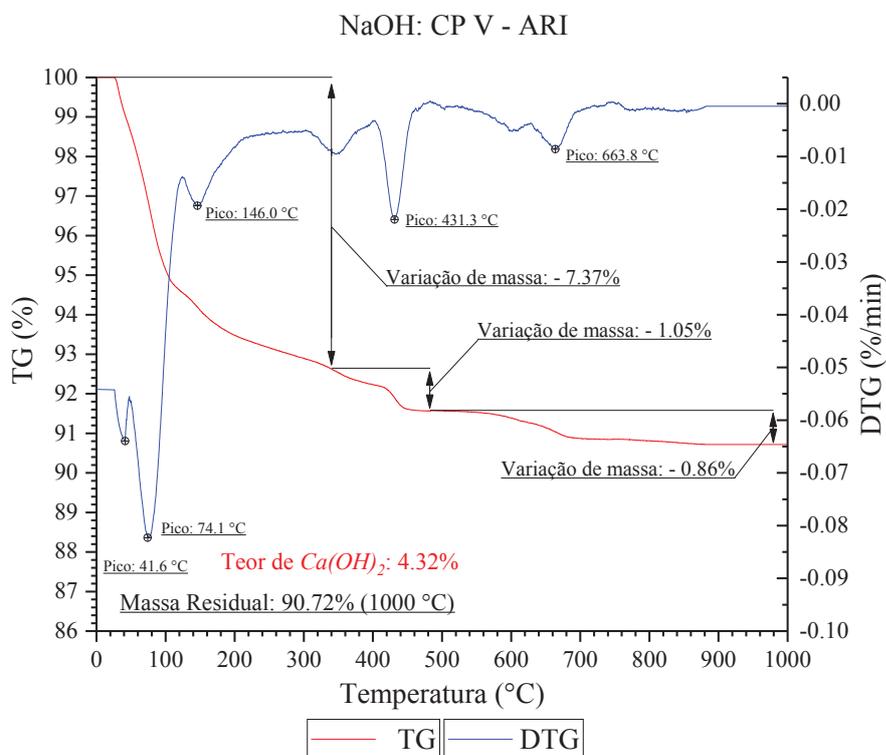


Figura 52: Termogravimetria para a barra de argamassa de 100% cimento em NaOH a 80 °C

A determinação do teor de *portlandita* liberado na hidratação do cimento CPV ARI após 34 dias de exposição requer a aplicação do fator que relaciona a massa molecular da *portlandita* e a massa molecular da água, conforme a Equação 8:

$$Ca(OH)_2 = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} \cdot H_2O = \frac{74}{18} \cdot H_2O = 4,11 \cdot H_2O \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

$Ca(OH)_2$ = teor de *portlandita* (%);

$M_{Ca(OH)_2}$ = massa molecular da *portlandita* (74);

M_{H_2O} = massa molecular da água (18);

H_2O = perda de massa referente à decomposição da *portlandita* (%).

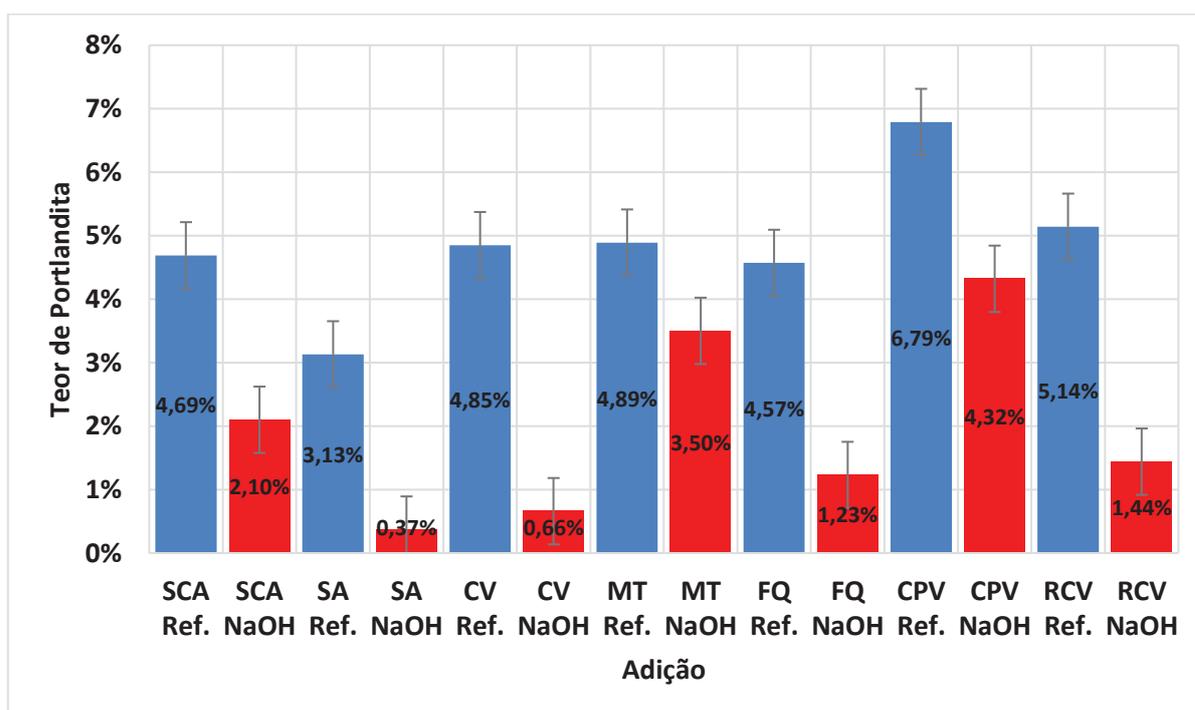


Figura 53: Teor de *portlandita* em todas as moldagens

Como pode ser observado na Figura 53, a sílica ativa apresentou os menores valores para o teor de $Ca(OH)_2$, isto vem reforçar o que os autores Hihara e Bucher (1986) afirmaram, que a sílica ativa quimicamente é constituída apenas de SiO_2 . Compõem-se principalmente por fase vítrea, amorfa e silicosa (>86% SiO_2) e, secundariamente, podem ser encontrados compostos cristalinos como carбето de silício e cristobalita. Essas características conferem à sílica ativa alta reatividade com

Ca(OH)_2 liberado pela hidratação do clínquer Portland. Os trabalhos recentes de Raisdorfer (2015) e Medeiros et al. (2017) corroboram estas informações sobre a sílica ativa.

Observa-se que com a substituição do cimento por adições minerais houve uma redução do teor de hidróxido de cálcio, no caso das adições sílica ativa, cinza volante, metacaulim e sílica de casca de arroz, que se deve ao fato de ocorrerem as reações pozolânicas, com a formação de produtos hidratados C-S-H.

Deve-se destacar que os dados de termogravimetria estão de acordo com os de difração de raios X que também indicaram redução da *portlandita* com o uso das adições pozolânicas e redução do hidróxido de cálcio também na comparação da mesma série exposta ao NaOH em relação com a exposição a água.

A Figura 54 mostra a relação entre o teor de *portlandita* obtido por TG e a intensidade de pico de *portlandita* na DRX.

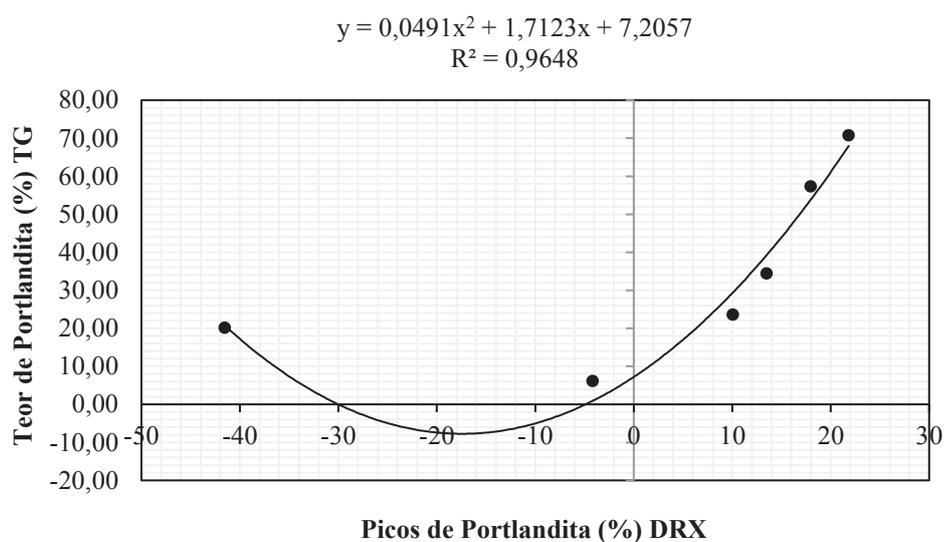


Figura 54: Correlação entre o teor de *portlandita* e a contagem dos picos de *portlandita*

O cálculo para a obtenção desta correlação é obtido a partir da comparação das amostras expostas a solução agressiva de NaOH e a amostra de 100% cimento CPV ARI em água destilada, conforme a Equação 6 que indica a comparação dos picos de *portlandita* entre as amostras e a Equação 9 para a comparação com o teor de *portlandita* a partir da TG.

$$Tp = \{1 - [(CPV_{ref} - A_{NaOH})/0,9]/CPV_{ref}\} * 100 \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

T_p = teor de *portlandita* (%);

CPV_{ref} = Amostra de referência exposta à água destilada;

A_{NaOH} = Amostra exposta à solução agressiva de NaOH.

Os resultados obtidos para o teor de *portlandita* obtido por termogravimetria obtém boa correlação com os resultados da difratometria de raios-X em que indica $R^2=0,96$, corroborando com todos os autores já citados que indicam a importância da *portlandita* no estudo da reação álcali-sílica.

5.5.4. Porosimetria por intrusão de mercúrio

A maior ou menor facilidade com que os fluídos podem ingressar e se deslocar no interior do concreto depende de sua permeabilidade, que está relacionada ao volume, tamanho, distribuição e continuidade dos poros da pasta de cimento endurecida (NEVILLE, 1997)

Uma das maneiras de reduzir este efeito é uma baixa relação água/cimento, que no entanto, acarretará maior concentração de íons alcalinos na solução dos poros e menor porosidade. Quanto menos espaços vazios o concreto apresentar, menor será a acomodação das tensões internas geradas pela RAA e maior será o processo de fissuração (MUNHOZ, 2007).

Outra maneira de reduzir a permeabilidade é através da utilização das adições ativas, que confere um refinamento do tamanho dos poros pelo preenchimento dos espaços capilares maiores que $0,1 \mu\text{m}$. Os vazios capilares com tamanho superior a $0,05 \mu\text{m}$, denominados macroporos, aumentam a permeabilidade da pasta de cimento e reduzem as resistências, enquanto os microporos com tamanho inferior a $0,05 \mu\text{m}$, contribuem para maior durabilidade do concreto (MEHTA E MONTEIRO, 1994).

A água desempenha duas funções na RAA: 1 - é essencial para transportar o íon hidroxila e os cátions alcalinos; 2 - é absorvida em grandes quantidades pelo produto da reação álcali-agregado, denominado de gel de silicato alcalino, que expande, gerando pressão hidráulica na pasta de cimento suficiente para causar fissuramento (POOLE, 1992).

Neste trabalho realizou-se o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio com o objetivo de avaliar dois aspectos: 1 - se existiu refinamento dos poros capilares pela substituição parcial do cimento de referência pelas adições minerais; 2 - se a distribuição destes poros e a porosidade total é modificada quando o material fica submetido a solução alcalina de NaOH.

Na Figura 55 estão apresentadas as porosidades totais das amostras das barras de argamassa em solução agressiva (NaOH 80°C) e em solução sem agressividade (Referência).

A redução da porosidade das amostras com adições minerais na solução agressiva em comparação com as amostras não expostas a NaOH, está de acordo com o trabalho de Munhoz (2007), pois segundo o autor, as adições minerais reduzem a permeabilidade do concreto através do refinamento do tamanho dos poros, tornando-os mais impermeáveis, reduzindo o ingresso de umidade e a difusão dos álcalis para reagirem com os minerais.

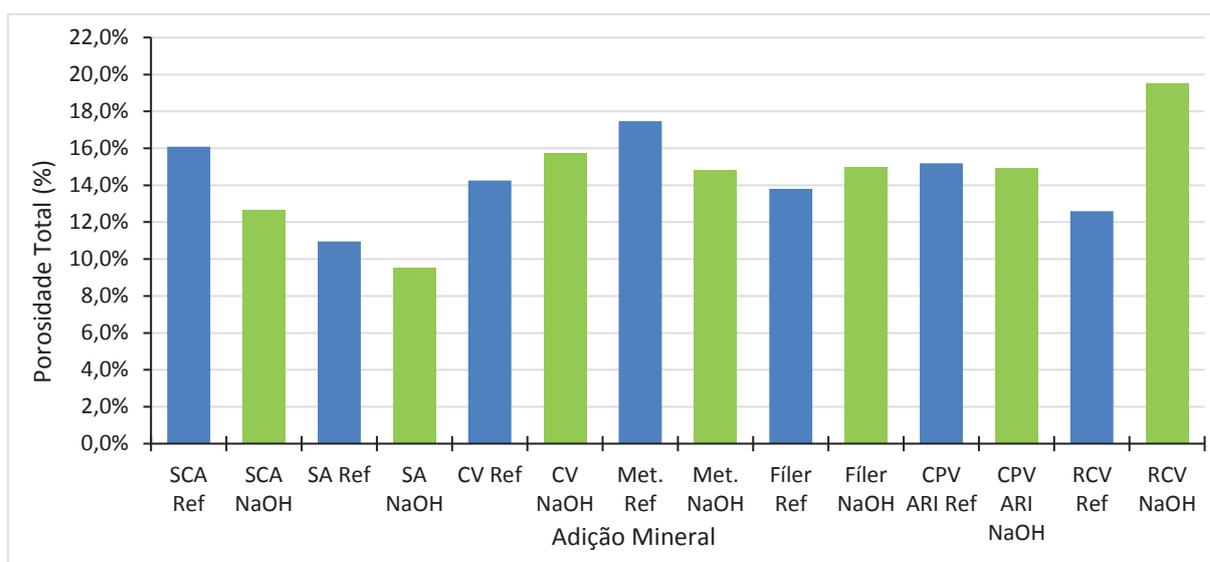


Figura 55: Porosidade total de todas as amostras

A diluição dos álcalis, a redução da permeabilidade do concreto e o consumo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pela reação pozolânica, contribuem benéficamente para a redução da expansão pela reação álcali-sílica (BÉRUBÉ & FURNIER, 2000; TOMAS, 1996).

A amostra de CPV ARI referência apresentou porosidade total de 15,18% e a amostra de CPV ARI na solução agressiva de NaOH apresentou a porosidade total de 14,96%, muito próxima da referência.

As adições pozolânicas sílica ativa, sílica de casca de arroz e metacaulim apresentaram redução da porosidade total nas amostras em solução de NaOH em

comparação com as barras das mesmas adições depositadas em solução não agressiva. Sílica ativa (de 10,96% para 9,53%), sílica de casca de arroz (de 16,09% para 12,65%) e o metacaulim (de 17,48% para 14,80%). As demais substituições do cimento pelas adições minerais apresentaram aumento da porosidade das amostras que ficaram na solução agressiva em comparação com as amostras da solução não agressiva.

A porosidade apresentada pela sílica ativa é a menor entre todas as substituições, com valor próximo a 10% para o caso em que a barra ficou imersa na solução de NaOH. De acordo com Neville (1997), a adição de 10% de sílica ativa, em relação a massa total de material cimentício resulta em um efeito significativo no sistema dos poros. Em poucos minutos, a sílica ativa se dissolve em uma solução saturada de hidróxido de cálcio, portanto, assim que uma quantidade suficiente de cimento Portland tenha sido hidratada, resultando na saturação de água nos poros com hidróxido de cálcio, o silicato de cálcio hidratado se forma na superfície das partículas de sílica ativa.

Segundo Neville (1997), uma consequência da elevada reatividade inicial da sílica ativa é o fato de a água de amassamento ser rapidamente utilizada, ao mesmo tempo que a densa microestrutura da pasta de cimento hidratada dificulta a penetração de água.

De acordo com Mehta e Monteiro (1994), uma maneira de reduzir a permeabilidade de compósitos cimentícios é a utilização de adições ativas, que conferem um refinamento do tamanho dos poros pelo preenchimento dos espaços capilares maiores que $0,05\ \mu\text{m}$. Os vazios capilares com tamanho superior a $0,05\ \mu\text{m}$, denominados macroporos, aumentam a permeabilidade da pasta de cimento e reduzem as resistências, enquanto os microporos com tamanho inferior a $0,05\ \mu\text{m}$, contribuem para maior durabilidade do concreto.

Na Figura 56 está apresentado o percentual de microporos ($< 50\ \text{nm}$) e macroporos ($> 50\ \text{nm}$), para as amostras que ficaram expostas à solução de NaOH em comparação com a referência de 100% CPV ARI em água destilada.

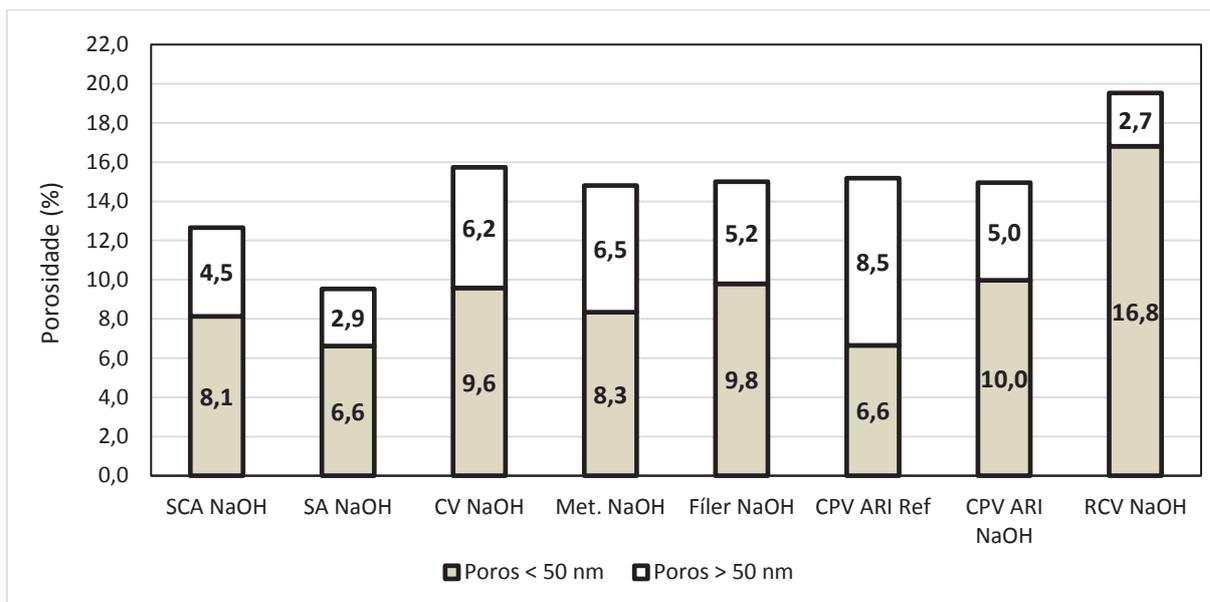


Figura 56: Porosidade total em função do percentual de micro e macro poros

Na Figura 57 são apresentados os resultados do coeficiente de permeabilidade das argamassas expostas a solução agressiva de NaOH 80 °C e a barra de CPV ARI de referência. Isto se faz necessário porque a permeabilidade diz respeito à facilidade de movimentação de fluídos através do concreto e a porosidade total apenas a proporção do volume total ocupado por poros.

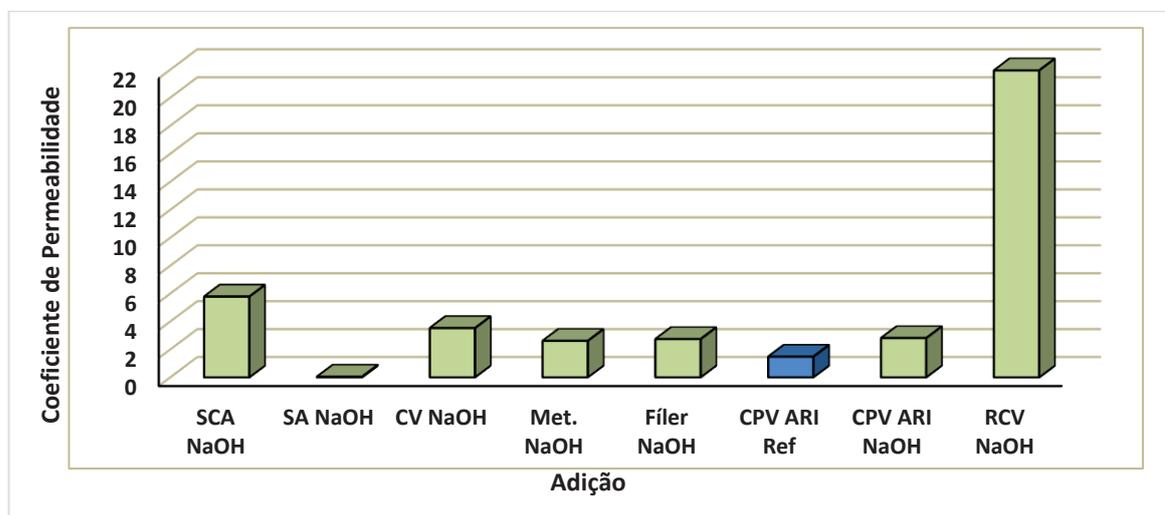


Figura 57: Coeficiente de permeabilidade dos fragmentos de argamassa com adição na solução agressiva em comparação com o fragmento de argamassa com 100% cimento na solução não agressiva

Como pode ser observado na Figura 57, a barra de argamassa com substituição do cimento por sílica ativa apresenta além da menor porosidade total o menor coeficiente de permeabilidade. Segundo Neville (1997), a influência da sílica ativa na permeabilidade do concreto é bastante grande, o autor relatou que a adição

de 5% a 10% de sílica ativa resultou em seus estudos a redução de três ordens de grandeza no coeficiente de permeabilidade. A influência da sílica ativa se dá em reduzir a permeabilidade na zona de transição do entorno do agregado, bem como a permeabilidade da pasta.

Figura 58 apresenta a distribuição dos volumes acumulados de intrusão de mercúrio nas argamassas retiradas da solução agressiva de NaOH 80 °C, em comparação com a referência de cimento CPV ARI não exposta a solução agressiva.

É percebido na

Figura 58 que a amostra de referência de CPV ARI apresentou uma posição mais acima das barras com adições pozolânicas, isto indica que as adições minerais, principalmente no caso da sílica ativa reduz a quantidade de microporos na argamassa.

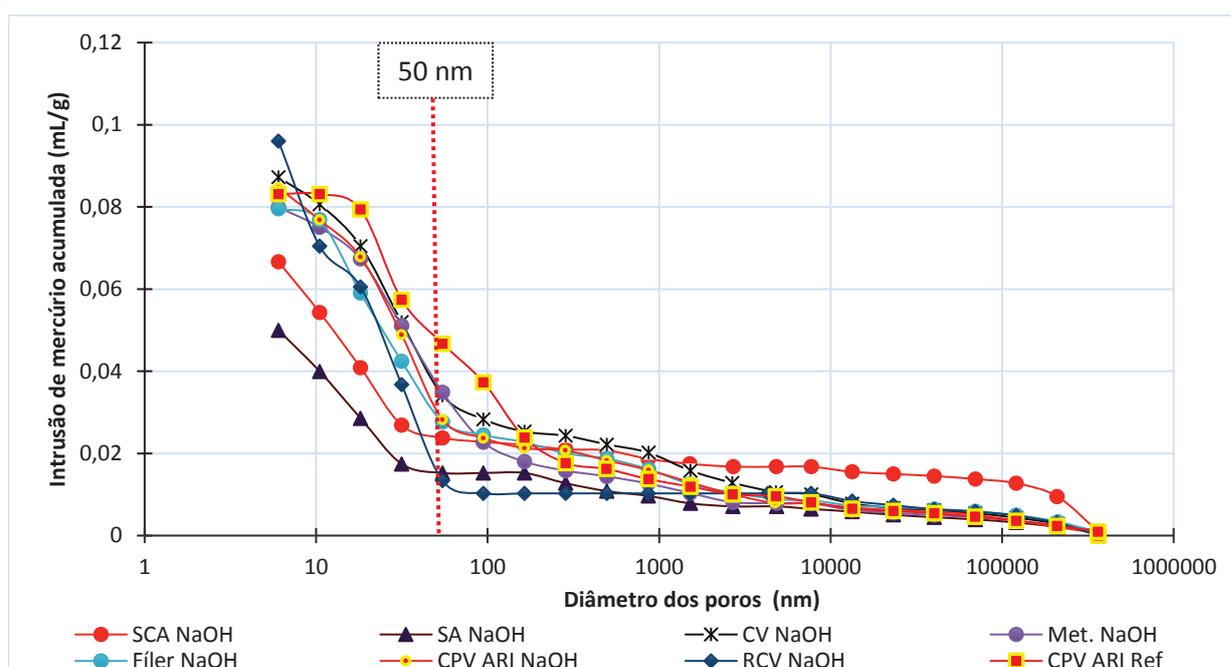


Figura 58: Intrusão total de mercúrio das barras de argamassa em NaOH 80 °C comparadas com a barra de 100% CPV ARI referência.

Na Figura 59 são apresentados a distribuição dos poros das argamassas expostas a solução agressiva em comparação com a amostra de referência.

A distribuição dos diâmetros dos poros conforme a Figura 59 e a análise com a Tabela 16, mostram que 71% dos poros da referência são menores que 50 nm enquanto que no resíduo de cerâmica vermelha são 89 %, na cinza volante e no metacaulim há

um aumento neste percentual também, chegando a 77%. O fíler quatzoso teve comportamento similar a barra de referência, com 71%.

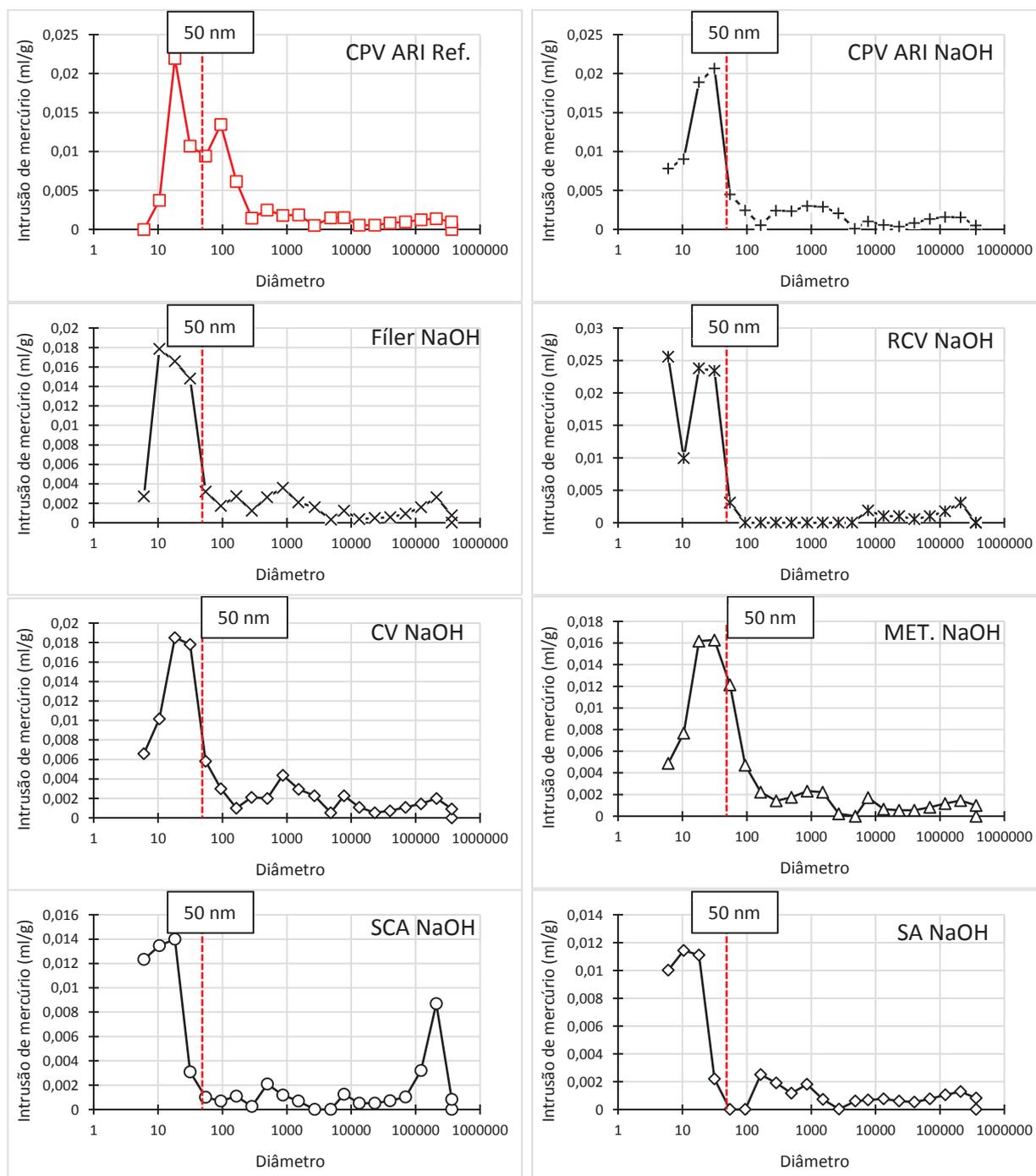


Figura 59: Intrusão de mercúrio nas amostras de argamassa em comparação com a referência

As amostras com adição pozolana que são a sílica ativa, o metacaulim e a sílica de casca de arroz apresentaram 70% e 64%, respectivamente, dos tamanhos dos poros

inferiores a 50 nm. Neste caso não houve o refinamento dos poros esperado para uma adição pozolânica.

Segundo alguns autores, entre eles, Neto (2002) e Kulakowski (2002), a verticalização da curva obtida neste tipo de ensaio pode indicar uma maior comunicação entre os poros, e as mudanças de direção da curva, podem indicar uma ruptura na comunicação para determinada faixa de diâmetro. Neste mesmo sentido Sato (1998) define diâmetro limite como a menor dimensão do poro acima da qual se estabelece uma trajetória de poros conectados de uma extremidade a outra da amostra, determinando pela inflexão da curva de porosidade acumulada. O diâmetro limite é frequentemente citado como parâmetro de durabilidade, pois a conectividade dos poros influencia a entrada de agentes agressivos em concretos e argamassas, portanto um diâmetro limite menor significa maior dificuldade na entrada de agentes agressivos.

Conforme observado na Figura 59, o ponto de inflexão para as amostras imersas em solução agressiva de NaOH é bastante próximo e situam-se entre 50 nm e 100 nm.

A Figura 60 apresenta a correlação entre a contagem dos picos principais de *portlandita* obtidos por DRX com os microporos das amostras em solução de NaOH.

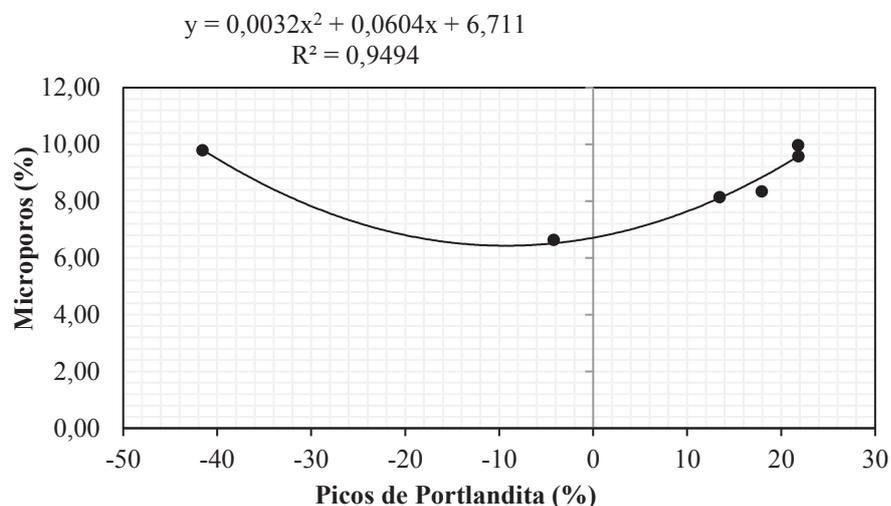


Figura 60: Correlação entre a contagem dos picos de *portlandita* com os microporos das amostras em NaOH

O cálculo para a obtenção da variação dos picos de *portlandita* já foram apresentados e os valores do percentual de microporos é direto o valor obtido em função da porosidade total.

Com a correlação apresentando $R^2 = 0,94$, é possível afirmar que a porosidade tem relação com os picos de *portlandita* obtidos por DRX.

A Figura 61 apresenta a correlação entre os picos de *portlandita* com os macroporos diretamente obtidos em proporção da porosidade total.

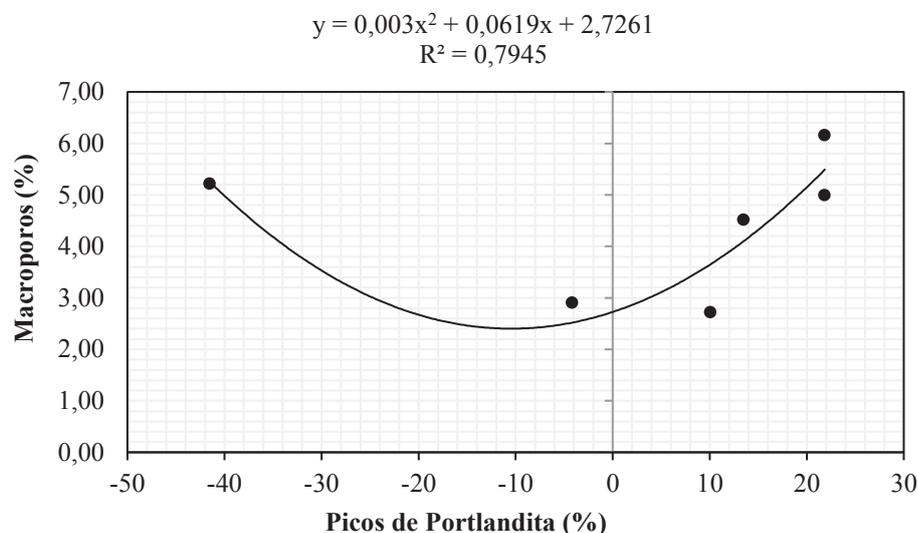


Figura 61: Correlação entre a contagem dos picos de *portlandita* com os microporos das amostras em NaOH

Esses resultados corroboram com vários autores, entre eles Mehta e Monteiro (1994) e Neville (1997), que a medida que se reduz a porosidade do concreto, este torna-se mais resistente, impermeável e com menos teores de água livre interna. Ainda segundo os autores, esses fatores são imprescindíveis para reduzir a velocidade de penetração de agentes agressivos e a movimentação da umidade interna no concreto.

5.5.4. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Após o ensaio de expansão das barras de argamassa, alguns fragmentos das barras de argamassa foram selecionados para a análise por microscopia eletrônica de varredura. Foram selecionados um fragmento de cada adição que ficou na solução agressiva de NaOH e um de cada adição da referência que ficaram em solução não agressiva.

Previamente às análises, os fragmentos foram investigados visualmente em suas porções externas e após os cortes internamente também, com o objetivo de verificar a presença de características visíveis a olho nú relativas ao processo de deterioração por reação álcali-silica (RAS).

Foram identificados pontos esbranquiçados, pontos escuros e a matriz de argamassa, sendo decido que o MEV/EDS fosse feito nestes três diferentes pontos.

Na Figura 62 é possível confirmar a maioria das características já observada visualmente na superfície das barras de argamassa na fase final do experimento.

Todas as barras de argamassa que ficaram expostas a solução de NaOH apresentaram pontos similares aos da Figura 62, possuindo manchas na argamassa e poros com um pouco de deposição de material branco, possivelmente gel proveniente da reação álcali-sílica (RAS).

Através da técnica de EDS (espectrometria de energia dispersiva) foi possível identificar a composição química dos materiais analisados. A composição quimicamente mais comumente encontrada nos géis analisados foi cálcio-sílico-alcalina, sendo que o principal álcali detectado nas barras expostas a solução agressiva foi o cálcio.



Figura 62: Barras de 100% cimento na solução de NaOH 80°C e no banho-maria com água destilada

Na Figura 63 é possível observar no ponto 1, produto da reação álcali agregado, indicando a formação do gel. O EDS indica as seguintes quantidades de óxidos no fragmento referenciado. Ponto 1: 75,64% CaO, 7,47% C, 1,99% MgO, 0,65% Al₂O₃, 14,26% SiO₂.

Observou-se no ensaio da microscopia eletrônica de varredura microfissuras na matriz de todas as barras de argamassa que ficaram na solução agressiva de NaOH, proveniente da expansão causada pela reação álcali-sílica. É possível verificar estas microfissuras nas Figuras 63 a 82.

Nota-se na Figura 67 (barra de argamassa de referência com 100% de cimento e exposta apenas a água) que não há na profundidade de observação o aparecimento de microfissuras na matriz da argamassa. Isto vem para ajudar a comprovar que a expansão observada nas barras de argamassa expostas a solução agressiva de NaOH é referente a reação álcali-silica.

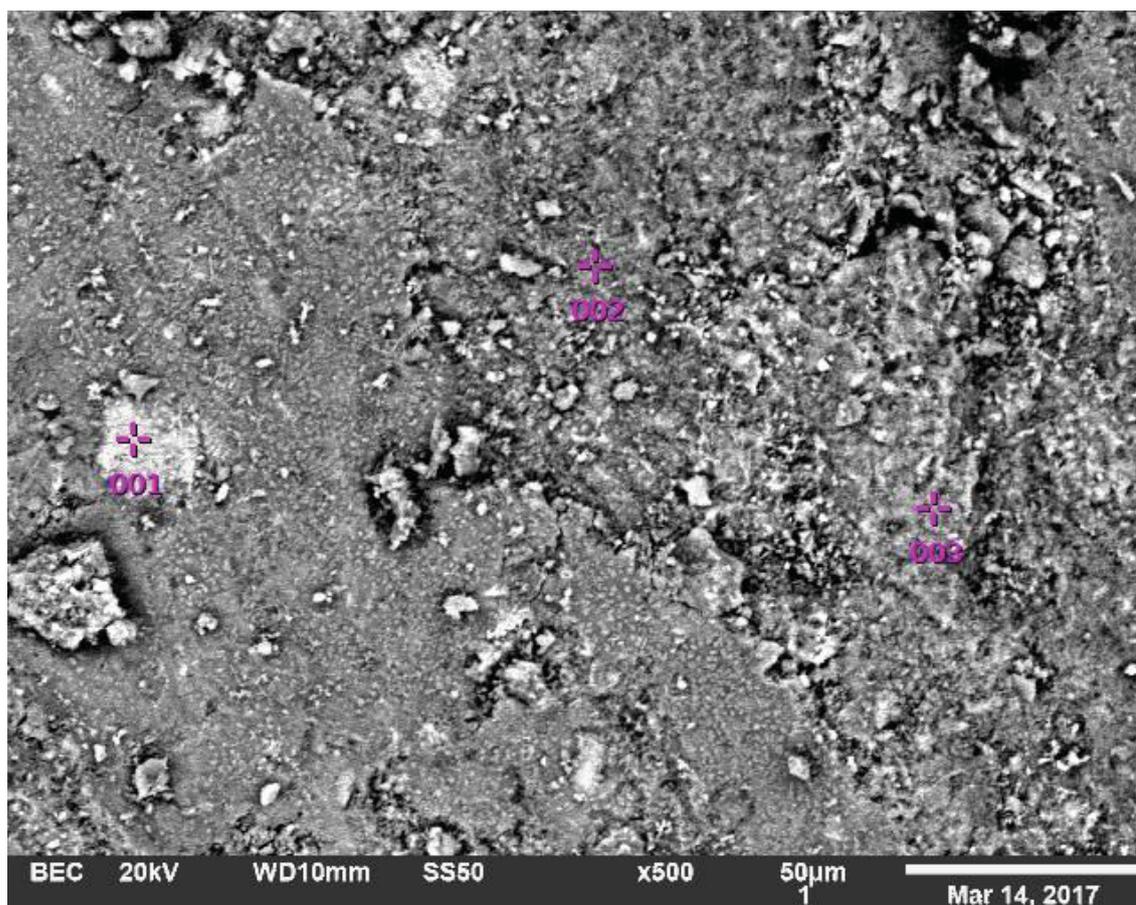


Figura 63: Microscopia eletrônica de varredura da cinza volante da solução de NaOH

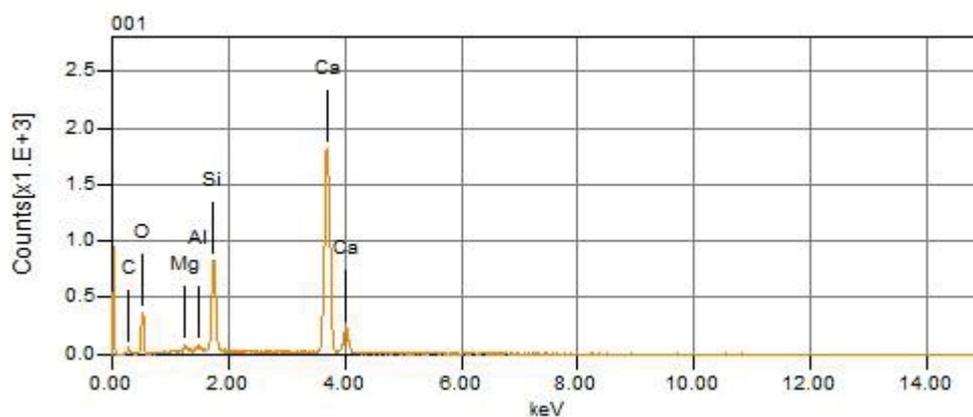


Figura 64: EDS Ponto 1 da Cinza Volante NaOH

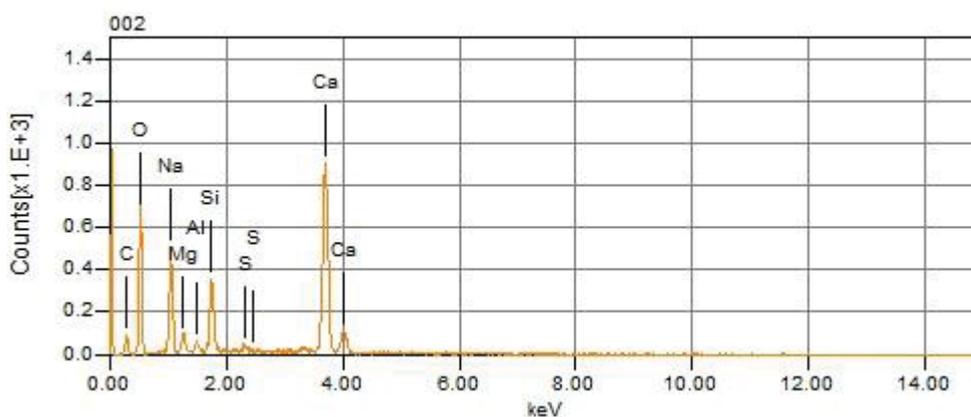


Figura 65: EDS Ponto 2 da Cinza Volante NaOH

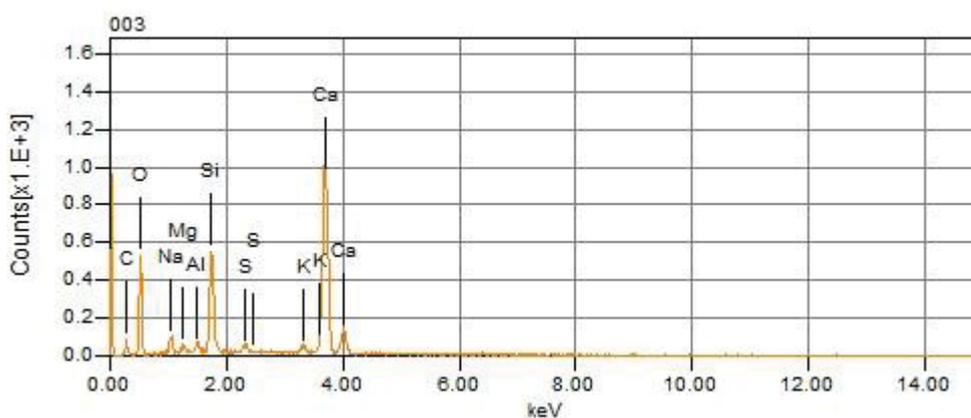


Figura 66: EDS Ponto 3 da Cinza Volante NaOH

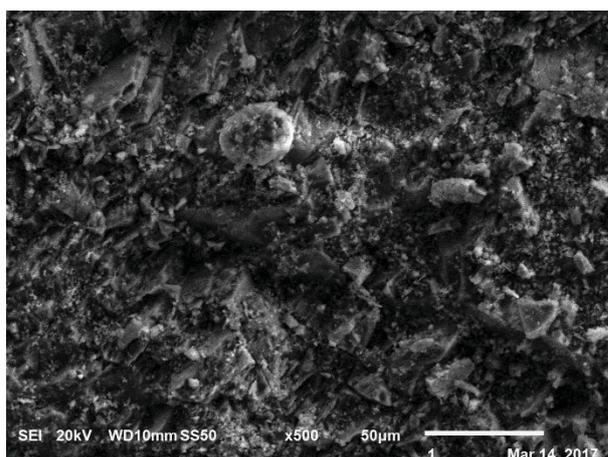


Figura 67: Matriz da barra de 100% cimento referência sem a apresentação aparente de microfissuras

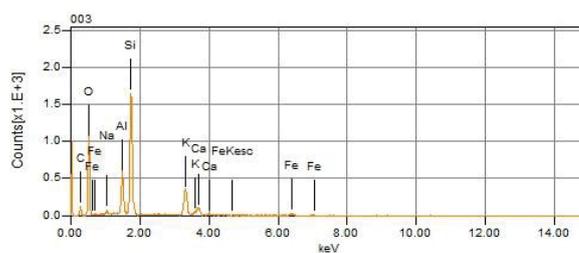


Figura 68: Espectro da região central da Figura 67

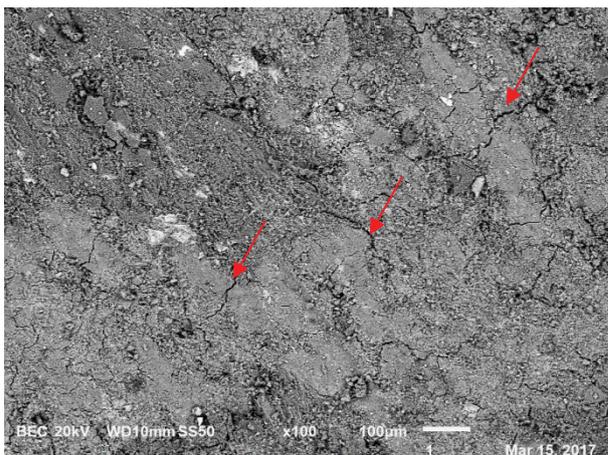


Figura 69: Microfissuras na barra de 100% cimento submetida a solução agressiva NaOH

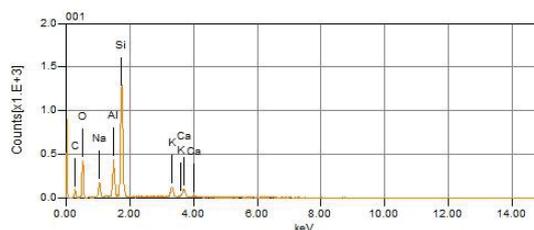


Figura 70: Espectro da região central da Figura 69

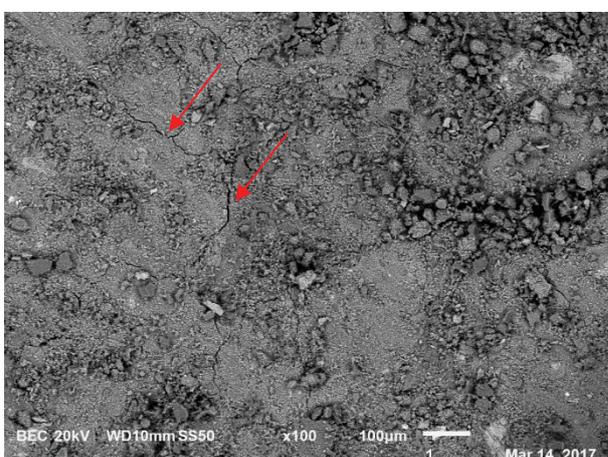


Figura 71: Microfissuras na barra de sílica de casca de arroz na solução agressiva de NaOH

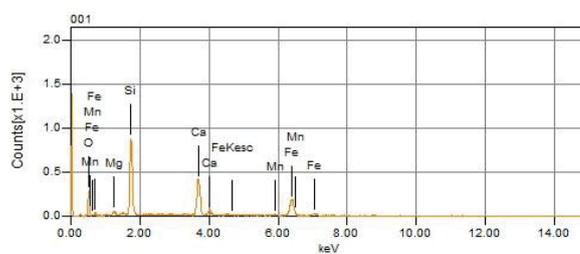


Figura 72: espectro da região central da Figura 73

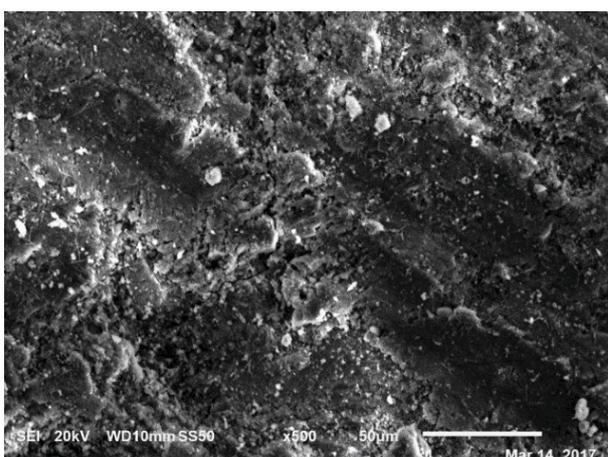


Figura 73: Microfissuras da barra de sílica ativa na solução agressiva de NaOH,

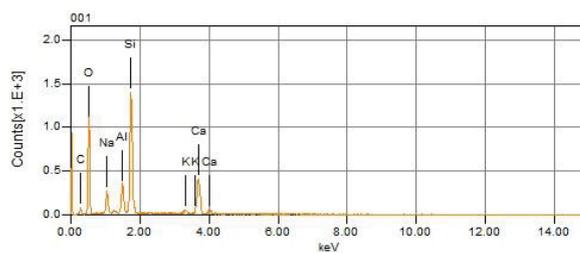


Figura 74: Espectro da região central da Figura 71

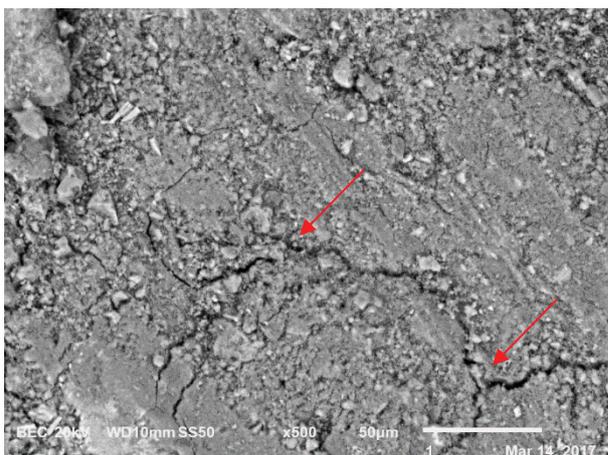


Figura 75: Microfissuras da barra de cinza volante na solução agressiva de NaOH

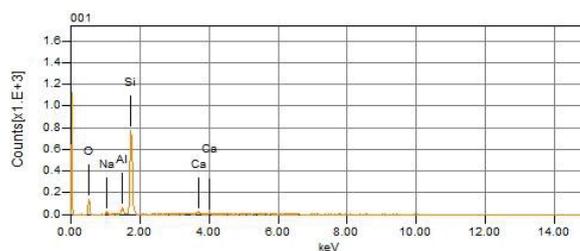


Figura 76: Espectro da região central da Figura 75

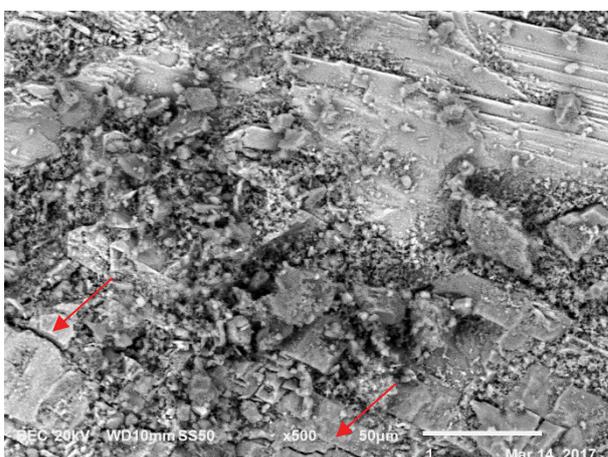


Figura 77: Microfissuras da barra de fíler quartzoso na solução agressiva de NaOH

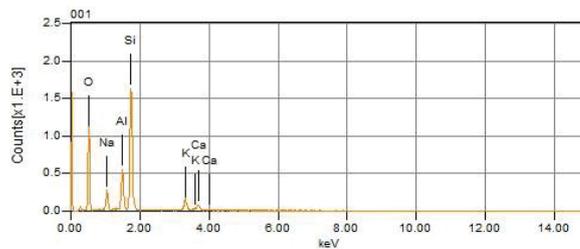


Figura 78: Espectro da região central da Figura 77

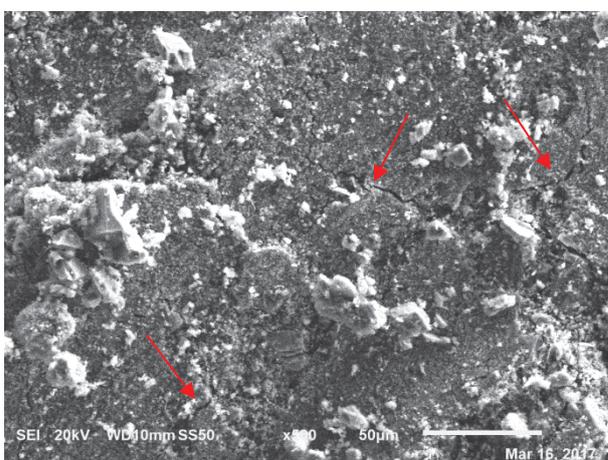


Figura 79: Microfissuras na barra de resíduo de cerâmica vermelha na solução de NaOH

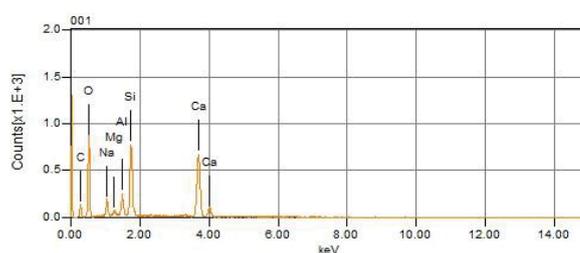


Figura 80: Espectro da região central da Figura 79

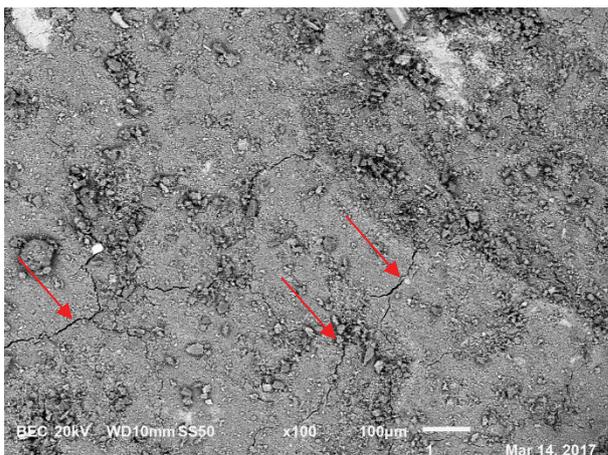


Figura 81: Microfissuras na barra de metacaulim na solução de NaOH

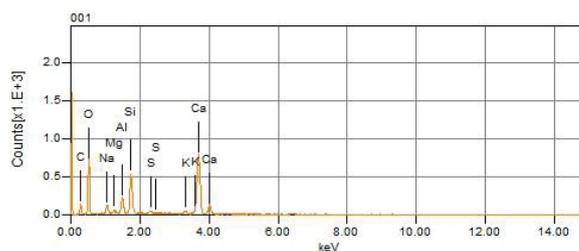


Figura 82: Espectro da região central da Figura 81

Apesar da microscopia eletrônica de varredura não representar uma análise quantitativa, nota-se uma presença menor de fissurações no fragmento observado da barra de sílica ativa que apresentou menor expansão no ensaio acelerado da 5577:2008.

Com base nas análises realizadas por MEV e com base nos resultados de EDS (espectrometria de energia dispersiva), constata-se que os produtos observados possuem na sua maioria, os elementos químicos silício, cálcio e potássio e formas variadas mostrando-se coerentes com os géis formados na reação álcali-agregado, independente da amostra estudada.

De acordo com Hasparyk (2007), os produtos observados possuem na sua maioria, os elementos químicos silício, cálcio e potássio e formas variadas mostrando-se coerentes com os géis formados na reação álcali-agregado.

6. CONCLUSÕES

O foco deste trabalho foi investigar o efeito da incorporação das adições minerais para a execução de concretos e argamassas de cimento Portland submetidos a condições favoráveis para a ocorrência da RAS. Os resultados obtidos nos ensaios permitem as seguintes conclusões:

- A minimização da expansão está relacionada à redução do teor de hidróxido de cálcio na argamassa, que diminuiu com o aumento da adição pozolânica no cimento.
- A utilização do método acelerado prescrito na NBR 15577:2008 é uma excelente ferramenta para investigação da reação álcali-agregado, pois agiliza a obtenção de resultados, facilitando sobremaneira a escolha de um material capaz de inibir a expansão.
- Por outro lado no ensaio das barras de argamassa em solução alcalina de NaOH a 80 °C há uma fonte inesgotável de álcalis que compensa a diluição dos álcalis do cimento e a capacidade de retenção dos álcalis pelo C-S-H é limitada. Embora haja um refinamento do tamanho dos poros pelas adições ativas e uma redução da permeabilidade, os álcalis continuam difundindo da solução para as barras em função da diferença de concentração. Em consequência, a redução do pH em função do consumo de *portlandita* pelas reações pozolânicas é compensada pela solução alcalina que mantém o pH alto dentro das barras.
- O agregado utilizado com 100% de cimento possui expansividade aos 16 dias de 0,1% e aos 30 dias de 0,15%, valores que caracterizam por norma o agregado como potencialmente deletério.
- O teor reduzido de K₂O solúvel nas barras de argamassa indica que a maior parte deste álcali proveniente dos cimentos está presente no produto da reação álcali-silica. O Na₂O solúvel determinado nas barras de argamassa provém essencialmente da solução alcalina. Há assim uma disponibilidade inesgotável de álcalis e, conseqüentemente, de íons hidroxila necessários a reação. A menor permeabilidade da argamassa conferida pelas adições não é suficiente para reduzir o ingresso de íons Na⁺ da solução para o interior da barra.
- As adições reconhecidamente pozolânicas testadas contribuíram para mitigar a reação álcali-silica, os ensaios pelo método acelerado demonstraram que a adição

de 10% de sílica ativa como substituição parcial do cimento foi a opção mais efetiva em mitigar a reação álcali-sílica.

- Os resultados sobre o índice de atividade pozolânica com cimento e cal indicaram valores que comprovam a sílica de casca de arroz, o metacaulim e a sílica ativa como pozolanas, os fíleres e os resíduos cerâmicos nas finuras consideradas como materiais inertes.

- O RCV foi classificado como adição mineral pozolânica quando avaliado por meio do ensaio Chappelle modificado, apesar dos resultados dos ensaios indiretos de avaliação da atividade pozolânica (IAP com cal e IAP com cimento) não atribuírem pozolanicidade ao material cerâmico, independentemente da finura. O maior tempo de moagem do RCV incrementou o consumo de cal por atividade pozolânica e a resistência à compressão das argamassas de cal ou cimento.

- O fato de uma adição apresentar atividade pozolânica não é garantia de capacidade de ser um agente mitigador da reação álcali-sílica, como foi apresentado no estudo inicial para a sílica de casca de arroz.

- Deve-se salientar que, na substituição parcial do cimento, está se diminuindo a quantidade de álcalis disponíveis para reagir, reduzindo-se conseqüentemente a expansão provocada pela reação álcali-sílica.

- O fíler quartzoso não reduziu de forma significativa os efeitos da RAS, apesar de promover redução da *portlandita* e alteração no nível de empacotamento de partículas. De modo geral, pode-se considerar que a série com fíler quartzoso e a série de referência são equivalentes.

- No caso do RCV, os valores de expansão por RAS, em todos os casos, foram superiores aos apresentados pela série de referência, indicando que este material não é recomendado para uso em concretos empregados em conjunto com agregado reativo.

- A sílica de casca de arroz apresentou atividade pozolânica comprovada em todos os testes de pozolanicidade, e no ensaio de RAS não apresentou aumento de expansão conforme o observado no trabalho de Adorno (2013). Este resultado mostra que a capacidade de mitigação da RAS depende da pozolana a ser usada, necessitando de testes específicos para cada caso de aplicação em campo.

- De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que esses agregados com tendência a RAS usados em obras de engenharia civil, devem ser adequadamente combinados a cimentos com adições de elevada atividade pozolânica.

Por fim, o tempo de avaliação dos ensaios acelerados propostos nas normas de RAS pode ser muito curto, pois nas idades mais avançadas, os resultados indicaram tendências diferentes e mais conclusivas quando comparados aos resultados obtidos nas idades estabelecidas nas respectivas normas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho indicou que a *portlandita* desempenha papel fundamental na mitigação da reação álcali-sílica. No entanto, os fatores pelos quais a expansão das barras de argamassa no ensaio acelerado é mitigada, quando da utilização de adições minerais reconhecidamente pozolânicas em ambiente com disponibilidade de álcalis inesgotáveis, devem continuar sendo investigados para melhor compreensão de seus mecanismos.

Faz-se necessária a ampliação da quantidade de amostras para delinear melhor estas influências. Utilizar um número maior de amostras e também rochas de diferentes tipos litológicos fará com que se obtenha maior segurança sobre as influências existentes entre a forma do grão, a relação água/aglomerante e a consistência sobre as expansões devido à reação álcali-sílica.

Para confrontar o ensaio acelerado prescrito na NBR 15577:2008, deve-se determinar a correlação com o ensaio de longa duração com prismas de concreto prescrito na NBR 15577:2008 parte 6 para todas as combinações de adição com cimento CPV ARI e se possível variando os percentuais de substituição do cimento pelas adições minerais, tipo de cimento e outros agregados.

8. ARTIGOS PUBLICADOS AO LONGO DA PESQUISA

Tabela 17: Publicações na Graduação e ao longo do Mestrado

Título do artigo	Ano	Local	Autores
Effects of the addition of red ceramic, limestone filler and rice husk ash in alkali silica reaction	2017	Publicado: Journal of Building Pathology and Rehabilitation	Cleberon dos Santos Adorno, Marcelo Henrique Farias de Medeiros, Juarez Hoppe Filho, Giovana Costa Réus
Resíduo de cerâmica vermelha e filler calcário em compósito de cimento Portland: efeito no ataque por sulfatos e na reação álcali-silica	2016	Publicado: Revista Matéria V.21 n.2, p.282-300	Marcelo Henrique Farias de Medeiros, Diego Jesus de Souza, Juarez Hoppe Filho, Cleberon dos Santos Adorno, Valdecir Angelo Quarcioni, Eduardo Pereira
Efeito da adição de cerâmica vermelha, filler calcário e sílica de casca de arroz na reação álcali sílica	2016	Publicado: Congresso Brasileiro de Patologia das Construções - CBPAT 2016	Cleberon dos Santos Adorno, Marcelo Henrique Farias de Medeiros, Juarez Hoppe Filho
Compósito de cimento Portland com resíduo de cerâmica vermelha: efeito no ataque por sulfatos e na reação álcali-silica	2015	Publicado: XIII Congresso Latino Americano de Patologia da Construção CONPAT 2015 - Lisboa	Marcelo Henrique Farias de Medeiros, Diego Jesus de Souza, Juarez Hoppe Filho, Cleberon dos Santos Adorno
Análise da mitigação da reatividade álcali-silica com adições minerais em compósitos de cimento Portland	2013	Publicado: Simpósio sobre Materiais e Construção Civil - UTFPR - Toledo/PR	Cleberon dos Santos Adorno, Andressa Gobbi, Eduardo Pereira, Marcelo Henrique Farias de Medeiros
Influência de adições minerais na mitigação da reatividade álcali-agregado em concretos de cimento Portland	2013	Publicado: 55º Congresso Brasileiro do Concreto - IBRACON	Cleberon dos Santos Adorno, Andressa Gobbi, Eduardo Pereira, Marcelo Henrique Farias de Medeiros

9. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.577- partes 1-6: Reação álcali-agregados - Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado.** Rio de Janeiro, 2008.

_____ **NBR 15.577-1: Agregados - Reatividade álcali-agregado – Parte 1:** Guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto. Rio de Janeiro: 2008 a.

_____ **NBR 15.577-2: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 2:** Coleta, preparação e periodicidade de ensaios de amostras de agregados para concreto. Rio de Janeiro: 2008b.

_____ **NBR 15.577-3: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 3:** Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto. Rio de Janeiro: 2008c.

_____ **NBR 15.577-4: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 4:** Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. Rio de Janeiro: 2008d.

_____ **NBR 15.577-5: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 5:** Determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. Rio de Janeiro: 2008e.

_____ **NBR 15.577-6: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 6:** Determinação da expansão em prismas de concreto. Rio de Janeiro: 2008f.

_____ **NBR 15.894: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Requisitos.** Rio de Janeiro, 2010.

_____ **NBR 15.895: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado.** Rio de Janeiro, 2010.

_____ **NBR 15.956: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Requisitos.** Rio de Janeiro, 2012.

_____ **NBR 5.733: Cimento Portland de alta resistência inicial.** Rio de Janeiro, 1991.

_____ **NBR 5.752: Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento.** Rio de Janeiro, 2012.

_____ **NBR 5.751: Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal - Método de ensaio.** Rio de Janeiro, 2012.

_____ **NBR 7.214: Areia Normal para ensaio de Cimento.** Rio de Janeiro, 2012.

_____ **NBR 12.653: Materiais pozolânicos - Requisitos.** Rio de Janeiro, 1992.

_____ **NBR NM 17: Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para a determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama.** Rio de Janeiro, 1998.

_____ **NBR NM 23: Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica.** Rio de Janeiro, 2001.

_____ **NBR NM 76: Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine).** Rio de Janeiro, 1998.

ADORNO, C. S. **Influência das adições minerais na mitigação da reatividade álcali-sílica em compósitos de cimento Portland.** Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Paraná. 2013.

ASTM C – 1.260: **Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method).** Philadelphia, Section 4 (Construction), v. 04.02 (Concrete and aggregates), 2007, pp. 647-650.

ANDRADE, T. **Histórico de casos de RAA ocorridos recentemente em fundações de edifícios na Região Metropolitana do Recife.** Disponível em: <[http://pcc2526.pcc.usp.br/Arquivos/2007/Aulas/07.03.28Aula5\(2\).pdf](http://pcc2526.pcc.usp.br/Arquivos/2007/Aulas/07.03.28Aula5(2).pdf)>. Acesso em: 25/09/13, 2007.

ANDRADE, W. **Concretos: massa, estrutural, projetado e compactado a rolo: ensaios e propriedades.** Equipe de Furnas. Laboratório de concreto. São Paulo: Pini, 1997.

ANDRIOLO, F. R. AAR Dams Affected in Brazil . Report on the Current Situation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALI-AGREGATE REACTION IN CONCRETE, 11. 2000, Québec. **Anais...** Québec, 2000, p. 1243-1252.

AQUINO, W; LANGE, D. A.; OLEK, J. The influence of metakaolin and sílica fume on the chemistry of álcali-sílica reaction products. **Cement and Concrete Composites.** Nº 23, 2001, p. 485-493.

AITCIN, P. C. **Concreto de alto desempenho.** 1ª Edição. PINI. São Paulo, 2000.

AZEVEDO, A. F. F. L. C. **Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes** – Tese de Doutorado. Escola de Engenharia do Minho, 2002.

BEREUBÉ, M. A.; FOURNIER, B. Alkali-aggregate reaction in concrete: a review of basics concepts and engineering implications. **Can. J. Civ. Eng.** 27, p.167-191, 2000.

BIZ, C. E. **Concreto de Pós Reativos.** 118f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

BOLETÍN 79 ICOLD. Reacción Álcali - Árido en Presas de Hormigón. Ideas generales y recomendaciones, 1991.

CARMO, J. B. M. do. **Análise comparativa do desempenho de concretos compostos com sílica ativa e metacaulim face à resistência mecânica e à viabilidade econômica.** Dissertação. Universidade Federal do Paraná. Paraná, 2006.

CAHTTERJI, S. The role off $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the breakdown of Portland cement concrete due to alkali silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v.9, p. 185-188, 1979.

CINCOTTO, M. A.; COSTA, M. do R. de M. M. da. Metodologia de caracterização de argamassas colantes. **Relatório Técnico, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.** São Paulo, 2007.

CONSTANTINER, D.; DIAMOND, S. Alkali release from feldspars into pore solutions. **Cement and Concrete Research**, v.33, p. 549-554, 2003.

DAFICO, D. A. **Estudo da dosagem de concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da cinza da casca de arroz.** 208p. Tese (Doutorado em Engenharia) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

DANA, H. **Manual de mineralogia.** Editora da Universidade de São Paulo, v.1 e v.2, 1969.

DENT GLASSER, L. S.; KATAOKA, N. The chemistry of alkali-aggregate reaction. **Cement and Concrete Research.** V. 11, n.3, p. 1-9, 1981.

DIAMOND, S. Alkali reactions in concrete pore solutions effects. In: **Interantional Conference Alkalis in Concrete**, v.6, 1983. Idorn G. M> and Rostam S. eds. P. 155-156, 1983.

DUCHESNE, J.; BÉRUBÉ, M.A. The effectiveness os supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: Anothers look at the reaction mechanisms. **Cement and Concrete Research.** V. 24, p.221-230, 1994.

DUTRA, C.V.; GOMES, C. B. A fluorescência de raios-X na Geologia. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia.** Editora Edgard Blucher Ltda. P.84-120. São Paulo.

DUYOU, L.; FOURNIER, P. E.; GRATTAN-BELLEW. Evaluation of accelerate test methods for determining alkali-silica reactivity of concrete aggregates. **Cement and Concrete Research**, v.28 p. 546-554, 2006

FARIAS, L. A.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S. **Estudo Preliminar de diferentes bases de aditivos e adições na RAA.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CONCRETO, 49, 2007, Bento Gonçalves, Brasil. **Anais...**Bento Gonçalves, 2007.

FARIAS FILHO, J. de; ROLIM, J. S.; TOLEDO FILHO, R. D. Potencialidades da metacaolinita e do tijolo queimado moído como substitutos parciais do cimento

portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.4, n.3, p.437-444, 2000.

FAVA, A. S. C. – **Sintesis de Los Conocimientos Actualizados de Indole Profissional sobre La Reaccion Expansiva Alcalis-Aridos**, 1987, p. 9-11.

FERRARIS, C. F. **Alkali-sílica Reaction and High Performance Concrete**, 2007. Disponível em: <<http://www.fire.nist.gov/bfrlpubs/build95/art004.html>>. Acesso em: 03 de novembro de 2013.

GARCÍA-LORDEIRO; PALOMO A. Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems. **Cement and Concrete Research**. Nº 37, 2007, p. 175-183.

GAVA, G. P.; PRUDENCIO, L. R. Pozzolanic activity tests as a measure of performance. Part 1. **Magazine of Concrete Reseasch**, vol. 59, p. 729 – 734, 2007.

GJORV, O.E., High strength concrete. In: **MALHOTRA, V.M. (ed) Advances in Concrete Technology**. Ottawa: Energy Mines Resources, 1992, p.21-78.

GLASSER, F. P. Chemistry of the alkali-aggregate reaction. **The Alkali- Sílica Reaction in Concrete**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, p. 30-53.

GOBBI, A. **Atividade pozolânica de adições minerais pela NBR 5751:2012 e NBR 5752: Uma análise crítica a partir de métodos complementares**. 146p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GROENWOLD, J. A. **Investigação da atividade pozolânica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar**. Relatório de Pesquisa de Iniciação Científica. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

HASPARYK, N. P. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. 334f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

HELMUTH, R.; STARK, D. **Alkali-Sílica Reactivity Mechanisms**. In: MATERIALS SCIENCE OF CONCRETE III, J. Skalny ed., American Ceramic Society. Westerville OH, 1992.

HOOPS, D.W. **Alkali Sílica reaction in concrete**. Londres: Ed. Thomas Telford, 1988.

HOPPE FILHO, J. et. al. **Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores**. *Cerâmica*, v. 61, p. 168-177, 2015.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação do concreto**. 318p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

JENKINS, R.; De Vries, J. L.; **Practical X-Ray Spectrometry**; 2 a ed.; Springer-Verlag New York INC.; Hong Kong, 1970, cap.01.

EWING, G. W.; **Métodos Instrumentais de Análise Química**; vol.01; Ed. Edgard Blucher; São Paulo, 1972; cap.09.

KANNING, R. C. **Utilização da cinza de folha de bananeira como adição em argamassas de cimento Portland**. P.192. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

KIHARA, Y.; SCANDIUZZI, L. **Reação álcali-agregado: mecanismo, diagnose e casos brasileiros**. In: 3º Congresso Brasileiro de Cimento. São Paulo. Anais. Associação Brasileira de Cimento Portland, v.1, 319-338, 1993.

KRIVENKO, P. et al. Mechanism of preventing the alkali–aggregate reaction in alkali activated cement concretes. **Cement & Concrete Composites**. N° 45, 2014, p.157-165.

LACASSE, C.; LABOSSIÈRE, P.; NEALE, K.W. On fiber-reinforced polymer rehabilitation of alkali-aggregate reaction-damaged beams. In: **ACI Structural Journal**, V. 100, n.1, 2003, p. 66-74.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*. N° 33, 2003, p.1939–1947.

LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. V.8.3, p. 110-117, 2013.

LUCAS, D.; BENATTI, C. Utilização de resíduos industriais para a produção de artefatos cimentícios e argilosos empregados na construção civil. **Rama: Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 1, 2008, p. 405-418.

LUZ, D. C. S. da. **Efeito do tratamento superficial da sílica ativa com soluções de ácidos nítrico e fosfórico em propriedades do concreto**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte. 2005.

MATIAS, G.; FARIA, P.; TORRES, I.; TOMÁS, A.; FERREIRA, T.; DUARTE, T. **Argamassas de cal aérea com resíduos de cerâmica**. In: 4º Congresso de Argamassas de Construção da APFAC. Coimbra, 2012.

MEDEIROS, M. H. F.; RAISDORFER, J. W. ; HOPPE FILHO, J. . Influência da sílica ativa e do metacaulim na velocidade de carbonatação do concreto: relação com resistência, absorção, reserva alcalina e relação a/c. **Ambiente Construído (Online)**, 2017.

MEDEIROS, M.; HELENE, P. **Relatório Técnico do Metacaulim HP como adição de Alta Eficiência em Concretos de Cimento Portland**. Relatório Técnico, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 3ª Edição em Inglês. 1ª Edição em Português. Editora IBRACON. São Paulo, 2008.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2ª edição. São Paulo: Pini, 1995. 828p. OSBORNE, G.J. The Effectiveness of a Carbonated outer layer to Concrete in the Prevention of Sulphate Attack. In: **International Conference Protection of Concrete**. Proceedings... University of Dundee, UK, 1990, p. 75-91.

NEVILLE, A. **Propriedades do concreto**. Tradução de: GIAMMUSSO, S. E. 2.ed. São Paulo: PINI, 1997.

NITA, C. **Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçado com fibras de celulose e PVA**. Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

OLIVEIRA, J. R. S. de. **Modelagem da expansão do concreto devido à RAA com decaimento do módulo de elasticidade**. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Setor de Tecnologia e de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

OLIVEIRA, M. P. de, BARBOSA, N. P. Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento portland em argamassas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.10, n.2, 2006, p.490–496.

PADILHA, A. F.; AMBRÓSIO FILHO. **Técnicas de análise microestrutural**. Hermus Editora Ltda. São Paulo, 190p, 1985.

PAULON, V.A. **Reações álcali-agregado em concreto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

PRISZKULNIK, S. **Reações Expansivas no Concreto**. In: INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO. **Concreto: Pesquisa, Desenvolvimento e Realizações**. I ed. v. II São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2005, p. 1017-1070.

RAISDOFER, J. W. **Influência da adição ou substituição de adições minerais ao cimento Portland: Efeitos na carbonatação, absorção capilar e restividade de concretos**. 151p. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2015.

RAMLOCHAN, T.; THOMAS, M.; GRUBER, K. A. The effect of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete. **Cement and Concrete Research**. Nº30, 2000 p. 339–344.

ROCHA, L.; PERES, A. E. C. Aproveitamento econômico das lams de ferro. **Revista Escola de Minas**, v. 62, p.291-295, 2009.

SABBAG, A. F. **Verificação da existência de reação álcali-agregado no concreto da UHE de Mascarenhas**. 105p. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2003.

SABIR, B. B; WILD, S.; BAI, J. **On the workability and strength development of metakaolin concrete**. In: Dhir RK, Dyer TD, editors. Concrete for environmental enhancement and protection. E&FN Spon; 1996. p. 651–658.

SABIR, B. B; WILD, S.; KHATIB, J. M. Metakaolin and calcined clay as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**. Nº16, 2001 p.441–54.

SANTOS, S. **Produção e Avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho**. 267p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia das argilas**. Editora Edgard Blucher Ltda, 2 ed. São Paulo, 1989.

SATO, N. M. N. Análise da porosidade e propriedades de transporte de massa em concretos. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998.

SEGARRA, J. F. **Envejecimiento de presas por reacciones expansivas em el hormigón**. Tese, Universidad Politécnica de Cataluña, Espanha, 2005.

SEHATA, M. H.; THOMAS, M. D. A. Use of ternary blends containing sílica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali–sílica reaction in concrete. **Cement and Concrete Research**. Nº32, 2002, p.341-349.

SEFFF, L. **Efeito da adição de micro e nanossílica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009, p 102-104.

SHAYAN, A; QUICK, G. W. Relative importance of deleterious reactions in concrete: formation of AAR products an secondary etringite. **Advances en Cement Research**, v.4, n. 16, 1991, p. 146-157.

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar na concrete: A review. **Applied Clay Science**. Nº 43, 2009. p.392-400.

SILVA, P. N. **Reação álcali-agregado nas Usinas Hidrelétricas do Complexo Paulo Afonso/Chesf – Influência da reação nas propriedades do concreto**. 220 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2007.

SILVEIRA, J. F. A. et.al. Investigação da reatividade álcali-agregado e a confiabilidade dos métodos acelerados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CONCRETO, 44., 2002, Belo Horizonte, Brasil. **Anais...** São Paulo: IBRACON, 2002. p.1-15.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). Disponível em <http://www.snic.org.br>. Acesso em 30 de setembro de 2013.

SWAMY, R. N. Assessment and rehabilitation of AAR-affected structures. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALI-AGGREGATE REACTIONS, 10. 1996, Melbourne, Australia. **Anais ... Austrália**, 1996. p. 68-83.

TECNOSIL – Sílica ativa. Disponível em: www.tecnosilbr.com.br. Acesso em: 19 de setembro de 2016.

TIECHER, F. **Reação álcali-agregado: avaliação do comportamento de rochas do sul do Brasil quando se altera o cimento utilizado**. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2005.

TSONG, W. A.; CRIPPS, J. C.; LYNSDALE, C. J. Aggregate-cement chemical interactions. **Cement and Concrete Research**. V.28 n.7, p. 1037-1048, 1998.

TURANLI, L. et. al. Use of ground clay brick as a pozzolanic material to reduce the álcali-sílica reaction. **Cement and Concrete Research**. Nº33, p. 1539-1542, 2003.

TUTIKIAN, B. F.; ISAIA, G. C.; HELENE, P. Capítulo 36: Concreto de Alto e Ultra-Alto Desempenho. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1ª Edição. Editora IBRACON. São Paulo. 1 v. 2011.

VALDUGA, L. **Influência das condições de ensaio da ASTM C 1260 na verificação da reação álcali-agregado**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

VALDUGA, L. **Reação álcali-agregado: mapeamento de agregados reativos no estado de São Paulo**. 213 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.

VAN AART, J. H. P.; VISSER, S. Calcium hydroxide attack on feldspars and clays: possible relevance to cement-aggregate reactions. **Cement and Concrete Research**, v.7, n.6, p. 643-648, 1977.

VIEIRA, A. de A. P. **Estudo do aproveitamento de resíduos de Cerâmica vermelha como substituição Pozolânica em argamassas e concretos**. Dissertação. Universidade Federal da Paraíba. Paraíba, 2005.

WANG, H; GILLOTT, J. E. Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide. **Cement and Concrete Research**. V.21, n.4, p. 647-654, 1991.

ZERBINO, R.; GIACCIO, G.; BATIC, O. R.; ISAIA, G. C. Alkali-silica reaction in mortars and concretes incorporating natural rice husk ash. **Construction and Building Materials**. N° 36, 2012, p. 796-806.

ZERBINO, R.; GIACCIO, G.; ISAIA, G. C. Concrete incorporating rice-husk ash without processing. **Construction and Building Materials**. N° 25, 2011, p. 371-378.

10. ANEXO I

NaOH: Resíduo de Cerâmica Vermelha

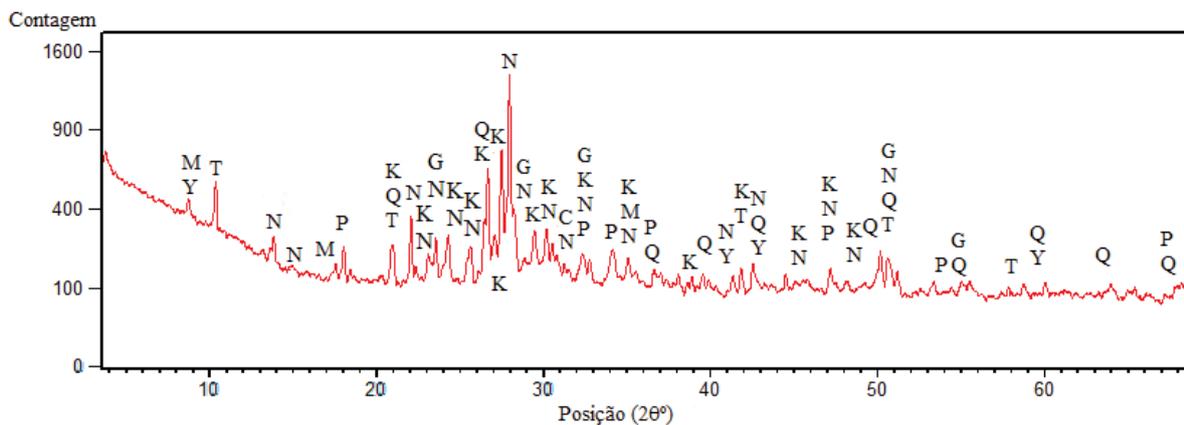


Figura 83: DRX Resíduo de cerâmica vermelha na solução NaOH

REF: Resíduo de Cerâmica Vermelha

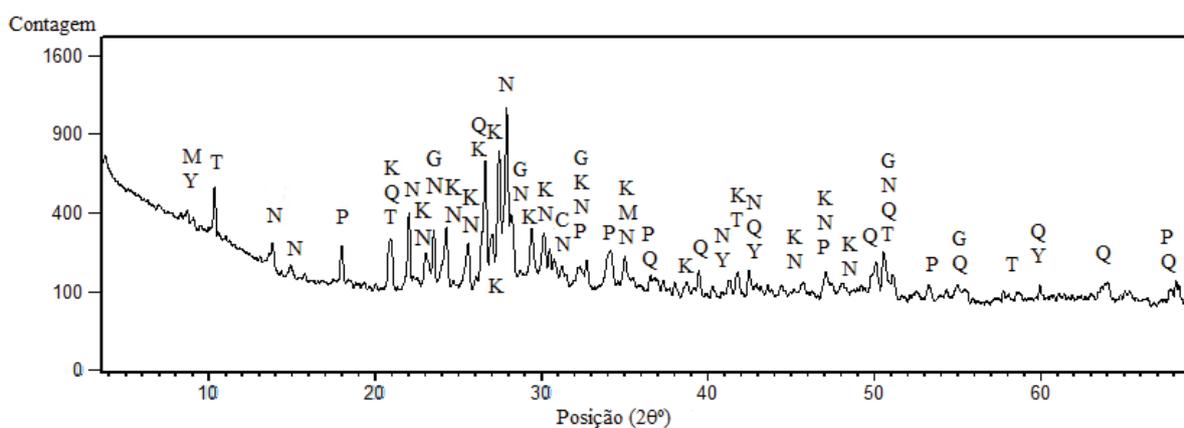


Figura 84: DRX Resíduo de cerâmica vermelha referência

NaOH: CP V - ARI

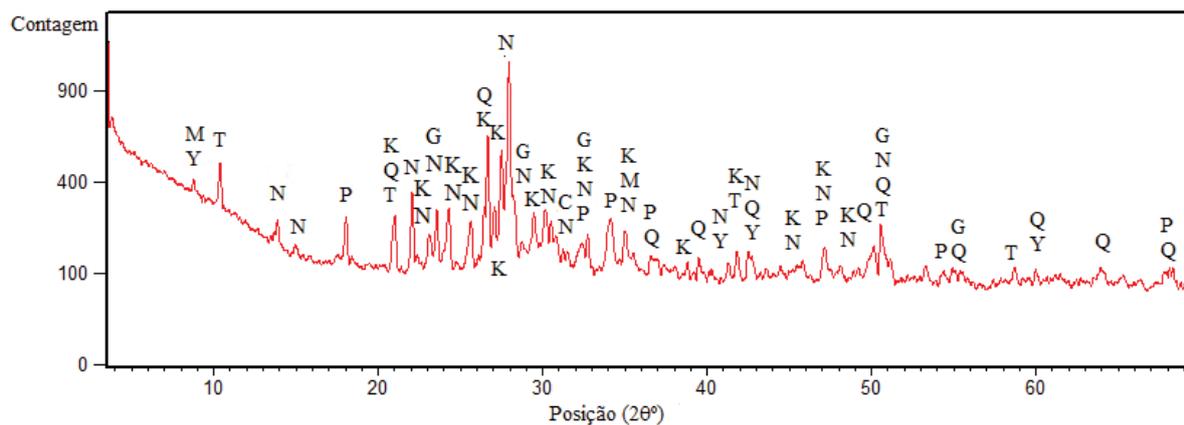


Figura 85: DRX 100% cimento na solução agressiva NaOH

REF: CP V - ARI

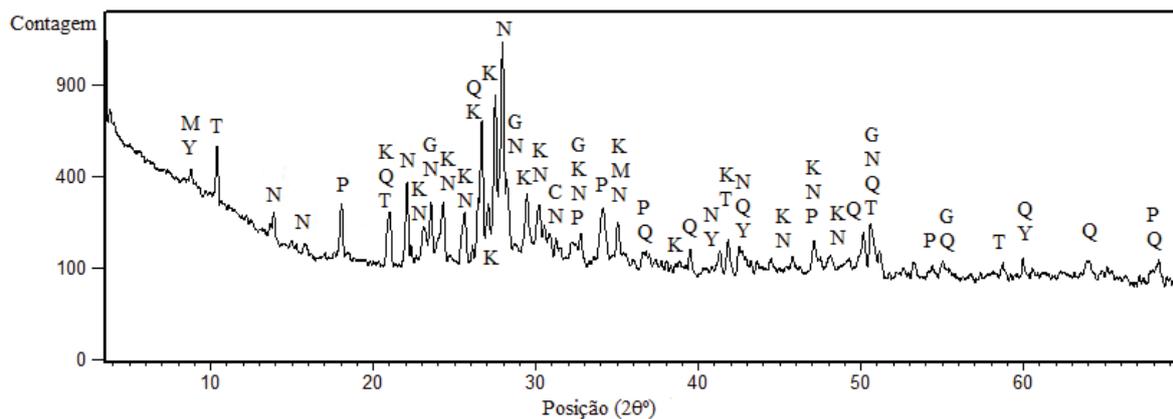


Figura 86: DRX 100% cimento referência

NaOH: Filer

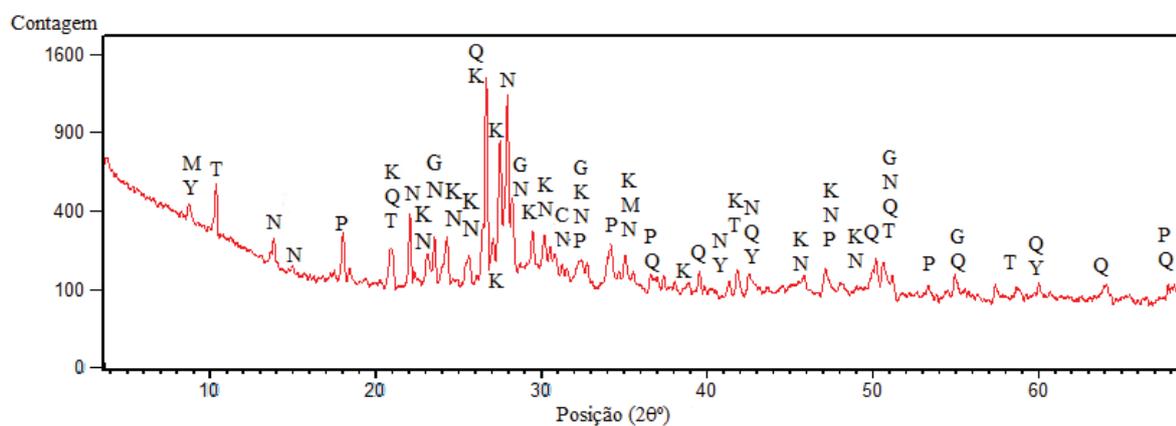


Figura 87: DRX Filer quartzoso na solução agressiva NaOH

REF: Filer

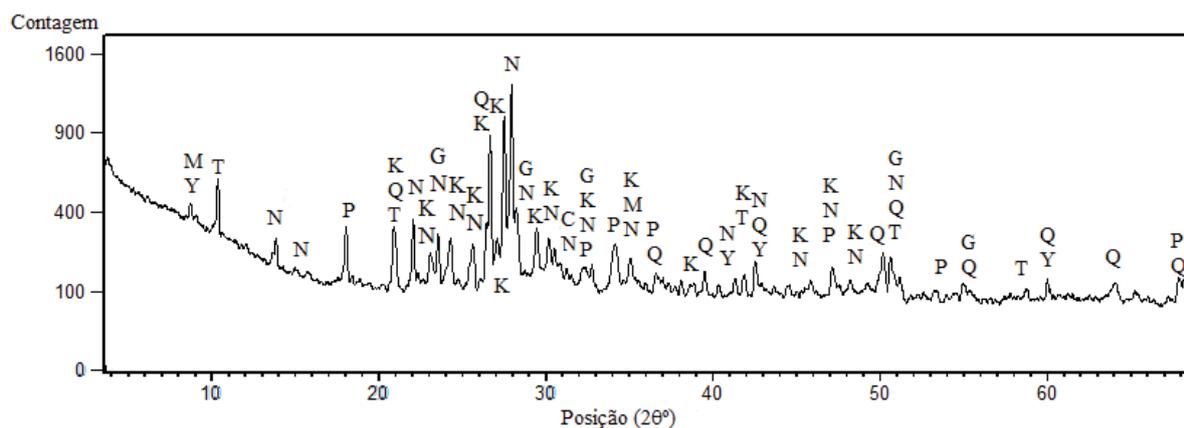


Figura 88: DRX Filer quartzoso referência

REF: Cinza Volante

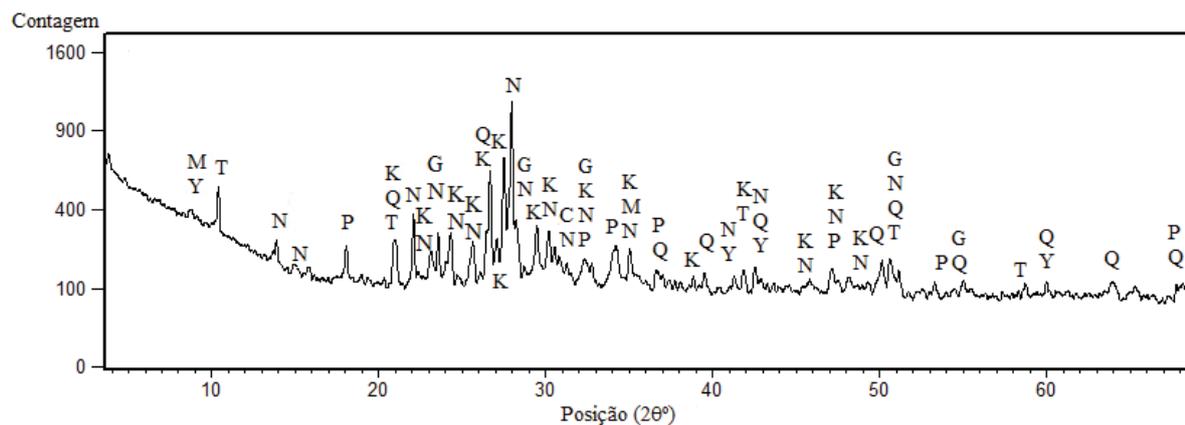


Figura 92: DRX Cinza volante referência

NaOH: Sílica Ativa

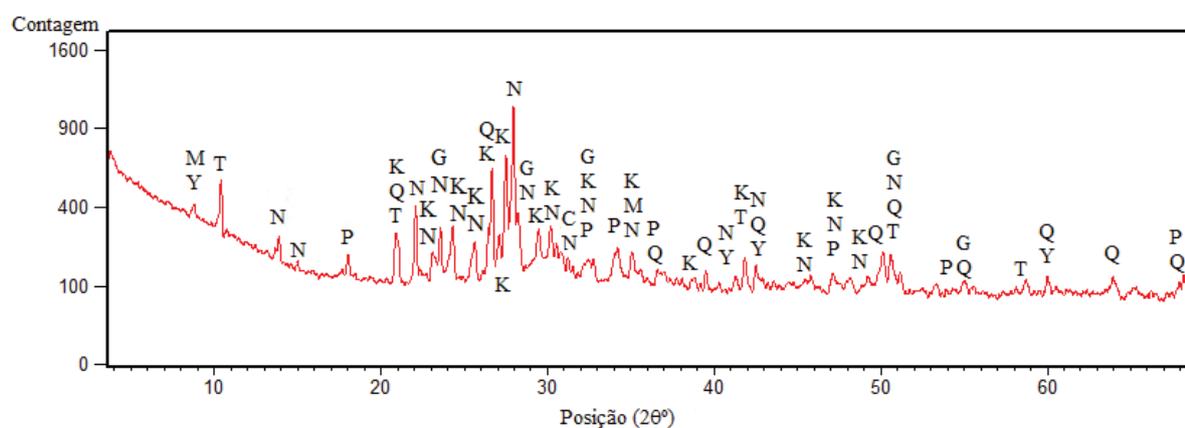


Figura 93: DRX Sílica ativa na solução agressiva NaOH

REF: Sílica Ativa

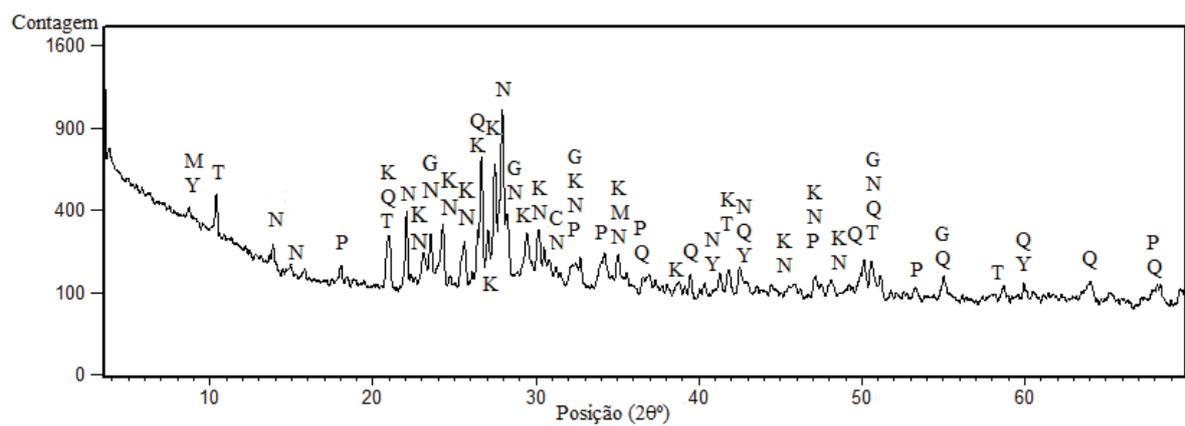


Figura 94: DRX Sílica ativa referência

NaOH: Sílica de Casca de Arroz

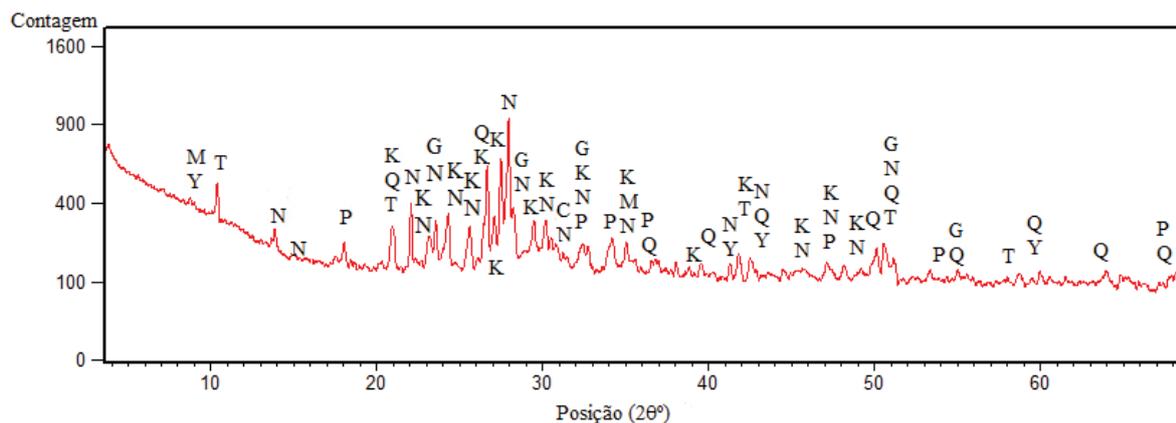


Figura 95: DRX Sílica de casca de arroz na solução agressiva NaOH

REF: Sílica de Casca de Arroz

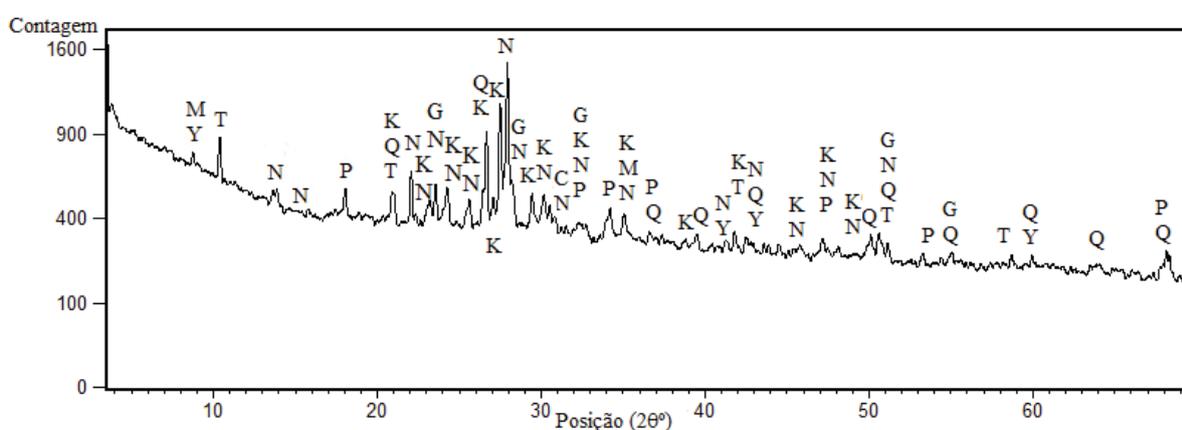


Figura 96: DRX Sílica de casca de arroz referência

AGREGADO: FELDSPATO POTÁSSICO

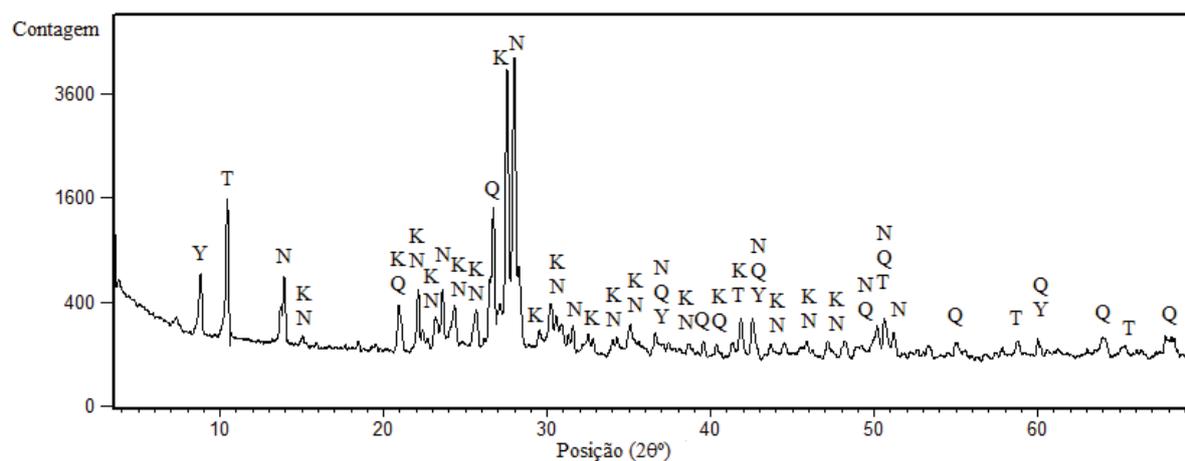


Figura 97: DRX Agregado reativo

11. ANEXO II

REF: Sílica de Casca de Arroz

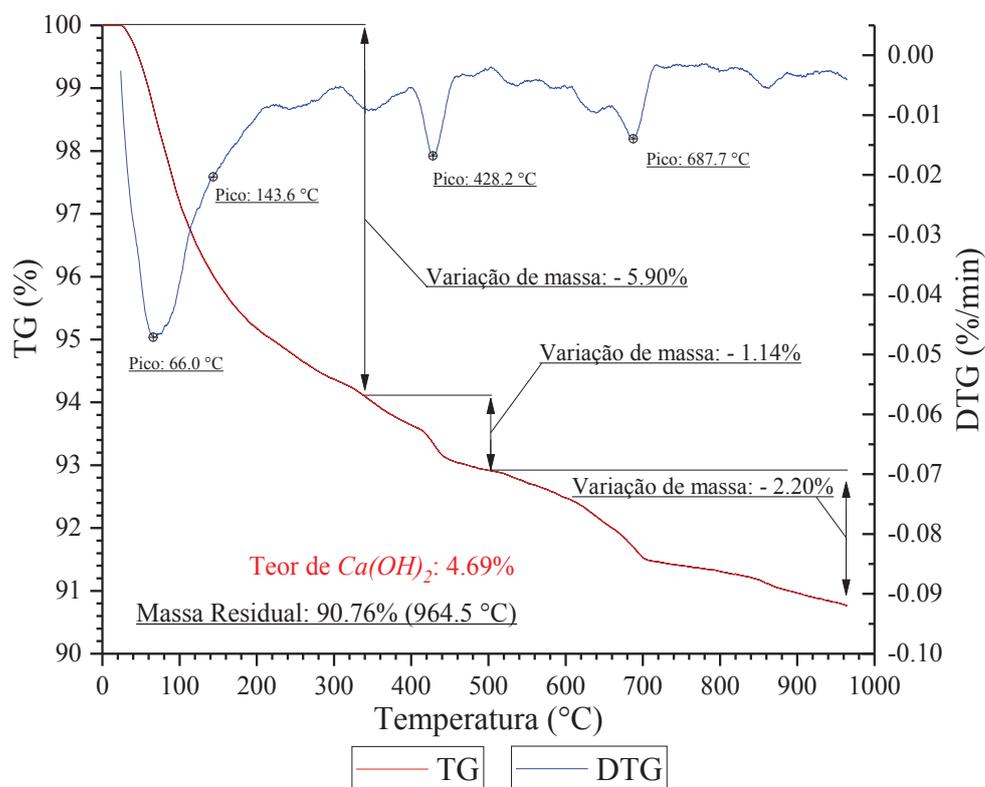


Figura 98: Análise termogravimétrica da sílica de casca de arroz na solução não agressiva

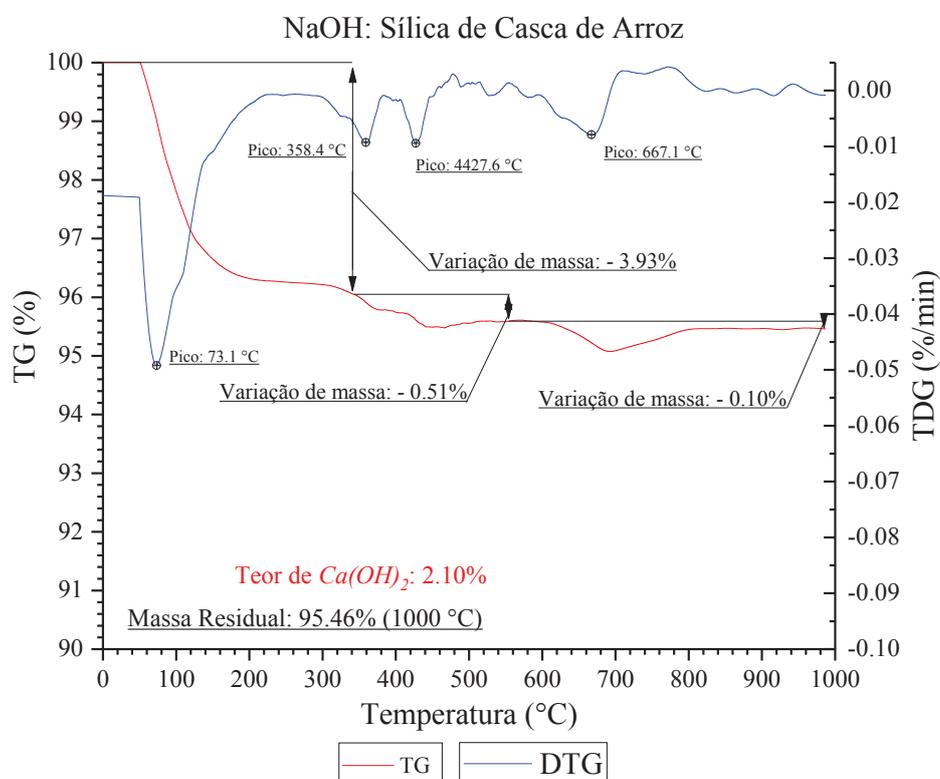


Figura 99: Análise termogravimétrica da sílica de casca de arroz na solução agressiva

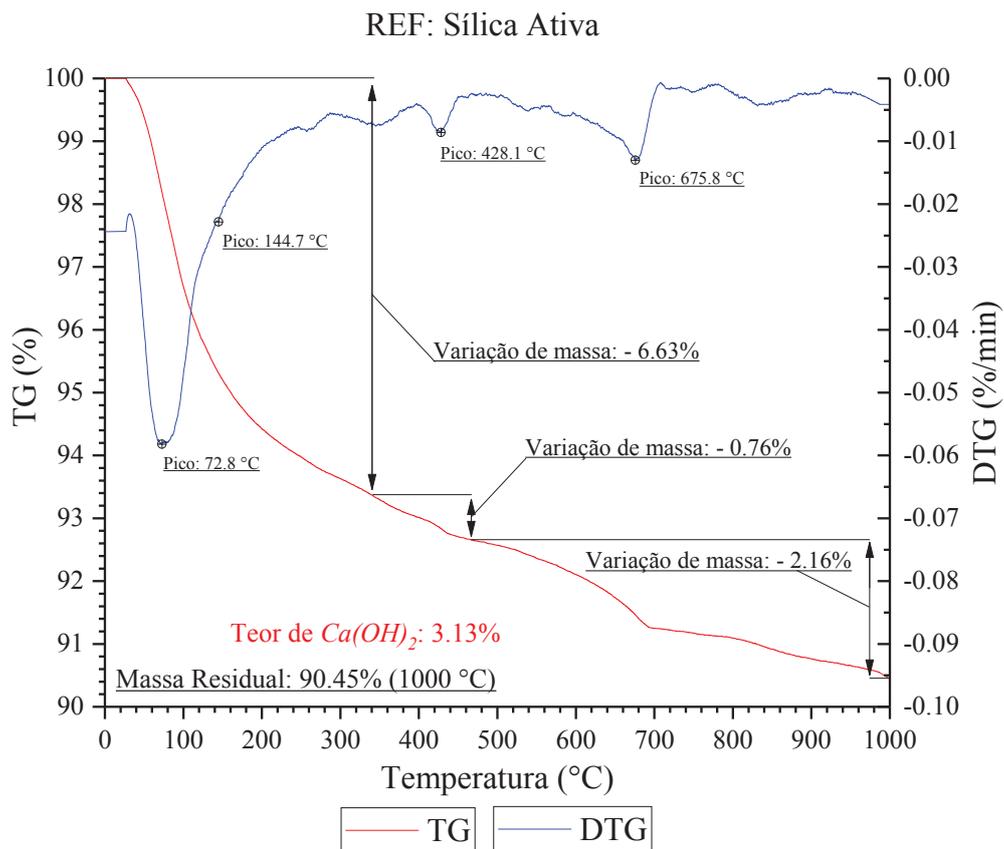


Figura 100: Análise termogravimétrica da sílica ativa na solução não agressiva

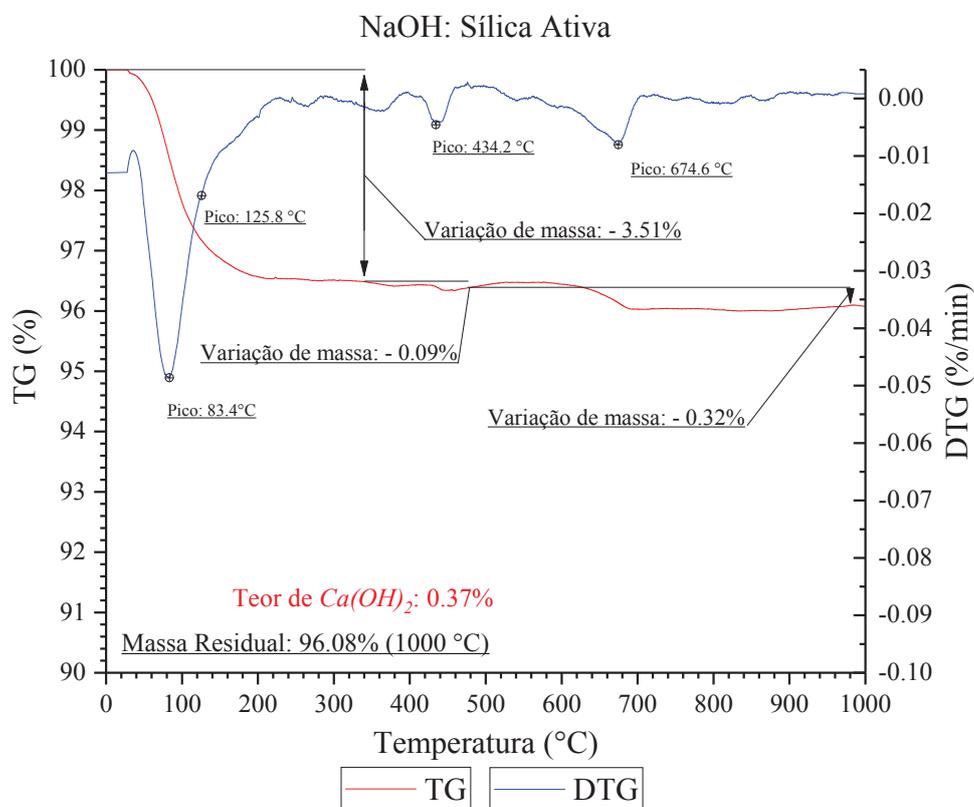


Figura 101: Análise termogravimétrica da sílica ativa na solução agressiva

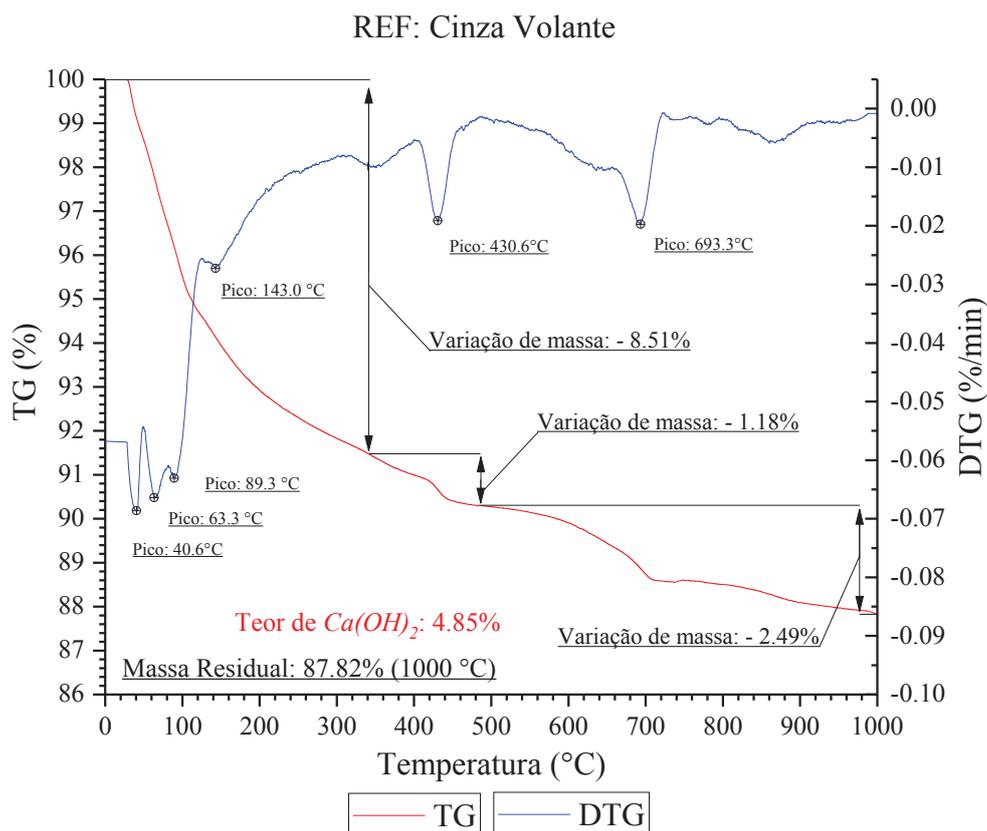


Figura 102: Análise termogravimétrica da cinza volante na solução não agressiva

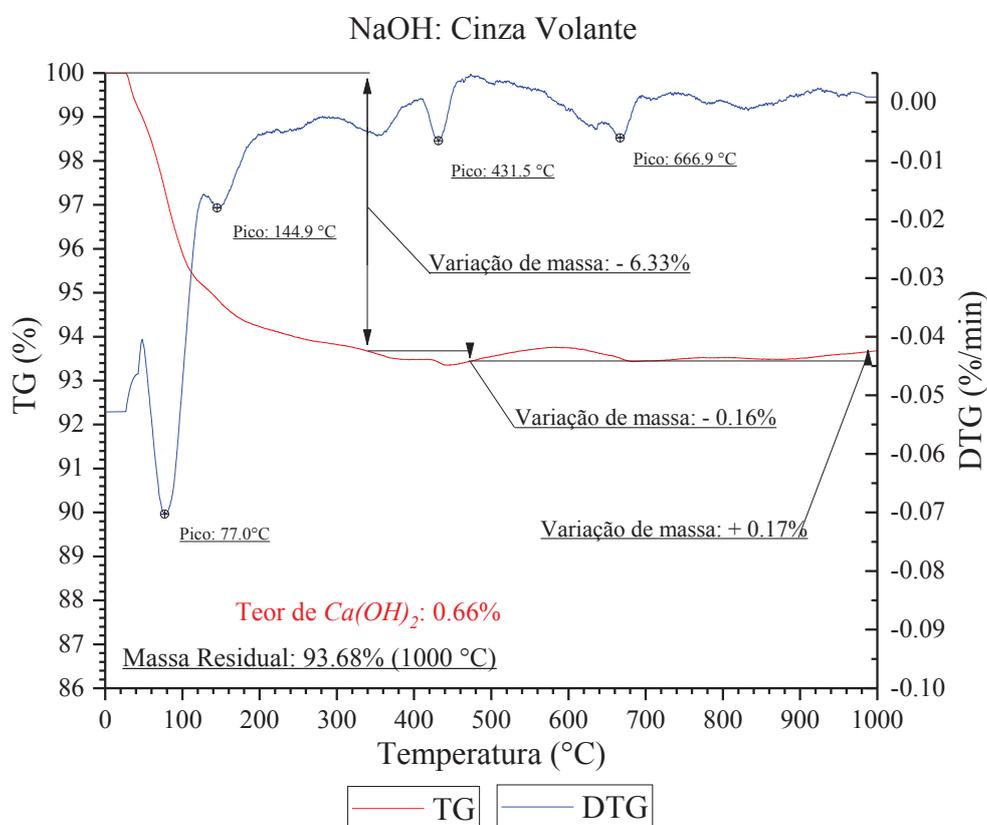


Figura 103: Análise termogravimétrica da cinza volante na solução agressiva

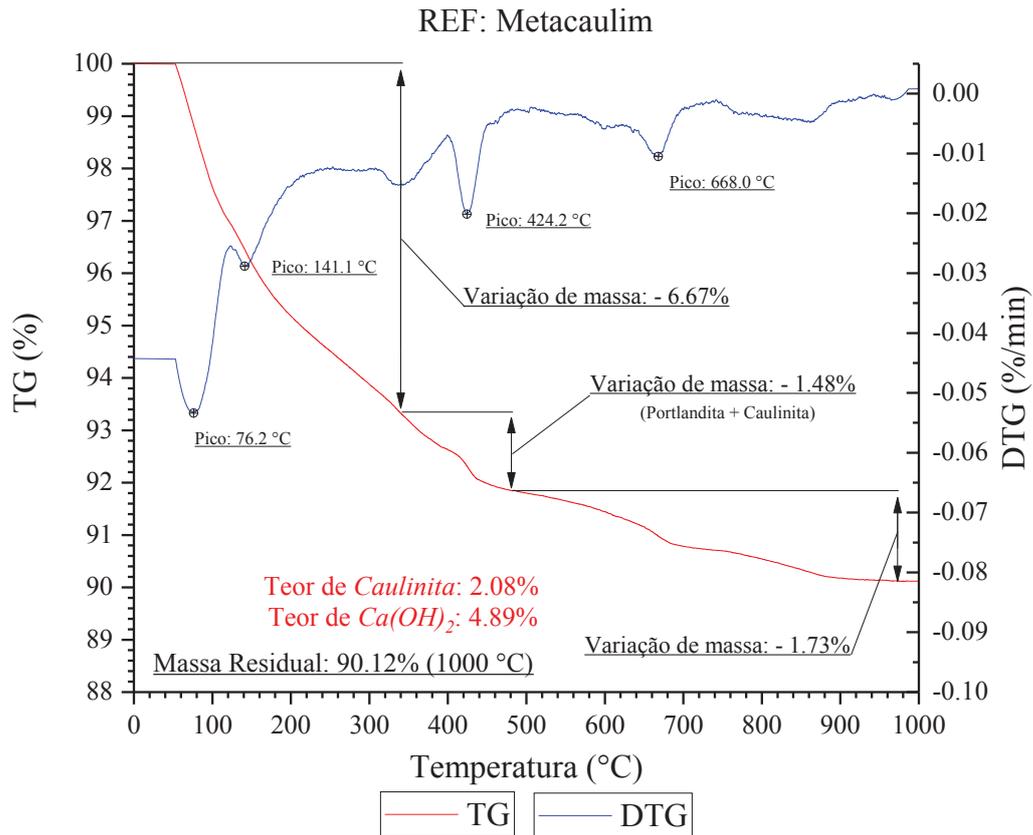


Figura 104: Análise termogravimétrica do metacaulim na solução não agressiva

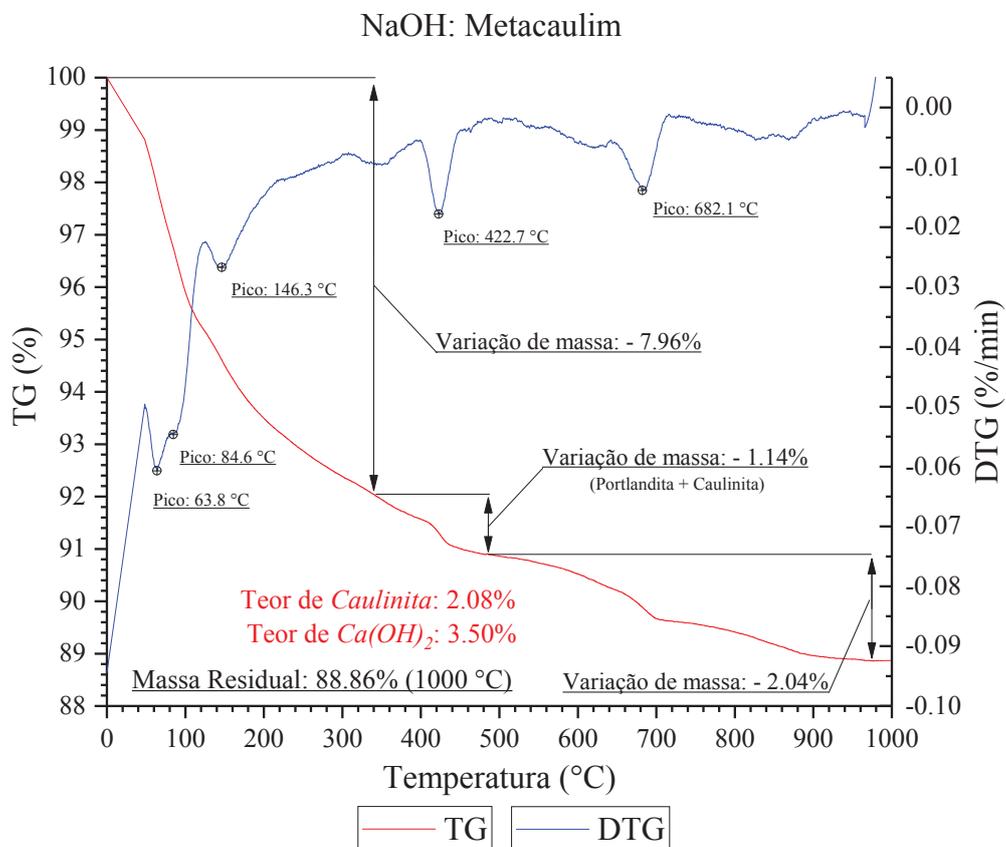


Figura 105: Análise termogravimétrica do metacaulim na solução agressiva

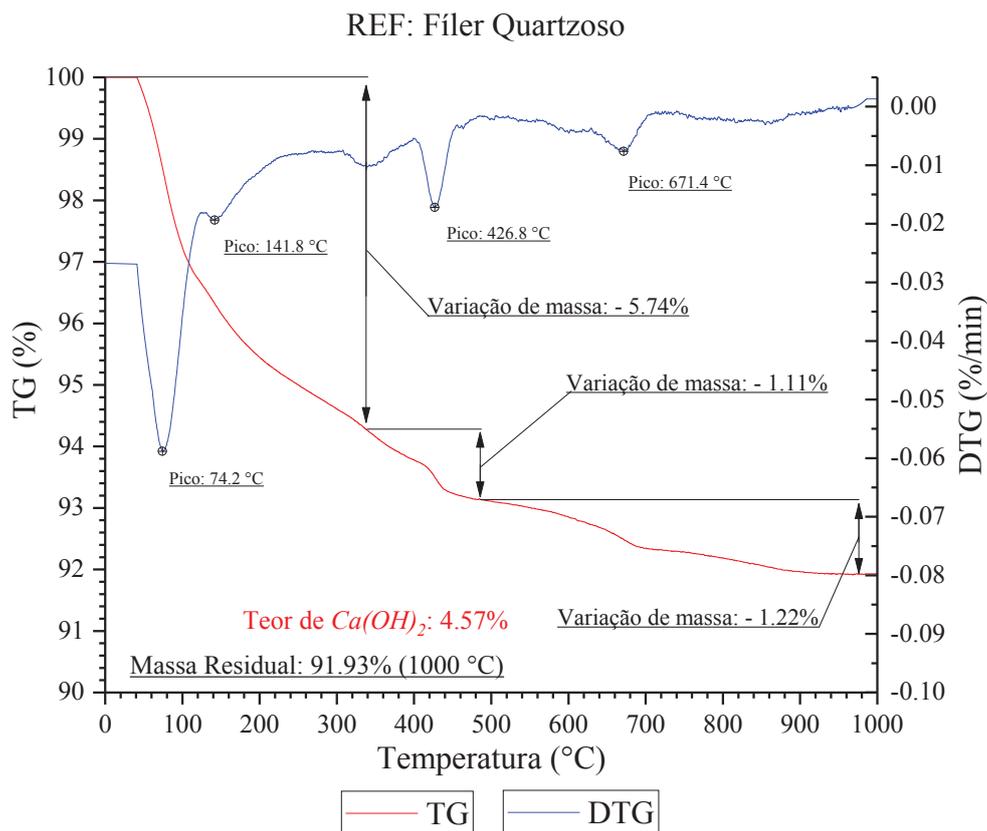


Figura 106: Análise termogravimétrica do filer quartzoso na solução não agressiva

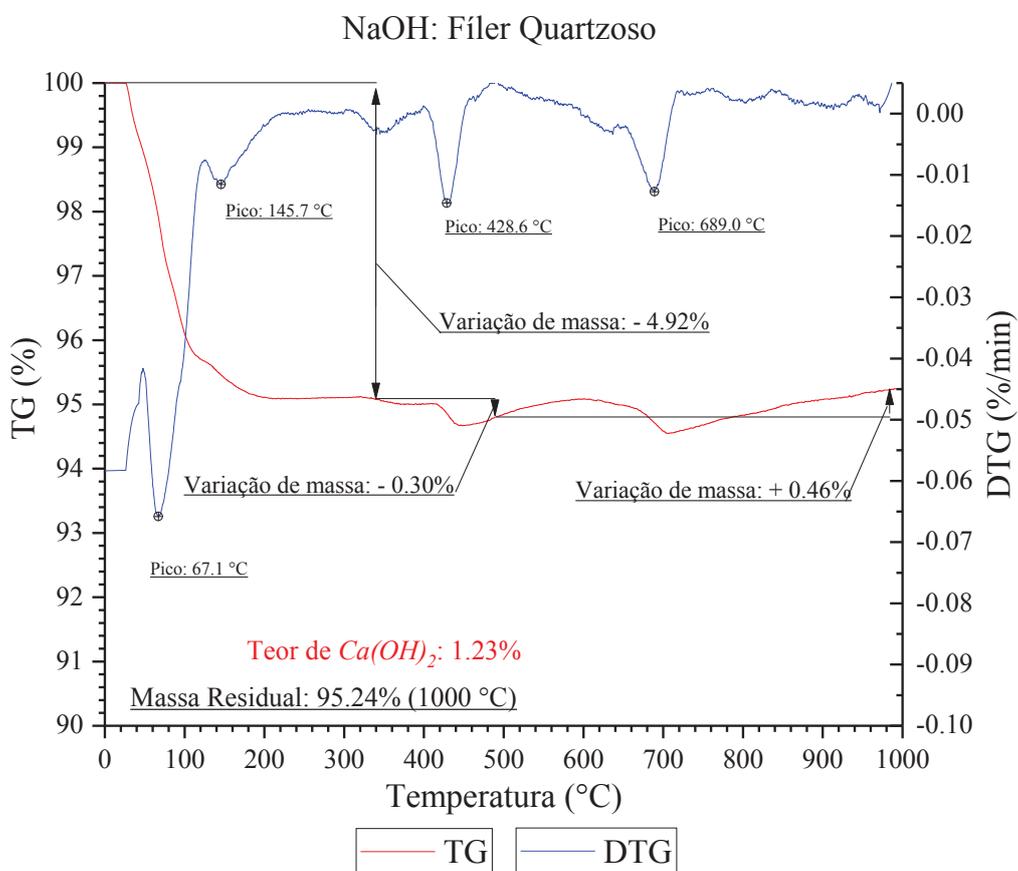


Figura 107: Análise termogravimétrica do filer quartzoso na solução agressiva

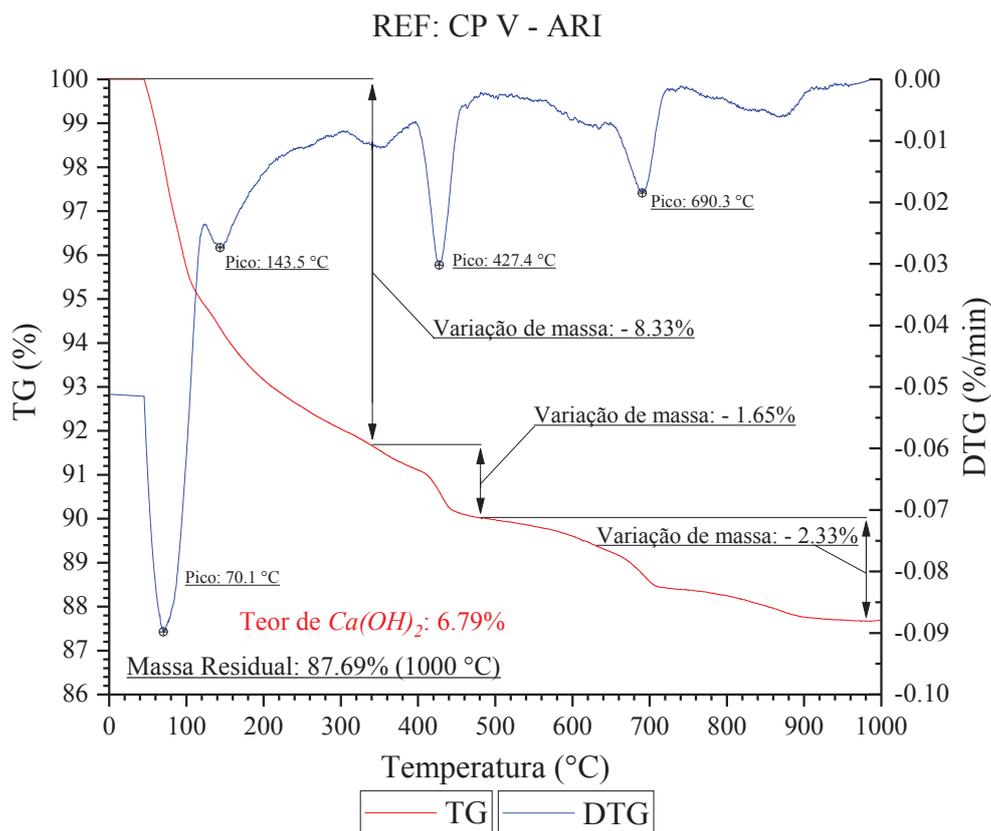


Figura 108: Análise termogravimétrica de 100% cimento na solução não agressiva

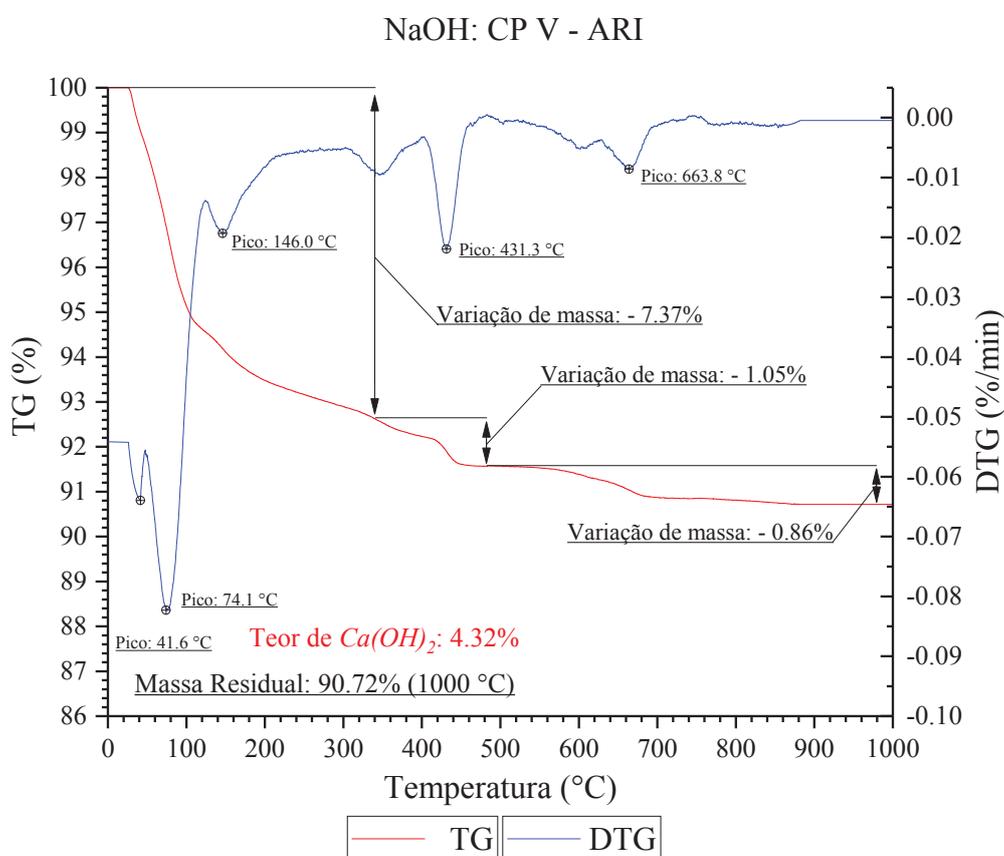


Figura 109 Análise termogravimétrica de 100% cimento na solução agressiva

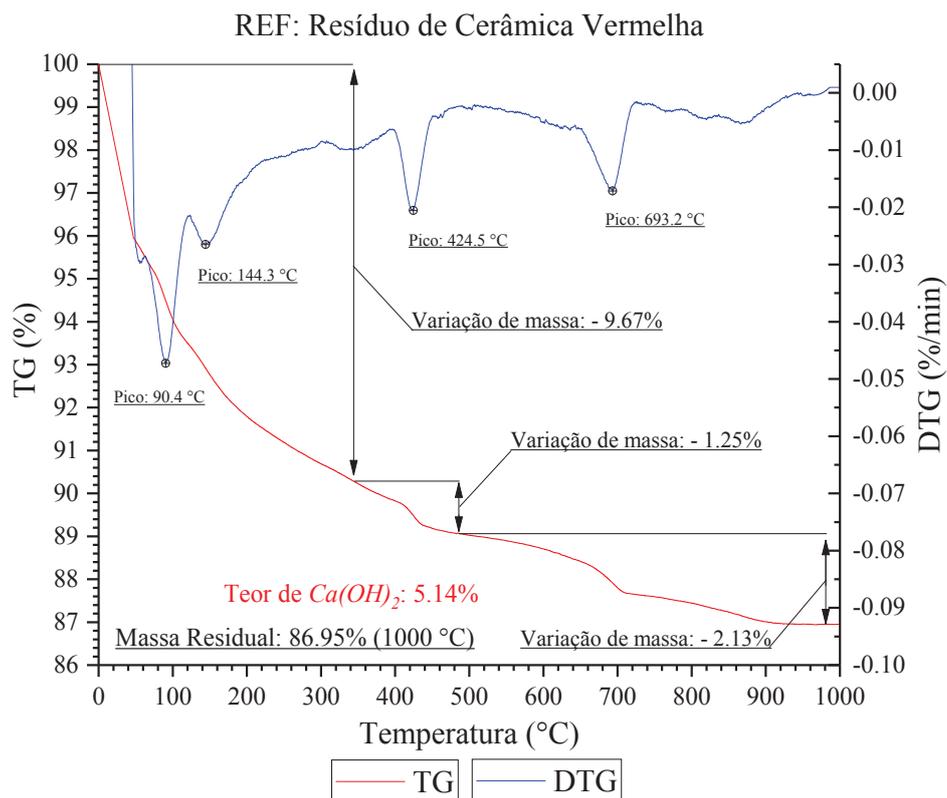


Figura 110: Análise termogravimétrica de Resíduo de cerâmica vermelha na solução não agressiva

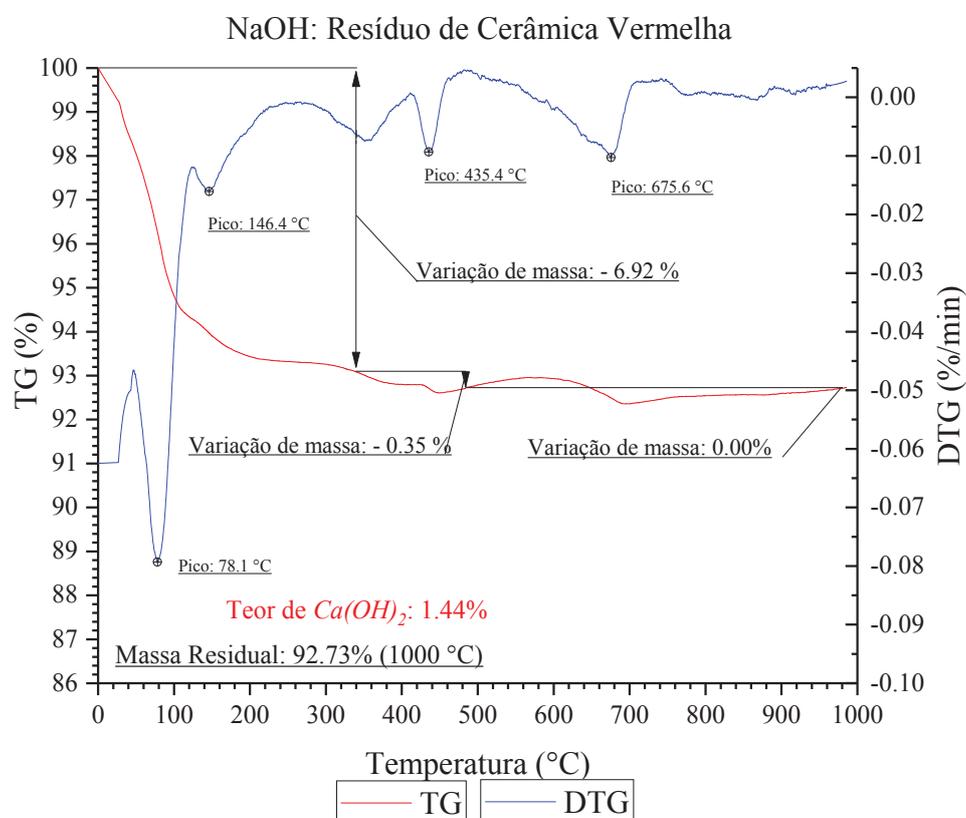


Figura 111: Análise termogravimétrica de Resíduo de cerâmica vermelha na solução agressiva

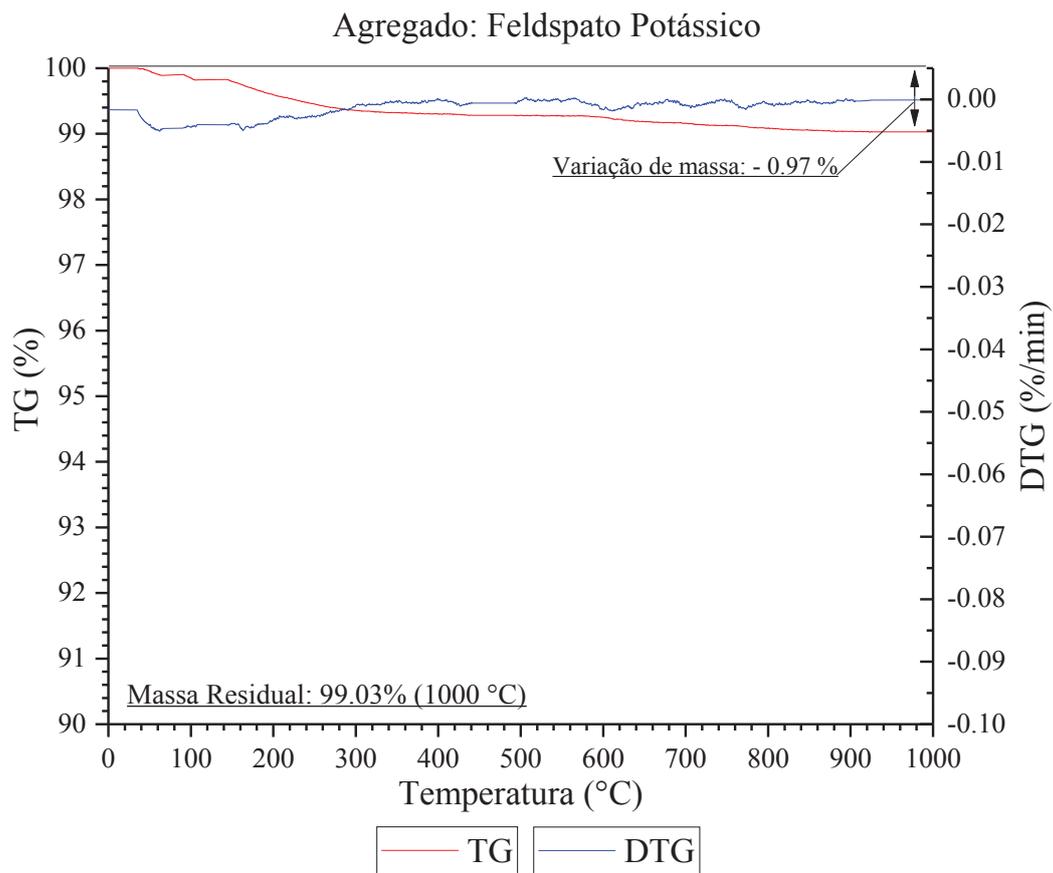


Figura 112: Análise termogravimétrica do agregado utilizado

Dados da Intração de Mercúrio Pressão (0,0007 a 413,6854 MPa)	01: SCA Ref	02: SCA NaOH	03: SA Ref	04: SA NaOH	05: CV Ref	06: CV NaOH	07: Metacaulim Ref	08: Metacaulim NaOH	09: Filer Ref	10: Filer NaOH	11: 100% Cimento Ref	12: 100% Cimento NaOH	13: RCV Ref	14: RCV NaOH
Volume Total de intrusão [mL/g]	0,08	0,07	0,06	0,05	0,08	0,09	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,10
Área Total dos Poros [m ² /g]	17,25	12,39	16,50	10,12	8,72	11,16	20,46	9,51	4,78	10,66	6,65	11,66	4,18	21,34
Diâmetro Médio dos Poros por volume [nm]	27,50	23,30	13,40	21,20	63,60	39,00	27,40	45,30	121,00	34,30	75,70	36,40	90,30	24,70
Diâmetro Médio dos Poros por área [nm]	9,90	10,80	8,90	10,80	16,60	16,90	8,70	18,90	27,90	17,70	29,20	16,50	35,50	9,50
Diâmetro Médio dos Poros [nm]	19,70	21,50	13,80	19,80	36,40	31,30	19,00	33,60	64,80	29,90	50,00	29,00	67,00	18,00
Densidade Aparente a 0,0034 MPa [g/mL]	1,90	1,90	1,92	1,91	1,80	1,80	1,80	1,85	1,79	1,89	1,83	1,77	1,80	2,03
Densidade Aparente (esqueleto) [g/mL]	2,26	2,17	2,16	2,11	2,10	2,14	2,18	2,17	2,07	2,22	2,15	2,08	2,06	2,53
Porosidade [%]	16,09%	12,65%	10,96%	9,53%	14,26%	15,74%	17,48%	14,80%	13,81%	15,01%	15,18%	14,96%	12,59%	19,52%

Resumo da estrutura dos poros	01: SCA	02: SCA	03: SA	04: SA	05: CV	06: CV	07:	08:	09: Filer	10: Filer	11: 100%	12:	13: RCV	14: RCV
	Referência	NaOH	Referência	NaOH	Referência	NaOH	Metacaulim Referência	Metacaulim NaOH	Referência	NaOH	Cimento Referência	Cimento NaOH	Referência	NaOH
Pressão Limiar (MPa Calculado)	0,0853	0,0832	0,0816	0,7899	13,728	0,0853	0,0913	0,0801	0,0729	0,0849	0,1414	0,085	0,0815	0,0279
Comprimento característico [nm]	14612,4	14992	15279,8	1578,8	90,8	14612,2	13651,4	15568,1	17098,3	14681	8816	14674,7	15301,5	44728,4
Fator de formação de condutividade	0,002	0,006	0,002	0,004	0,02	0,004	0,003	0,002	0,008	0,003	0,004	0,003	0,003	0,002
Constante de permeabilidade	0,00442	0,00442	0,00442	0,00442	0,00442	0,00442	0,00442	0,00442	0,00442	0,00442	0,00442	0,00442	0,00442	0,00442
Permeabilidade	2,2415	5,7839	1,7926	0,0442	0,0007	3,5259	2,8468	2,6094	10,2364	2,7392	1,4804	2,8092	3,3775	21,9443
BET Superfície [m ² /g]	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
Expressão de forma de poro	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fator de tortuosidade	2,167	0,006	0,01	0,004	2,171	2,165	2,158	2,171	2,173	2,171	2,168	2,167	0,001	2,159
Tortuosidade	58,0776	60,3634	47,5524	413,343	4132,135	49,7588	40,949	56,0299	34,25	57,9051	73,2734	46,8954	49,6047	16,6096
Percolação														
Dimensão fractal	1,936	2,508	1,925	2,43	2,591	2,341	2,524	2,402	2,708	2,311	2,518	2,204	2,583	1,627
Espinha dorsal														
Dimensão fractal	2,91	2,945	2,965	2,635	N/A	2,67	2,662	2,767	2,811	2,723	2,768	2,685	2,934	2,947