

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

**Influência da Incorporação de Cinza da Casca do Arroz e de
Sílica Ativa no Cimento Portland Frente à Reação Álcali-Sílica**

Guilherme Höehr Trindade

Porto Alegre
2015

GUILHERME HÖEHR TRINDADE

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE CINZA DA CASCA
DO ARROZ E SÍLICA ATIVA NO CIMENTO PORTLAND
FRENTE À REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA:
DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA PROPOSTA DE
MÉTODO PARA AVALIAÇÃO DA RAS EM MATERIAIS
SUPLEMENTARES AO CIMENTO PORTLAND**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2015

Höehr , Guilherme T.

Influência da incorporação de cinza da casca do arroz e sílica ativa no cimento Portland frente à reação álcali-sílica: desenvolvimento de uma nova proposta de método para avaliação da RAS em materiais suplementares ao cimento Portland / Guilherme T.

Höehr . -- 2015.

175 f.

Orientadora: Denise C. C. Dal Molin.

Coorientadora: Geraldo C. Isaia.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, BR-RS, 2015.

1. reação álcali-sílica. I. Dal Molin, Denise C. C. , orient. II. Isaia, Geraldo C., coorient. III. Título.

GUILHERME HÖEHR TRINDADE

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE CINZA DA CASCA
DO ARROZ E SÍLICA ATIVA NO CIMENTO PORTLAND
FRENTE À REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA:
DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA PROPOSTA DE
MÉTODO PARA AVALIAÇÃO DA RAS EM MATERIAIS
SUPLEMENTARES AO CIMENTO PORTLAND**

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA,
Área de Construção Civil, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do
Sul.

Porto Alegre, 07 de outubro de 2015

Prof. Dra. Denise Carpena Coitinho Dal Molin
Dra. pela USP
orientador

Prof. Dr. Geraldo Cechella Isaia
Dr. Pela USP
co-orientador

Prof. Carlos Torres Formoso
Ph.D. pela University of Salford
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Ana Paula Kirchheim (UFRGS)
Dra. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Adriana Augustin Silveira (UPF)
Dra. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Alexandre Silva de Vargas (FEEVALE)
Dr. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Francieli Tiecher Bonsembiante (FEEVALE)
Dra. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Para Cristiane que sempre esteve ao meu lado enfrentando desafios em terras distantes. Sua generosidade, engajamento, perspicácia, paciência e amor possibilitaram que esse trabalho acontecesse.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha família por estarem sempre presentes, pelo exemplo de responsabilidade, amor e dedicação. A vocês que sempre fizeram todo o esforço para me possibilitar à melhor educação, o melhor caráter, os melhores valores.

À Cristiane, por tudo que representa na minha vida e pelo incentivo e apoio durante todos esses anos.

Aos colegas Allan Baptista, Eugênio Bastos, Marlon Longhi e Abrahão Rohden que participaram de forma imprescindível na construção desse trabalho.

À professora Denise Dal Molin, pela orientação, pela oportunidade, pelos ensinamentos, pelo tempo dedicado, pelas sugestões, por ter me possibilitado uma formação intelectual sólida, e principalmente por ter acreditado em mim.

Ao professor Geraldo Isaia, por ter me apresentado a cinza da casca do arroz e me auxiliado durante toda a minha formação acadêmica. Você é um exemplo de profissional que vou levar para o resto da vida.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), pela disponibilidade da estrutura, equipamentos e pessoal necessários para a realização desta pesquisa.

Em especial ao Professor Dr. Adilson Pinheiro por disponibilizar, sem restrições, o laboratório de Hidrologia do Departamento de Engenharia Civil da Fundação Universidade Regional de Blumenau (FURB), em meio a outras pesquisas que estavam sendo realizadas.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, pela oportunidade de realização deste curso.

A alguns professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, pelos ensinamentos.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro durante a realização deste trabalho.

“Ser o motivo de orgulho daqueles que nos antecederam, e servir como exemplo para geração que nos segue, deve ser o objetivo de vida de qualquer homem de bem”.

Guilherme Höehr Trindade

Aprendi através da experiência amarga a suprema lição: controlar minha ira e torná-la como o calor que é convertido em energia. Nossa ira controlada pode ser convertida numa força capaz de mover o mundo.

Mahatma Gandhi

RESUMO

HÖEHR, G.T. Influência da Incorporação de Cinza da Casca do Arroz e de Sílica Ativa no Cimento Portland Frente à Reação Álcali-Sílica. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Alguns materiais, constituídos quase que exclusivamente por sílica, são empregados, de forma suplementar ao cimento Portland, por promoverem melhorias ao concreto, devido aos seus efeitos físicos e pozolânicos, além de atenderem a questões ambientais. No entanto, essa sílica pode gerar produtos indesejados na presença de álcalis, sendo este fenômeno conhecido como reação álcali sílica (RAS). Na presença de água, esses produtos são capazes de expandir no interior da massa de concreto, provocando fissuras internas e externas e, em casos mais graves, a degradação do elemento estrutural. Com a finalidade de evitar essa manifestação patológica, o presente trabalho propõe-se avaliar o potencial reativo frente à RAS da sílica ativa e dois tipos de cinzas da casca do arroz (CCA), uma comercial e outra residual. Nessa investigação foram adotados os teores de 5 a 50 %, utilizados como substituição parcial ao cimento Portland padrão. Os métodos de ensaio adotados nesta pesquisa foram o método acelerado em barras de argamassa segundo a NBR 15577 - 4/5, e dois novos métodos acelerados (cubos de pasta e prismas). O método acelerado em cubos de pasta avaliou a resistência à compressão, enquanto o método em prismas de pasta avaliou a variação dimensional. Os resultados obtidos em barras de argamassa apontaram que ambas as CCA investigadas, foram reativas frente à RAS. No entanto, o teor de 50 %, em ambas as CCA, se mostrou inócuo para essa reação. A sílica ativa foi considerada inócua em todos os teores avaliados. O aditivo superplastificante empregado não foi eficiente em reduzir a expansão provocada pela CCA. Os ensaios que avaliaram a expansão em prismas de pasta apresentaram uma ótima correlação positiva com o método normalizado em barras de argamassa. Nos prismas de pasta com 25 % de CCA industrial foram identificados os compostos *franzinite*, *chesssexite* e *thaumasite*. Estes compostos apresentaram morfologia de acículas ora tortuosas ora delgadas e retilíneas compondo todas as amostras coletadas dessa pasta. A análise termogravimétrica apontou o alto poder adsorvente de água dessa pasta. Em conclusão, o ensaio em prismas de pastas a 48°C com 1,25 % de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ demonstrou ser um método prático laboratorialmente e apresentou um grande potencial para avaliar os materiais suplementares ao cimento Portland frente a RAS, além de facilitar identificação dos produtos que provocaram expansão.

Palavras-chave: reação álcali-sílica, cinza da casca do arroz, sílica ativa, cimento Portland, microanálise.

ABSTRACT

HÖEHR, G.T. Influência da Incorporação de Cinza da Casca do Arroz e de Sílica Ativa no Cimento Portland Frente à Reação Álcali-Sílica. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Some materials, consisting almost exclusively for silica, are employed, supplementary form to Portland cement, for promoting improvements to concrete, due to their physical and pozzolanic effects and environmental issues. However, this silica may generate unwanted products in presence of alkalis. This phenomenon is known as alkali-silica reaction (ASR). In the presence of water, these products are able to expand inside concrete, generating internal and external cracks and, in severe cases, structural element degradation. In order to prevent this pathologic manifestation, the aim of the present study was to evaluate reactive potential in ASR of fume silica and two types of rice husk ash (RHA), a manufacturing and residual. Levels of 5 to 50 % were used as partial replacement to standard Portland cement. In the present study, accelerated method in mortar bars according to NBR 15577 - 4/5 and two new accelerated methods (pastes cubes and prisms) were used. Accelerated method in paste cubes evaluated compressive strength, while method in paste prisms evaluated dimensional change. Results in mortar bars demonstrated, both RHA, were reactive to ASR. However, level of 50 %, both RHA, was innocuous to ASR. Fume silica was innocuous to ASR at all levels evaluated. Superplasticizer additive was not effective to reduce to expansion caused by RHA. In the cubes assay was possible to evaluate the reactive potential to ASR by analysis of variation coefficient. Results demonstrated a positive correlation between expansion in paste prism and standard method in mortar bars. In the paste prism with 25 % of RHA manufacturing were identified compounds of franzinite, chessexite and thaumasite. These compounds presented morphology of needles sometimes tortuous and sometimes thin and straight in all samples. Thermogravimetric analysis showed the high adsorbent power of water in this paste. In conclusion, paste prisms assay at 48°C with $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ 1.25 % demonstrated to be a practical laboratory method and presented a great potential to evaluate additional material to Portland cement in front of ARS, and this assay facilitates the identifications of products that cause expansion.

Keywords: alkali-silica reaction, rice husk ash, fume silica, Portland cement, microanalysis.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 JUSTIFICATIVA.....	22
1.2 OBJETIVOS.....	24
1.2.1 Objetivo Geral	24
1.2.2 Objetivos Específicos	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA.....	25
2.2 PRODUTOS DA RAS	26
2.3 RAS OCACIONADA POR ADIÇÕES MINERAIS.....	28
2.4 FUNDAMENTOS DA RAS CAUSADA PELAS ADIÇÕES MINERAIS.....	33
2.5 MECANISMOS DE EXPANSÃO EM AGREGADOS.....	35
2.6 POZOLANAS.....	36
2.6.1 CCA	37
2.6.2 Sílica Ativa	42
2.7 ADITIVOS REDUTORES DE ÁGUA EM SISTEMA CIMENTÍCIOS COM POZOLANAS	43
2.8 MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO DA RAS	44
2.8.1 Ensaio Acelerado em Barras de Argamassa	45
2.8.2 Ensaio Acelerado em Barras de Argamassa com Inibidores da RAS	47
2.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
2.8.4 Difração de Raios X (DRX)	50
2.8.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	51
2.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	52
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	53
3.1 MATERIAIS.....	54
3.2 MÉTODO DE ENSAIO.....	60
3.2.1 Ensaio Acelerado em Barras de Argamassa	60
3.2.2 Proposição de um novo método para investigação da RAS em materiais suplementares ao cimento Portland	61

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA	69
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	70
4.1 ENSAIOS EM BARRAS DE ARGAMASSA.....	70
4.1.1 Misturas Sem Aditivo	70
4.1.2 Misturas Com Aditivo	82
4.2 ENSAIOS EM CUBOS DE PASTA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	84
4.3 ENSAIOS EM PRISMAS DE PASTA – EXPANSÃO.....	105
4.3.1 Misturas com 1,50 % de NaO equivalente	105
4.3.2 Misturas com 1,25 % NaO equivalente	108
4.3.3 Misturas com 1,25 % NaO equivalente – compressão	115
4.4 ENSAIO DE MEV COM EDS NAS PASTAS.....	117
4.5 DRX NAS PASTAS.....	139
4.6 ANÁLISE TGA.....	150
4.7 CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS.....	153
5. CONCLUSÕES	158
6. PERSPECTIVAS	163
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	164

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura degradada pela RAS em Recife, Brasil. Fonte: ANDRADE (2006).....	25
Figura 2 - Estrutura degradada pela RAS no Viaduto Robert-Bourassa - Charest, Québec, Canadá. Fonte: SANCHES (2010).....	26
Figura 3 – O aspecto (a) e a composição química (b) de um aglomerado de sílica ativa formada com produto típico da RAS. Fonte: DIAMOND (2004).....	28
Figura 4 – O aspecto (a) e composição química (b) de um aglomerado de partícula de CCA formada com produto típico da RAS, indicado pelos pontos a, b, c e d. Fonte: SILVEIRA (2007).....	29
Figura 5 – (a) Micrografia e (b) EDS no poro da amostra com CCA natural (granulometria grosseira), após ensaio NBR 15577/4 Fonte: HÖEHR (2011).....	30
Figura 6 – Micrografia (a) e EDS (b) Poro preenchido por produtos de RAA com aspecto acicular. Fonte: MUNHOZ (2007).....	30
Figura 7 - Aspecto das barras de argamassa confeccionadas com agregado expansivo e 25% de CCA com fases cristalinas ao final do ensaio acelerado. Fonte: SILVEIRA (2007).....	32
Figura 8 - Foto e difratograma de raios-X da CCA 0 queimada em forno especial com queima sob suspensão. Fonte: POUHEY (2006).....	39
Figura 9 - Foto e difratograma de raios-X a da CCA 1 queimada em grelha fixa. Fonte: POUHEY (2006).....	39
Figura 10 - Foto e difratograma de raios-X da CCA 2 queimada em grelha deslizante. Fonte: POUHEY (2006).....	39
Figura 11 - Foto e difratograma de raios-X da CCA 3 queimada em leito fluidizado. Fonte: POUHEY (2006).....	40
Figura 12 - Foto e difratograma raios-X da CCA 4 queimada em leito fluidizado. Fonte: POUHEY (2006).....	40
Figura 13 - Difratogramas de raios-X empilhados (a) - (g) refratário de sílica sinterizada da casca do arroz a 850-1450°C. Fonte: UGHEOKE e colaboradores (2013), modificado.....	41

Figura 14 - Procedimentos do ensaio acelerado em barras de argamassa. Conferência do espaçamento entre pinos (a), moldagem das barras (b), barras imersas em reagente (c) e medida da variação dimensional (d). Fonte: HÖEHR (2011).....	46
Figura 15 – (a) Micrografia e (b) EDS Cristal de quartzo recoberto por produtos de RAA com aspecto acicular. Fonte: MUNHOZ (2007).....	49
Figura 16 – (a) Micrografias de acúlas no poro do gel da RAS e (b) outra região com cristais aciculares dispersos no poro gel da RAS. Fonte: HASPARYK (2005).....	49
Figura 17 – Organograma programa experimental.....	53
Figura 18 – Difrátogramas da (a) sílica ativa, (b) CCA industrial e (c) CCA residual moída.....	59
Figura 19 - Expansão média da mistura de Referência com areia IPT obtida pelo método acelerado ABNT NBR 15577-4/5.....	71
Figura 20 - Evolução da expansão média das misturas com 5, 15, 25 e 50 % de adição de sílica ativa obtida pelo método acelerado ABNT NBR 15577-4/5.....	72
Figura 21 - Evolução da expansão média das misturas com 5, 15, 25 e 50 % de adição de CCA moída obtida pelo método acelerado ABNT NBR 15577-4/5.....	73
Figura 22 – Evolução da expansão média das misturas com 5, 15 e 25 % de adição de CCA natural obtida pelo método acelerado ABNT NBR 15577-4/5.....	75
Figura 23 - Evolução da expansão média das misturas com 5, 15, 25 e 50 % de adição de CCA industrial obtida pelo método acelerado ABNT NBR 15577-4/5.....	77
Figura 24 – Barras de argamassa confeccionadas com (a) 5, (b)15, (c) 25 e (d) 50 % de CCA industrial após ensaio de expansão, aos 30 dias.....	79
Figura 25 – Barras de argamassa confeccionadas com (a) 5, (b) 15 e (c) 25 % de CCA natural após ensaio de expansão, aos 30 dias.....	80
Figura 26 – Barras de argamassa confeccionadas com (a) 5, (b) 15, (c) 25 e (d) 50 % de CCA moída após ensaio de expansão, aos 30 dias.....	81
Figura 27 – Barras de argamassa confeccionadas com (a) 5, (b) 15, (c) 25 e (d) 50 % de sílica ativa após ensaio de expansão, aos 30 dias.....	81
Figura 28 - Evolução da expansão média das misturas com 25 % de adição de CCA industrial e moída com e sem aditivo, obtida pelo método acelerado NBR 15577 4/5.....	83
Figura 29 – Resistências à compressão dos cubos com 100 % de cimento Portland padrão em água e em solução de NaOH.....	85

Figura 30 – Resistências à compressão dos cubos com 5 % de CCA moída em água e em solução de NaOH.....	87
Figura 31 – Resistências à compressão dos cubos com 15 % de CCA moída em água e em solução de NaOH.....	89
Figura 32 – Resistências à compressão dos cubos com 25 % de CCA moída em água e em solução de NaOH.....	91
Figura 33 – Resistências à compressão dos cubos com 15 % de sílica ativa em água e em solução de NaOH.....	93
Figura 34 – Resistências à compressão dos cubos com 25 % de sílica ativa em água e em solução de NaOH.....	95
Figura 35 – Resistências à compressão dos cubos com 25 % de CCA industrial em água e em solução de NaOH.....	97
Figura 36 – Resistências à compressão dos cubos com 25 % de CCA natural em água e em solução de NaOH.....	99
Figura 37 – Resistências à compressão dos cubos de pastas em solução NaOH.....	101
Figura 38 – Resistências à compressão dos cubos de pastas em água.....	102
Figura 39 – Cubos de pasta com 100 % de cimento imersos em solução de NaOH aos 0, 7, 16 e 30 dias, respectivamente.....	103
Figura 40 – Cubos de pasta com 25 % de CCA natural imersos em solução de NaOH aos 0, 7, 16 e 30 dias, respectivamente.....	103
Figura 41 – Cubos de pasta com 25 % de CCA industrial imersos em solução de NaOH aos 0, 7, 16 e 30 dias, respectivamente.....	103
Figura 42 – CP rompidos após ensaio de RAS, (a) ruptura por fratura cônica cubo de referência e (b) por esmagamento cubo com 25 % de CCA industrial.....	104
Figura 43 – Expansão média longitudinal dos prismas de pasta ao longo do tempo.....	106
Figura 44 – Expansão média transversal dos prismas de pasta ao longo do tempo.....	106
Figura 45 – Expansão média longitudinal dos prismas de pasta ao longo do tempo.....	109
Figura 46 – Expansão média transversal dos prismas de pasta ao longo do tempo.....	109
Figura 47 – Prisma de pasta de (a) referência, (b) 5% de CCA industrial, (c) 25% de CCA industrial e (d) 50 % de CCA industrial, após o ensaio.....	111
Figura 48 – Expansão média longitudinal dos prismas de pasta ao longo do tempo.....	112
Figura 49 – Expansão média transversal dos prismas de pasta ao longo do tempo.....	113
Figura 50 – Prisma de pasta de (a) referência, (b) 5% de sílica ativa, (c) 25% de sílica	

ativa e (d) 50 % de sílica ativa, após ensaio.....	115
Figura 51 – Resistência média à compressão prisma de pasta aos 4 meses (MPa).....	116
Figura 52 – Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 25 % de CCA industrial, identificação de estruturas aciculares tortuosas dispersas formando a superfície da pasta (a e b), EDS das estruturas aciculares tortuosas (c).....	119
Figura 53 - Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 25 % de CCA industrial com identificação de estruturas maciças e aciculares delgadas dispersas em fraturas na superfície da pasta (a), EDS das acículas delgadas (b).....	121
Figura 54 - Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 25 % de CCA industrial, identificação de estruturas maciças e aciculares delgadas dispersas na superfície da pasta (a), EDS das acículas delgadas (b).....	123
Figura 55 - Micrografia obtida em MEV da amostra extraída da pasta com 25 % de CCA industrial, identificação de estruturas aciculares delgadas dispersas no poro da pasta (a), EDS das acículas delgadas (b).....	125
Figura 56 - Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 50 % de CCA industrial, identificação de estruturas maciças e aciculares dispersas no poro da pasta (a), EDS das acículas delgadas (b).....	127
Figura 57 – (a) Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 50 % de CCA industrial e (b) micrografia aproximada demarcada (quadrado), identificação de vazios em formato de partícula de CCA na superfície da pasta (a e b), EDS da borda da partícula de CCA (c).....	129
Figura 58 - Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 25 % de sílica ativa, EDS da superfície da partícula de CCA (b).....	133
Figura 59 – Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 25 % de sílica ativa, identificação do poro da amostra preenchido por material pulverulento (a e b), EDS da superfície fissurada (c).....	133
Figura 60 - Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 50 % de sílica ativa, identificação de estruturas cúbicas e lamelar dispersas na superfície pasta (a), EDS dos cubos e das lamelas (b).....	135
Figura 61 – Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta de referência e (a e b), identificação de estruturas aciculares dispersas na superfície pasta, EDS das acículas (c).....	137
Figura 62 - Difratograma da amostra extraída da pasta de referência com os compostos	

identificados na tabela 29.....	139
Figura 63 - Difratoograma da amostra extraída da pasta com 25 % de CCA industrial com os compostos identificados na tabela 30.....	141
Figura 64 - Difratoograma da amostra extraída da pasta com 50 % de CCA industrial com os compostos identificados na tabela 31.....	144
Figura 65 - Difratoograma da amostra extraída da pasta com 25 % sílica ativa com os compostos identificados na tabela 32.....	146
Figura 66 - Difratoograma da amostra extraída da pasta com 50 % sílica ativa com os compostos identificados na tabela 33.....	148
Figura 67 - Difratoograma das amostras com comparativo (a) cimento anidro (av1), (b) das pastas de referência (REF), (c) 25 % de CCA industrial (CCAP), (d) 50 % de CCA industrial (CCAP), (e) 25 % de Sílica Ativa (SA) e (f) 50 % de sílica ativa (SA).....	149
Figura 68 - Curvas TG/DTG das pastas Ref. – referencia; CCA – cinza da casca de arroz; SA – sílica ativa.....	151
Figura 69 – Correlação entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e a resistência à compressão (MPa) dos cubos de pasta (coeficiente de correlação de Pearson). Os dados são os valores da média de cada teor correspondente, aos 30 dias de ensaio.....	153
Figura 70 – Correlação entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e o coeficiente da variação da resistência à compressão dos cubos de pasta (coeficiente de correlação de Pearson). Os dados são os valores da média de cada teor correspondente, aos 30 dias de ensaio.....	154
Figura 71 – Correlação entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e a expansão longitudinal dos prismas de pasta imersos em 1,25 % da NaOH (coeficiente de correlação de Pearson). Os dados são os valores da média de cada teor correspondente....	155
Figura 72 – Correlação entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e a expansão transversal dos prismas de pasta imersos em 1,25 % da NaOH (coeficiente de correlação de Pearson). Os dados são os valores da média de cada teor correspondente....	155
Figura 73 – Correlação entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e a expansão longitudinal dos prismas de pasta imersos em 1,50 % da NaOH (coeficiente de correlação de Pearson). Os dados são os valores da média de cada teor correspondente....	156
Figura 74 – Correlação entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e a expansão transversal dos prismas de pasta imersos em 1,50 % da NaOH (coeficiente de	

correlação de Pearson). Os dados são os valores da média de cada teor correspondente.... 156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frações granulométricas do agregado.....	46
Tabela 2 - Caracterização física do cimento, sílica ativa, CCA industrial, CCA natural e CCA moída.....	55
Tabela 3 - Análise química do cimento, sílica ativa, CCA industrial e CCA residual moída.....	57
Tabela 4 - Expansão média e classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias da mistura de referência.....	71
Tabela 5 - Expansão das barras de argamassa e classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias nas misturas com sílica ativa.....	72
Tabela 6 - Expansão das barras de argamassa e classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias nas misturas com CCA moída.....	74
Tabela 7 - Expansão das barras de argamassa e classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias nas misturas com CCA natural.....	75
Tabela 8 - Expansão das barras de argamassa e classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias nas misturas com CCA industrial.....	77
Tabela 9 - Expansão das barras de argamassa e classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias nas misturas com 25 % de adição de CCA industrial e moída com aditivo.....	83
Tabela 10 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 100 % de cimento em água e em solução de NaOH.....	86
Tabela 11 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 5 % de CCA moída em água e em solução de NaOH.....	88
Tabela 12 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 15 % de CCA moída em água e em solução de NaOH.....	90
Tabela 13 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 25 % de CCA moída em água e em solução de NaOH.....	92
Tabela 14 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 15 % de sílica ativa em água e em solução de NaOH.....	94
Tabela 15 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 25 % de sílica ativa em água e em solução de NaOH.....	96
Tabela 16 – Resistências individuais a compressão dos cubos com 25 % de CCA	

industrial em água e em solução de NaOH.....	98
Tabela 17 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 25 % de CCA natural em água e em solução de NaOH.....	100
Tabela 18 – Resistências individuais, médias e potencial à compressão axial dos prismas.....	116
Tabela 19 - Composição de óxido (Pp.%) das estruturas aciculares tortuosas dos produtos formados na amostra com 25 % de CCA industrial (Figura 52b) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na ₂ O equivalente, após 4 meses.....	120
Tabela 20 - Composição de óxido (Pp.%) das estruturas aciculares delgadas e dos produtos formados na amostra com 25 % de CCA industrial (Figura 53a) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na ₂ O equivalente, após 4 meses.....	122
Tabela 21 - Composição de óxido (Pp.%) das estruturas aciculares delgadas e dos produtos formados na amostra com 25 % de CCA industrial (Figura 54a) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na ₂ O equivalente, após 4 meses.....	124
Tabela 22 - Composição de óxido (Pp.%) das estruturas aciculares delgadas dos produtos formados na amostra com 25 % de CCA industrial (Figura 55) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na ₂ O equivalente, após 4 meses.....	126
Tabela 23 - Composição de óxido (Pp.%) das estruturas aciculares delgadas dos produtos formados na amostra com 50 % de CCA industrial (Figura 56) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na ₂ O equivalente, após 4 meses.....	128
Tabela 24 - Composição de óxido (Pp.%) na borda da partícula de CCA na amostra com 50 % de CCA industrial (Figura 57) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na ₂ O equivalente, após 4 meses.....	130
Tabela 25 - Composição de óxido (Pp.%) na superfície da amostra com 25 % de sílica ativa (Figura 58a) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na ₂ O equivalente, após 4 meses.....	132
Tabela 26 - Composição de óxido (Pp.%) na superfície da amostra com 25 % de sílica ativa (Figura 59) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na ₂ O equivalente, após 4 meses.....	134
Tabela 27- Composição de óxido (Pp.%) na superfície da amostra com 50 % de sílica ativa (Figura 60) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na ₂ O equivalente, após 4 meses.....	136
Tabela 28 - Composição de óxido (Pp.%) na superfície da amostra de referência	

(Figura 61) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na ₂ O equivalente, após 4 meses.....	138
Tabela 29 - Lista com os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada de referência.....	140
Tabela 30 - Lista com os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada com 25 % de CCA industrial.....	142
Tabela 31 - Lista com os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada com 50 % de CCA industrial	145
Tabela 32 - Lista com os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada com 25 % de sílica ativa.....	147
Tabela 33 - Lista com os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada com 50 % de sílica ativa.....	149

LISTA DE SIGLAS

- a/ag** – relação entre água e aglomerante, em massa
- ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- Ca²⁺** - íons cálcio
- Ca(OH)₂** – hidróxido de cálcio
- Ca/Si** - relação entre cálcio e sílica
- CCA** – cinza da casca do arroz
- CH** - hidróxido de cálcio
- C-S-H** – silicato de cálcio hidratado
- DRX** – difratometria de raios x
- DTG** – diferencial termogravimétrico
- EDS** – espectrometria por energia dispersiva de raios X
- H⁺** – íons hidrogênio
- IAP** - índice atividade pozolânica
- K⁺** - íons potássio
- K₂O** – óxido de potássio
- MEV** – microscópio eletrônico de varredura
- MgO** – óxido de magnésio
- MnO₂** – óxido de manganês
- Na⁺** - íons sódio
- NaOH** – hidróxido de sódio
- NBR** - Norma Brasileira
- OH⁻** - íons hidroxila ou hidroxila
- pH** – potencial de hidrogênio ou hidrogeniônico
- RAA** - reação álcali-agregado
- RAS** – reação álcali-sílica ou álcali-silicato
- Si** – sílica
- SiO₂** – dióxido de silício
- SNIC** – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
- TG** – Termogravimetria
- TGA** – Análise termogravimétrica

1 INTRODUÇÃO

Devido à crescente necessidade mundial em reduzir as cargas de poluentes ambientais e o consumo de matéria-prima, tem-se pesquisado, em vários campos da construção civil, formas de manter o desenvolvimento, diminuindo o impacto e o custo ambiental para aumentar a sustentabilidade do setor. Dados da indústria indicam um crescimento gradual da produção e consumo de cimento ao longo dos anos em nações emergentes como China, Índia, Coreia do Sul, USA, União Europeia e Brasil. Esses países estão entre os 20 maiores produtores e consumidores de cimento do mundo que, em conjunto, produziram e consumiram mais de quatro bilhões de toneladas em 2014, indicando um crescimento maior que 100 % sobre o ano de 2001 (CEMBUREAU, 2014).

A indústria do cimento é um dos vértices da cadeia produtiva da construção civil a qual tem se esforçado na busca de novas tecnologias, tanto em processos de produção mais eficientes quanto em materiais suplementares ao cimento Portland. Os esforços da indústria nacional têm resultado em progressos significativos mediante a adoção de processos de produção mais eficientes. Com isso, o Brasil atingiu atualmente um fator de emissão de aproximadamente 600 Kg de CO₂/tonelada de cimento, valor abaixo de outros países, como por exemplo, a Europa (700 Kg de CO₂/tonelada de cimento), a China (720 Kg de CO₂/tonelada de cimento) e a América do Norte (780 Kg de CO₂/tonelada de cimento) (SNIC, 2013). No entanto, o controle de sua emissão atmosférica ainda representa um dos maiores desafios para o setor cimenteiro e da construção civil por consequência.

A utilização de materiais suplementares ao cimento Portland, sem prejuízo das suas características, é defendida por grande maioria de pesquisadores e produtores, sendo uma prática comum aplicada pelas indústrias do cimento e concreto. Dentre esses materiais estão as adições minerais como a cinza volante, a escória de alto forno, o metacaulim e a sílica ativa, entre outras, que não só reduzem o consumo de clínquer como também promovem melhorias ao concreto devido ao efeito pozolânico. Também surgem como novas alternativas algumas cinzas agroindustriais constituídas quase que exclusivamente por sílica, como a da casca do arroz, do bagaço da cana de açúcar, da casca de castanha, entre outras, que têm sido estudadas por interesses econômicos e ambientais (IKPONG; OKPALA, 1992; POUHEY, 2006; CORDEIRO, 2006; CHATVEERA; LERTWATTANARUK, 2009; CORDEIRO, 2009; LIMA & ROSSIGNOLO, 2010).

Embora apresente uma longa vida útil, na maioria dos ambientes naturais ou industriais em que se insere, quando adequadamente dosado, curado e executado, o concreto é um material vulnerável à ação de processos físicos e químicos de deterioração. Dentre esses processos destaca-se a reação álcali-sílica (RAS), processo químico que pode afetar a durabilidade e o desempenho das estruturas de concreto. Esta reação deletéria é causada por algumas formas minerais de sílica reativa presente nos agregados que reagem com os compostos da hidratação do cimento na presença de íons sódio e potássio. Como resultado das reações, obtêm-se produtos que na presença de umidade são capazes de expandir no interior da massa de concreto, gerando fissuras internas e externas, que causam perda de resistência do elemento estrutural e abrem caminho para novos problemas patológicos como, por exemplo, a corrosão das armaduras.

Tem sido adotado como medida preventiva a utilização de adições minerais como a sílica ativa, a cinza volante, a escória granulada de alto forno e a cinza da casca do arroz (CCA), na tentativa de evitar esse problema. Essas adições ricas em sílica amorfa, quimicamente reativas, reagem com os produtos da hidratação do cimento, como o hidróxido de cálcio, antes da sílica dos agregados, evitando assim a formação dos produtos expansivos, com morfologia de gel, responsáveis pelas patologias no concreto (TENOUTASSE & MARION, 1986B; HOBBS, 1988; NEVILLE, 1997, HASPARYK, 1999).

Entretanto, trabalhos científicos apontam que algumas adições minerais podem provocar fenômenos expansivos semelhantes aos agregados reativos (DIAMOND et al, 2004; SILVEIRA, 2007; MAAS et al, 2007; HÖEHR, 2011; ZERBINO et al, 2012). Os pesquisadores acreditam que a sílica ativa e a CCA podem provocar a expansão devida à RAS, da mesma forma que os agregados, pela falta de dispersão (floculação). A CCA in natura, colocada direto na betoneira para a produção de concretos, também pode, em alguns casos, provocar expansão devida à RAS, pela presença de partículas mais grossas, devido a uma moagem inadequada. Silveira (2007) demonstrou que as cascas de arroz queimadas por processos diferentes originaram cinzas com características distintas, que provocaram diferentes comportamentos expansivos nas barras de argamassa no ensaio de RAS. A causa disso também seria a formação de produtos expansivos gerados pela RAS no interior do concreto. Essas reações ocorreriam como as reações pozolânicas, porém a RAS formaria compostos contendo sódio e potássio combinados quimicamente com a sílica e o cálcio que, em contato com a água, se expandiriam. O concreto contaminado por essas reações poderá apresentar falhas estruturais devido às fissuras geradas pela pressão osmótica na matriz do concreto.

O presente estudo pretende complementar os trabalhos de Hasparyk (1999) e Silveira (2007) que obtiveram resultados negativos em mitigar a RAS, provocada por agregados, pela adição de sílica ativa e CCA. Estes pesquisadores identificaram, em alguns casos, um aumento da expansão com o emprego desses materiais pozolânicos e propuseram hipóteses para esse fenômeno, sem uma real comprovação, pois não eram os seus objetivos. Essas adições, quando aglomeradas e constituídas por minerais reativos, provocariam expansão devido à RAS, intensificada com o aumento do teor adotado na mistura. Portanto, um estudo focado nessas pozolanas se faz necessário, para entender o real motivo da expansão provocada pelos produtos da RAS quando do uso de materiais suplementares ao cimento Portland. Conforme relatos da literatura que constam na revisão bibliográfica deste trabalho, ainda não foram identificados se os fatores que provocariam o fenômeno expansivo em bases cimentícias com materiais suplementares seriam físicos, químicos ou a combinação de ambos. Para isso, foram usadas nesta investigação materiais ricos em sílica reativa de origens e com granulometrias diferentes obtidos em processos distintos, assim como um aditivo superplastificante a base de policarboxilato que atuaria como um agente dispersor das finas partículas sólidas.

O emprego de um material no concreto não pode nem deve provocar manifestações patológicas, mesmo quando for utilizado como repositório de resíduos por questões de sustentabilidade. Os novos materiais residuais utilizados para a fabricação de concreto deveriam ter suas características melhor compreendidas e passar por um controle de qualidade rigoroso antes do seu emprego.

1.1 JUSTIFICATIVA

As adições minerais pozolânicas são empregadas para proporcionar melhorias na microestrutura do concreto e preveni-lo de ataques químicos. A substituição de uma pequena porcentagem de cimento por material pozolânico reduz a expansão que ocorre quando os hidróxidos alcalinos reagem com a sílica presente nos agregados. O motivo desse acontecimento ainda não está bem esclarecido, no entanto várias teorias são apresentadas como explicação. Os mecanismos mais comuns e aceitos são que as pozolanas reduzem a permeabilidade, impedindo a entrada de água que transporta álcalis e os íons hidroxila e aumentam a resistência mecânica e rigidez da pasta, resultando numa melhor resistência a

fissuras e às forças de expansão. Também, ao substituir o cimento por um material pozolânico de menor teor alcalino, diminui-se o total de álcalis presentes a mistura. Porém, embora as pozolanas reajam com o hidróxido de cálcio para forma C-S-H com baixa relação Ca/Si, que permite o aprisionamento de álcalis, elas reduzem a quantidade de hidroxilas disponíveis para participar na RAS (DUCHESNE et al, 1994; RAJABIPOUR, 2015).

No entanto, trabalhos científicos apontam que algumas pozolanas podem provocar manifestações patológicas devido aos produtos expansivos oriundos da RAS. Em alguns casos a sílica ativa e a CCA foram empregadas com insucesso na mitigação da RAS provocada por agregados reativos. Perry & Gillott (1985), em testes laboratoriais acelerados de RAS, identificaram que 5 % de substituição do cimento por sílica ativa ocasionou aumento da expansão provocada por 4 % de opala. No caso da sílica ativa, suas partículas deveriam ter 0,1 µm de diâmetro em média, no entanto investigações indicam que muitos produtos comerciais contem partículas grosseiras com diâmetros maiores que 100 µm (BONEN & DIAMOND, 1992). Essas partículas de sílica aglomeradas ou densificadas com diâmetros maiores que 100 µm estariam atuando como agregado reativo e provocando expansões devido à RAS (RANGARAJU & OLEK, 2000; PETTERSSON, 1992; MARUSIN, 2000).

Silveira (2007), em teste laboratorial acelerado para RAS em barras de argamassa confeccionadas com agregados reativos, identificou que 25 % de substituição do cimento Portland tipo I por CCA ao invés de reduzir provocou grande aumento na expansão. Höehr e colaboradores (2011) identificaram que a substituição do cimento Portland Padrão por 10 % CCA residual também provocou expansão em barras de argamassa no ensaio acelerado de RAS.

Uma vez que ainda não existem métodos efetivos de reparo para as estruturas afetadas pela RAS, mesmo quando diagnosticada precocemente, e não havendo um método eficiente na solução desse problema quando instalado, a melhor medida técnico-econômica para combatê-la é a prevenção. Sendo assim, este estudo pretende colaborar na prevenção de problemas no concreto com manifestações patológicas provocadas pela RAS quando as adições minerais pozolânicas são empregadas em substituição parcial ao cimento Portland.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Verificar a influência da incorporação de materiais suplementares ao cimento Portland frente a RAS e os produtos causadores do fenômeno por uma análise microestrutural.

1.2.2 Objetivos Específicos

De modo a atingir o objetivo geral do estudo, seguem os seguintes objetivos específicos:

- avaliar o potencial reativo frente à RAS de duas diferentes CCA e de sílica ativa por ensaios acelerados em argamassa e pasta;
- identificar o efeito de um aditivo superplastificante quando usado em conjunto aos materiais suplementares ao cimento Portland frente à RAS;
- identificar o motivo da expansão provocada pelas CCA e sílica ativa quando usadas como materiais suplementares ao Cimento Portland.

Ineditismo:

- propor uma nova tecnologia de ensaio laboratorial para avaliação e identificação da RAS quando do uso de materiais suplementares ao cimento Portland;
- contribuir na identificação de compostos gerados pela RAS oriundos dos materiais suplementares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA

A RAS é uma reação química que ocorre internamente no concreto, envolvendo os hidróxidos alcalinos provenientes do cimento e contaminantes do meio com algumas formas minerais de sílica reativa presentes nos agregados ou adições minerais. Como resultados da reação, são formados produtos que na presença de umidade são capazes de expandir no interior da massa de concreto, gerando fissuras internas e externas. Essas fissuras podem causar perda de resistência mecânica, compactidade e abrem caminho para novos problemas patológicos, provocando o comprometimento das estruturas de concreto. As figuras 1 e 2 mostram algumas estruturas degradadas pela RAS, evidenciando a gravidade desse problema.



Figura 1 - Estrutura degradada pela RAS em Recife, Brasil. Fonte: ANDRADE (2006).



Figura 2 - Estrutura degradada pela RAS no Viaduto Robert-Bourassa - Charest, Québec, Canadá. Fonte: SANCHES (2010).

A reação álcali-agregado (RAA) engloba três tipos de reações deletérias: álcali-sílica, álcali-silicato e álcali-carbonato, sendo as duas primeiras geradas por sílica quimicamente reativa. A classificação em álcali-sílica ou álcali-silicato fica a cargo da mineralogia do agregado. Além do mineral reativo, o que difere uma da outra é que a álcali-sílica ocorre mais rapidamente que a álcali-silicato (TIECHER, 2010). O termo RAS usado neste trabalho engloba os dois tipos de reação gerada por sílica quimicamente reativa.

2.2 PRODUTOS DA RAS

O produto da RAS é referido na literatura como gel, devido sua morfologia, comportamento higroscópico e capacidade de fluir ao longo do concreto, dissipando tensões. Este gel tem sido estudado por um grande número de pesquisadores que reconhecem a influência do tempo, temperatura, adições minerais (pozolanas) e tipo de cimento, na grande variabilidade de sua composição química.

Alguns autores revelaram que a RAS é muito semelhante às reações pozolânicas, só que ocorrem em fases diferentes: as reações pozolânicas ocorreriam antes da RAS (HOU, 2004; THOMAS, 2011). A principal diferença entre a reação pozolânica e RAS são os produtos resultantes: o C-S-H formado pela reação pozolânica é um gel estável, rígido e resistente, ao passo que o gel da RAS é instável, podendo absorver água e expandir. Nesta reação, ao invés de estar ocorrendo a formação de C-S-H (silicato de cálcio hidratado), estaria se formando outro tipo de C-S-H contaminado por álcalis, sendo este o produto responsável

pela manifestação patológica (KNUDSEN, 1975; THAULOW, 1998; DIAMOND, 2000). Esta afirmação baseia-se principalmente em análises qualitativas realizadas na microestrutura, as quais demonstram que o gel da RAS apresenta relação cálcio/sílica menor que um. No entanto, essa relação seria variada para diferentes produtos da RAS, o que se manteria praticamente constante seria o teor de álcalis, porém muito inferior aos teores de cálcio e sílica (BROUXEL, 1993). Hasparyk (1999) analisou comparativamente os produtos da RAA obtidos em amostras contendo adição de sílica ativa e CCA que passaram pelo ensaio da ASTM C-1260/94. Ela verificou que a relação cálcio/sílica aumentava e o teor de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ diminuía com o aumento do teor das adições, sendo que essas barras de argamassa apresentaram redução na expansão.

A formação dos produtos da RAS depende da composição química e características físicas dos minerais de sílica, no entanto, a composição química do gel não parece depender da natureza dos minerais. Estudos verificaram que a expansão não necessariamente aumenta proporcionalmente com o grau de reatividade dos minerais ou com a quantidade de gel produzido, mas parece ser dependente do conteúdo de cálcio (KAWAMURA, 1995; THOMAS, 1998). Knudsen (1975) identificou um gel de alto Ca em fissuras na pasta de cimento, que acredita ser devido à troca dos álcalis pelo cálcio livre. Sendo assim, esse gel de alto Ca seria mais danoso que o gel de baixo Ca, pois estaria degradando o material.

Em oposição, Kim (2013) descreveu a influência do hidróxido de cálcio através da simulação de um ambiente encontrado nos poros do concreto, argamassa ou pasta que sofre RAS. Foram investigados os produtos formados por exposição do mineral sílica reativa (α -cristobalita) à mistura de três soluções alcalinas e hidróxido de cálcio sólido ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Os resultados experimentais mostraram que, enquanto o sólido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ permanece no sistema, a dissolução do mineral de sílica prosseguiu a uma velocidade constante e o único produto da reação formado é o gel C-S-H do tipo tobermorita. No entanto, uma vez que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido foi removido do sistema, a concentração de íons de sílica aumentou significativamente. Ao mesmo tempo, o gel previamente formado C-S-H se tornou mais amorfo (provavelmente devido a uma polimerização adicional através da incorporação de sílica e de íons alcalinos da solução). Um aumento adicional na concentração de íons de sílica pode conduzir à formação do gel da RAS, como resultado da interação entre a sílica e os íons alcalinos. Fica evidente a importância do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ livre na intensidade da expansão provocada pela RAS, pois enquanto um estudo indica um efeito degradante o outro indica a formação de C-S-H, sendo assim necessária a identificação da influência de outros parâmetros nos produtos formados pela RAS.

2.3 RAS OCACIONADA POR ADIÇÕES MINERAIS

A RAS, identificada primeiramente como um tipo de RAA, é uma reação deletéria ao concreto que também pode ser causada pelo uso de pozolanas quimicamente ativas ricas em sílica. As condições em que ocorrem a RAS pelo uso da CCA, da sílica ativa e de outras pozolanas em substituição parcial ao cimento ainda são pouco conhecidas, uma vez que podem ocorrer da interação de vários fatores que aceleraram ou inibem a reação.

Diamond (2004) estudando a sílica ativa e Silveira (2007) estudando a CCA constataram a formação de gel sílico-alcálico, semelhante ao da RAA, em concretos e argamassas constituídos dessas adições, ricas em sílica, as quais estariam atuando como um “agregado reativo” (figuras 3 e 4). De acordo com os autores, este efeito ocorre por não haver dispersão suficiente do material na matriz cimentícia.

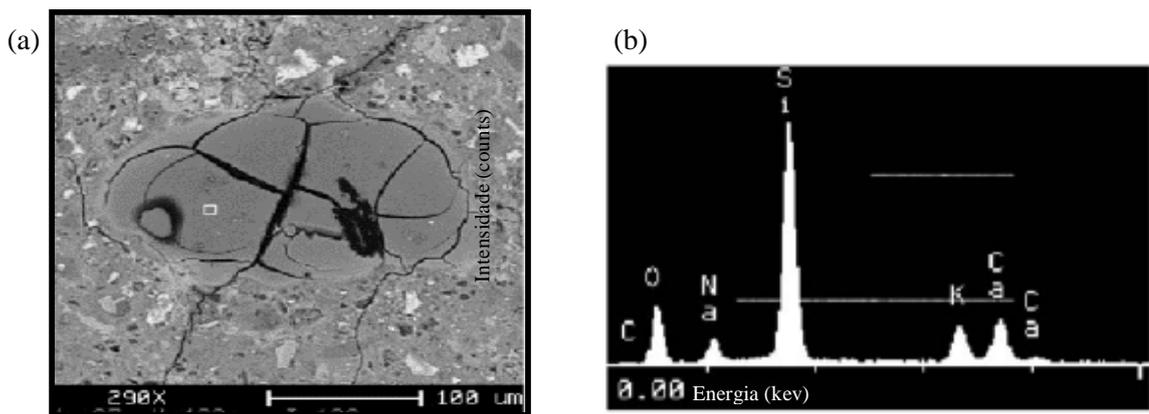


Figura 3 – O aspecto (a) e a composição química (b) de um aglomerado de sílica ativa formada com produto típico da RAS. Fonte: DIAMOND (2004).

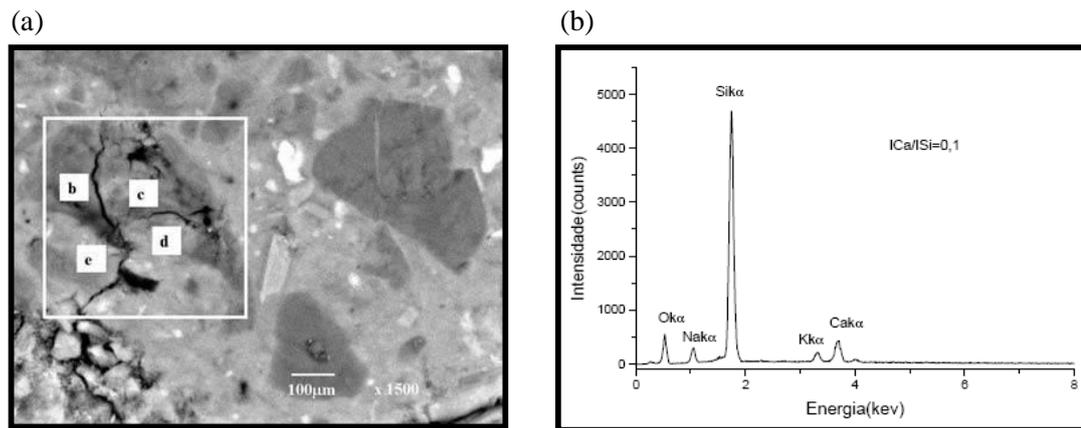


Figura 4 – O aspecto (a) e composição química (b) de um aglomerado de partícula de CCA formada com produto típico da RAS, indicado pelos pontos a, b, c e d. Fonte: SILVEIRA (2007).

Chandra (1997) demonstrou que o efeito da floculação da sílica ativa em pastas de cimento pode levar a uma RAS, sendo este efeito válido também para a CCA. Partículas muito grandes (θ médio $>10\mu\text{m}$) ou aglomeradas (θ médio $> 30\mu\text{m}$), não dispersas, podem induzir uma RAS.

Maas e colaboradores (2007), nas análises realizadas em dois diferentes ensaios em barras de argamassa a 80 e 38°C, verificaram que aglomerados menores que 150 μm de três tipos diferentes de sílica ativa não contribuíram para a expansão, mas aglomerados maiores que 150 μm em dois tipos de sílica ativa contribuíram para a expansão relacionada à RAS. No entanto, nem sempre as partículas maiores que esse diâmetro contribuiriam com a RAS, em um caso a sílica grosseira reduziu a expansão dos agregados. Segundo os autores, o péssimo efeito está ligado à porcentagem da adição, onde menores quantidades (2 e 4 %) resultaram em expansões mais elevadas que em maiores (6 e 10 %). Eles também constataram que todos os aglomerados de sílica ativa pareceram reagir com a solução dos poros, no entanto os produtos dessa reação não são necessariamente expansivos. O produto da RAS, quando presente nos poros das amostras, é facilmente detectado, pois apresenta uma morfologia de gel gretado, mas a sua real comprovação é feita pela análise de sua composição química por EDS, conforme identificado na figura 5.

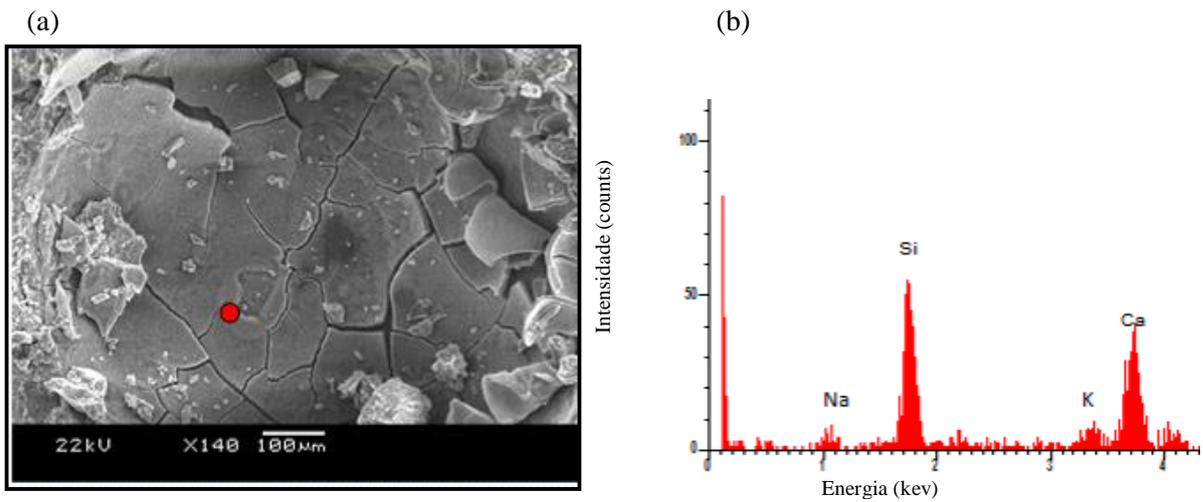


Figura 5 – (a) Micrografia e (b) EDS no poro da amostra com CCA natural (granulometria grosseira), após ensaio NBR 15577/4 Fonte: HÖEHR (2011).

No entanto, produtos cristalizados com aspecto acicular compostas por altos teores de sódio e ou potássio provenientes da RAS também foram observados por Hasparyk (2005) e Munhoz (2007) ao MEV, preenchendo poro, recobrando cristais de quartzo e dispersos no gel (Figura 6).

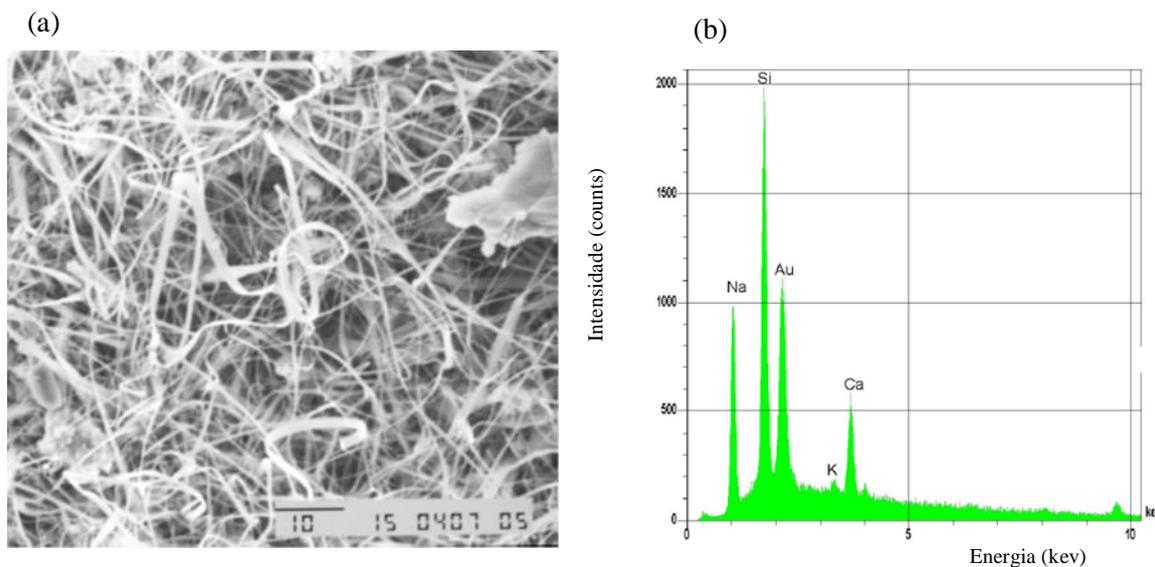


Figura 6 – Micrografia (a) e EDS (b) Poro preenchido por produtos de RAA com aspecto acicular. Fonte: MUNHOZ (2007).

Juenger & Ostertag (2004) identificaram que grandes partículas de sílica ativa podem diminuir ou aumentar a expansão devido à RAS em argamassa, sob as condições de ensaio acelerado. No entanto, segundo os autores, quando do emprego de sílica ativa aglomerada no teor de 5 % diminuiu a expansão provocada por agregados, todavia quando empregada uma sílica ativa sinterizada, no mesmo teor e com o mesmo agregado, aumentava-se a expansão. Ambos os tipos de partículas reagiriam com a solução dos poros, contudo a diferença no comportamento provavelmente está relacionada com a natureza das reações químicas entre a solução alcalina nos poros e os dois tipos de partículas.

Batic e colaboradores (2010) identificaram o potencial reativo frente à RAS da CCA natural. De acordo com este estudo Zerbino e colaboradores (2012) demonstraram que o risco do desenvolvimento de um processo de expansão e degradação por RAS está associado ao tamanho grosseiro das partículas da CCA.

No entanto, Pedersen (2004), analisando um filer de rocha metamórfica, rico em quartzo, identificou que o efeito expansivo provocado por ele devido a RAS é químico, e não físico. Este filer estaria atuando como uma pozolana no ensaio acelerado em barras de argamassa (80°C) e como um agente que provoca a RAS no ensaio em prismas de concreto (38°C). Segundo Pedersen, métodos como o teste da barra de argamassa acelerada, ou outros que utilizam temperaturas muito elevadas, não devem, conseqüentemente, ser usado para avaliar o efeito de filer de rocha contendo sílica, a menos que a sua reatividade pozolânica seja comprovada também a temperaturas mais baixas.

Segundo Tibone (2007), altas porcentagens de CCA também podem resultar em fissuração causada pelas reações expansivas do tipo álcali-sílica, isto porque a quantidade de sílica disponível na matriz torna-se maior. Hasparyk (1999) relata que, quando finamente divididas, elas são capazes de reagir rapidamente com os álcalis, impedindo ou reduzindo a difusão destes na argamassa, e conseqüentemente, o seu contato com os minerais reativos presentes nos agregados. Como resultado, uma menor concentração do gel expansivo é formada no contato com os agregados. Assim, Pedersen (2004) e Zhu (2009) mostraram que até mesmo agregados apresentam atividade pozzolânica e não tiveram a sua reatividade para RAS identificada, quando finamente moídos, pois não provocaram expansão inicial. Porém, esse fenômeno provocado pela fragmentação dos agregados está em oposição ao princípio da maior reatividade pela maior área específica do material. Thomas e colaboradores (2004) demonstraram que altos teores de substituição de adições ricas em sílica ao cimento promovem melhorias, enquanto baixos teores de substituição não mostraram essas melhorias,

Isso ocorreu provavelmente porque o aumento na substituição reduziu a alcalinidade da solução nos poros e desse modo as expansões provocadas pela RAS.

Em Silveira (2007), a casca do arroz foi obtida por dois tipos distintos de queima, proporcionando duas cinzas com características diferentes, uma predominantemente amorfa e outra com presença de fases cristalinas de cristobalita e quartzo. A cinza predominantemente amorfa, apesar de sofrer um processo de queima mais refinado, apresentou menor teor de sílica e maior teor alcalino em sua composição química. Os ensaios foram realizados de acordo a ASTM C 1260/94 que avalia a expansão em barras de argamassa devido à RAS, e identificaram que ambas as cinzas aumentaram a expansão nas barras independentemente da origem do agregado empregado: basalto, riolito e granito. No entanto, a combinação do basalto com a cinza mais cristalina apresentou os piores efeitos, em alguns teores provocaram a degradação dos corpos de prova antes do fim do ensaio (Figura 7). Outro resultado contraditório é que tanto a expansão quanto a reatividade pozolânica avaliadas no trabalho aumentaram conforme o aumento da substituição no cimento, exceto o teor de 50 % que para as duas cinzas estudadas apresentou um maior índice de atividade pozolânica e menor expansão. Com base nesses resultados há evidências que o desenvolvimento do produto da RAS ocorre de forma semelhante aos produtos das reações pozolânicas.

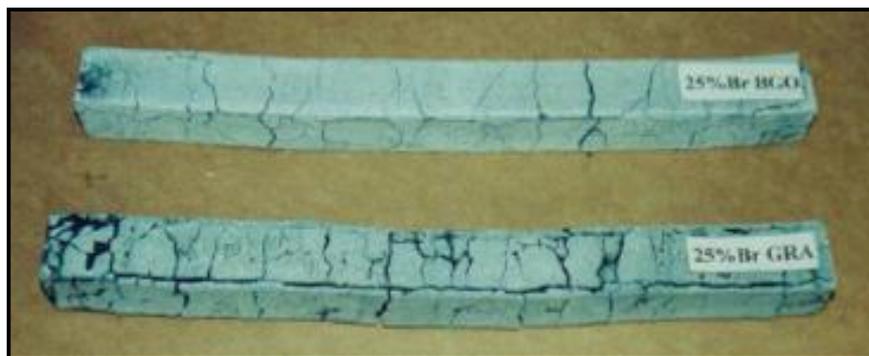


Figura 7 - Aspecto das barras de argamassa confeccionadas com agregado expansivo e 25% de CCA com fases cristalinas ao final do ensaio acelerado. Fonte: SILVEIRA (2007).

2.4 FUNDAMENTOS DA RAS CAUSADA POR MATERIAIS SUPLEMENTARES AO CIMENTO PORTLAND

No presente item será abordada a conceituação da RAS causada pelas adições minerais pozolânicas em substituição ao cimento. Essa apreciação é correlacionada ao efeito da RAS causada pela RAA, pois se acredita que os mecanismos químicos de ambas que geram o efeito expansivo no concreto sejam os mesmos, visto que se comportam como agregados reativos e não como pozolanas ao reagir com os álcalis no cimento (DIAMOND, 1997). Essa correlação se faz necessária devido à escassez de estudos referentes à investigação da RAS causada, exclusivamente, por adições minerais.

A RAS é um tipo de RAA muito conhecida e relatada no meio técnico, sendo a que normalmente ocorre mais rapidamente, em função das morfologias minerais de sílica reativas envolvidas. Entre as formas minerais mais comuns destacam-se: a opala ou sílica amorfa, a calcedônia, a cristobalita, a tridimita, os vidros naturais e artificiais e o quartzo microcristalino/criptocristalino e deformado (DIAMOND, 1975; KIHARA, 1986; HOBBS, 1988; KIHARA, 1993; RODRIGUES, 1994).

Estruturalmente, a sílica pura pode ser amorfa ou cristalina. Na forma cristalina os tetraedros estão unidos para formar uma rede tridimensional orientada, enquanto que na sílica amorfa os tetraedros estão unidos para produzir uma rede tridimensional sem orientação.

São vários os fatores que interferem na velocidade e na intensidade das expansões provocadas pela RAS. O principal motivo da existência da RAS está ligado à instabilidade estrutural do mineral, em ordem decrescente de reatividade encontram-se os minerais com estrutura amorfa (opala e vidro), microcristalina a criptocristalina (calcedônia), metaestável (tridimita e cristobalita) e cristalina (quartzo e feldspato deformados e filossilicatos alterados). (CIGB/ICOLD, 1991; GLASSER, 1992; POOLE, 1992; KIHARA, 1993). Fatores externos como o maior teor de álcalis do cimento, maior consumo de cimento no concreto, umidade relativa acima de 80 a 85 % e maior temperatura ambiente explicada pela lei de Arrhenius (1889) aceleram e aumentam a magnitude da RAS (BICZOK, 1972; CIGB/ICOLD, 1991; POOLE, 1992; MEHTA & MONTEIRO, 2005). Sendo assim, esse fenômeno patológico é consequência das reações químicas que englobam os diversos fatores acima descritos.

Normalmente, os álcalis envolvidos provêm das argilas ou de compostos silicosos presentes na matéria prima do cimento (DIAMOND, 1975). Segundo Glasser (1992) e Taylor (1997), os álcalis (sódio e potássio) se encontram presentes no cimento na forma de sulfatos ou incorporados nas fases silicatos e aluminatos no clínquer, mas também podem ser

fornecidos por fontes externas, como soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e cloreto de sódio (NaCl), adições minerais ou agregados. Buck (1987) identificou que algumas cinzas volantes, quando usadas num teor próximo a 30 % de substituição ao cimento, aumentariam a expansão especialmente com cimento de baixo teor alcalino. Eles acreditavam que o fato era causado pelos álcalis solúveis em água fornecidos pelas cinzas para o sistema.

Os compostos que contém os álcalis, ao participarem das reações de hidratação no concreto, formam produtos de baixa solubilidade, tais como a etringita, o C-S-H e as fases aluminato, liberando íons hidroxila (OH^-). Os álcalis (sódio e potássio) participam nesta etapa apenas para balanceamento das cargas negativas com incorporação ao gel, enquanto os OH^- , presentes na solução dos poros da pasta, irão reagir com as formas de sílica reativas presentes nos agregados ou adições minerais (VIVIAN, 1951; HOBBS, 1988; GLASSER, 1992; TAYLOR, 1997).

A sílica é um material que se dissolve rapidamente em ambientes fortemente ácidos ou alcalinos, e lentamente em pH neutro (LINDGÅRD et al., 2012). Testes laboratoriais, para agregados silicosos, relacionam a solubilidade do quartzo com a quantidade de defeitos na sua estrutura e grau de cristalinidade (GRATTAN, 2001). Sob condições ambientais a sílica amorfa se dissolve muito mais facilmente em solventes de alto pH que o quartzo cristalino (DOVE, 1994). A RAS é afetada por uma série de fatores e está relacionada com a natureza geológica do quartzo (BROEKMANS, 2004), ou seja, as condições ambientais em que esse mineral se desenvolveu, temperatura, tempo, resfriamento, pressão e a influência dos minerais vizinhos, fatores estes responsáveis pela sua estrutura cristalina distorcida, tornando-o mais reativo para as RAS.

2.5 MECANISMOS DE EXPANSÃO EM AGREGADOS

Ao longo dos anos, desde a década de 1930 quando foi descoberta a RAA, vários autores apresentaram hipóteses a respeito dos mecanismos da RAA envolvendo silicatos (RAS e álcali-silicato), como referido por Hansen (1940) citado por Hobbs (1988), Vivian (1952), Glasser (1979), Prezzi e colaboradores (1997), Tiecher (2010). Hansen elaborou a teoria da pressão osmótica, onde hipoteticamente produtos da reação ficavam confinados dentro de uma membrana semipermeável da pasta de cimento, a qual, devido a pressões hidráulicas, causava expansão na estrutura.

Pela teoria da adsorção, desenvolvida por Vivian em 1950, considera-se que as expansões e fissurações ocorrem devido às pressões mecânicas que produtos no estado sólido ou semi-sólido exercem na estrutura. A expansão dependerá da concentração volumétrica do gel, de sua taxa de crescimento e suas propriedades físicas. Caso a taxa de crescimento ocorra lentamente, o gel pode migrar ao longo dos poros da pasta, dissipando as tensões. Por outro lado, se ocorrer rapidamente, as tensões internas são capazes de aumentar a ponto de causar fissuração e expansão do gel (HOBBS, 1988).

Prezzi e colaboradores (1997) basearam-se no conceito da dupla camada elétrica para estabelecer uma correlação entre a intensidade da expansão e a composição química do gel. As expansões causadas pelo inchamento do gel são atribuídas às forças de repulsão da dupla camada elétrica (modelo de Stern, potencial zeta). À medida que as reações vão ocorrendo é gerado um sistema de fissuras, alterando a configuração dos poros do concreto e permitindo o ingresso mais fácil de água (PREZZI, MONTEIRO & SPOSITO, 1997). Com relação ao poder de expansão do gel formado pela reação, considera-se que um gel com maior teor de íons sódio ou potássio terá maior expansão que um gel rico em cálcio, pois a valência e a concentração de íons determinarão a espessura da dupla camada elétrica e as forças de repulsão (íons monovalentes sódio e potássio produzem maior espessura na dupla camada) (PREZZI, MONTEIRO & SPOSITO, 1997; HASPARYK, 1999).

Segundo Paulon (1981), a quantidade de moléculas de água que se mantém na ligação é proporcional à área de superfície e não à quantidade total de sílica. Outro fator importante é de que os OH^- estão mais fortemente ligados do que os íons de hidrogênio, os quais podem ser liberados em meio aquoso, produzindo íons de hidrogênio livres, tornando as partículas da superfície de sílica ácidas. Portanto, a reatividade dependerá da superfície específica da sílica: quanto maior for a subdivisão da partícula macroscópica, maior será o número de moléculas de água de absorção, aumentando o número de íons de hidrogênio livres e ocasionando um aumento de reatividade.

De acordo com Plum, Paulsen & Idorn (apud PAULON, 1981), inicialmente a partícula de sílica reativa é circundada por íons Na^+ e Ca^{2+} contidos na pasta de cimento em solução com pH básico. Devido à alta concentração de Ca^{2+} na pasta, forma-se então uma fina camada de um gel de Ca-álcali-sílica de caráter não expansivo ao redor da sílica, sendo essa fase inócua. Na fase seguinte, os íons de Na^+ e Ca^{2+} penetram na membrana semipermeável, quando reagirão com a sílica. Esta reação será inócua se a concentração de cálcio for alta o suficiente para assegurar a contínua formação do gel não-expansivo, uma vez que há o consumo de álcalis durante a reação, havendo uma redução na concentração alcalina. Porém,

se a concentração de cálcio não for suficiente, os álcalis reagirão formando um gel de álcali-silica, que em presença de água, se expandirá e ocasionará fissuras quando as forças de expansão do gel forem superiores à resistência à tração da pasta de cimento endurecida. Estas expansões cessarão somente quando os álcalis ou a sílica reativa forem consumidos estando de acordo com o identificado por Kim, 2013 e em oposição a Knudsen, 1975.

Outro mecanismo aceito para a RAS seria a teoria da reação ácido-base, segundo Glasser & Kataoka (1981a,b), Turriziani (1986), Bulletin (1991), Helmuth & Stark (1992), Capra e colaboradores (1995), Furnas (1997). Essa teoria indica que inicialmente ocorre a reação ácido-base quando os OH^- atacam as ligações do grupo silanol (Si-OH), neutralizando-as. Em seguida ocorre a associação do cátion (Na^+) à estrutura, balanceando assim a carga negativa dos átomos de oxigênio, formando o gel sílico alcalino. Um segundo estágio da reação ocorre através do ataque do grupo siloxano (Si-O-Si) pelos OH^- em excesso, levando à desintegração de sua estrutura, ficando em solução os monômeros de silicatos (H_2SiO_4), permitindo a adsorção de água e dos íons alcalinos.

2.6 POZOLANAS

As pozolanas têm um efeito bastante benéfico no concreto. Segundo definições da NBR 12653 e ASTM C-618, pozolana é definida como sendo

um material silicoso ou silicoaluminoso que por si só possui pouca ou nenhuma característica aglomerante, mas sob a forma finamente dividida e na presença de água, reage quimicamente com o hidróxido de Ca em temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes.

Elas são constituídas basicamente de óxidos de silício (Si), de alumínio (Al) e de ferro (Fe). A sílica amorfa é um dos principais constituintes das pozolanas e reage principalmente com o hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] (CH) formado na hidratação dos silicatos de cálcio do cimento anidro, C_2S e C_3S , originando o (C-S-H) secundário. Em pastas de cimento Portland comum, no estado endurecido, a relação média Ca/Si do C-S-H formado fica em torno de 1,7. No entanto, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) formado após as reações pozolânicas apresenta relação cálcio sílica (C/S) pouco menor que no cimento puro. Como exemplo, pastas compostas por cinza volante apresentaram valores para relação C/S, aproximadamente iguais a 1,0 (MASSAZZA, 1998). Por outro lado, o C-S-H produzido a partir das reações pozolânicas da sílica ativa em concretos apresentaram relação C/S um pouco mais elevada

entre 1,1 e 1,2 (WALLER, 1999). Entretanto, há grandes variações locais de composição, entre 0,6 e 2,3 ou mais (PELLENQ; VAN DAMME, 2004; RICHARDSON, 1999; ZHANG et al., 2000).

2.6.1 CCA

Vários trabalhos internacionais (MEHTA & PIRTZ, 1978; ZHANG & MALHOTRA, 1996; BUI et al, 2005; ZAIN et al, 2011 ANTIOHOS et al, 2014) e nacionais (GUEDERT, 1989; CINCOTTO et al, 1990; ISAIA, 1995; GAVA, 1999; REGO, 2004; CORDEIRO, 2006) já abordaram o tema da CCA, nos quais consta uma ampla revisão bibliográfica sobre o material e sua influência benéfica quando utilizada como adição em cimentos ou concretos. Porém, poucos estudos (SILVEIRA, 2007; HÖEHR 2011, 2013, 2014; HAN et al, 2015) focam na questão da RAS causada por esta adição.

2.6.1.1 CCA residual

Entende-se por CCA residual ao natural intitulada CCA natural é um material obtido sem controle de queima e pré-processamento (moagem e peneiramento) para ser usada como material pozolânico em substituição parcial ao cimento Portland. Ela é utilizada no estado em que se encontra ao sair dos fornos de queima, diretamente na betoneira onde sofre auto-moagem com os agregados.

Höehr (2011) identificou que essa cinza semicristalina, após moagem com agregados, possui partículas angulares com diâmetros médios em torno de 33,19 μm , elevada área superficial em torno de 45.000 m^2/kg por absorção de nitrogênio, massa específica em torno de 1,96 g/cm^3 , 1,4 % de K_2O e constituída basicamente por sílica. No entanto, ela apresenta um elevado teor de carbono residual, que provoca aumento da demanda de água em sua mistura na hora da dosagem do concreto.

Pouey (2006), analisando as CCA provenientes de diferentes sistemas de queima, constatou variações nas suas características mineralógicas. Ela também identificou que as CCA residuais, mesmo as mais cristalinas, têm potencial para serem empregadas na produção de concretos, quando ao menos submetidas a um tratamento físico para redução de sua granulometria. Rego (2004), Duart (2008), Hoppe (2008), Pedrozo (2008) e Höehr (2011)

comprovam o efeito pozolânico da CCA residual tanto a moída quanto a não moída com possibilidade de emprego em misturas binárias ou ternárias. Estes trabalhos corroboraram que o aglomerante constituído por cimento Portland e CCA residual usados em conjunto com outras adições como a cinza volante atenderiam aos requisitos de durabilidade do concreto em idades superiores a 60 dias em condições ambientais.

2.6.1.2 CCA amorfa moída

A CCA em processo controlado de queima e moagem, tende a possuir partículas angulares celulares menores do que 45 μm , elevada área superficial (50.000 m^2/kg a 60.000 m^2/kg por absorção de nitrogênio) e um comportamento pozolânico excelente (MEHTA & MONTEIRO, 1994). A cinza processada no forno industrial desenvolvido por MEHTA & PITT (1974) é constituída basicamente por sílica na fase amorfa, 80 % a 95 % de SiO_2 , 1 % a 2 % de K_2O , sendo menos de 5 % de carbono residual (MEHTA, 1977). De uma maneira geral, a massa específica da cinza tem se apresentado entre 2,10 g/cm^3 e 2,30 g/cm^3 (COOK, 1984).

A CCA devidamente calcinada e finamente moída torna-se uma pozolana semelhante à sílica ativa, devido ao seu teor de sílica amorfa e uma área de superfície elevada. A sua reação pozolânica esgota em aproximadamente 28 dias o teor de CH na pasta, e o produto de hidratação C-S-H apresenta uma relação Ca / Si aproximadamente de 1,3 (KHAN, 1985).

2.6.1.3 Mineralogia da CCA

A temperatura e o tempo de queima são fatores determinantes na estrutura mineralógica das CCA e podem ser identificados pela DR-X (POUEY, 2006). Os sistemas de queima investigados foram o de grelha fixa, deslizante, leito fluidizado e forno especial com queima em suspensão. As figuras 8, 9, 10, 11 e 12 representam algumas amostras de CCA residuais e suas características mineralógicas e visuais provenientes de sistemas de queima diferentes. Conforme identificado nas figuras 8 a 12, com exceção da CCA 0, todas as cinzas apresentam picos cristalinos. A CCA 1 e CCA 2 sofreram processo de queima em grelha, no entanto apresentam também características muito diferentes.

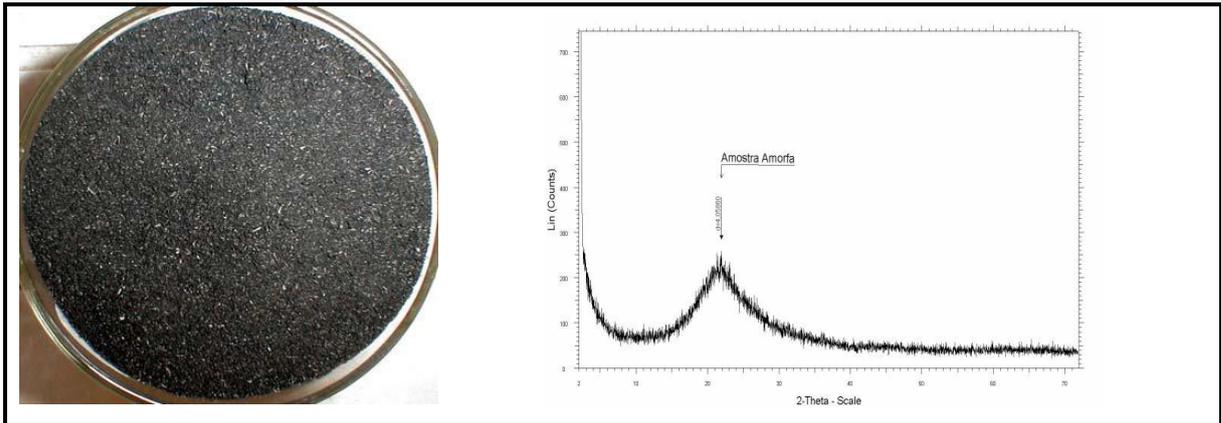


Figura 8 - Foto e difratograma de raios-X da CCA 0 queimada em forno especial com queima sob suspensão.

Fonte: POUÉY (2006).

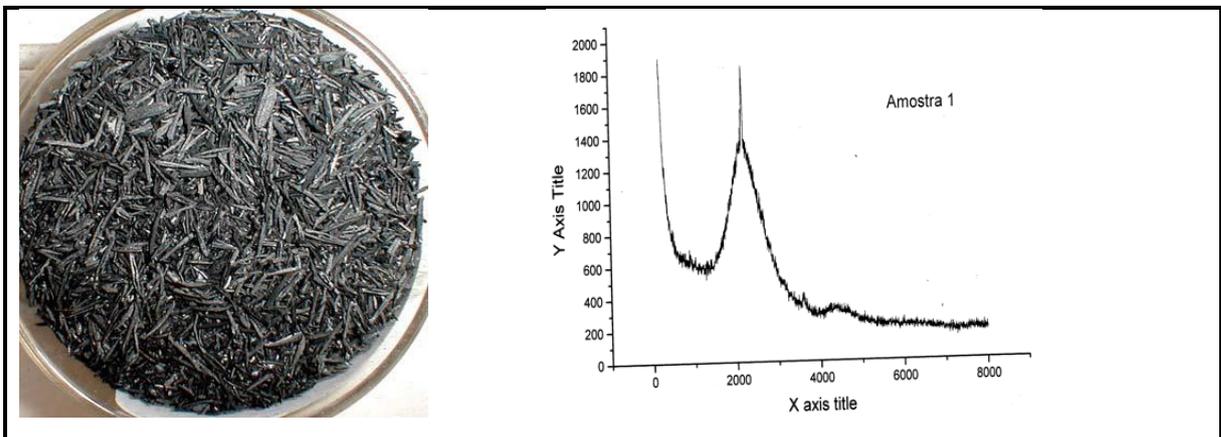


Figura 9 - Foto e difratograma de raios-X da CCA 1 queimada em grelha fixa. Fonte: POUÉY (2006).

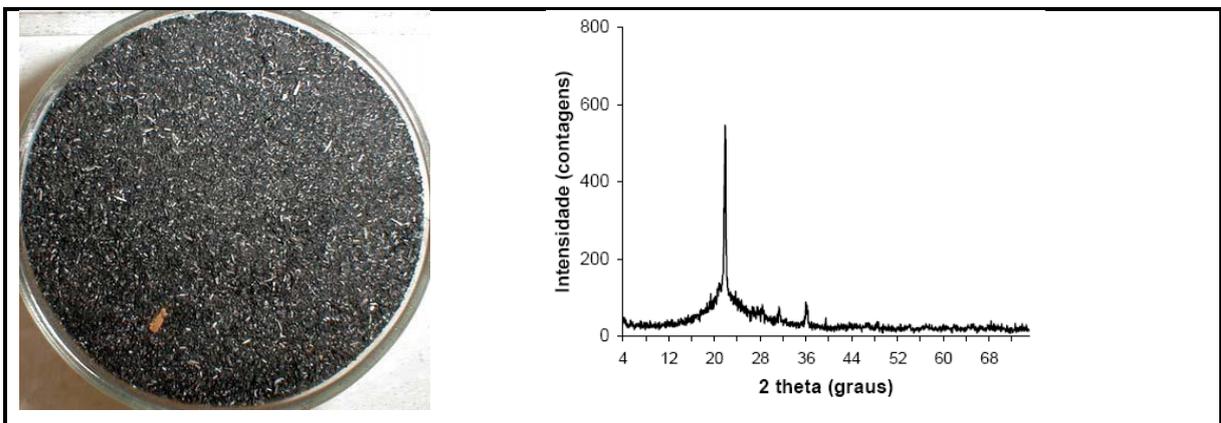


Figura 10 - Foto e difratograma de raios-X da CCA 2 queimada em grelha deslizante. Fonte: POUÉY (2006).

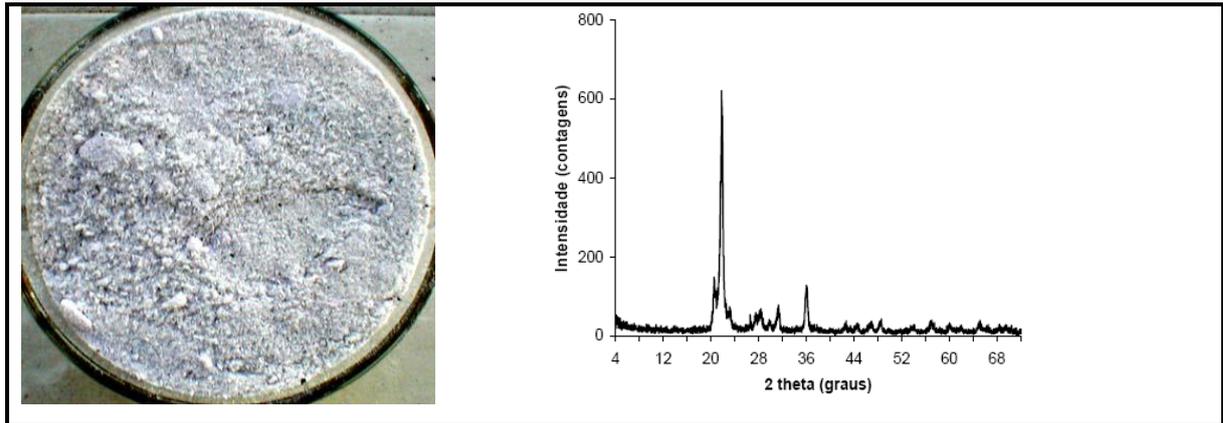


Figura 11 - Foto e difratograma de raios-X da CCA 3 queimada em leito fluidizado. Fonte: POUHEY (2006).

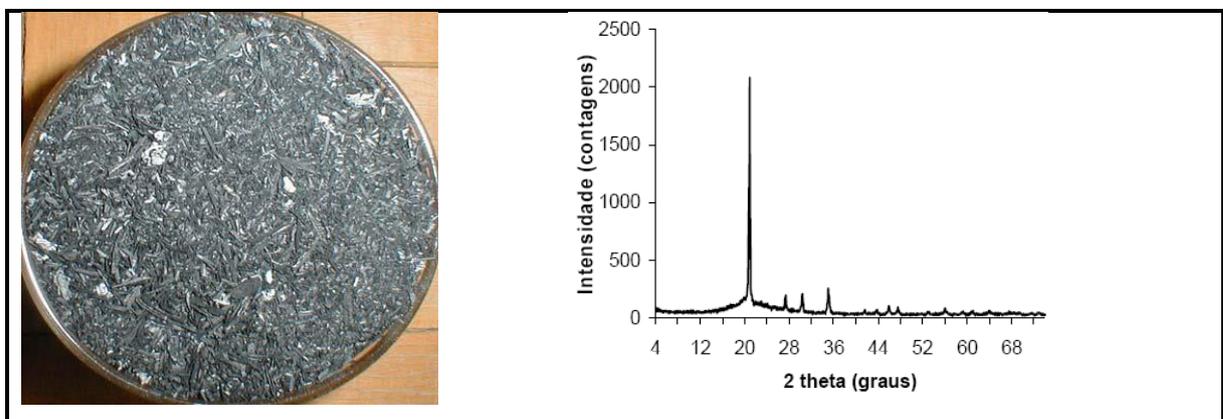


Figura 12 - Foto e difratograma raios-X da CCA 4 queimada em leito fluidizado. Fonte: POUHEY (2006).

A CCA 1, queimada em grelha fixa, apresenta partículas com formas semelhantes à casca de arroz devido a um processo de queimada deficiente confirmado pelo alto percentual de perda ao fogo (34,7 %). A CCA 2, queimada em grelha deslizante, apesar da maior quantidade de picos cristalinos, apresenta percentual de perda ao fogo (10,5 %) inferior a da CCA 1, indicando uma maior homogeneidade da queima no sistema deslizante.

A CCA 3 e CCA 4 sofreram processo de queima em leito fluidizado, no entanto apresentam também características muito diferentes. A CCA 3, além de apresentar na DR-X maior quantidade de picos de cristobalita, tridimita e quartzo, apresenta coloração mais clara e baixíssimo percentual de perda ao fogo (0,8 %) em relação à CCA 4. Estas características sugerem que a CCA 3 passou por um processo mais intenso com elevada temperatura de queima, provavelmente superior à 1000°C, e/ou longo tempo de exposição. Entretanto, mesmo as cinzas mais cristalinas têm potencial para serem empregadas na produção de cimentos, quando ao menos submetidas a tratamento físico para redução de sua granulometria (REGO, 2001; POUHEY, 2006).

Ugheoke e colaboradores (2013) analisaram a influência da temperatura de queima na composição mineral em um refratário de CCA (Figura 13). O refratário era constituído de CCA, obtida através de um processo relatado em Ugheoke e colaboradores (2012) e um mineralizador de calcário $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

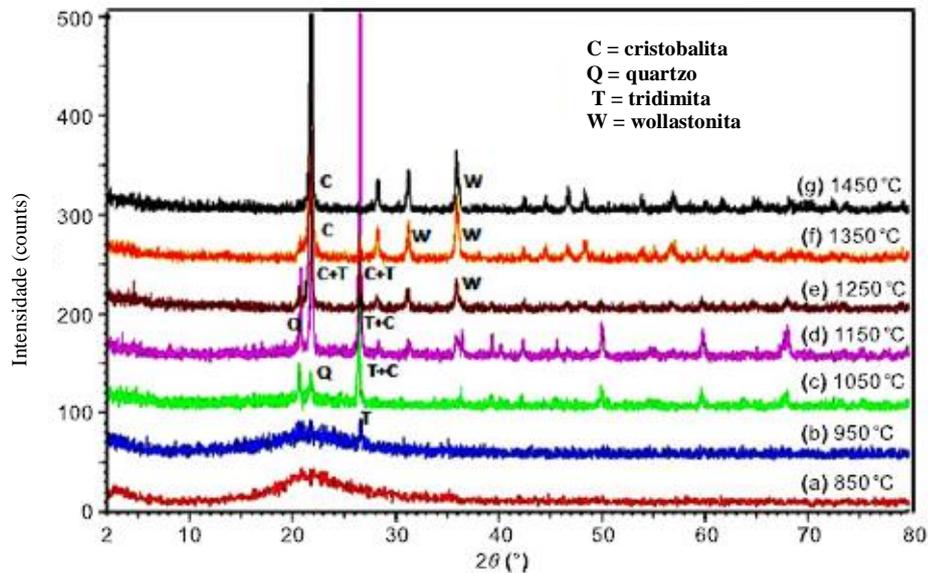


Figura 13 - Difratogramas de raios-X empilhados (a) - (g) refratário de sílica sinterizada da casca do arroz a 850-1450°C. Fonte: UGHEOKE e colaboradores (2013), modificado.

Conforme o identificado na figura 13, a 850°C o refratário de CCA permanece em grande parte amorfo, dominado por forma opala-CT de sílica, referido como o vidro de sílica por muitos (NAYAK & COLABORADORES, 2009). À medida que a temperatura de sinterização aumenta para 950°C, cristalização começa no corpo refratário com a formação de tridimita. Está no pico $2\theta = 26,5^\circ$, no entanto a fase amorfa continuou a ser uma grande fase por todo o refratário.

Em 1050°C, todo o refratário é agora amplamente cristalino, com picos em 2θ tridimita = $22,5^\circ$ coexistindo com uma fase cristobalita crescendo fortemente em $2\theta = 27^\circ$. Enquanto isso, algumas dessas cristobalitas inverteram de volta para hexagonal β -quartzo e, em seguida, formando um pico de cristobalita misturado com tridimita em $2\theta = 22,5^\circ, 45^\circ$ e $67,5^\circ$.

Em 1250°C, a maior parte do tridimita tinha se transformado para a forma de alta temperatura de cristobalita, com traços de quartzo. Também a esta temperatura, uma fase de

wollastonita, manifestada em $2\theta = 36,5^\circ$, continuou o seu crescimento progressivo, tornando-se muito pronunciada em 1350°C . O quartzo transformou-se completamente em cristobalita entre 1250 e 1350°C e assim se manteve até 1450°C , que é a temperatura máxima monitorizada para a transformação. A esta temperatura, a cristobalita e a tridimita coexistem com vestígios de wollastonita.

Através das análises supracitadas é possível identificar que a composição mineralógica das cinzas obtidas em diferentes temperaturas e processos de queima é afetada pela temperatura e pelo tempo de queima, pois modificam a estrutura da sílica contida na CCA (MEHTA & PITT, 1977).

2.6.2 Sílica Ativa

Inúmeros estudos, desde 1994, vem estudando o efeito da sílica ativa em concretos (ROBERTS, 1989, entre outros), enfocando principalmente na sua capacidade de melhorar as propriedades mecânicas e a durabilidade dos materiais cimentícios. Quando abordam o tema da RAS, normalmente é no sentido de mitigar a reação (HASPARYK, 1999, entre outros). Poucos estudos levantam a possibilidade da sílica ativa responsável pela RAS (DIAMOND, 2004, entre outros).

A sílica ativa (*silica fume*) é um subproduto da fabricação de silício metálico ou de ligas de ferro-silício a partir de quartzo de elevada pureza e carvão em fornos a arco e de indução, e considerada uma pozolana altamente reativa.

A sílica ativa é composta de partículas esféricas de sílica amorfa (vítrea) com cor variando de cinza claro ao cinza escuro dependendo do teor de carbono presente; o teor de SiO_2 varia de 85 a 98 %. A massa específica é cerca de $2,2 \text{ g/cm}^3$, a área específica gira em torno de $20.000 \text{ m}^2/\text{kg}$ (cerca de 100x menor que a do cimento) e o diâmetro médio das partículas é $0,10 \mu\text{m}$ ($0,03 \mu\text{m}$ a $0,30 \mu\text{m}$). Sendo um material pozolânico altamente eficaz, a sílica ativa está entre as pozolanas indicadas em reduzir expansões devido a RAS mesmo quando utilizados em baixos níveis de substituição (8-10%). No entanto, a quantidade de sílica ativa necessária para mitigar a RAS é dependente da reatividade do agregado. Dependendo do nível de substituição, a sílica ativa diminui as concentrações de íons Na^+ , K^+ e OH^- nas soluções dos poros da pasta de cimento e concretos, devido as suas ligações químicas. Sendo assim, a sílica ativa aumenta inclusão de Na^+ e K^+ no conteúdo de C-S-H da pasta de cimento hidratado (CHENG, 1985). A sílica ativa liga-se rapidamente aos álcalis,

provavelmente devido a uma reação muito semelhante a RAS (SHEHATA, 2002). Assim, a concentração de álcalis na solução dos poros diminui nos primeiros dias de hidratação. Entretanto, com o passar do tempo o gel álcali-sílica na fronteira do grão de sílica reage com o cálcio disponível para formar novas fases C-S-H, baixo cálcio, libertando novamente os álcalis para a solução dos poros (SHEHATA, 2002).

2.7 ADITIVOS REDUTORES DE ÁGUA EM SISTEMA CIMENTÍCIOS COM POZOLANAS

Os aditivos redutores de água, em especial os superplastificantes, reduzem ligeiramente a viscosidade plástica, mas diminuem em grande medida a resistência ao fluxo (ZERBINO & BARRAGAN, 2007). Isso se deve ao fato de que aditivos superplastificantes de base policarboxilato de última geração interagem com as partículas do cimento, introduzindo uma camada de adsorção que evita a aproximação entre elas por meio de uma combinação de repulsões eletrostáticas, que confere as mesmas cargas e, portanto, provocando repulsão, além de um efeito denominado repulsão estérica, que é produzido, pela presença de cadeias longas, que agem como barreira entre as partículas de cimento e possuem um forte efeito dispersante; conseqüentemente, reduzem a tensão de escoamento do material.

Havendo compatibilidade entre o aditivo superplastificante e a adição mineral, a ação de dispersar e deflocular induzida pelo aditivo também atuaria nas partículas de adição. Esse efeito provocado pelo aditivo nas partículas poderia evitar o fenômeno da RAS nas partículas aglomeradas, evitando possíveis manifestações patológicas. Para a melhor eficiência das pozolanas, muito finas, e como forma de prevenção a RAS, muitos pesquisadores indicam o uso conjunto desses dois materiais (MONTES et al, 2012, entre outros). Farias e colaboradores (2007) constataram que o tipo de aditivo e adição quando empregados em conjunto, provocam comportamentos diferentes na RAA no ensaio que avalia a expansão em barras de argamassa, conforme ASTM C – 1567/2004. Neste estudo, que avaliou o efeito do emprego de aditivos com diferentes bases, o de base policarboxilatos empregado no teor de 0,5 % sobre a massa de cimento promoveu redução das expansões ao longo do tempo em relação à mistura somente com agregado reativo e demonstrou ser mais eficiente que os aditivos com outras bases. Quando o aditivo à base de policarboxilatos, empregado no teor de 0,5 % sobre a massa de cimento, foi utilizado com 8 e 12 % de sílica ativa, o efeito conjunto

promoveu ainda mais redução das expansões em relação à mistura com agregado reativo e 0,5 % de aditivo.

O aditivo à base de policarboxilatos empregado no teor ótimo de 0,8 e 1,0 %, determinado pelo ponto de saturação das pastas no reômetro, em argamassa com 8, 10 e 12 % sílica ativa, promoveram reduções das expansões provocadas pela RAA no ensaio em barras realizado conforme a NBR 15577-5. No entanto, o uso desse aditivo em seu teor ótimo não demonstrou ser mais eficiente que os teores menores determinados pelo ensaio de consistência em argamassa, conforme prescrito pela NBR 15577-5 (HASPARYK & FARIAS, 2013).

Não há indícios na literatura de que aditivos químicos adicionados para modificar a trabalhabilidade do concreto produzido em laboratório ou em campo influenciem significativamente a RAS, a menos que as misturas contenham quantidades significativas de álcalis, incluindo sódio, potássio e lítio. De fato, a última geração de aditivos normalmente não contribui para o aumento do teor alcalino do concreto, conforme identificado em Farias (2013).

2.8 MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO DA RAS

O Brasil já dispõe de uma norma própria, a NBR 15577 (2008), que serve como guia para avaliação da reatividade potencial e das medidas preventivas frente à RAS para o uso de agregados em concretos. Sendo a sílica sob a forma microcristalina contida nos materiais suplementares ao cimento Portland a responsável pela RAS quando adicionada ao cimento, esta norma, prescrita para investigação de agregados reativos, também pode ser usada para investigação da RAS provocada pelas pozolanas. Esta norma avalia a RAS através de ensaios laboratoriais acelerados em barras de argamassa (NBR 15577-4/5), ou em ensaios de longa duração em prismas de concreto (NBR 15577-6), que medem a expansão de corpos de prova.

Levando em conta a demora da obtenção dos resultados no ensaio em concreto (1 e 2 anos), pode-se utilizar o método acelerado em barras de argamassa a 80 °C, pois os resultados são obtidos em 1 mês. Nos itens a seguir será realizada uma breve revisão bibliográfica dos métodos utilizados neste trabalho.

2.8.1 Ensaio Acelerado em Barras de Argamassa

O ensaio acelerado em barras de argamassa foi desenvolvido por Oberholster & Davies (1986) no *National Building Research Institute* (NBRI), sendo atualmente o método mais difundido e utilizado no Brasil e no mundo. Existem muitas normas que preconizam este método, como a americana ASTM C 1260.

A tentativa de desenvolvimento de um método acelerado começou quando Van Aardt & Visser (1982) (apud OBERHOLSTER & DAVIES, 1985), baseados no trabalho de Chatterji (1978), propuseram que o ensaio em barras de argamassa fosse acelerado a partir da imersão das barras em solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH – 1N) a 80°C. Segundo a ASTM C 33, expansões inferiores a 0,10% aos 16 dias de ensaio indicam um comportamento inócuo, iguais ou superiores a 0,10% e inferiores a 0,20% aos 16 dias indicam um comportamento potencialmente reativo, iguais ou superiores a 0,20% aos 16 dias indicam um comportamento reativo do agregado. No Brasil, o comitê de estudos da CB-18/ABNT da NBR 15577:2008 optou por levar o ensaio até os 30 dias de idade, acreditando que os agregados lentamente reativos teriam mais tempo para apresentar comportamento expansivo.

Os procedimentos operacionais da ABNT NBR 15577-4/5, baseada na ASTM C 1260, são os seguintes:

- São confeccionadas três barras de argamassa prismáticas nas dimensões de (25 x 25 x 285 mm) e comprimento efetivo de medida igual a (250 ± 2,5 mm). São dosadas na proporção de 1:2,25 de aglomerante: areia e relação água/aglomerante 0,47. O agregado empregado deve ser preparado segundo as frações granulométricas descritas na tabela 1. Após a moldagem, ainda nas formas, os corpos de prova são mantidos por 24 horas em cura úmida. O ensaio torna-se acelerado quando após 24 horas de imersão em água a 80°C, as barras são totalmente imersas em solução de NaOH (1N) a uma temperatura também de 80°C durante 30 dias.
- Este método tem por objetivo investigar a RAS causada pelo agregado por meio do estudo da variação de comprimento de barras de argamassa estocadas em recipientes hermeticamente fechados. Os resultados são expressos em porcentagem de expansão, sendo o valor médio das três barras apresentado como resposta do ensaio em uma determinada idade. A figura 14 ilustra o procedimento deste ensaio.

Tabela 1 - Frações granulométricas do agregado.

Peneira com abertura de malha (ABNT NBR ISO 3310-1)		Quantidade de material em massa	
Passante	Retido	%	g
4,75 mm	2,36 mm	10	99,0
2,36 mm	1,18 mm	25	247,5
1,18 mm	600 µm	25	247,5
600 µm	300 µm	25	247,5
300 µm	150 µm	15	148,5

Fonte: ABNT NBR 15577-4:2009.



Figura 14 - Procedimentos do ensaio acelerado em barras de argamassa. Conferência do espaçamento entre pinos (a), moldagem das barras (b), barras imersas em reagente (c) e medida da variação dimensional (d). Fonte:

HÖEHR (2011).

Segundo a ABNT NBR 15577-1 (2008), o ensaio pode ser interpretado através dos seguintes limites de expansão:

- expansões inferiores a 0,19 % aos 30 dias de ensaio indicam um comportamento inócuo do agregado;
- expansões iguais ou superiores a 0,19 % aos 30 dias indicam um comportamento potencialmente reativo do agregado. Neste caso pode ser realizado o ensaio em prisma de concreto (NBR 15577-6), prevalecendo seu resultado sobre o anterior.

Ainda não existe um consenso no que tange a limites e períodos de análise para agregados mediante este ensaio. Segundo Lee e colaboradores (2004), esse método é muito rigoroso, podendo penalizar agregados que possuam desempenho satisfatório em campo.

Segundo Fournier e colaboradores (2006), a verificação da confiabilidade do ensaio em argamassa é feita através de sua comparação com o ensaio de prismas de concreto. Normalmente, o ensaio em argamassa é mais agressivo do que em concreto para um dado agregado, portanto, a taxa de reatividade de um mesmo agregado através dos dois ensaios não é a mesma, o que gera uma correlação muito baixa entre eles. Segundo Bellew (1997), devido à agressividade do ambiente deste ensaio, ele não pode ser utilizado para rejeitar agregados, podendo ser utilizado somente para aceitá-los.

Os ensaios para avaliação do potencial reativo dos agregados frente a RAS apresentam limites que aceitam pequenas expansões nos corpos de prova. No entanto, em se tratando de materiais suplementares ao cimento Portland para produção de concreto, este procedimento de análise não é representativo, pois em hipótese alguma para dados materiais específicos, poderiam provocar manifestações patológicas no concreto, mesmo quando utilizado como depósito alternativo de resíduos.

2.8.2 Ensaio Acelerado em Barras de Argamassa com Inibidores da RAS

De forma a mitigar a RAA provocada pela RAS, a ABNT NBR 15577-5 (2008) estabeleceu um método de ensaio acelerado em argamassa para determinar a eficiência das adições minerais usadas em combinação aos cimentos Portland. Essa mitigação é comprovada quando a variação de comprimento das barras de argamassa não ultrapassar o limite proposto por norma.

O procedimento operacional da ABNT NBR 15577-5 (2008) é quase o mesmo proposto pela ABNT NBR 15577-4 (2008). Os fatores que não se alteram nessas normas são

as granulometrias dos agregados, os procedimentos de moldagem, as condições de armazenamento e cura. Porém, quando necessário, esta norma permite a utilização de aditivo para manter a consistência da argamassa em torno de $\pm 7,5 \%$, daquela preparada com cimento original.

Outro fator modificado é o tempo de ensaio que, segundo a ABNT NBR 15577-1 (2008), pode ser interpretado através dos seguintes limites de expansão:

- expansões inferiores a 0,10 % aos 16 dias de ensaio indicam que houve mitigação da expansão;
- expansões iguais ou superiores a 0,10 % aos 16 dias indicam não foi mitigada a expansão. Neste caso são necessários novos ensaios com novas misturas.

Este método, além de ser muito rápido, analisa com eficiência a introdução de adições minerais no controle da RAS.

2.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é reconhecido como uma eficiente técnica de microanálise através da observação de imagens de sólidos com tamanho nanométricos. Esse equipamento, que possui grande profundidade de foco, é capaz de produzir imagens com alta resolução, e quando aliado a espectrometria de energia dispersiva (EDS) é capaz de recuperar a zona de raios X através da medição de sua energia, permitindo a identificação dos diversos elementos químicos presentes nos produtos observados (DEDAVID et al, 2007).

As imagens das amostras extraídas de elementos que apresentam fenômeno patológico provocado pela RAS podem ser analisadas através do MEV em conjunto com a técnica de EDS. Com isso, é possível fazer uma correlação entre as diversas morfologias características dos produtos expansivos encontrados e seus componentes químicos (HASPARYK, 1999), e ainda possibilitam uma avaliação qualitativa e quantitativa dos produtos formados (GOMES, 2005).

O gel (amorfo), que é produto da RAS, pode ser observado, através do MEV, nas bordas das interfaces pasta/agregado. No entanto, também aparecem nos poros das amostras, assim como disperso na argamassa, interfaces e/ou depositados nas fissuras dos agregados (HASPARYK, 1999). A partir desta análise, pode-se verificar a deterioração da amostra mediante a concentração de produtos, e classificar os vários tipos de géis formados (KIHARA, 1988; KERRICK & HOOTON, 1992). Produtos cristalizados da RAS sobre as

partículas de agregados reativos e sobre o gel também são facilmente identificados por essa técnica (Figuras 15 e 16) (MUNHOZ, 2007; HASPARYK, 2005).

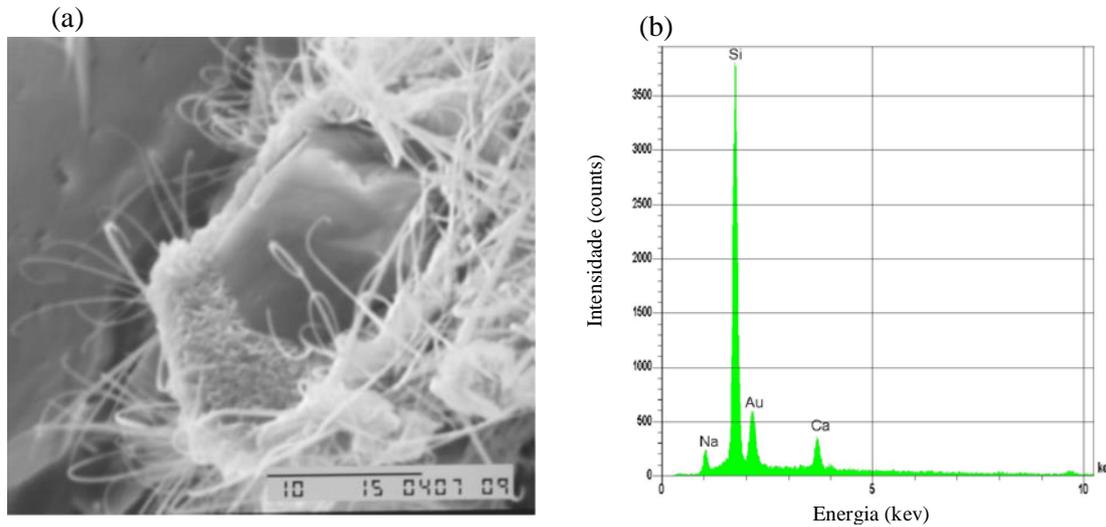


Figura 15 – (a) Micrografia e (b) EDS Cristal de quartzo recoberto por produtos de RAA com aspecto acicular.

Fonte: MUNHOZ (2007).

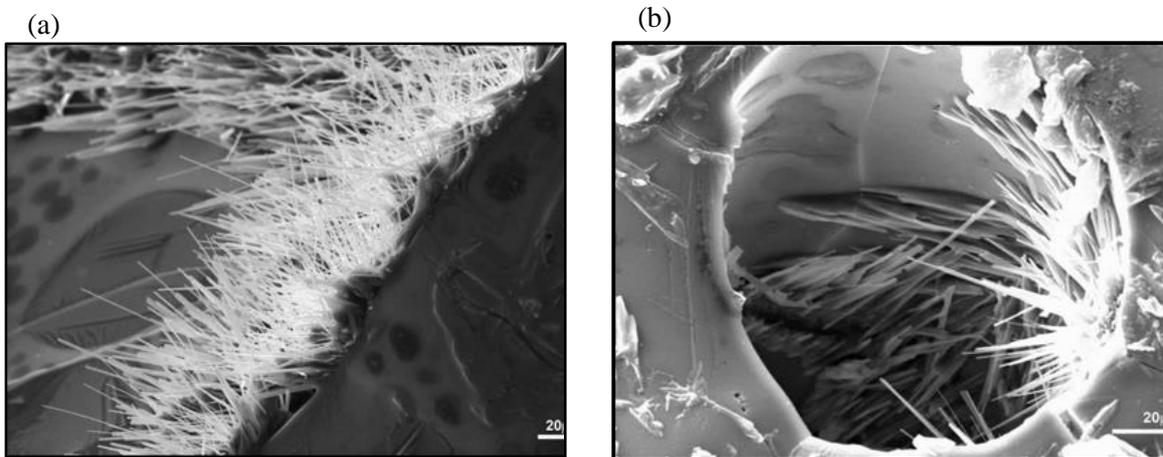


Figura 16 – (a) Micrografias de acículas no poro do gel da RAS e (b) outra região com cristais aciculares dispersos no poro gel da RAS. Fonte: HASPARYK (2005).

2.8.4 Difração de Raios X (DRX)

A DRX é um tipo de ensaio que permite a identificação de fases cristalinas, informações sobre a estrutura cristalográfica de amostras de materiais, e permite a quantificação das fases cristalinas e amorfas dos materiais (GOMES, 2005). A quantificação é realizada pelo refinamento Rietveld, onde as intensidades dos picos são correlacionadas com a concentração de um padrão conhecido.

Este método de análise baseia-se na incidência de feixes de raios X monocromáticos sobre a amostra do material. Este processo é feito por aparelho apropriado no qual a amostra fica em uma posição fixa e o ângulo de incidência é variado pelo aparelho, de acordo com a programação prévia dos ângulos inicial e final.

Os raios X representam ondas eletromagnéticas obtidas por uma fonte aquecida eletricamente. Normalmente, é utilizado um filamento de tungstênio que emite elétrons, os quais são acelerados por uma diferença de potencial entre o filamento (cátodo) e um alvo metálico (ânodo), como o ouro. Os átomos do ânodo absorvem a energia dos elétrons reemitindo-os sob a forma de radiação X que vão incidir na amostra durante a análise (SANTOS, 1989).

Quando o feixe de raios X é lançado sobre os materiais cristalinos presentes na amostra, os raios são difratados em função dos planos atômicos ou íons presentes no cristal, sendo o ângulo de difração dependente tanto do comprimento de onda dos raios X como das distâncias interplanares. Considerando os planos atômicos paralelos, a seguinte equação $n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$, regida pela lei de Bragg, deve ser aceita, onde é dado o comprimento de onda (λ), a distância interplanar (d), o ângulo de difração dos raios X (θ) e o número de ondas (n). (VAN VLACK, 1992). A intensidade do feixe dos raios X difratado e os ângulos de difração são registrandos graficamente, permitindo a identificação dos compostos cristalinos, pois cada cristal possui características de difração diferentes (PADILHA & AMBRÓSIO FILHO, 1985; SANTOS, 1989).

2.8.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA ou termogravimetria (TG) é uma técnica destrutiva na qual se monitora a variação da massa de uma amostra, quando aquecida em um forno gradativamente no tempo, em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas (PERKINELMER, 2010).

Em um aparelho de TGA, a amostra em questão é inserida em um cadinho e levada ao forno em um suporte ligado à balança. A temperatura é programada para variar no tempo segundo critérios pré-definidos, enquanto a balança fornece os dados da massa da amostra em função do tempo. Também apresenta sistema de controle atmosférico que elimina os gases presentes no momento da análise, evitando sua reação com a amostra que provocaria efeitos diretos nas variações de massa. Desse modo é possível registrar a perda de massa no gráfico em um ponto chamado de temperatura de eliminação (HAINES, 1992). Observa-se que a decomposição térmica do material ocorre em etapas cada uma relacionada à saída de um grupo funcional e indicada por uma perda de massa.

A partir desta técnica é possível analisar as mudanças que ocorrem na amostra, observando a decomposição térmica do material com o aumento da temperatura, cada uma relacionada à saída de um grupo funcional e indicada por uma perda de massa. Proporciona informações importantes como o conteúdo dos componentes voláteis como solventes e água, a temperatura de fusão e cristalização, reações de decomposição, mudança de fase, oxidação, entre outros (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

2.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O fenômeno expansivo conhecido como RAS, provocado por agregados reativos em sistemas com cimento Portland, é relatado há muito tempo na literatura e amplamente conhecido pelo meio técnico. Por isso, este fenômeno é motivo de grande preocupação quando identificado em elementos estruturais, já que, quando instalado, ainda não existe uma tecnologia eficiente para combatê-lo.

Deste modo, como forma de prevenção, existem ensaios laboratoriais normalizados e experimentais desenvolvidos para a sua identificação. Porém, esse problema ocorre na natureza de forma lenta, sendo assim, os ensaios utilizados, na tentativa de agilizar a obtenção dos resultados, trabalham em temperaturas de 38, 60 e 80°C, com concentrações de NaOH_{eq} 1,25 % na própria água de amassamento e 1N em solução.

O fenômeno patológico em estruturas de concreto provocado pela RAS, por agregados com mineralogia específica, também já foi identificado em alguns casos laboratoriais, quando do uso de materiais suplementares ao cimento Portland. Em ambos os casos, a expansão é o motivo do surgimento de fissuras, e em episódios mais graves, a degradação dos artefatos afetados.

Contudo, através do que foi relatado no presente capítulo, o estudo da RAS em materiais suplementares ao cimento Portland ainda é bastante recente e não há um consenso a respeito de quais materiais a provocam, de como efetivamente ocorre a expansão e quais são os produtos oriundos da reação.

Neste sentido, para investigar o efeito das adições tem sido amplamente utilizado o ensaio em barras de argamassa com agregados classificados como não reativos, pois é rápido e existem resultados na literatura que facilitam a sua análise comparativa. No entanto, mesmo normalizado, este método utiliza elevadas temperaturas (80°C) e alta concentração de NaOH na solução de imersão das barras. Essas condições podem ser consideradas extremas, já que dificilmente aconteceriam na natureza. Além disso, os materiais suplementares ao cimento Portland são mais reativos que os agregados. Por isso, a busca por novas metodologias, as quais mimetizariam condições que poderiam ocorrer na natureza, são importantes. Para isso, um novo ensaio em prismas de pasta, utilizando uma temperatura mais branda e uma com concentração reduzida de NaOH_{eq}, tanto na água de amassamento quanto na solução de imersão será proposto. Além disso, é importante também identificar os produtos gerados nessa na RAS através de análises microestruturais, MEV com EDS. Essa técnica é amplamente empregada na literatura existindo resultados que facilitariam a sua análise comparativa. O mesmo é válido para a DRX, sendo possível identificar compostos formados pelas adições e correlacionar com os minerais expansivos oriundos da RAS provocada por agregados reativos. A TGA é muito usada na identificação de produtos formados e consumidos durante a hidratação do cimento Portland e reações pozolânicas. No entanto, também já foi usada para identificar o potencial de adsorção de água nos produtos da RAS.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Para investigar a influência da substituição parcial do cimento Portland por três tipos de adições usadas como material suplementar ao cimento Portland no fenômeno patológico provocado pela RAS, são propostos experimentos laboratoriais acelerados em argamassa e pasta. Para auxiliar a compreensão do fenômeno provocado pela RAS quando do emprego desses materiais foram selecionadas técnicas de análises da microestrutura em amostras coletadas das pastas. Com esses experimentos e técnicas de investigação pretende-se atingir os objetivos propostos neste trabalho. O organograma representado na figura 17, mostra esquematicamente como o trabalho foi organizado.

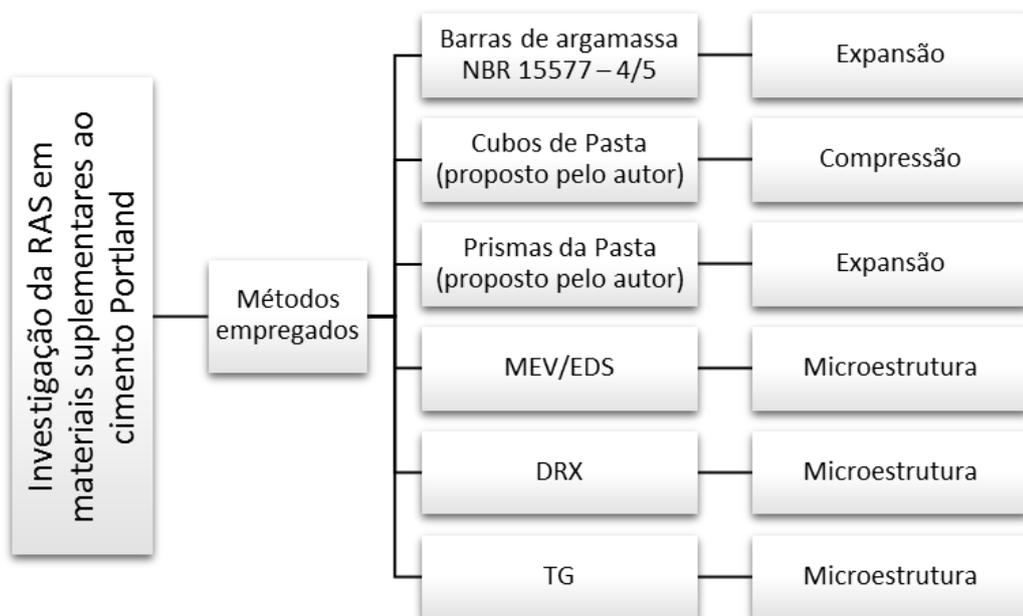


Figura 17 – Organograma programa experimental.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados nesse programa experimental foram escolhidos de modo a avaliar somente a influência das pozolanas na RAS. Os materiais utilizados no protocolo experimental são os descritos a seguir:

- cimento Portland-padrão que atende aos requisitos da ABNT NBR 5732 (1991), ABNT NBR NM 76 (1998), ABNT NBR NM 17 (2012) e ASTM C 151 (2009). É um cimento puro classificado como CP I, sem quaisquer adições além do gesso;
- aditivo superplastificante de terceira geração a base de policarboxilatos, livre de cloretos. Ele atende aos requisitos das normas brasileiras NBR 11768 (2011). Características, segundo o fabricante: líquido branco turvo; pH (5-7); densidade (1,067-1,107) g/cm³; sólidos (28,5-31,5) %; viscosidade < 150 cps. Teores recomendados pelo fabricante 0,2 – 1,5 %, sobre a massa de cimento.
- sílica ativa subproduto da fabricação de silício metálico que atende aos requisitos da ABNT NBR 5752 (2012) e ABNT NBR 5751(2012), adquirida de uma reconhecida indústria brasileira, sendo um material já bastante difundido no mercado;
- CCA industrializada obtida em processo de queima controlada em leito fluidizado e moída em moinho de bolas que atende aos requisitos da ABNT NBR 5752 (2012) e ABNT NBR 5751(2012); adquirida de uma indústria brasileira, mas se trata de um material recente no mercado;
- CCA residual, queimada sem controle de temperatura e uniformidade, proveniente de uma cooperativa arroseira da região de Santa Maria, RS, Brasil. Esta cinza passou por dois processos de moagem que a denomina em Moída (com moagem prévia) e Natural (sem moagem prévia, com auto moagem com agregados em betoneira).

O agregado miúdo utilizado na confecção da argamassa foi a areia normal brasileira segundo ABNT NBR 7214 (1982), procedente do IPT, São Paulo, SP, Brasil.

A CCA moída foi obtida pela moagem de 2 Kg de CCA residual *in natura* no moinho de bolas de aço por uma hora. O jarro do moinho tem formato cilíndrico, diâmetro interno de 380 x 420 mm e velocidade de 61 rpm. Ele utiliza como agente moedor esferas de aço com diâmetro de 10,0; 15,0; 17,5 e 22,5 mm, peso 4,5; 15,0; 26,5 e 72,0 g e nas proporções de 1500; 480; 320 e 170 esferas respectivamente.

A CCA natural foi obtida pela auto moagem em betoneira de eixo inclinado da CCA residual por 15 min com os agregados graúdos, que simulam o traço de concreto. O agregado

utilizado, como agente moedor, no procedimento de moagem foi a brita de rocha diabásica, proveniente do município de Itaara, RS, Brasil. O processo de moagem foi realizado pela colocação na betoneira de 2 Kg de CCA residual *in natura* juntamente com 20,0 Kg de brita 0 ($D_{\text{máx}} = 9,5$ mm) e 20,0 Kg de brita 1 ($D_{\text{máx}} = 19,0$ mm). Após o término desse processo os materiais foram retirados da betoneira e peneirados na malha de 4,75 mm para extrair somente a CCA.

As propriedades físicas e químicas do cimento, sílica ativa, CCA industrializada, CCA moída e CCA natural estão resumidas nas tabelas 2 e 3, respectivamente. Os difratogramas da sílica ativa, CCA industrial e residual estão representadas na figura 14.

A tabela 2 apresenta as características físicas do cimento e das adições determinadas por granulometria a laser e frasco volumétrico de Le Chatelier (NBR NM 23/2001).

Tabela 2 - Caracterização física do cimento, sílica ativa, CCA industrial, CCA natural e CCA moída.

Composição Física	Cimento padrão	Sílica ativa	CCA industrial	CCA natural	CCA moída
Massa específica (g/cm^3)	3,09	2,20	2,17	1,70*	2,09
Dimensão média (μm)	11,94	12,84*	8,32	150,91	12,40
Diâmetro abaixo do qual encontram-se 10% das partículas (μm)	1,31	4,11*	1,31	30,83	1,67
Diâmetro abaixo do qual encontram-se 50% das partículas (μm)	10,29	12,40*	5,67	98,52	9,27
Diâmetro abaixo do qual encontram-se 90% das partículas (μm)	24,48	22,32*	19,73	367,73	28,18

Nota: Legenda: (*) repetido três vezes.

As amostras de sílica ativa e CCA industrial, natural e moída foram previamente dispersas em uma mistura de água e aditivo superplastificante, o mesmo usado nessa pesquisa para análise de granulometria. No entanto, o procedimento de dispersão usado pelo laboratório responsável não foi informado. Utilizar um agente dispersante é necessário principalmente na sílica ativa e CCA moída, para obter melhores resultados, no entanto a

granulometria apresentada pela sílica ativa ficou muito acima do apontado pela bibliografia. Sendo assim, o aditivo não foi eficiente em dispersar o material ou o processo de dispersão usado pelo laboratório não foi o adequado. Devido ao processo de densificação a que normalmente são submetidas, suas partículas se encontram fortemente unidas, podendo resultar, inclusive, em aglomerados macroscópicos que não se rompem com facilidade mesmo após cisalhamento intenso.

Romano (2008) avaliou as características de dispersão em água de duas sílicas ativas comerciais, as quais foram submetidas a condições de cisalhamento brando e intenso em um misturador convencional de baixa energia e em um dispersor de alta energia de cisalhamento, respectivamente. Segundo ele, o dispersor de elevada energia de cisalhamento permitiu a obtenção de partículas com diâmetro médio (D_{50}) de 20 μm , maior que o diâmetro das partículas primárias de sílica ativa, as quais estão na faixa de 0,1 μm . Sendo assim, inferiu que a total dispersão da sílica ativa demanda equipamentos ainda mais eficientes. De acordo, Diamond (2006) relatou que os aglomerados de sílica ativa, para serem divididos em conjuntos de esferas separadas, deveriam sofrer intensos tratamentos ultrassônicos.

Rodríguez e colaboradores (2012) submeteram cinco sílicas ativas de diferentes fabricantes a um tratamento de ultrassônico, a fim de diminuir a aglomeração das partículas e melhorar a dispersão das mesmas. Obteve-se a redução na distribuição de tamanho das partículas de sílica pelo tratamento ultrassônico em comparação com a sílica que não sofreu esse tratamento. O grau máximo de desaglomeração alcançado pelo tratamento ultrassônico foi um elevado volume de partículas com diâmetro inferior a 1 μm .

A tabela 3 apresenta os teores de óxidos a partir de Espectrometria de Fluorescência de Raios-x (FRX) do cimento Portland e das adições utilizados.

Tabela 3 – Teores de óxidos a partir de FRX do cimento, sílica ativa, CCA industrial e CCA residual moída.

Composição química	Cimento padrão	Sílica ativa	CCA industrial	CCA residual moída
CaO	65,00	0,29	0,50	0,70
SiO ₂	15,28	93,83	92,99	76,74
Al ₂ O ₃	2,42	0,70	0,11	0,15
Fe ₂ O ₃	5,53	0,13	0,04	0,25
SO ₃	4,87	0,15	0,08	0,15
MgO	0,81	0,24	0,12	0,16
K ₂ O	0,87	0,78	1,73	1,27
Cl	-	0,09	0,12	0,00
Na ₂ O	0,32	0,06	0,00	0,00
ZnO	0,07	0,02	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,13	0,11	0,4	0,62
MnO	0,11	0,01	0,24	0,28
Perda ao fogo	3,79	4,23	3,68	19,67

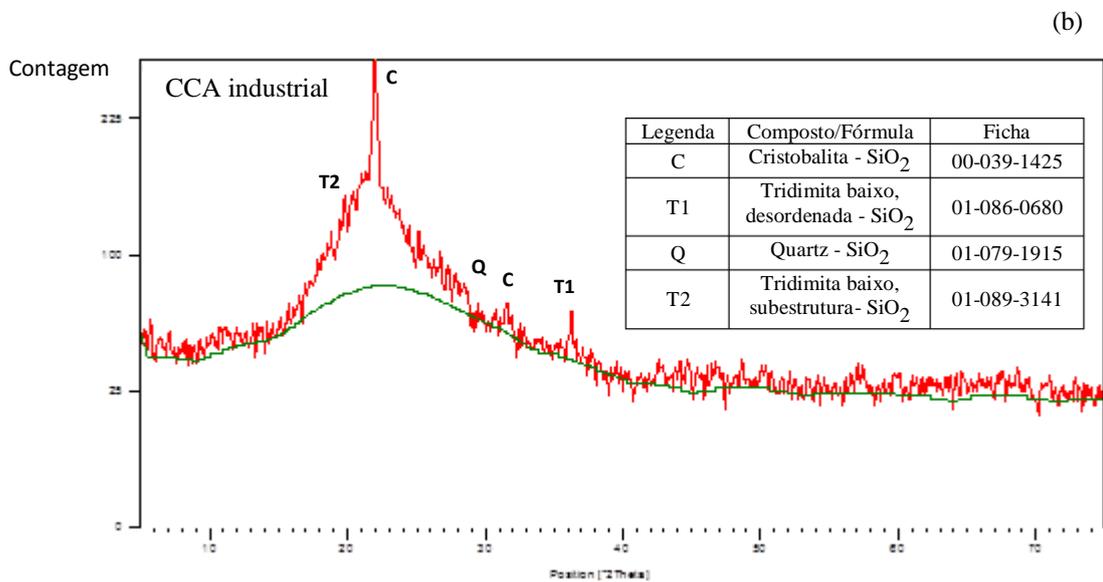
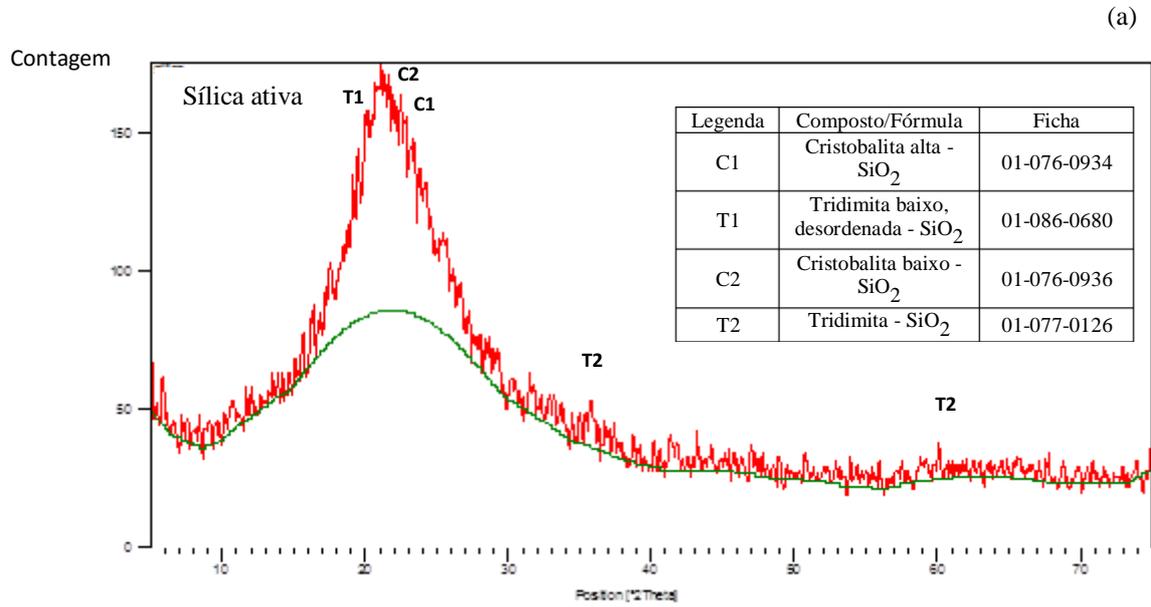
Nota: Legenda: (-) não determinado; Teores apresentados em % de massa.

A partir da análise dos teores de óxidos dos materiais que fazem parte desse trabalho, dos responsáveis pela RAS, identificou-se que:

- o teor de óxido de sílica na sílica ativa e CCA industrial é muito semelhante e maior que 90 % o que, dependendo do grau de amorficidade, torna esses materiais ótimos agentes pozolânicos. A CCA residual moída apresentou um teor inferior as demais pozolanas, porém o teor de 76 % de óxido de sílica ainda a enquadra como material pozolânico pela NBR 12653/2015;
- os teores de álcalis são maiores em ambas a cinzas em relação à sílica ativa, porém ainda inferiores aos limites da NBR NM 25/2003.

As figuras 17 a, b e c apresentam os difratogramas de raios-x das pozolanas utilizadas nesse trabalho. O equipamento de difratometria de raios-x utilizado neste trabalho foi o D 8

PHILIPS-binary, radiação $\text{CuK}\alpha$, Goniômetro radius 200,00 mm, Difratorômetro tipo XPert MPD, incremento: passo de 0,05 (2θ) e tempo de coleta 1 segundo por passo.



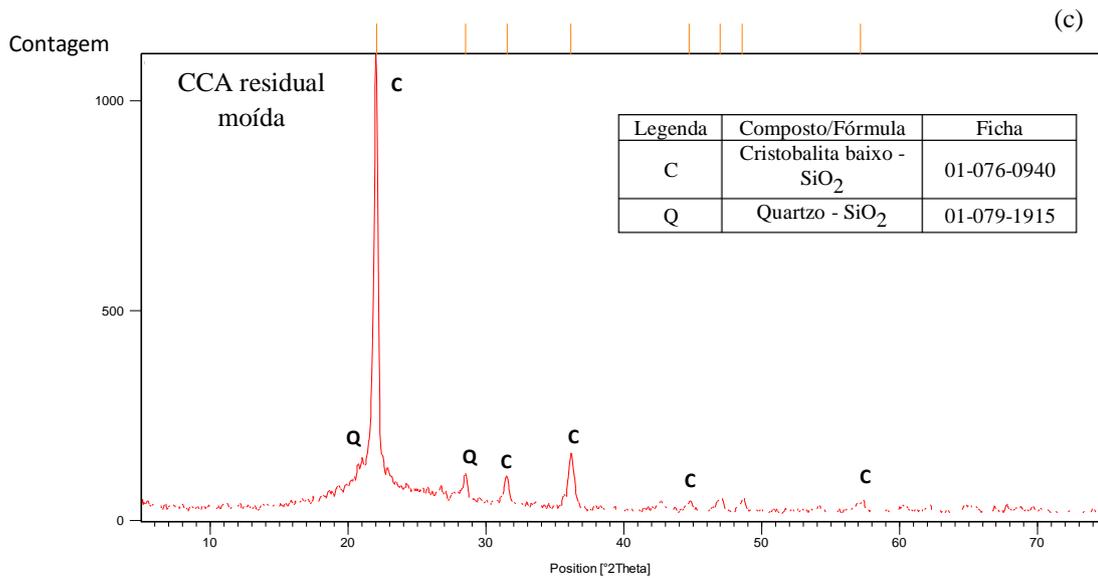


Figura 18 – Difractogramas da (a) sílica ativa, (b) CCA industrial e (c) CCA residual moída.

Conforme identificado pela difração de raios-x das pozolanas que fazem parte desse trabalho é possível visualizar as diferenças de cristalinidade. A sílica ativa apresentou um difratograma predominantemente amorfo enquanto que as CCA apresentaram picos cristalinos. A sílica ativa, apesar do alto grau de amorfismo, possui alguns compostos cristalinos de cristobalita de alta e baixa temperatura de formação, e também dois tipos diferentes de tridimita. É possível visualizar, ainda, que a CCA industrial apresentou picos cristalinos de menor intensidade em relação a CCA natural. A CCA natural apresentou maior quantidade de picos cristalinos de quartzo e cristobalita em comparação a outra CCA, provavelmente provocada por um processo de queima irregular, contudo isso não descaracteriza a sua aplicabilidade. A CCA industrial apresentou picos de cristobalita e tridimita em meio a um halo amorfo e um único pico de quartzo de baixa intensidade, em relação aos demais picos desse material. Esse comportamento indica que essa cinza passou por um processo de queima controlado.

3.2 MÉTODOS DE ENSAIO

3.2.1 Ensaio Acelerado em Barras de Argamassa

O ensaio acelerado em barras de argamassa, descrito no item 2.8.1, originalmente usado para a identificação do potencial reativo frente à RAS de agregados para concreto de cimento Portland, serviu como base experimental para esta etapa do trabalho. No entanto, os procedimentos operacionais descritos pela NBR 15577-4/5 para confecção das barras de argamassa foram usados, neste trabalho, para a identificação do fenômeno patológico provocado pela RAS em materiais suplementares ao cimento Portland. A relação a/ag manteve-se fixa em 0,47, porém o critério da utilização de aditivo para obtenção de uma consistência homogênea entre os diferentes traços de argamassa não foi respeitado no primeiro momento, com exceção dos traços com maior teor de substituição. Essa medida foi necessária para não inserir mais uma variável experimental e forçar a floculação das adições investigadas nesse trabalho.

No entanto, num segundo momento, o aditivo superplastificante foi empregado com o intuito de promover a dispersão das partículas das pozolanas. Sendo assim, quando utilizado, foi adotado um teor fixo (0,4 % sobre a massa de aglomerante) em algumas misturas selecionadas.

Segundo a ABNT NBR 15577/1, a classificação quanto ao potencial reativo dos resultados do ensaio, quando empregada a parte 4, podem ser interpretados através dos seguintes limites de expansão das barras:

- expansões inferiores a 0,19 % aos 30 dias de ensaio indicam comportamento inócuo do material;
- expansões iguais ou superiores a 0,19 % aos 30 dias indicam comportamento potencialmente reativo material.

No entanto, como o objeto de análise deste estudo são as pozolanas, também foram adotados os seguintes limites de norma (parte 5) como critério para classificação da reatividade desse material.

- expansões inferiores a 0,10 % aos 16 dias de ensaio indicam comportamento inócuo do material;
- expansões iguais ou superiores a 0,10 % aos 16 dias indicam comportamento potencialmente reativo do material.

Fazem parte do programa experimental misturas de argamassas compostas por diferentes aglomerantes. Os traços investigados no presente estudo estão relacionados abaixo e as proporções estão representadas em peso:

- uma mistura controle denominada “referência” com 100 % de cimento Portland padrão para verificação de eventual expansão da areia;
- quatro misturas com sílica ativa nos teores de 5, 15, 25 e 50 % de adição em substituição parcial ao cimento Portland padrão;
- quatro misturas com CCA industrial nos teores de 5, 15, 25 e 50 % de adição em substituição parcial ao cimento Portland padrão;
- quatro misturas com CCA moída nos teores de 5, 15, 25 e 50 % de adição em substituição parcial ao cimento Portland padrão;
- quatro misturas com CCA natural nos teores de 5, 15, 25 e 50 % de adição em substituição parcial ao cimento Portland padrão.

Todos os traços com teores de 50 % de adição em substituição parcial ao cimento Portland padrão foram confeccionados com o emprego de 0,1 % de aditivo superplastificante sobre a massa de cimento, medida necessária para evitar possíveis falhas de moldagem. Em uma segunda fase dos ensaios, todos os traços com teores de 25 % de pozolana em substituição parcial ao cimento Portland padrão foram replicados com o emprego de 0,4 % de aditivo superplastificante sobre a massa de cimento, para verificar a influência do aditivo na expansão. O aditivo foi adicionado imediatamente após o término da mistura dos agregados com cimento, ainda com a argamassadeira em movimento, para confecção das barras.

3.2.2 Proposição de um novo método para investigação da RAS em materiais suplementares ao cimento Portland

O Brasil já dispõe de uma norma própria, a NBR 15577 (2008), que serve como guia para avaliação da reatividade potencial e das medidas preventivas frente à RAS para o uso de agregados em concretos. Esta norma diagnostica a RAS através de ensaios laboratoriais acelerados em barras de argamassa (NBR 15577-4/5) e longa duração em prismas de concreto (NBR 15577-6), que medem a expansão dos corpos de prova (CP). No entanto, ainda não existe um método para a avaliação de possível RAS em materiais suplementares ao cimento Portland. Desse modo, levando em conta a instabilidade dimensional provocada por esse

fenômeno patológico, serão propostos dois novos métodos que pretende correlacionar a RAS com resistência à compressão de cubos de pasta e a expansão em CP prismáticos produzidos somente com cimento Portland e material suplementar, sem o uso de agregado.

3.2.2.1 Resistência à compressão de cubos de pasta

Mehta, em 1974, propôs um novo teste para identificar a resistência de cimentos ao ataque de sulfato. Este teste envolve a exposição de amostras cúbicas de pastas de cimento hidratado, com 1,25 cm de dimensões, imersas em solução de sulfato. Essas amostras são submetidas ao ensaio de ruptura à compressão axial onde são medidas as suas resistências após 14 e 28 dias de imersão. Com base nas experiências derivadas de todos os testes existentes que identificam à RAS e no ensaio proposto por Mehta em 1974, um novo teste laboratorial foi proposto nesse trabalho para avaliar a perda de resistência devido à instabilidade dimensional gerada pela RAS utilizando as seguintes ideias:

- em uma argamassa ou concreto, em que os agregados são vulneráveis ao ataque por álcalis, um teste mais objetivo e rápido poderia ser adotado para investigar as adições ao cimento Portland;
- os testes de imersão em soluções, apesar de serem reconhecidamente rigorosos, são muito utilizados para identificar as mais diversas reações químicas e são representativos dos processos reais;
- a redução do tempo do teste de imersão em laboratório pode ser conseguida aumentando a temperatura da solução, acelerando as reações químicas de hidratação, pozolânicas, sulfatos e álcali-sílica;
- as amostras de pasta de cimento hidratado preparadas para o teste de imersão devem ser permeáveis, para que a solução penetre na amostra.
- também é conveniente que um menor tamanho de amostra deva ser preferido a um maior, devido à praticidade e por não haver a limitação de tamanho dos CP pela supressão dos agregados na mistura;
- a RAS pode ser acelerada mantendo alto o pH da solução com a adição de álcalis para que os correspondentes da pasta, ao se dissolverem, não migrem para a solução do meio;

- a fim de avaliar o comportamento global da amostra de pasta, isto é, tanto as fissuras causadas pela expansão quanto pela degradação gerada pela desintegração dos produtos ligantes, as amostras deverão ser testadas pela perda de resistência, ao invés da expansão;
- pode-se mencionar que as mudanças de volume significativas são normalmente associadas com microfissuras, e, portanto, podem ser acompanhadas por uma perda de resistência.

A diferença entre as RAS provocada pelos agregados daquelas provenientes pelas pozolanas é que os produtos resultantes, devido à finura dessas últimas, são distribuídos homogeneamente em toda a pasta ao invés de acumular-se no entorno do agregado, na interface pasta/agregado ou fendas dentro do agregado. Isto é importante para diferenciar o comportamento entre as pozolanas reativas dos agregados reativos expostos a altas temperaturas, pois a aceleração das reações nos dois casos pode não estar acontecendo na mesma intensidade. Em altas temperaturas, a estrutura de poros numa fase inicial é alterada, a capilaridade e porosidade são reduzidas, e o transporte de álcalis e água para as reações locais são reduzidas. Os testes em barras de argamassa também mostram que a finura das pozolanas afeta a expansão provocada pela RAS, conforme o discutido no item 2.3. Estes resultados podem ser atribuídos à aceleração das reações pozolânicas em altas temperaturas.

Os produtos formados pelas reações pozolânicas provocam comportamentos diferentes dos formados pela RAS no concreto, argamassa ou pasta. É importante atestar o desempenho das adições expostas a altas temperaturas tanto em solução concentrada de álcalis quanto em água, pois a aceleração das reações pozolânicas pode não estar na mesma intensidade das RAS. Assim, o método descrito acima deverá ser acelerado na mesma medida para testar o desempenho das reações pozolânicas, com a imersão dos CP irmãos em água deionizada ou destilada.

O ensaio em pasta de aglomerante também fornece amostras para identificação dos produtos expansivos da RAS sem a interferência dos agregados. Sendo assim, o procedimento de ensaio foi realizado seguindo os seguintes parâmetros:

- o equipamento utilizado na homogeneização dos materiais foi um misturador mecânico tipo argamassadeira de pá vertical, com duas velocidades de rotação. Inicialmente foi depositada na cuba toda a quantidade de água e adicionando o cimento. Foi registrada a hora em que o cimento é colocado em contato com a água de mistura. A mistura destes materiais foi executada com o misturador na velocidade

baixa, durante 30 s. O aditivo usado nos traços com 50 % de substituição foi adicionado nos 10 segundos finais dessa etapa;

- após esse tempo, e sem paralisar a operação de mistura, iniciou-se a colocação da pozolana (sílica ativa ou CCA) gradualmente durante o intervalo de tempo de 30 s. Imediatamente após o término da colocação da pozolana na cuba, aumentou-se para a velocidade alta, misturando os materiais nesta velocidade durante 30 s. Após esse tempo, desligou-se o misturador durante 1 min e 30 s. Nos primeiros 15 s, com auxílio de uma espátula, retirou-se a pasta 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 permaneceu em repouso na cuba, coberta com pano limpo e úmido. Imediatamente após este intervalo de tempo, ligou-se o misturador na velocidade alta, por mais 1 min, finalizando a operação;
- a colocação da pasta nos moldes foi realizada com auxílio de saco plástico com um pequeno orifício em uma de suas extremidades e uma espátula. Esse procedimento acelera o processo de moldagem e provoca menor perda de material;
- as pastilhas foram moldadas dentro do tempo total decorrido de até 3 min, após a conclusão da mistura. Os moldes foram totalmente preenchidos em 2 min, vibrados em uma mesa vibratória durante 30 s, e completados em 30 s. Após o adensamento foi realizado o rasamento do material com uma espátula, finalizando o procedimento de moldagem.

As pastilhas passaram por processos de aceleração da RAS semelhantes aos ensaios em barras de argamassa, conforme descritos abaixo:

- foram confeccionados os cubos (1,25 cm) de pasta, para cada mistura investigada, afim de ter no mínimo 10 amostras por análise. Elas foram dosadas com as mesmas proporções do aglomerante do ensaio em argamassa. No entanto, uma nova relação água/aglomerante (a/ag) de 0,45 foi adotada devido à supressão da areia. A areia usada nesse trabalho apresentou um teor de absorção de água em torno de 1 %, que influencia na plasticidade da argamassa no estado fresco. A fim de manter a plasticidade da pasta semelhante a da argamassa, foi obtida uma nova relação a/ag de 0,45, que compensa a água retida inicialmente pela areia;
- após a moldagem, ainda nas fôrmas, os CP foram mantidos por 24 horas em cura úmida a temperatura controlada de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. O ensaio torna-se acelerado quando após

24 horas de imersão em água deionizada a 80°C, as pastilhas foram totalmente imersas em solução de NaOH (1N) a uma temperatura também de 80°C durante 30 dias;

- os cubos foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão após 0, 7, 16 e 30 dias contados a partir da data de moldagem;
- o período zero corresponde ao tempo de imersão em água a 80 °C da amostra durante 24 horas;
- após o término de cada período, dez amostras eram retiradas do banho térmico conjuntamente com 200 ml de solução, e ali permaneciam por três horas em ambiente com temperatura de 23 ± 2 °C, para estabilizar a temperatura. Posteriormente, eram retiradas da solução e durante um período de mais o menos uma hora eram preparadas para serem rompidas por compressão axial.

Fizeram parte desta etapa do programa experimental misturas de pastas compostas por diferentes aglomerantes. As adições e teores investigados nessa etapa foram os mesmos adotados no ensaio de barra de argamassa, ou seja, sílica ativa e três CCA com características diferentes, nos teores de 5, 15, 25 e 50 % em substituição parcial ao cimento Portland padrão. Além da mistura de referência que não possuía adições.

Os traços acima descritos foram replicados e passaram pelo mesmo processo supracitado, mas imersos somente em água deionizada a 80°C durante o mesmo período de tempo, para que os resultados de resistência fossem comparados entre si e com os resultados em reagente.

3.2.2.2 Expansão de prismas de pastas

Nesta fase será proposto um método de investigação em CP prismáticos (4,00 x 4,00 x 16,00 cm) submetidos a um novo ensaio acelerado. Este teste tem objetivo de correlacionar a influência da RAS na instabilidade dimensional da pasta. O procedimento de ensaio foi realizado seguindo os seguintes parâmetros:

- o equipamento utilizado na homogeneização dos materiais foi um misturador mecânico tipo misturados de pá vertical, com duas velocidades de rotação;
- inicialmente foi depositada na cuba toda a quantidade de água de amassamento medida em massa com o NaOH dissolvido necessário para atingir o teor de 1,50 % (no ensaio protótipo) NaO equivalente do cimento e 1,25 % (no ensaio definitivo).

Posteriormente adotou-se o teor de 1,50 % de NaO equivalente por massa de aglomerante por não ter conhecimento do tempo necessário para identificar o fenômeno expansivo decorrente da RAS provocada pelos materiais suplementares ao cimento Portland. No entanto, essa concentração preliminar provou ser eficiente em acelerar o processo, sendo assim reduziu-se o teor para 1,25 % NaO equivalente por massa de aglomerante, teor esse semelhante ao empregado no ensaio de longa duração em prismas de concreto da NBR 15577-6/2008. Essa medida, além de ter a própria norma como parâmetro de comparação, torna o ensaio mais próximo de uma condição real;

- o misturador foi ligado em rotação baixa e iniciou-se a colocação do cimento gradualmente durante o intervalo de tempo de 30 s;
- após esse tempo e sem paralisar a operação de mistura, iniciou-se a colocação da adição (sílica ativa ou CCA) gradualmente durante o intervalo de tempo de 30 s. Nessa fase foi adicionado o aditivo superplastificante, quando necessário;
- imediatamente após o término da colocação da adição na cuba, mudou-se para a velocidade alta, misturando os materiais nesta velocidade durante 30 s. Após esse tempo, desligou-se o misturador durante 1 min e 30 s. Nos primeiros 15 s, com auxílio de uma espátula, retirou-se a pasta que ficou aderida às paredes da cuba e na pá do misturador, colocando-a no interior da cuba. Durante o tempo restante (1 min e 15 s), a argamassa permaneceu em repouso na cuba, coberta com pano limpo e úmido. Imediatamente após este intervalo de tempo, ligou-se o misturador na velocidade alta, por mais 1 min, finalizando a operação;
- os prismas foram moldados dentro do tempo total decorrido de até 3 min, após a conclusão da mistura. Os moldes foram parcialmente preenchidos até a sua metade e compactados com 15 golpes de um soquete. No próximo passo, os moldes eram preenchidos completamente e compactados novamente com o soquete com 15 golpes;
- finalizando o adensamento, foi realizado o rasamento do material com uma espátula, para que o prisma ficasse com as medidas do molde quando endurecido;
- após a moldagem, ainda nas fôrmas, os CP foram mantidos por 24 horas em cura úmida. O ensaio torna-se acelerado quando após 24 horas de imersão em água deionizada a 48°C, os primas são totalmente imersos em solução de NaOH, em um teor de NaO equivalente por massa de água de 1,50 % (no ensaio protótipo) e 1,25 % (no ensaio definitivo) a uma temperatura também de 48°C durante 4 meses;

- os prismas ficaram submersos durante um período de 0, 1, 2, 3 e 4 meses contados a partir da data de moldagem;
- o período zero corresponde ao tempo de imersão em água a 48°C da amostra durante 24 horas;
- após o término de cada período os prismas eram retirados do banho térmico em um recipiente com 500 ml de solução, e ali permaneciam imersos por 12 horas em ambiente com temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, para estabilizar a temperatura. Posteriormente, eram retirados da solução e medidas as suas dimensões longitudinais e transversais. Esses mesmos CP, após leitura, voltavam para o banho térmico até a próxima data de leitura. Foram utilizados 3 CP para o ensaio protótipo e 6 no ensaio definitivo;
- as variações de comprimento longitudinal e transversal foram determinadas por meio de um paquímetro com capacidade de leitura de 0,01 mm;
- a variação de comprimento de cada prisma numa determinada idade representa a diferença entre o seu comprimento na idade considerada e o seu comprimento inicial (leitura zero) dividido pelo comprimento inicial (leitura zero), expresso em porcentagem;
- o valor usado como parâmetro de comparação numa determinada idade foi a média das medidas dos prismas investigados.

O procedimento de dosagem foi realizado seguindo os seguintes parâmetros:

- foram confeccionados quatro prismas (4,00 x 4,00 x 16,00 cm), para cada mistura investigada. Eles foram dosados com os teores de adição desejados e uma relação a/ag fixa em 0,45, para todos os traços;
- como a relação a/ag foi fixada, tornou-se necessário o emprego do aditivo superplastificante para que os traços com maior teor de adição apresentassem trabalhabilidade necessária no estado fresco para moldagem adequada. Sendo assim, para que o aditivo não se tornasse mais uma variável do problema, o teor adotado no traço com maior quantidade de adição repetiu-se nos demais traços. Esse teor de aditivo foi estabelecido nos traços com maior conteúdo de adição igual a $70 \pm 2\%$ da abertura obtida na mesa de consistência (NBR 13276, 2015) do traço somente com cimento. Assim, evitou-se o excesso de fluidez na mistura sem nenhuma adição e nas misturas com baixo teor de adição.

Fizeram parte desta etapa do programa experimental misturas de pastas compostas por:

- uma mistura controle denominada “Referência” com 100 % de cimento Portland padrão;
- três misturas com sílica ativa nos teores de 5, 25 e 50 % em substituição parcial ao cimento Portland padrão;
- três misturas com CCA industrial nos teores de 5, 25 e 50 % em substituição parcial ao cimento Portland padrão;

As adições e teores investigados nessa etapa, acima descritos, foram determinados após conclusão do ensaio em barras de argamassa. O teor de 25 % foi adotado por ter sido identificado como péssimo em algumas adições, pois apresentou as maiores expansões. O teor de 50 % por ter sido classificado como não reativo e ter apresentado comportamento semelhante ao traço de referência. O teor de 5 % que apesar de ter sido classificado como não reativo apresentou comportamentos expansivo ao longo do tempo. Com a adoção de três teores foi possível obter uma previsão de comportamento devido à variação do teor da adição. O teor de 15 % foi suprimido dessa fase, apesar de ter sido classificado como reativo e apresentar comportamento expansivo ao longo do tempo, porque demonstrou comportamento semelhante ao traço com 25 %, porém com potencial reativo inferior.

A investigação continuou sendo realizada em um traço somente com cimento Portland Padrão (referência) usado na comparação da variação dimensional com as demais misturas. Os materiais suplementares sílica ativa e CCA Industrial também foram mantidos nessa fase, por apresentarem comportamento distintos nos ensaios de barras de argamassa e cubos de pasta. Enquanto a sílica ativa demonstrou comportamento inócuo para a RAS a CCA industrial demonstrou um comportamento altamente reativo, sendo qualidades necessárias para a avaliação desse novo ensaio. A CCA residual foi suprimida dessa fase, apesar de ter sido classificada como reativa e apresentar comportamento expansivo ao longo do tempo, porque demonstrou comportamento semelhante ao da CCA industrial, porém com potencial reativo inferior.

Deste modo, o foco da pesquisa voltou-se para a CCA industrial, no momento em que foi identificado a alta intensidade desse fenômeno expansivo provocado por esse material, além de se tratar de um material comercial recentemente disponível no mercado Brasileiro, ele já está sendo empregado em obras de engenharia civil.

Todas as misturas com 1,25 % NaO equivalente que passaram pelo ensaio descrito neste item foram rompidos a compressão axial ao eixo transversal dos prismas de pasta. Para o ensaio de resistência à compressão foi utilizada uma prensa hidráulica computadorizada, com capacidade de 2000 kN, a uma velocidade controlada de 0,45 MPa/s.

Em acompanhamento aos ensaios físicos, foram analisadas a microestrutura das amostras dos prismas das pastas de referência, 25 e 50 % de CCA industrial, 25 e 50 % de sílica ativa que passaram por esse ensaio. Sendo assim, foram realizados ensaios em pasta para análise dos produtos da RAS com o auxílio dos equipamentos de MEV, EDS, DRX e TG para o melhor entendimento dos compostos oriundos das reações.

As análises de MEV/EDS foram realizadas em amostras coletadas de fragmentos da região interior dos prismas de pasta. Esses fragmentos foram imersos em álcool isopropílico 100 % volumes e após levados a estufa a 45°C para secarem por completo. O equipamento utilizado nessa análise apresenta as seguintes especificações: uma grande câmara analítica com um palco totalmente 5 eixos motorizados, 11 portas de interface câmara com geometria analítica otimizado para EDX, WDX e EBSD, detectores baseados em primeira classe YAG cintilador, vácuo operacional completo pode ser alcançado em poucos minutos com turbomolecular poderoso e bombas de vácuo rotativas, investigação de amostras não-condutores no modo de pressão variável versão (LMU), várias opções de câmara tipo de suspensão assegurar a redução efetiva de vibrações ambientais em laboratório, medições em 3D em uma superfície reconstruída utilizando software de metrologia 3D, além disso, as amostras foram previamente metalizadas com ouro.

As análises de DRX e TG foram realizadas no pó obtido após a moagem, em almofariz de Porcelana, dos fragmentos coletados da região interior dos prismas de pasta. Os materiais pulverulentos coletados das pastas foram imersos em álcool isopropílico 100 % volumes e levados a estufa a 45°C para secarem por completo. Todas as amostras coletadas, imediatamente após passarem pela preparação, foram acondicionadas em recipientes plásticos com tampa e cobertas por sacos plásticos, após foram estocadas em dessecador sob vácuo para não entrarem em contato com a atmosfera.

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados foram analisados através da análise de variância (ANOVA) seguida pelo teste de Tukey, através da comparação múltipla de médias. Os valores de $P < 0,05$ foram considerados estatisticamente significativos. O coeficiente de correlação de Pearson foi usado para as análises de correlação.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 ENSAIOS EM BARRAS DE ARGAMASSA

O ensaio em barras de argamassa é utilizado para avaliar o potencial reativo dos agregados ou a eficiência das adições em mitigar a RAS. No entanto, neste estudo, o objeto da análise são as adições que provocam expansão. Para isto, foram usados dois limites de expansão (0,1 % aos 16 dias e 0,19 % aos 30 dias), conforme ABNT NBR 15577: 2008, como critério para a classificação da reatividade desse material.

4.1.1 Misturas Sem Aditivo

As figuras 19 a 23 mostram a evolução durante o tempo da variação linear média das barras de argamassa que passaram pelo ensaio acelerado (ABNT NBR 15577-4/5). As tabelas com a classificação das adições, segundo o ensaio de reatividade acelerado frente à RAS conforme a ABNT NBR 15577: 2008 estão apresentadas a seguir.

Nesta etapa foram investigadas as argamassas sem o emprego de aditivo superplastificante para as adições usadas como material suplementar ao cimento Portland, sendo desprezada a sua medida de consistência. Essa decisão acarretou em argamassas com consistências diferentes entre os diversos teores e a argamassa original somente com cimento, contrariando as recomendações de norma. Porém, essa medida foi necessária para não inserir mais uma variável experimental e forçar o possível problema provocado pela floculação das partículas muito finas de algumas das adições investigadas nesse trabalho. No entanto, devido a falhas de moldagem, foi necessário o emprego de 0,1 % de aditivo superplastificante sobre a massa do aglomerante nas misturas com teores de 50 %.

A figura 18 ilustra o comportamento da mistura de referência. Apesar de ocorrer um pequeno aumento na expansão com o passar do tempo, a mistura somente com cimento padrão usada como controle obteve valores de expansão abaixo dos limites estabelecidos por norma. Este resultado já era esperado para um traço controle e indica que a areia do IPT é inócua para RAS, o que facilita a análise do potencial reativo das adições investigadas.

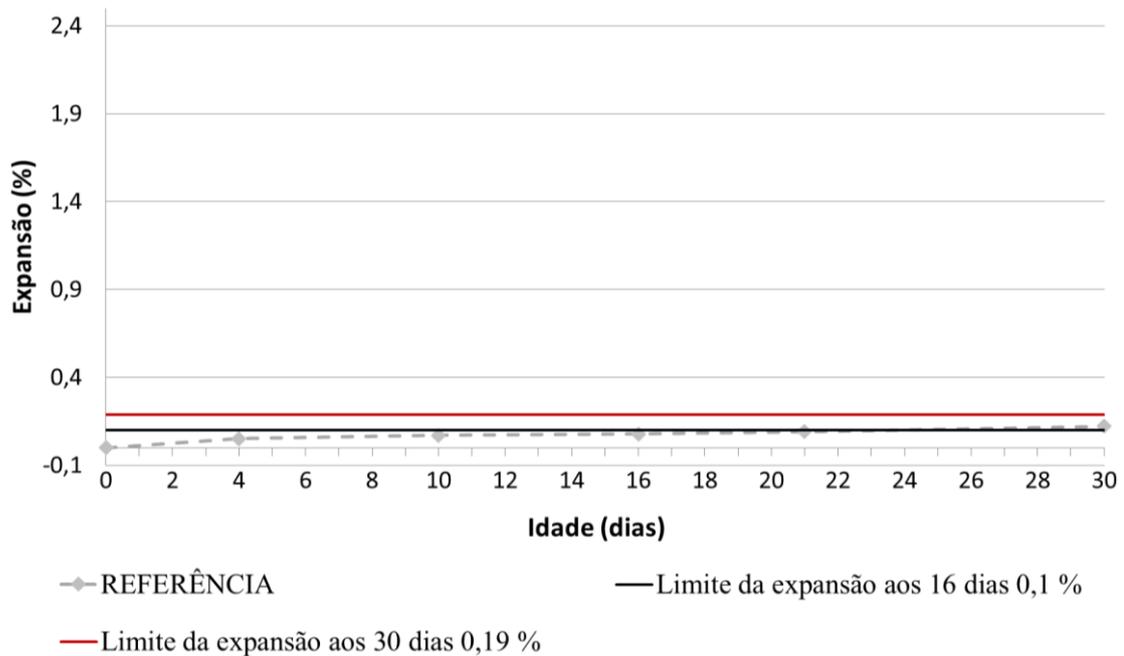


Figura 19 - Expansão média da mistura de Referência com areia IPT obtida pelo método acelerado ABNT NBR 15577-4/5.

Os resultados contendo a expansão média (%) e a classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias da mistura de referência, conforme exigência da ABNT NBR's 15577-4/5:2008, encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Expansão média e classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias da mistura de referência.

Mistura	Expansão média (%) 16 dias	Classificação NBR 15577-5	Expansão média (%) 30 dias	Classificação NBR 15577-4
100 % Cimento padrão (Ref.)	0,08	Inócuo	0,12	Inócuo

A figura 20 ilustra, comparativamente, o comportamento expansivo médio das barras de argamassa, ao longo do tempo, das misturas com 5, 15, 25 e 50 % de sílica ativa em substituição parcial ao cimento.

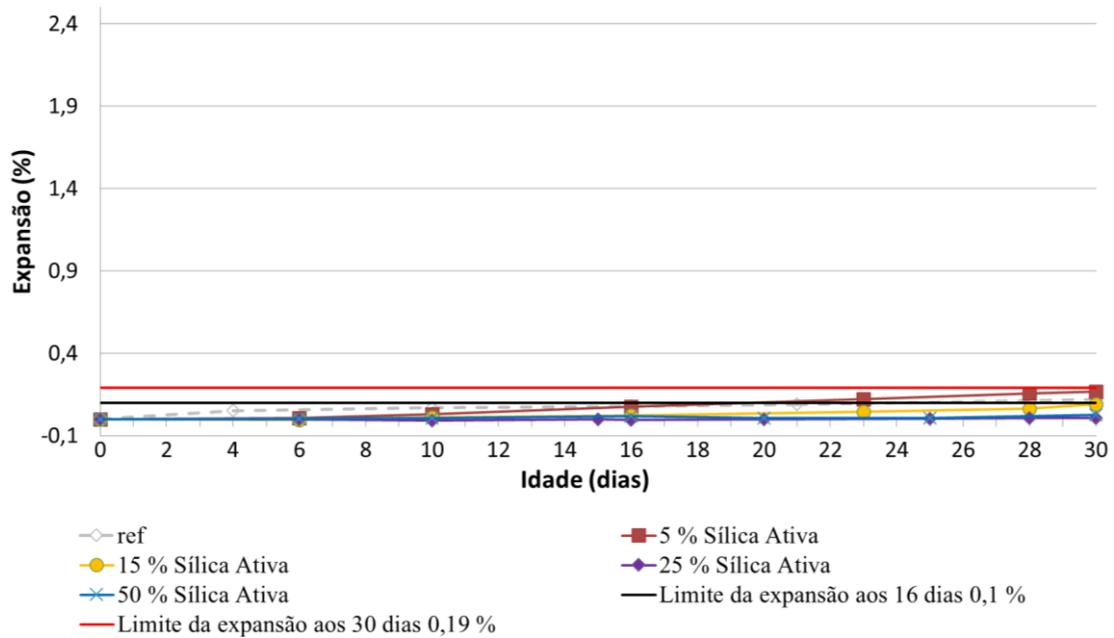


Figura 20 - Evolução da expansão média das misturas com 5, 15, 25 e 50 % de adição de sílica ativa obtida pelo método acelerado ABNT NBR 15577-4/5.

Os resultados contendo a expansão média (%) e a classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias das barras de argamassa confeccionadas com 5, 15, 25 e 50 % de sílica ativa, conforme exigência das ABNT NBR's 15577-4/5:2008, encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Expansão das barras de argamassa e classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias nas misturas com sílica ativa.

Misturas - Sílica Ativa	Expansão média (%) 16 dias	Classificação NBR 15577-5	Expansão média (%) 30 dias	Classificação NBR 15577-4
5 %	0,08	Inócuo	0,16	Inócuo
15 %	0,03	Inócuo	0,10	Inócuo
25 %	0,00	Inócuo	0,06	Inócuo
50 %	0,02	Inócuo	0,03	Inócuo

Todos os teores investigados de sílica ativa apresentaram expansões abaixo dos limites estabelecidos pela norma (Figura 20). Este resultado indica que a adições de 5, 15, 25 e 50 % de sílica ativa foram consideradas inócuas para a RAS (Tabela 5).

A adição de 5 % apresentou maior expansão que as adições de 15, 25 e 50 % em todas as idades avaliadas. A adição de 25 % tornou a expansão média quase imperceptível ao passar do tempo e o comportamento oscilatório do gráfico parece ser efeito da variação térmica. No entanto, a adição de 15 % apresentou aumento da expansão com o passar do tempo, mas ela se mantém abaixo do limite de norma.

Comparando os resultados obtidos verificou-se que o aumento do teor de sílica ativa até 25 % reduziu a expansão das barras de argamassa. Maas e colaboradores (2007) relataram comportamento semelhante em barras de argamassa confeccionadas com agregados reativos e adição de sílica ativa.

A figura 21 ilustra, comparativamente, o comportamento expansivo médio das barras de argamassa ao longo do tempo das misturas com 5, 15, 25 e 50 % de CCA moída em substituição parcial ao cimento.

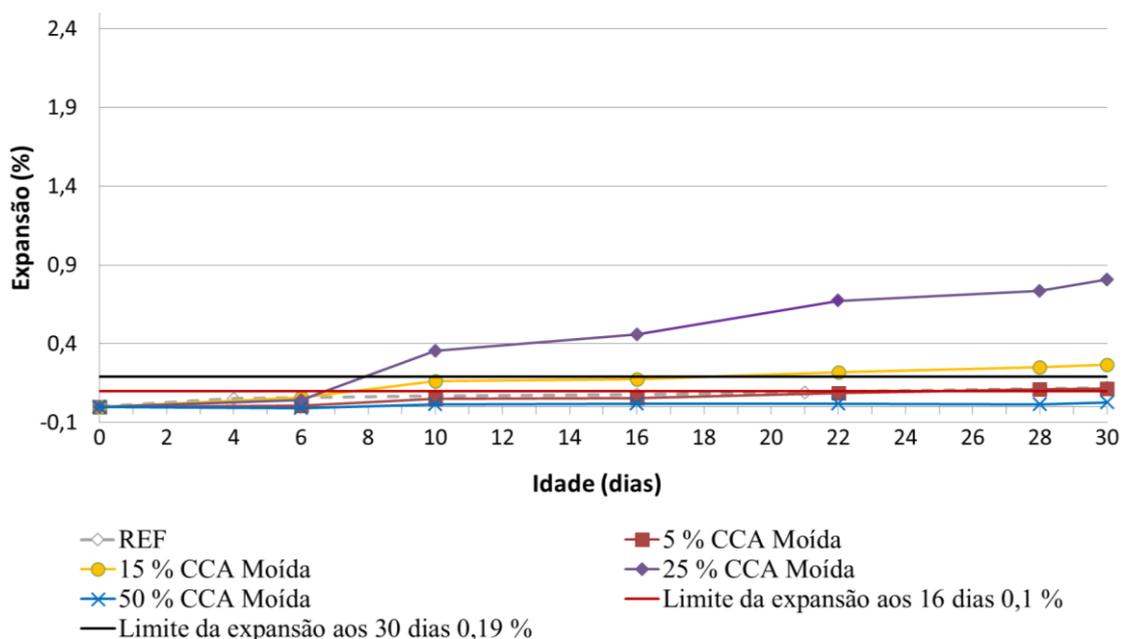


Figura 21 - Evolução da expansão média das misturas com 5, 15, 25 e 50 % de adição de CCA moída obtida pelo método acelerado ABNT NBR 15577-4/5.

Os resultados contendo a expansão média (%) e a classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias das barras de argamassa confeccionadas com de 5, 15, 25 e 50 % de

CCA moída, conforme exigência das ABNT NBR's 15577-4/5:2008, encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Expansão das barras de argamassa e classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias nas misturas com CCA moída.

Misturas – CCA Moída	Expansão média (%) 16 dias	Classificação NBR 15577-5	Expansão média (%) 30 dias	Classificação NBR 15577-4
5 %	0,06	Inócuo	0,11	Inócuo
15 %	0,18	<i>Reativo</i>	0,27	<i>Reativo</i>
25 %	0,46	<i>Reativo</i>	0,81	<i>Reativo</i>
50 %	0,02	Inócuo	0,03	Inócuo

A adição de CCA moída provocou diferentes classificações dependentes do teor empregado. Todos os teores investigados de CCA moída apresentaram expansões durante o decorrer do tempo (Figura 21). Porém, o teor de 5 % de CCA moída manteve a expansão abaixo dos limites estabelecidos, sendo classificado com inócuo para a RAS. Os teores de 15 e 25 % foram classificados como reativos, pois ultrapassaram os limites de norma tanto aos 16 quanto aos 30 dias. Comparando os resultados obtidos verificou-se que o aumento do teor de CCA moída aumentou a expansão das barras de argamassa (Figura 21).

A maior expansão dos traços com 25 % de CCA moída pode ter ocorrido devido ao efeito de floculação dos grãos de CCA moída na pasta tenha induzido a RAS, cujas partículas aglomeradas não dispersas estariam atuando como um agregado reativo (DIAMOND, 2004; SILVEIRA, 2007). No entanto, a adição de 50 % CCA moída apresentou redução da expansão em comparação aos demais teores e não ultrapassou nenhum dos limites de norma aos 16 e aos 30 dias, sendo classificado como inócuo para a RAS.

A figura 22 ilustra, comparativamente, o comportamento expansivo médio das barras de argamassa ao longo do tempo das misturas com 5, 15, 25 e 50 % de CCA natural em substituição parcial ao cimento.

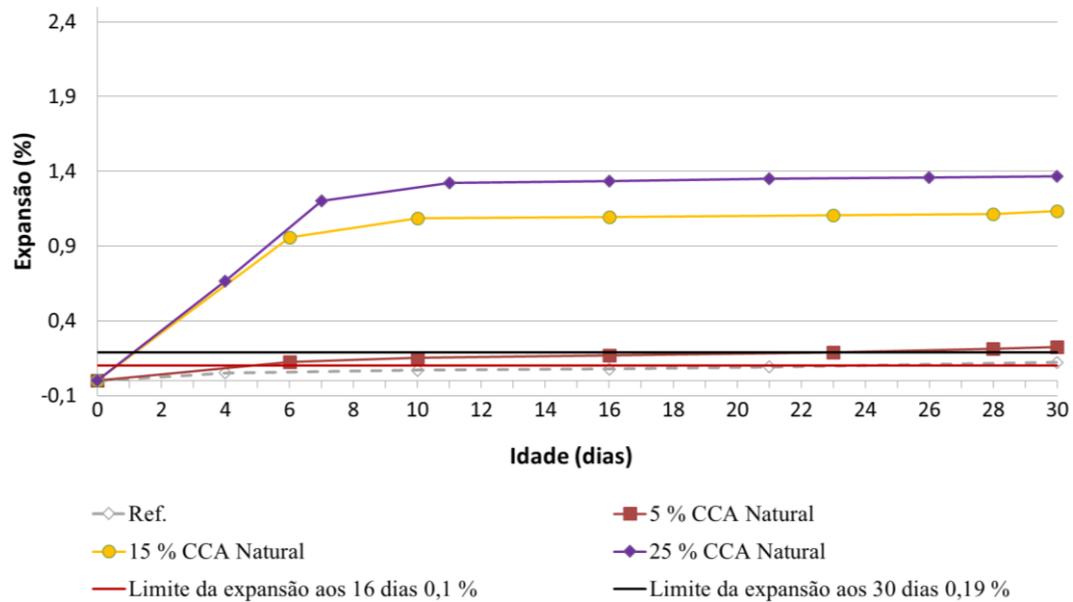


Figura 22 – Evolução da expansão média das misturas com 5, 15 e 25 % de adição de CCA natural obtida pelo método acelerado ABNT NBR 15577-4/5. Nota: O teor de 50 % de CCA natural não aparece nos resultados, pois as barras apresentaram inúmeras falhas de moldagem.

Os resultados contendo a expansão média (%) e a classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias das barras de argamassa confeccionadas com de 5, 15, 25 % de CCA natural, conforme exigência das ABNT NBR's 15577-4/5:2008, encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Expansão das barras de argamassa e classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias nas misturas com CCA natural.

Misturas – CCA Natural	Expansão média (%) 16 dias	Classificação NBR 15577-5	Expansão média (%) 30 dias	Classificação NBR 15577-4
5 %	0,17	<i>Reativo</i>	0,23	<i>Reativo</i>
15 %	1,09	<i>Reativo</i>	1,14	<i>Reativo</i>
25 %	1,36	<i>Reativo</i>	1,37	<i>Reativo</i>
50 %	-	-	-	-

Nota: Legenda: (-) falhas de moldagem.

Todos os teores investigados de CCA natural apresentaram expansões durante o decorrer do tempo (Figura 22). Essas expansões já se encontravam acima dos limites estabelecidos nas idades iniciais, classificando as adições de 5, 15 e 25 % de CCA natural como reativas para a RAS. O teor de 50 % de CCA natural não aparece nos resultados, pois as barras apresentaram inúmeras falhas de moldagem. Essa adição, independentemente do teor empregado, provocou uma grande expansão até o 10º dia que após se estabilizou. Comparando os resultados obtidos verificou-se que o aumento do teor de CCA natural aumentou a expansão das barras de argamassa (Figura 22). No entanto, o efeito de floculação dos grãos grosseiros de CCA natural não deve ser o motivo da RAS. Contudo, o maior tamanho das partículas da CCA natural teria provocado o aumento da expansão inicial das barras. As partículas grosseiras dessa cinza promoveriam a reação da sua sílica com o reagente alcalino do ensaio e demais compostos da pasta cimentícia. Esta hipótese tem maior força quando comparadas as características físicas dessa cinza apresentada na tabela 1. Segundo Zerbino (2012), o risco do desenvolvimento de um processo de expansão e degradação por RAS está associado ao tamanho grosseiro das partículas da CCA.

A figura 23 ilustra, comparativamente, o comportamento expansivo médio das barras de argamassa ao longo do tempo das misturas com 5, 15, 25 e 50 % de CCA industrial em substituição parcial ao cimento.

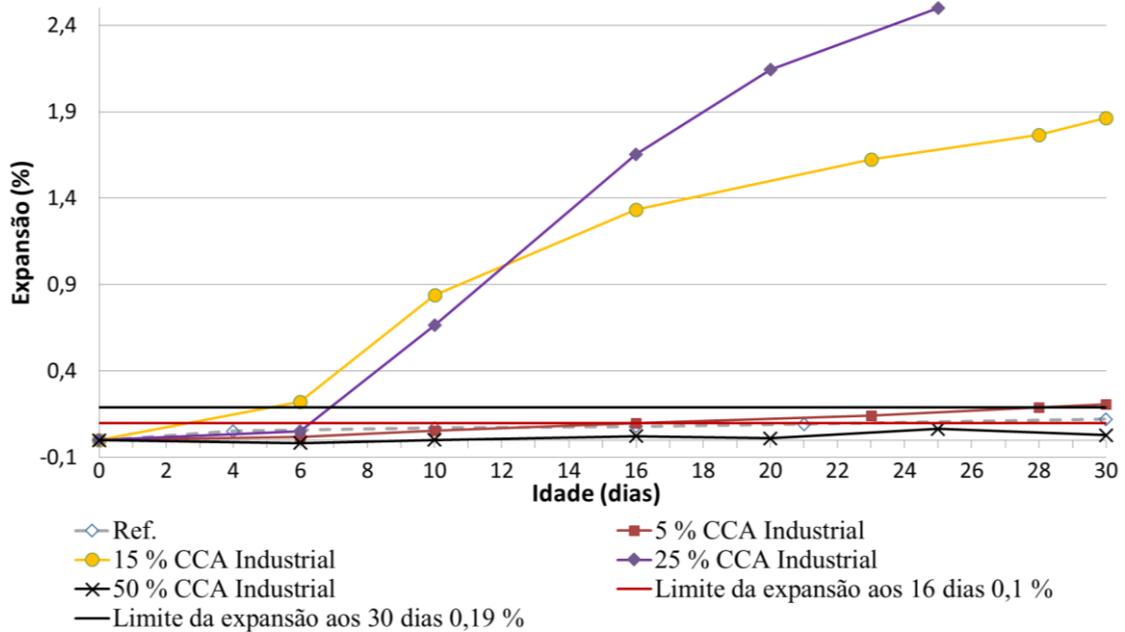


Figura 23 - Evolução da expansão média das misturas com 5, 15, 25 e 50 % de adição de CCA industrial obtida pelo método acelerado ABNT NBR 15577-4/5.

Os resultados contendo a expansão média (%) e a classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias das barras de argamassa confeccionadas com de 5, 15, 25 e 50 % de CCA industrial, conforme exigência das ABNT NBR's 15577-4/5:2008, encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Expansão das barras de argamassa e classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias nas misturas com CCA industrial.

Misturas – CCA industrial	Expansão média (%) 16 dias	Classificação NBR 15577-5	Expansão média (%) 30 dias	Classificação NBR 15577-4
5 %	0,10	<i>Reativo</i>	0,21	<i>Reativo</i>
15 %	1,33	<i>Reativo</i>	1,86	<i>Reativo</i>
25 %	1,65	<i>Reativo</i>	Quebra	<i>Reativo</i>
50 %	0,02	Inócuo	0,03	Inócuo

Todos os teores investigados de CCA industrial apresentaram expansões durante o decorrer do tempo (Figura 23). Essas expansões foram aumentando com o passar do tempo e

ultrapassaram os limites estabelecidos aos 16 e 30 dias, classificando as adições de 5, 15 e 25 % de CCA industrial como reativas para a RAS. Apesar de a adição de 5 % (Figura 24a) ter provocado expansões muito próximas aos limites estabelecidos, as adições de 15 e 25 % (Figuras 24b e 24c, respectivamente) foram agressivas, tanto que o teor de 25 % provocou a degradação dos CP, não sendo possível levar o ensaio até o período estipulado de 30 dias (Figura 23). A maior expansão dos traços com maior teor de CCA industrial pode ter ocorrido pela maior quantidade de sílica disponível na matriz para reagir com os álcalis (TIBONI, 2007). Também pode ser que o efeito de floculação dos grãos de CCA industrial na pasta tenha induzido a RAS, cujas partículas aglomeradas não dispersas estariam atuando como um agregado reativo (DIAMOND, 2004; SILVEIRA, 2007).

Em Le e colaboradores (2015), uma CCA obtida por queima em leito fluidizado aumentou a expansão e até as barras de argamassa que passaram pelo ensaio acelerada em condições (1 M NaOH a 80°C). Essas argamassas foram formuladas a partir de um traço de concreto de alto desempenho e autoadensável com relação a/ag 0,3 teor de aditivo superplastificante entre 1,25 e 3,0 % e substituição parcial do cimento Portland padrão de 10, 20 e 30 % por CCA. Segundo os autores esse efeito foi intensificado quando do emprego de CCA com partículas grosseiras, ou seja, 15,6 e 7,7 micrometros. No entanto, essa mesma CCA quando moída até o tamanho de 5,7 micrometros diminuiu a expansão das argamassas contendo agregado reativo. Para a argamassa contendo agregado basalto não reativo, a incorporação de 20 % de CCA aumentou a expansão mesmo com tamanho de 5,7 micrometros, e as amostras contendo a CCA grosseira (15,6 micrometros) terminaram completamente fissuradas.

A sílica formada no processo industrializado tornaria essa cinza mais reativa à RAS que a sílica das demais adições, pois sua DRX identificou um alto grau de amorfismo. Esta hipótese tem maior força quando comparadas as características nos difratogramas apresentados na figura 18b. No entanto, a adição de 50 % de CCA industrial apresentou redução da expansão em comparação aos demais teores e não ultrapassou nenhum dos limites de norma aos 16 e aos 30 dias, sendo classificado como inócuo para a RAS.

Através de inspeção visual a olho nu identificou-se que algumas barras deformaram, fissuraram e nos casos mais graves degradaram-se, devido às expansões relacionadas com as RAS, conforme é possível visualizar nas figuras 24, 25, 26 e 27. As adições e teores que provocaram maiores expansões também foram as que causaram piores manifestações patológicas nas barras.

As barras de argamassa confeccionadas com 5 % de CCA industrial não apresentaram nenhum tipo de manifestações patológicas visível, apesar de ter sido classificada como reativa. No entanto, os teores de 15 e 25 % de CCA industrial foram os que apresentaram as piores manifestações patológicas dentre todas as adições e teores investigados. O teor de 15 % provocou grandes fissuras ao longo de todo o comprimento das barras. Observou-se que algumas destas também envergaram. O teor de 25 % provocou grandes fissuras ao longo de todo o comprimento das barras e a degradação dos CP antes do término do ciclo de ensaio. A figura 23 ilustra este comportamento para as barras contendo CCA industrial.

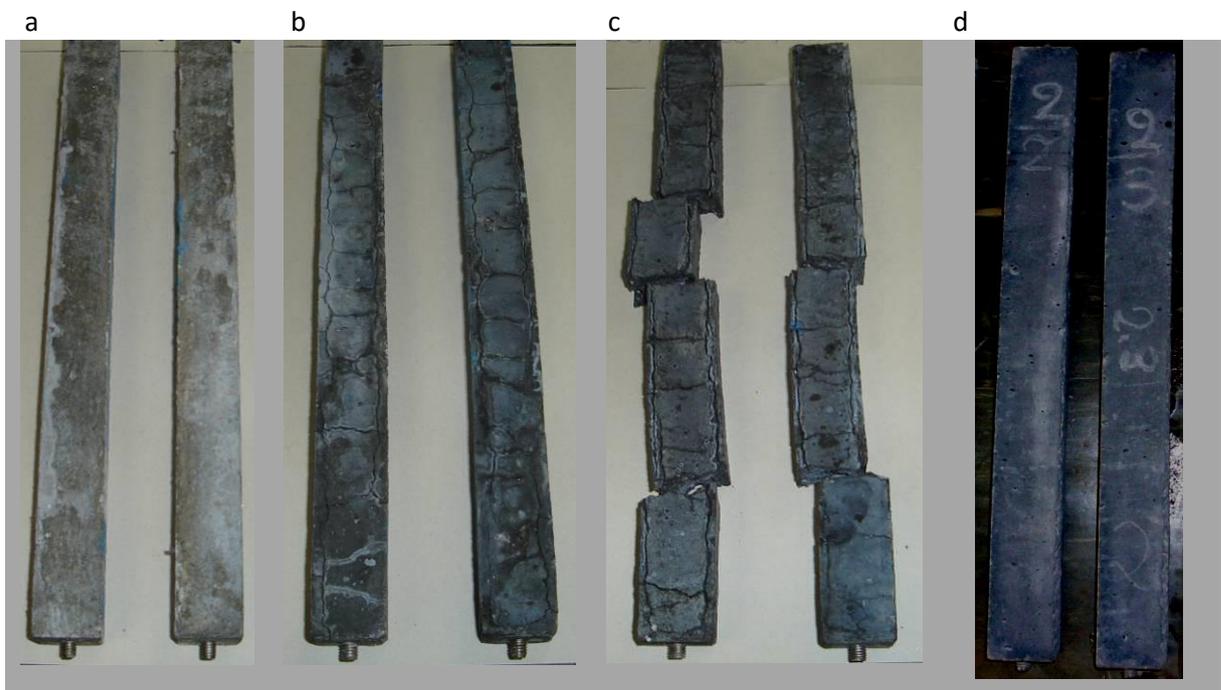


Figura 24 – Barras de argamassa confeccionadas com (a) 5, (b) 15, (c) 25 e (d) 50 % de CCA industrial após ensaio de expansão, aos 30 dias.

Esse comportamento de degradação das barras de argamassa contendo 20 % e CCA com 7,7 e 15,6 μm também foi observado por Le e colaboradores (2015). Essa degradação iniciava-se com o aparecimento fendas visíveis sobre a superfície e ao longo dos bordos das barras. As larguras das fendas eram maiores nas argamassas com CCA de 15,6 μm que nas de 7,7 μm . Neste trabalho o aumento da abertura das fendas sobre a superfície ao longo dos bordos e consecutivamente a degradação das barras ocorreram com o aumento do teor de CCA empregado, de 15 para 25 % (Figura 24).

As barras de argamassa confeccionadas com 5 % de CCA natural não apresentaram manifestações patológicas visíveis, apesar de ter sido classificada como reativa. No entanto, os CPs de 15 e 25 % de CCA natural apresentaram fissuras distribuídas de modo mapeado ao longo de todo o comprimento das barras. Observou-se que estas também envergaram. O teor de 25 % apresentou de forma mais intensa que o teor de 15 % essas manifestações patológicas. A figura 24 ilustra este comportamento para as barras contendo CCA natural.

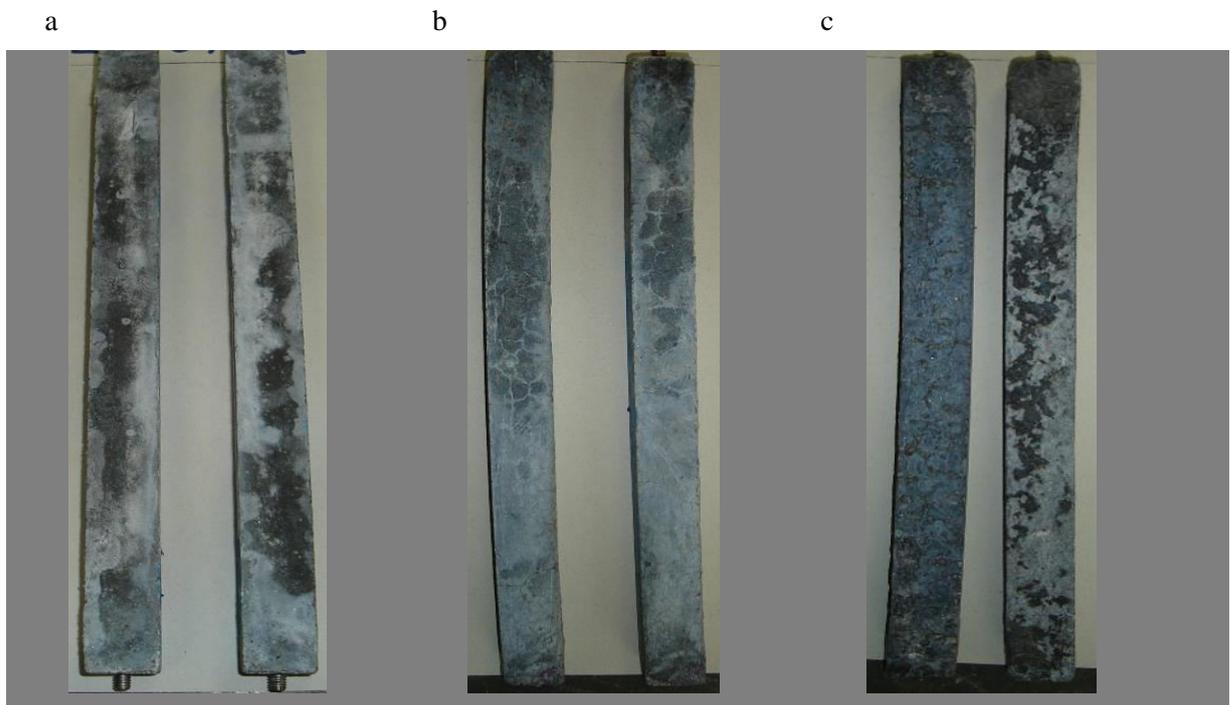


Figura 25 – Barras de argamassa confeccionadas com (a) 5, (b) 15 e (c) 25 % de CCA natural após ensaio de expansão, aos 30 dias.

Em relação as barras de argamassa confeccionadas com 5 % de CCA moída, não foram observadas manifestações patológicas visíveis, sendo este um resultado esperado, pois esta foi classificada como inócua. No entanto, os teores de 15 e 25 % de CCA moída apresentaram fissuras distribuídas de modo mapeado ao longo de todo o comprimento das barras. O teor de 15 % apresentou de forma menos intensa e superficial essa manifestação patológica e não envergaram. Entretanto, o teor de 25 % apresentou de forma mais intensa que o teor de 15 % as fissuras, observando-se que algumas destas também envergaram. A figura 26 ilustra este comportamento para as barras contendo CCA moída.

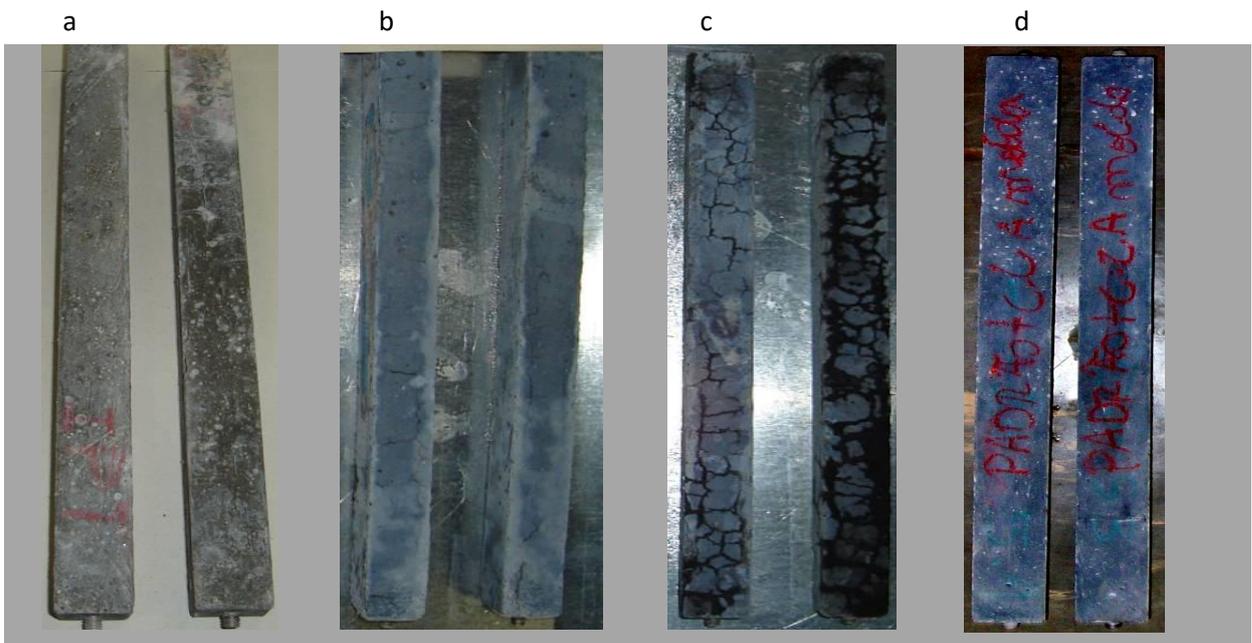


Figura 26 – Barras de argamassa confeccionadas com (a) 5, (b) 15, (c) 25 e (d) 50 % de CCA moída após ensaio de expansão, aos 30 dias.

As barras de argamassa confeccionadas com 5, 15 e 25 % de sílica ativa não apresentaram manifestações patológicas visíveis, o que já era esperado por terem sido classificadas como inócuas. A figura 27 ilustra este comportamento para as barras contendo sílica ativa.

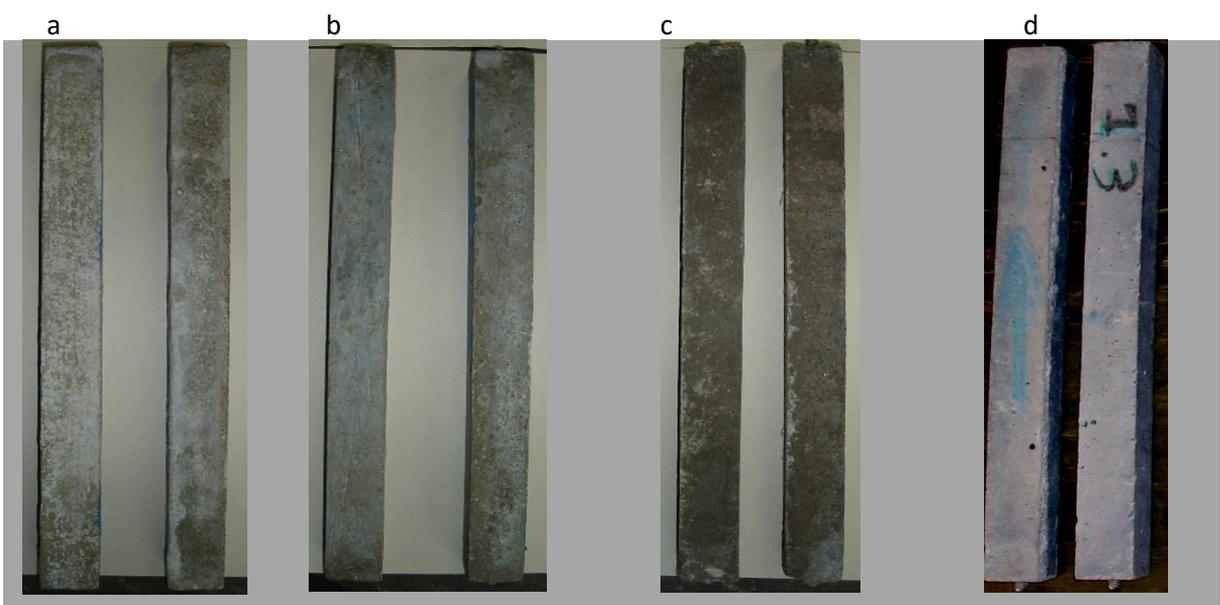


Figura 27 – Barras de argamassa confeccionadas com (a) 5, (b) 15, (c) 25 e (d) 50 % de sílica ativa após ensaio de expansão, aos 30 dias.

A sílica ativa, por ser um material mais fino que a CCA, deveria sofrer mais com o efeito de aglomeração de suas partículas. Porém, as CCA apresentam partículas disformes e uma elevada superfície específica que prejudicaria sua dispersão na pasta.

Esse poderia ser o motivo da ocorrência de expansão das barras com CCA e não nas com sílica ativa. Para isso, foi adotado nesta pesquisa o uso de um aditivo superplastificante, reconhecidamente eficiente, em um teor intermediário ao recomendado pelo fabricante. O teor intermediário foi adotado para que o aditivo fosse realmente eficiente, mas não tornasse a mistura demasiadamente fluida.

4.1.2 Misturas Com Aditivo

Nesta etapa foram investigadas as argamassas com maiores resultados de expansão no ensaio descrito no item 4.1.1, no entanto com o emprego de um aditivo superplastificante de terceira geração à base de policarboxilatos. Essa investigação foi necessária para identificar se o uso de um aditivo inibiria a expansão devido ao seu efeito dispersor dos particulados, tornando possível correlacionar a RAS com a floculação das partículas das adições investigadas, efeito físico. A quantidade de aditivo foi fixada em 0,4 % de aditivo superplastificante sobre a massa do aglomerante para todas as misturas, sendo esse um teor intermediário do recomendado na ficha técnica do produto (0,2 a 1,5 %) em relação a massa do cimento. Esse teor foi fixado para não inserir mais uma variável ao experimento, desprezando-se a consistência das argamassas. Sendo assim, as argamassas com o teor 25 % de CCA industrial e 25 % de CCA residual moída usado em substituição parcial ao cimento Portland padrão foram replicadas com o emprego de 0,4 % de aditivo superplastificante sobre a massa do aglomerante.

A figura 28 ilustra, comparativamente, o comportamento expansivo médio das barras de argamassa ao longo do tempo das misturas com 25 % de CCA industrial e moída em substituição parcial ao cimento e com 0,4 % de aditivo superplastificante. Para melhor análise foram apresentados novamente os resultados dessas misturas sem o uso do aditivo.

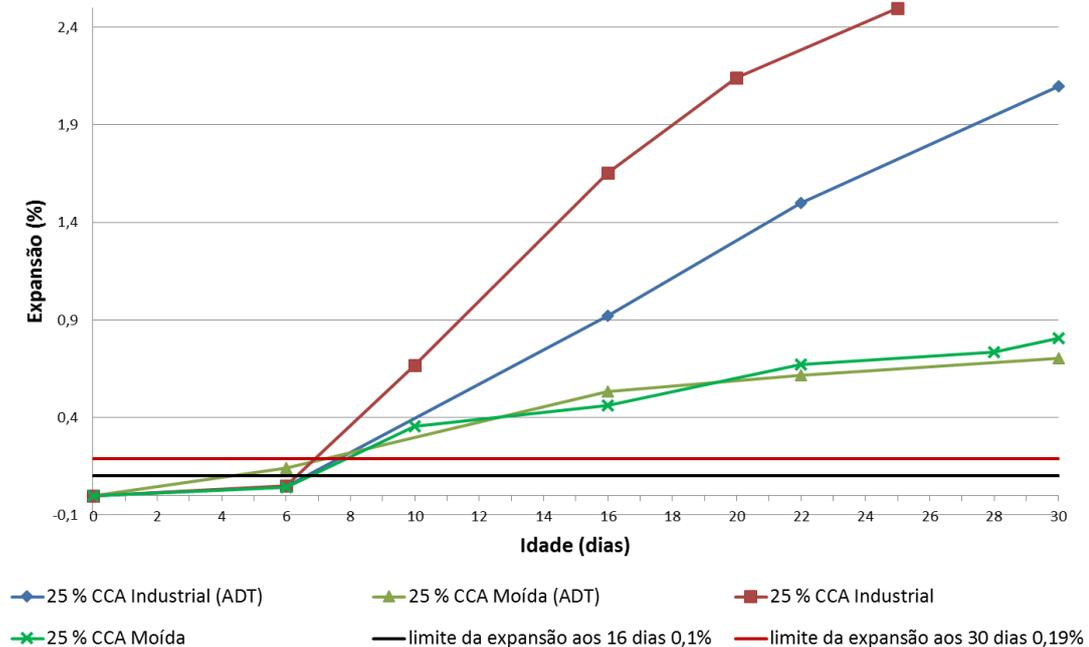


Figura 28 - Evolução da expansão média das misturas com 25 % de adição de CCA industrial e moída com e sem aditivo (ADT), obtida pelo método acelerado NBR 15577 4/5.

Os resultados contendo a expansão média (%) e a classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias das barras de argamassa confeccionadas com 25 % de adição de CCA industrial e moída com aditivo, conforme exigência das ABNT NBR's 15577-4/5:2008, estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Expansão das barras de argamassa e classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias nas misturas com 25 % de adição de CCA industrial e moída com aditivo.

Misturas – 25 % CCA com ADT	Expansão média (%) 16 dias	Classificação NBR 15577-5	Expansão média (%) 30 dias	Classificação NBR 15577-4
Industrial	0,92	<i>Reativo</i>	0,70	<i>Reativo</i>
Residual moída	0,53	<i>Reativo</i>	2,10	<i>Reativo</i>

Os teores 25 % de CCA industrial e moída, mesmo com o emprego do aditivo, continuaram apresentando elevadas expansões durante o decorrer do tempo (Figura 28). Essas

expansões foram aumentando com o passar do tempo e ultrapassaram os limites estabelecidos aos 16 e 30 dias, classificando as adições de 25 % de CCA industrial e moída com 0,4 % de aditivo superplastificante, como reativas para a RAS (Tabela 9).

O emprego do aditivo reduziu a expansão das misturas ao longo do tempo, mas não o suficiente para reduzi-las abaixo dos limites estipulados. Desta maneira, apesar de reduzir a expansão, o emprego do aditivo não foi eficiente em dispersar o material ou o problema está no próprio material e no teor utilizado. Acredita-se que o aditivo tenha reduzido a expansão por ter melhorado a dispersão das adições na argamassa, sendo assim os produtos da RAS estariam dispersos e preencheriam os vazios de forma mais eficiente. Com efeito, as barras de argamassa continuam a expandir ao longo do tempo, indicio de que os produtos da RAS continuaram se desenvolverem, ou seja, o fenômeno patológico é devido às interações químicas dos materiais. De acordo com Pedersen (2004), analisando um *filler* de rocha metamórfica, rico em quartzo, identificou que o efeito expansivo provocado por ele devido a RAS é químico, e não físico. Hasparyk (2007) identificou que para a RAA o uso de 0,5 % de um aditivo a base de policarboxilato em conjunto com sílica ativa reduziram as expansões nas barras de argamassa, no entanto não o suficiente para inibir a RAS. Ela também identificou que para a RAA o uso de aditivos redutores de água com bases e teores diferentes provocam comportamentos diferentes na expansão das barras de argamassa com agregados reativos, mas em nenhum caso a inibiram.

Investigações na microestrutura são necessárias para identificar a eficiência desse aditivo em dispersar as partículas na pasta, assim como, análises de granulometria das adições com o uso do aditivo no líquido dispersor.

4.2 ENSAIOS EM CUBOS DE PASTA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

O ensaio em cubos produzidos com pasta de aglomerante foi utilizado para avaliar o potencial reativo das adições investigadas frente a RAS através de análises da resistência à compressão.

As figuras 29 a 36 mostram as mudanças das resistências médias à compressão ao longo do tempo dos traços investigados. Nas tabelas 10 a 17 são apresentados os resultados das resistências individuais à compressão nos períodos de imersão, em água e solução de NaOH, estipulados dos traços investigados.

A figura 29 ilustra o comportamento da mistura de referência. Apesar de um pequeno aumento na expansão das barras de argamassa com o passar do tempo (Figura 19), a mistura

somente com cimento padrão usada como controle obteve valores de resistência em solução e água semelhantes aos 16 e aos 30 dias. No entanto, aos 7 dias essa pasta apresentou grande redução de resistência, comportamento esse não esperado, mas voltou a crescer e se estabilizar com o passar do tempo. Esse resultado já era esperado para um traço controle e indicaria que a pasta constituída somente por cimento Portland Padrão mantém a resistência, facilitando a análise do potencial reativo das adições investigadas.

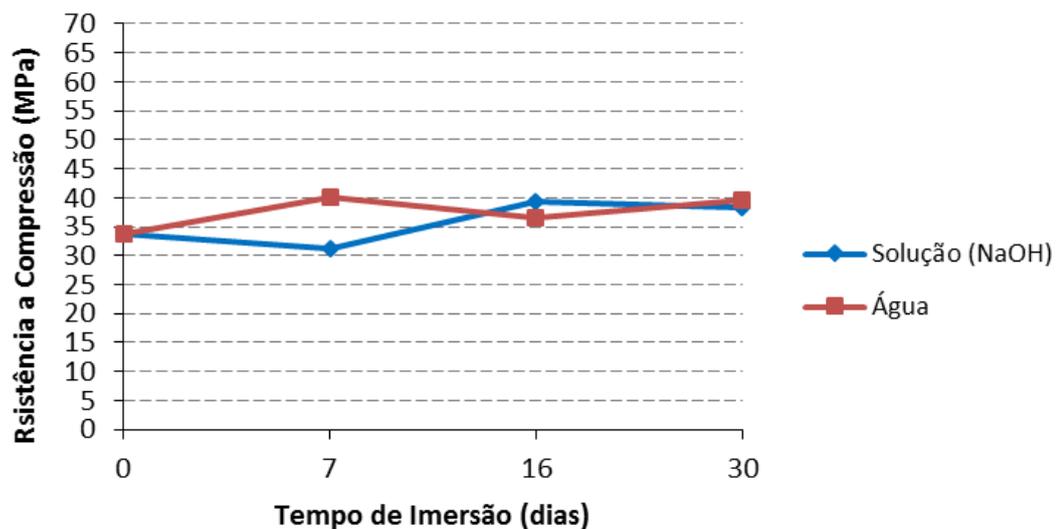


Figura 29 – Resistências à compressão dos cubos com 100 % de cimento Portland padrão em água e em solução de NaOH.

Na tabela 10 estão os resultados de resistência dos cubos com 100 % de cimento que deram origem às médias apresentadas na figura 27, assim como o desvio padrão obtido com esses valores. O desvio padrão ficou entre 0,69 e 0,93 nas amostras imersas em água e entre 0,62 e 1,28 nas amostras imersas em solução. Observa-se a partir desses resultados que não houve um acentuado aumento da variação do desvio padrão das amostras imersas em solução em relação às imersas em água, indicando uma dispersão similar dos resultados individuais em ambos ambientes de acondicionamento.

Tabela 10 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 100 % de cimento em água e em solução de NaOH.

Amostra (Ref.)	Resistência à compressão (MPa)						
	Tempo de imersão (dias)						
	Água				Solução (NaOH)		
	0	7	16	30	7	16	30
1	34,54	40,88	36,86	39,90	31,30	39,00	38,80
2	33,80	40,20	36,90	39,60	30,91	40,22	37,62
3	32,42	40,45	35,96	40,35	31,83	38,28	38,81
4	33,95	40,53	34,97	40,12	30,75	36,40	37,03
5	32,98	41,08	37,25	38,40	31,98	40,12	38,50
6	33,53	39,54	36,92	38,40	32,00	40,30	38,75
7	34,51	40,20	35,89	40,00	29,80	39,80	38,90
8	34,42	40,80	36,75	40,50	31,02	37,99	37,90
9	33,98	39,30	37,18	38,61	31,50	39,97	38,46
10	34,20	38,00	36,87	40,75	31,80	40,00	38,68
Média	33,83	40,10	36,55	39,66	31,29	39,20	38,34
Potencial	34,54	41,08	37,25	40,75	32,00	40,30	38,90
Desvio padrão	0,69	0,93	0,72	0,88	0,69	1,28	0,62
Coefficiente de variação	0,020	0,023	0,019	0,022	0,022	0,033	0,016

A figura 30 ilustra o comportamento da mistura com 5 % de CCA moída. Apesar do pequeno aumento na expansão das barras de argamassa com o passar do tempo, essa adição obteve valores de resistência em solução e água semelhantes aos 16 e 30 dias. No entanto, aos 7 dias essa adição apresentou redução de resistência em solução, mas voltou a crescer com o passar do tempo. Esse resultado indicaria que a adição de 5 % de CCA moída mantém a resistência frente à RAS.

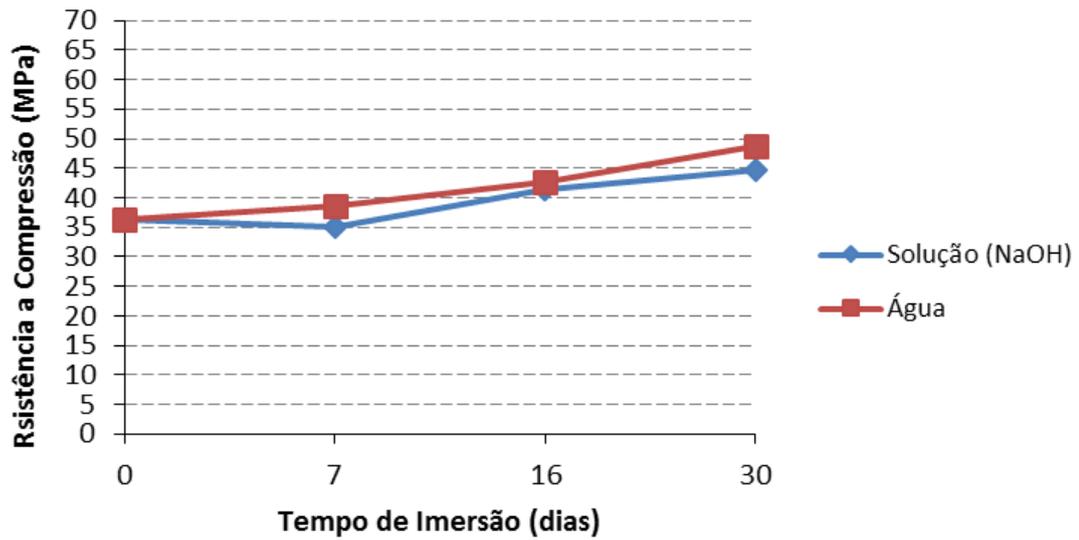


Figura 30 – Resistências à compressão dos cubos com 5 % de CCA moída em água e em solução de NaOH.

Na tabela 11 estão os resultados de resistência dos cubos com 5% de CCA moída que deram origem às médias apresentadas na figura 30, assim como o desvio padrão obtido com esses valores. O desvio padrão ficou entre 0,78 e 0,93 nas amostras imersas em água e entre 2,74 e 3,49 nas amostras imersas em solução. Observa-se a partir desses resultados que houve um considerável aumento do desvio padrão quando as amostras foram imersas em solução, indicando um aumento da dispersão dos resultados individuais dos cubos frente à RAS, devido a possíveis modificações na estrutura interna dos CP.

Tabela 11 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 5 % de CCA moída em água e em solução de NaOH.

Amostra (5 % CCA moída)	Resistência à compressão (MPa)						
	Tempo de imersão (dias)						
	Água				Solução (NaOH)		
	0	7	16	30	7	16	30
1	35,50	37,60	43,17	49,87	35,95	40,93	41,36
2	35,52	37,77	42,89	49,59	34,94	47,86	49,30
3	36,42	38,60	42,33	47,88	32,95	38,35	44,28
4	36,67	39,83	43,24	47,43	41,67	44,74	45,03
5	35,52	37,92	43,10	48,36	36,20	45,58	46,63
6	37,74	38,60	42,76	48,12	35,70	37,75	42,20
7	37,14	38,89	43,02	49,51	33,10	40,00	44,18
8	34,96	39,56	40,78	50,09	32,24	41,80	39,88
9	36,80	39,83	41,70	48,56	35,50	37,90	47,60
10	35,90	37,95	42,50	48,08	32,80	39,80	45,72
Média	36,22	38,65	42,55	48,75	35,10	41,47	44,62
Potencial	37,74	39,83	43,24	50,09	41,67	47,86	49,30
Desvio padrão	0,88	0,85	0,78	0,93	2,74	3,49	2,89
Coefficiente de variação	0,024	0,022	0,018	0,019	0,078	0,084	0,065

A figura 31 ilustra o comportamento da mistura com 15 % de CCA moída. Apesar do grande aumento na expansão das barras de argamassa com o passar do tempo, essa adição obteve valores de resistência em solução e água semelhantes aos 16 e 30 dias. No entanto, aos 7 dias essa adição apresentou grande redução de resistência em solução, mas voltou a crescer e se estabilizar com o passar do tempo. Esse resultado indicaria que a adição de 15 % de CCA moída mantém a resistência frente à RAS.

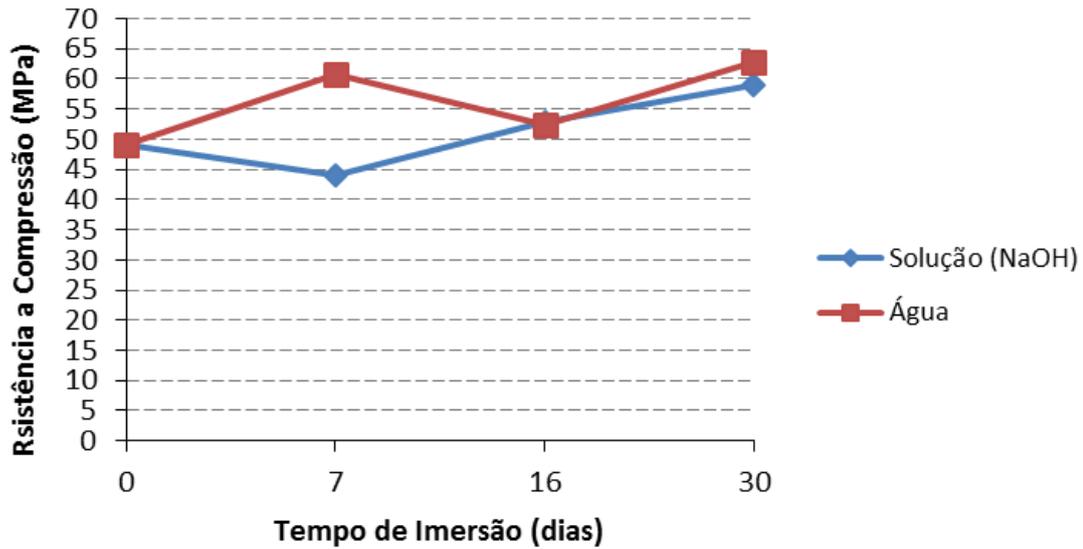


Figura 31 – Resistências à compressão dos cubos com 15 % de CCA moída em água e em solução de NaOH.

Na tabela 12 estão os resultados de resistência com 15% de CCA moída que deram origem às médias apresentadas na figura 31, assim como o desvio padrão obtido com esses valores. O desvio padrão ficou entre 0,63 e 1,09 nas amostras imersas em água e entre 1,84 e 2,61 nas amostras imersas em solução. Observa-se a partir desses resultados que houve um considerável aumento do desvio padrão quando as amostras foram imersas em solução, indicando um aumento da dispersão dos resultados individuais dos cubos frente à RAS.

Tabela 12 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 15 % de CCA moída em água e em solução de NaOH.

Amostra (15 % CCA moída)	Resistência à compressão (MPa)						
	Tempo de imersão (dias)						
	Água				Solução (NaOH)		
	0	7	16	30	7	16	30
1	49,53	58,83	50,95	63,85	39,82	54,80	60,46
2	47,92	62,00	53,22	60,87	43,16	49,95	57,33
3	49,68	59,76	53,09	63,45	45,81	53,80	59,75
4	49,00	61,92	51,95	63,70	44,48	49,36	58,12
5	49,82	60,88	53,42	61,81	45,72	51,83	54,76
6	48,60	61,74	53,40	62,87	38,65	53,83	60,22
7	48,87	61,90	52,80	63,82	45,80	54,70	60,50
8	49,50	59,90	51,85	62,95	44,98	53,97	59,90
9	48,91	60,50	51,95	61,98	45,00	54,34	59,98
10	49,90	61,00	50,76	63,50	45,76	52,95	59,87
Média	49,17	60,84	52,34	62,88	43,92	52,95	59,09
Potencial	49,90	62,00	53,42	63,85	45,81	54,80	60,50
Desvio padrão	0,63	1,09	0,99	1,01	2,61	1,90	1,84
Coefficiente de variação	0,013	0,018	0,019	0,016	0,059	0,036	0,031

A figura 32 ilustra o comportamento da mistura com 25 % de CCA moída. A alta reatividade dessa adição, comprovada no ensaio de expansão em barras de argamassa, refletiu-se no ensaio em cubos de pasta. A adição de 25 % de CCA moída obteve aos 7, 16 e 30 dias sempre valores de resistência em solução inferiores aos em água. Esse resultado indicaria que a adição de 25 % de CCA moída provoca perda da resistência frente à RAS.

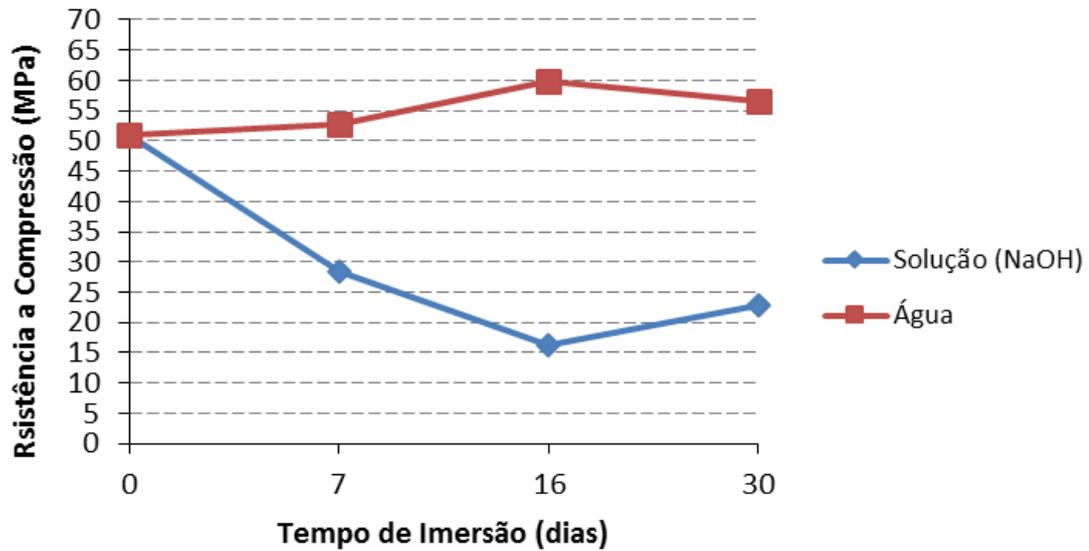


Figura 32 – Resistências à compressão dos cubos com 25 % de CCA moída em água e em solução de NaOH.

Na tabela 13 estão os resultados de resistência com 25% de CCA moída que deram origem às médias apresentadas na figura 32, assim como o desvio padrão obtido com esses valores. O desvio padrão ficou entre 0,58 e 1,22 nas amostras imersas em água e entre 2,73 e 15,79 nas amostras imersas em solução. Observa-se, a partir desses resultados, que houve um elevado aumento do desvio padrão quando as amostras foram imersas em solução, indicando um aumento da dispersão dos resultados individuais dos cubos frente à RAS.

Tabela 13 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 25 % de CCA moída em água e em solução de NaOH.

Amostra (25 % CCA moída)	Resistência à compressão (MPa)						
	Tempo de imersão (dias)						
	Água				Solução (NaOH)		
	0	7	16	30	7	16	30
1	50,82	53,52	60,78	56,93	26,86	34,34	1,00
2	51,48	49,83	59,47	54,31	27,34	28,45	35,93
3	51,50	51,34	61,08	57,58	29,27	33,99	30,25
4	51,25	53,48	57,40	55,98	34,19	12,30	36,61
5	49,98	52,78	58,47	57,60	25,34	1,04	35,71
6	50,00	53,35	61,00	55,96	28,60	23,40	34,19
7	50,70	53,50	59,50	57,00	26,30	12,00	1,00
8	51,60	53,40	60,90	55,32	32,10	1,10	10,00
9	50,80	52,97	59,98	57,50	28,00	15,00	35,64
10	51,00	53,34	60,00	56,90	27,00	1,00	7,00
Média	50,91	52,75	59,86	56,51	28,50	16,26	22,73
Potencial	51,60	53,52	61,08	57,60	34,19	34,34	36,61
Desvio padrão	0,58	1,22	1,20	1,09	2,73	13,21	15,79
Coefficiente de variação	0,011	0,023	0,020	0,019	0,095	0,812	0,695

A figura 33 ilustra o comportamento da mistura com 15 % de sílica ativa. Essa adição obteve valores de resistência em solução superiores aos em água aos 7, 16 e 30 dias. Esse resultado indicaria que a adição de 15 % de sílica ativa provoca aumento da resistência frente à RAS ou uma redução da resistência em função da perda de algum composto para a água deionizada. Além disso, os resultados da não perda de resistência em solução corrobora com o ensaio de expansão realizado em barras de argamassa.

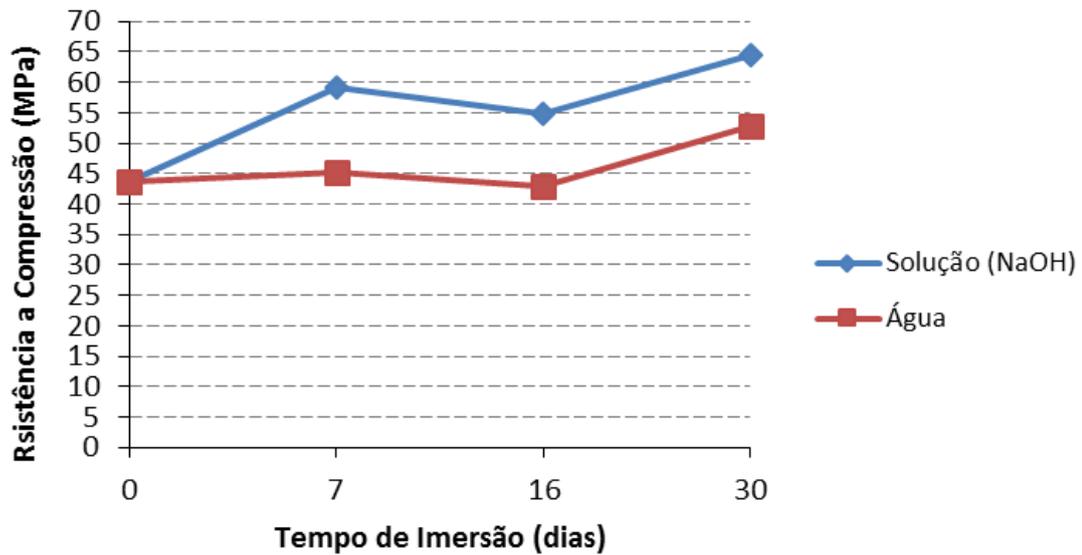


Figura 33 – Resistências à compressão dos cubos com 15 % de sílica ativa em água e em solução de NaOH.

Na tabela 14 estão os resultados de resistência com 15% de sílica ativa que deram origem às médias apresentadas na figura 33, assim como o desvio padrão obtido com esses valores. O desvio padrão ficou entre 0,60 e 0,92 nas amostras imersas em água e entre 1,11 e 1,78 nas amostras imersas em solução. Observa-se, a partir desses resultados, que houve um aumento do desvio padrão quando as amostras foram imersas em solução, indicando um aumento da dispersão dos resultados individuais dos cubos. Contudo, o aumento da dispersão pode ser efeito do aumento da resistência das amostras, visto que no ensaio em barras de argamassa essa adição não provoca expansão.

Tabela 14 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 15 % de sílica ativa em água e em solução de NaOH.

Amostra (15 % sílica ativa)	Resistência à compressão (MPa)						
	Tempo de imersão (dias)						
	Água				Solução (NaOH)		
	0	7	16	30	7	16	30
1	42,63	45,37	41,01	52,34	60,10	54,14	62,84
2	44,05	46,00	42,69	53,54	58,58	56,12	62,74
3	44,00	45,97	43,00	50,45	56,71	53,84	65,96
4	43,49	44,20	43,28	52,94	57,31	54,22	67,59
5	44,18	45,79	41,92	53,50	60,89	54,83	62,05
6	42,50	45,60	43,62	53,52	60,00	56,39	66,25
7	43,78	44,98	42,90	52,98	60,50	55,98	63,40
8	44,00	45,00	43,50	52,45	58,70	53,25	65,20
9	43,90	45,40	43,75	53,02	59,47	54,78	63,90
10	43,86	44,80	42,75	53,00	59,80	56,05	64,52
Média	43,64	45,31	42,84	52,77	59,20	54,96	64,45
Potencial	44,18	46,00	43,75	53,54	60,89	56,39	67,59
Desvio padrão	0,60	0,57	0,84	0,92	1,36	1,11	1,78
Coefficiente de variação	0,014	0,012	0,020	0,017	0,023	0,020	0,028

A figura 34 ilustra o comportamento da mistura com 25 % de sílica ativa. Através da análise visual do gráfico, essa adição obteve valores de resistência em solução inferiores aos em água aos 7, 16 e 30 dias e a diferença aumenta com o passar do tempo. Esse resultado indicaria que a adição de 25 % de sílica ativa provoca perda da resistência frente a RAS, contrastando com o ensaio de expansão realizado em barras de argamassa (Figura 20).

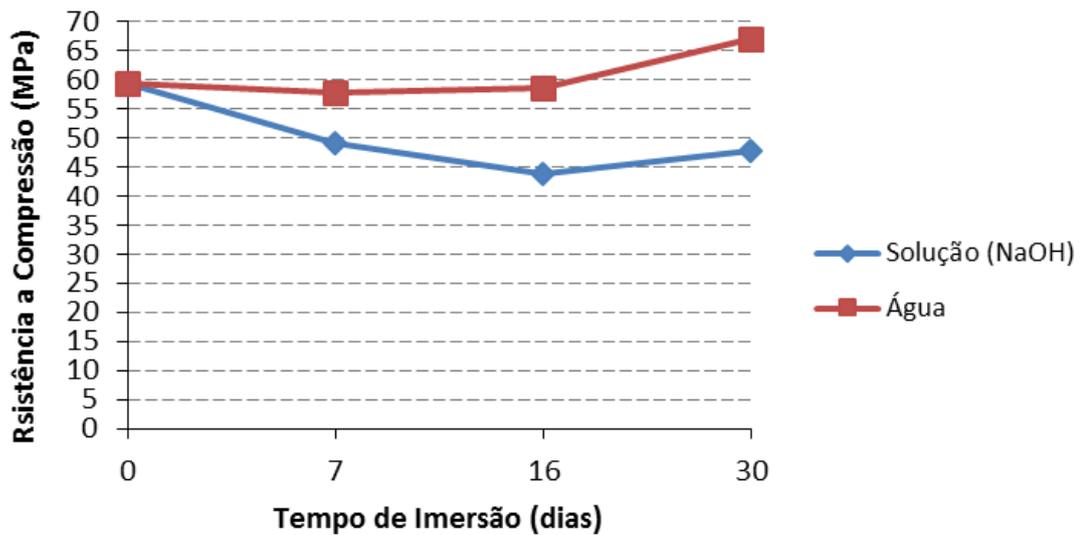


Figura 34 – Resistências à compressão dos cubos com 25 % de sílica ativa em água e em solução de NaOH.

Na tabela 15 estão os resultados de resistência com 25% de sílica ativa que deram origem às médias apresentadas na figura 34, assim como o desvio padrão obtido com esses valores. O desvio padrão ficou entre 0,88 e 1,82 nas amostras imersas em água e entre 0,82 e 0,90 nas amostras imersas em solução. Observa-se, a partir desses resultados, que as amostras imersas em água apresentaram maior desvio padrão que as imersas em solução, indicando um aumento da dispersão dos resultados individuais dos cubos em água.

Conforme o ocorrido nas misturas de 15 % de sílica ativa, o aumento da dispersão pode ser efeito do aumento da resistência das amostras, visto que não havia dispositivos para provocar a sua instabilidade dimensional. Os cubos imersos em solução, apesar de exibirem desvio padrão inferior aos imersos em água, obtiveram valores resistência menores. No entanto, no ensaio em barras de argamassa essa adição não provocou expansão e o teor de 25 % foi o melhor frente à RAS, comportamento não esperado.

Tabela 15 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 25 % de sílica ativa em água e em solução de NaOH.

Amostra (25 % sílica ativa)	Resistência à compressão (MPa)						
	Tempo de imersão (dias)						
	Água				Solução (NaOH)		
	0	7	16	30	7	16	30
1	56,40	58,37	56,76	67,78	48,08	41,91	47,81
2	59,81	55,59	57,80	69,33	47,91	44,22	48,66
3	59,70	58,00	58,52	68,91	48,29	44,24	46,16
4	60,32	56,90	55,24	66,04	49,92	43,99	46,21
5	57,34	57,98	58,43	69,00	49,65	42,60	48,00
6	58,63	58,22	58,85	65,80	47,53	43,24	48,50
7	57,68	58,35	58,07	65,00	49,00	44,00	47,89
8	60,00	57,88	58,80	64,10	49,86	44,41	47,95
9	60,30	58,36	57,91	66,20	49,82	43,98	48,62
10	59,98	58,20	58,60	67,80	48,92	44,10	48,20
Média	59,02	57,79	57,90	67,00	48,90	43,67	47,80
Potencial	60,32	58,37	58,85	69,33	49,92	44,41	48,66
Desvio padrão	1,41	0,88	1,12	1,82	0,90	0,82	0,90
Coefficiente de variação	0,024	0,015	0,019	0,027	0,018	0,019	0,019

A figura 35 ilustra o comportamento da mistura com 25 % de CCA industrial. Essa adição obteve acentuada queda nos valores de resistência em solução aos 7, 16 e 30 dias. Também é possível identificar que ela obteve aos 7, 16 e 30 dias sempre valores de resistência em solução inferiores aos em água. Esse resultado indicaria que a adição de 25 % de CCA industrial provoca elevada perda de resistência frente à RAS, corroborando com o ensaio de expansão realizado em barras de argamassa.

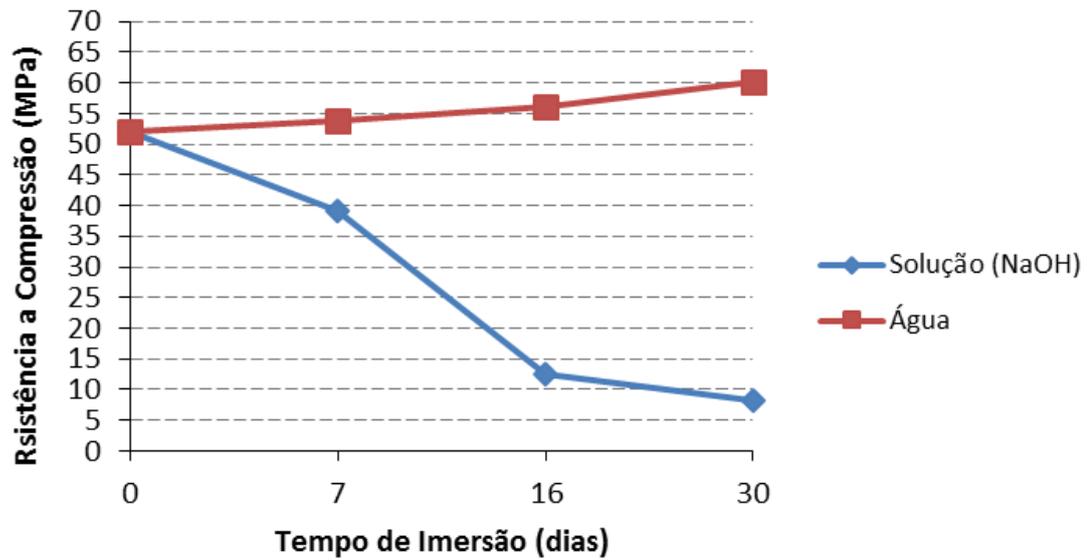


Figura 35– Resistências à compressão dos cubos com 25 % de CCA industrial em água e em solução de NaOH.

Na tabela 16 estão os resultados de resistência com 25% de CCA industrial que deram origem às médias apresentadas na figura 35, assim como o desvio padrão obtido com esses valores. O desvio padrão ficou entre 1,41 e 3,83 nas amostras imersas em água e entre 3,19 e 6,76 nas amostras imersas em solução. Observa-se a partir desses resultados que o desvio padrão de 1,41 atingiu 6,76 quando as amostras passaram da imersão em água para solução, indicando um aumento da dispersão dos resultados individuais dos cubos frente à RAS.

Tabela 16 – Resistências individuais a compressão dos cubos com 25 % de CCA industrial em água e em solução de NaOH.

Amostra (25 % CCA industrial)	Resistência à compressão (MPa)						
	Tempo de imersão (dias)						
	Água				Solução (NaOH)		
	0	7	16	30	7	16	30
1	50,19	51,90	59,61	64,32	45,35	18,30	1,00
2	52,83	48,47	61,07	57,60	35,75	16,09	11,91
3	53,38	55,51	56,40	59,20	37,07	11,67	11,49
4	54,73	57,51	55,67	57,75	43,17	18,13	15,14
5	51,11	49,05	56,82	65,22	39,67	12,06	1,00
6	51,73	57,03	57,49	58,81	41,31	18,22	11,91
7	52,45	56,90	50,24	56,50	36,20	10,98	11,49
8	52,57	53,84	49,11	59,58	37,00	1,00	1,00
9	51,00	52,62	58,85	58,12	39,36	18,22	1,00
10	50,51	54,70	54,90	63,40	37,50	1,00	15,14
Média	52,05	53,75	56,02	60,05	39,24	12,57	8,11
Potencial	54,73	57,51	61,07	65,22	45,35	18,30	15,14
Desvio padrão	1,41	3,22	3,83	3,10	3,19	6,76	6,26
Coefficiente de variação	0,027	0,060	0,068	0,052	0,081	0,538	0,772

A figura 36 ilustra o comportamento da mistura com 25 % de CCA natural. Essa adição obteve constância nos valores de resistência em solução a 0, 7, 16 e 30 dias. Também identificou-se que as amostras imersas em água apresentaram resistências maiores que as imersas em solução em todas as idades avaliadas, porém muito próximos. Esse resultado indicaria que a adição de 25 % de CCA natural não provoca perda de resistência frente a RAS, contrastando com o ensaio de expansão realizado em barras de argamassa (Figura 22).

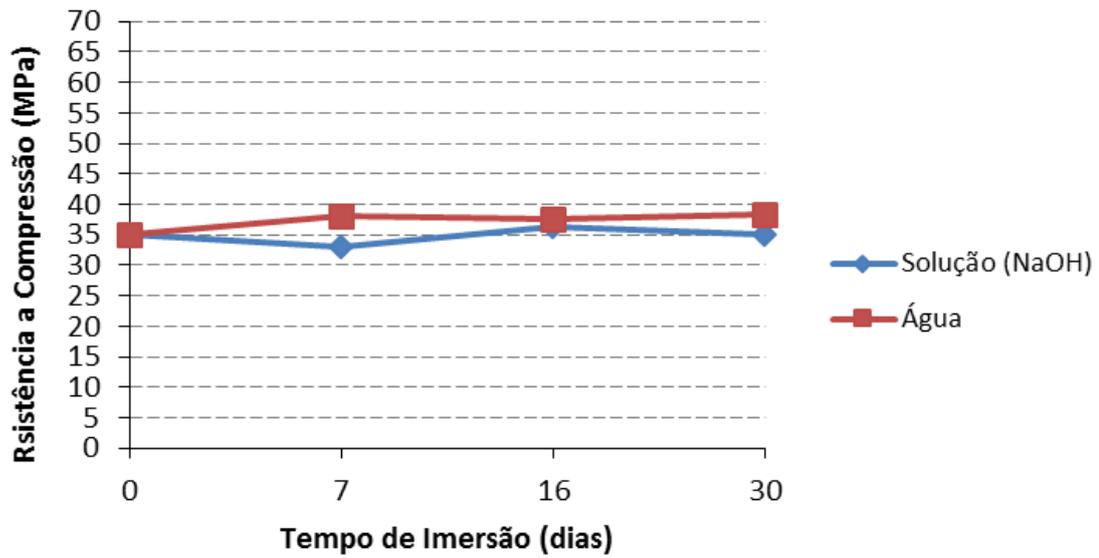


Figura 36 – Resistências à compressão dos cubos com 25 % de CCA natural em água e em solução de NaOH.

Na tabela 17 estão os resultados de resistência com 25% de CCA natural que deram origem às médias apresentadas na figura 36, assim como o desvio padrão obtido com esses valores. O desvio padrão de 1,19 atingiu 4,71 quando as amostras passaram da imersão em água para solução, indicando um aumento da dispersão dos resultados individuais dos cubos frente à RAS.

Tabela 17 – Resistências individuais à compressão dos cubos com 25 % de CCA natural em água e em solução de NaOH.

Amostra (25 % CCA natural)	Resistência à compressão (MPa)						
	Tempo de imersão (dias)						
	Água				Solução (NaOH)		
	0	7	16	30	7	16	30
1	32,90	41,23	43,17	37,05	32,7	41,33	34,99
2	36,26	37,39	33,90	37,87	34,69	37,94	31,90
3	35,00	41,22	33,22	36,60	30,42	41,23	38,08
4	33,70	35,47	43,32	41,20	33,37	35,47	38,94
5	36,54	38,83	38,40	32,81	32,48	38,81	39,08
6	35,67	41,51	37,80	35,36	38,33	29,82	37,01
7	36,18	37,50	35,24	44,50	31,74	37,51	28,29
8	34,60	36,20	41,80	42,83	30,06	36,30	39,45
9	35,15	40,00	34,76	37,38	34,21	27,50	36,47
10	34,20	32,50	34,78	39,00	32,73	38,30	26,20
Média	35,02	38,19	37,64	38,46	33,07	36,42	35,04
Potencial	36,54	41,51	43,32	44,50	38,33	41,33	39,45
Desvio padrão	1,19	2,94	3,89	3,53	2,36	4,52	4,71
Coeficiente de variação	0,034	0,077	0,103	0,092	0,071	0,124	0,134

No ensaio de imersão em solução da NaOH as amostras degradadas não apresentaram uma estrutura maciça, pois elas se encontravam fragmentadas devido às fissuras provocadas pela RAS. Os fragmentos apresentaram resistência, no entanto o seu volume e forma variaram em CP irmãos, por isso as amostras degradadas apresentam maior variabilidade que as não degradadas, conforme o identificado pelo desvio padrão.

As figuras 37 e 38 mostram comparativamente as mudanças na resistência à compressão nas idades de imersão de 0, 7, 16 e 30 dias, em solução de NaOH e água. Avaliando comparativamente os resultados apresentados na figura 37 em relação ao traço referência, constatou-se que as adições de 25 % de CCA natural, moída e industrial reduziram as resistências à compressão aos 16 e 30 dias em solução, estando de acordo com o ensaio em barras de argamassa onde essas mesmas misturas proporcionaram expansão e foram

classificadas como reativas. Entretanto, as demais adições apresentaram resistências superiores ao traço de referência. A adição de 15 % de CCA moída proporcionou expansão e foi classificada como reativa pelo ensaio em barras de argamassa, contudo houve aumento da resistência à compressão nos cubos de pasta com 15 % de CCA moída em solução. Barras de argamassa medindo 4x4x16 cm submetidas ao ensaio acelerado a 80°C em solução 1N durante 28 dias moldadas com os agregados milonito granítico e basalto e CP V-ARI, classificados como reativos para RAS, conforme (ASTM C 1260/2005), também apresentaram resistência à compressão transversal de 47, e 57, 7 MPa (BRUNO, 2014). Ou seja, tanto no ensaio em cubos de pasta proposto, quanto no ensaio em barras de argamassa realizado em Bruno, 2014 o efeito expansivo identificado não é suficiente para provocar acentuada queda na resistência à compressão.

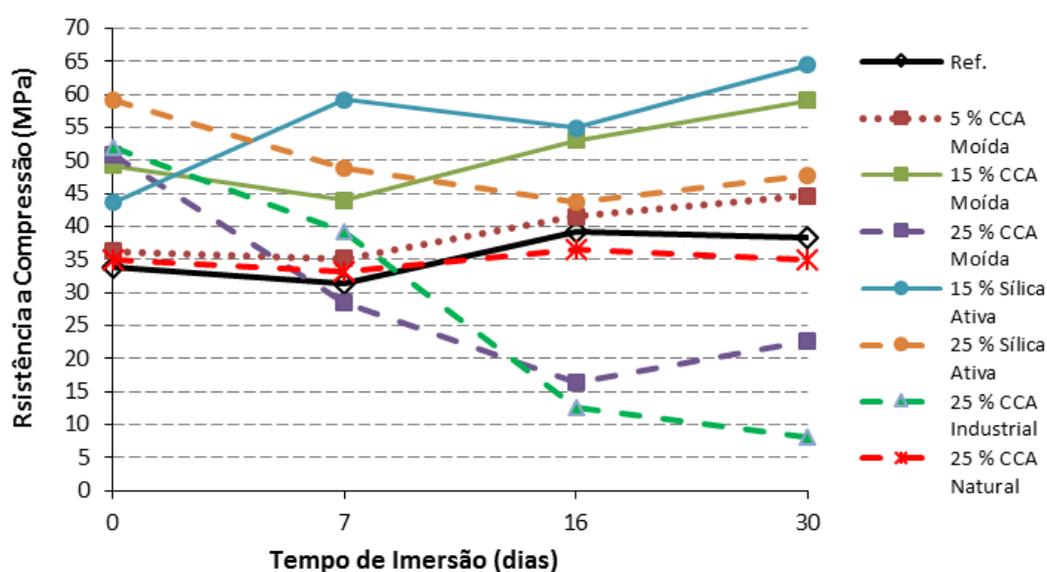


Figura 37 – Resistências à compressão dos cubos de pastas em solução NaOH.

Avaliando comparativamente os resultados apresentados na figura 38 em relação ao traço referência, constatamos que com exceção da adição de 25 % de CCA natural, todas as adições aumentaram as resistências à compressão aos 16 e 30 dias em água. As maiores resistências atingidas ao término do ensaio foram 25 % de sílica ativa, 15 % de CCA moída, 25 % de CCA industrial, 25 % de CCA moída, 15 % de sílica ativa e 5 % de CCA moída respectivamente. Esses resultados demonstram que para cada tipo de adição há um teor ótimo de substituição, com os parâmetros adotados nesse ensaio.

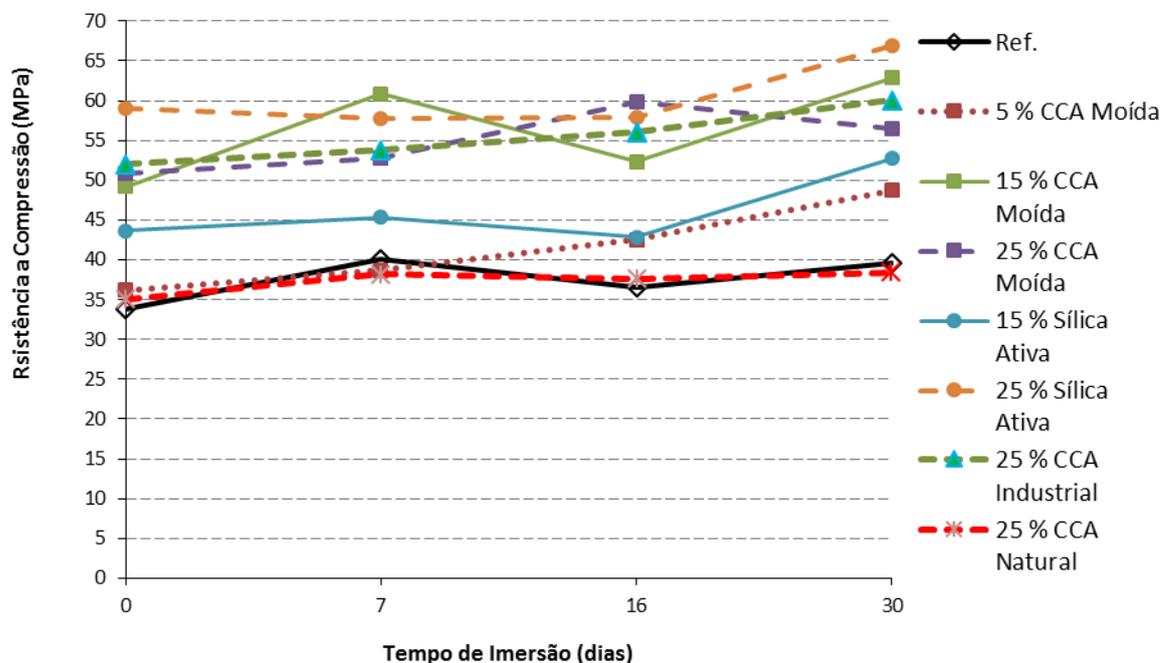


Figura 38 – Resistências à compressão dos cubos de pastas em água.

As figuras 39, 40 e 41 mostram imagens dos cubos de pasta endurecida após 0, 7, 16 e 30 dias de exposição em soluções de NaOH. Na figura 38 pode-se ver que o traço com 100 % de cimento Portland, imersos em solução de NaOH, manteve-se estável ao longo do tempo de imersão. Nas figuras 40 e 41 pode ver-se que ambas as amostras com CCA apresentaram fissuras e que foram aumentando com o passar do tempo, enquanto a amostra de referência permaneceu estável.

Há fissuras nos cubos com CCA industrial já aos 7 dias, que aumentam aos 16 dias e aos 30 dias. Muitas amostras encontram-se degradadas, após imersão em NaOH (Figura 40). Esse alto grau de degradação das amostras é refletido na sua resistência à compressão (Figura 35). O mesmo comportamento não se reflete nos cubos com adição de CCA natural (Figura 40), pois o alto grau de degradação das amostras não se reflete na queda de sua resistência à compressão (Figura 36)

Durante o período de teste da estabilidade das adições com cimento Portland padrão na solução de sódio ficou evidente que a adição de 25 % de CCA industrial afetou a amostra (Figura 35), tal como avaliado a partir do exame visual (Figura 41).

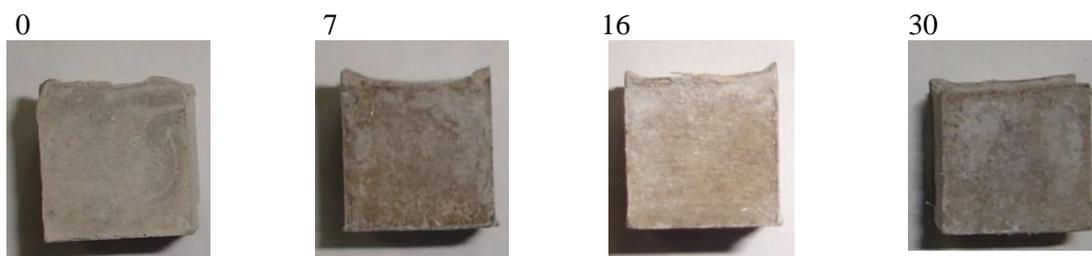


Figura 39– Cubos de pasta com 100 % de cimento imersos em solução de NaOH aos 0, 7, 16 e 30 dias, respectivamente.

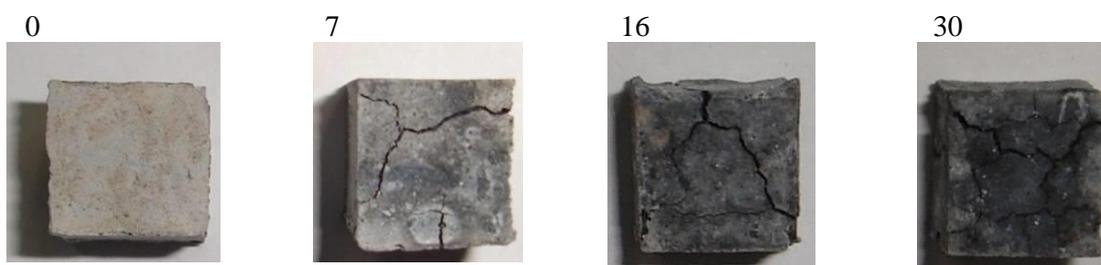


Figura 40 – Cubos de pasta com 25 % de CCA natural imersos em solução de NaOH aos 0, 7, 16 e 30 dias, respectivamente.

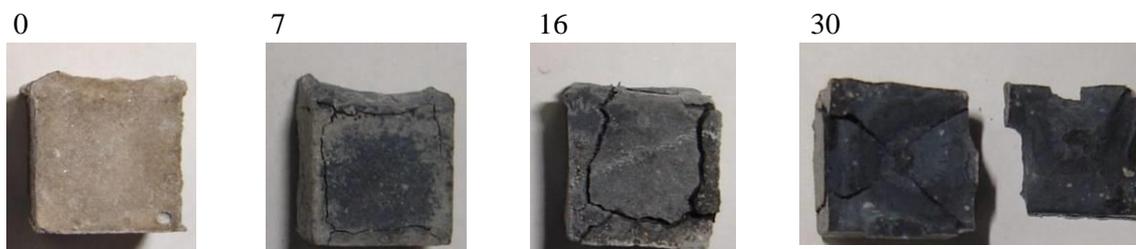


Figura 41 – Cubos de pasta com 25 % de CCA industrial imersos em solução de NaOH aos 0, 7, 16 e 30 dias, respectivamente.

A figura 42 mostra imagens dos cubos de pasta rompidos após ensaio de RAS em soluções de NaOH. Verificou-se um comportamento diferente de ruptura, no estado final de resistência, das amostras que permaneceram estáveis das degradadas pela RAS.

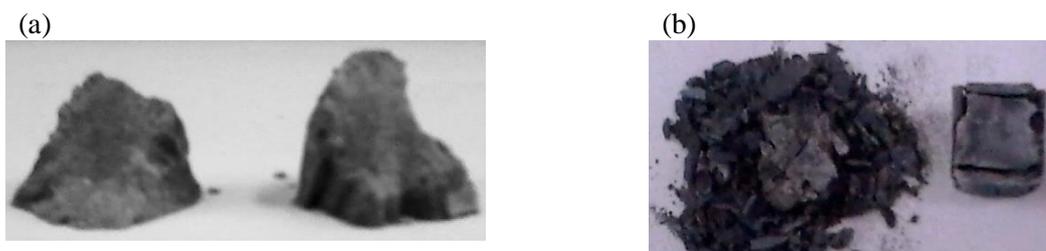


Figura 42 – CP rompidos após ensaio de RAS, (a) ruptura por fratura cônica cubo de referência e (b) por esmagamento cubo em 25 % de CCA industrial.

No ensaio que avaliou a resistência à compressão dos cubos em pasta identificou-se que:

- não foi eficiente para as misturas com CCA natural, porque os CP mesmo apresentando grandes fissuras não apresentaram perda significativa de resistência. Esse fato pode ter ocorrido pela CCA natural estar atuando como uma pequena fibra interligando as regiões fissuradas, efeito provocado pelas partículas de maior tamanho. Visualmente era perceptível que havia uma acomodação das fissuras conforme o embolo da prensa comprimia a amostra;
- deve-se ter um cuidado redobrado com a simetria dos CP das misturas com sílica ativa, por que nessa adição atingiram-se resistências maiores, também provocou maior fragilidade nas amostras. Analisando o desvio padrão dessa mistura, ela demonstrou ser mais suscetível às imperfeições, principalmente nas áreas de contato com o embolo da máquina de ensaio, pois visualmente eram perceptíveis fraturas somente nas extremidades dos cubos enquanto o centro permanecia intacto;
- os CP com melhores resultados de compressão apresentavam um padrão similar de ruptura em formato cônico (Figura 42a), semelhante ao indicado como ideal pela NBR 5739 (2007), no entanto as amostras visualmente degradadas não apresentavam rupturas no seu estado final de resistência, mas sim eram esmagadas pelo embolo da máquina de ensaio (Figura 42b).

4.3 ENSAIOS EM PRISMAS DE PASTA – EXPANSÃO

Os resultados a seguir mostram a evolução, durante o tempo, da variação linear média nos prismas de pasta, que passaram pelo novo ensaio acelerado proposto pelo autor. Este novo

método pretende avaliar o potencial reativo das misturas usadas com material suplementar ao cimento Portland frente à RAS.

Nessa etapa foi investigada a variação dimensional, expansão ou retração, no comprimento da maior dimensão do prisma 16,00 cm e na menor dimensão 4,00 cm. Para avaliar o potencial reativo frente à RAS nas misturas com adição, adotou-se como parâmetro de comparação o valor de medida do traço de referência em cada idade de leitura (0, 1, 2, 3 e 4 meses) e a leitura inicial de cada traço.

4.3.1 Misturas com 1,50 % de NaO equivalente

Nesta etapa são apresentados os resultados das pastas com teores de 25 % de CCA industrial, CCA moída e sílica ativa do procedimento em que a concentração NaO equivalente adotada foi de 1,50 %, tanto na água de amassamento quanto na solução de imersão. As figuras 43 e 44 apresentam os resultados das expansões médias longitudinais e transversais dos prismas de pasta ao longo do tempo, respectivamente. Para avaliar o potencial reativo frente à RAS nas misturas com adição adotou-se como parâmetro de comparação o valor de medida dos traços de referência em cada idade de leitura (0, 1, 2, 3 e 4 meses) e a leitura inicial de cada traço (Figuras 43 e 44).

A ANOVA de uma via da expansão média longitudinal e transversal verificou que há diferença significativa entre grupos ($F(19, 38) = 161,3$; $P < 0,0001$ para a expansão longitudinal e $F(19, 45) = 29,60$; $P < 0,0001$ para a expansão transversal).

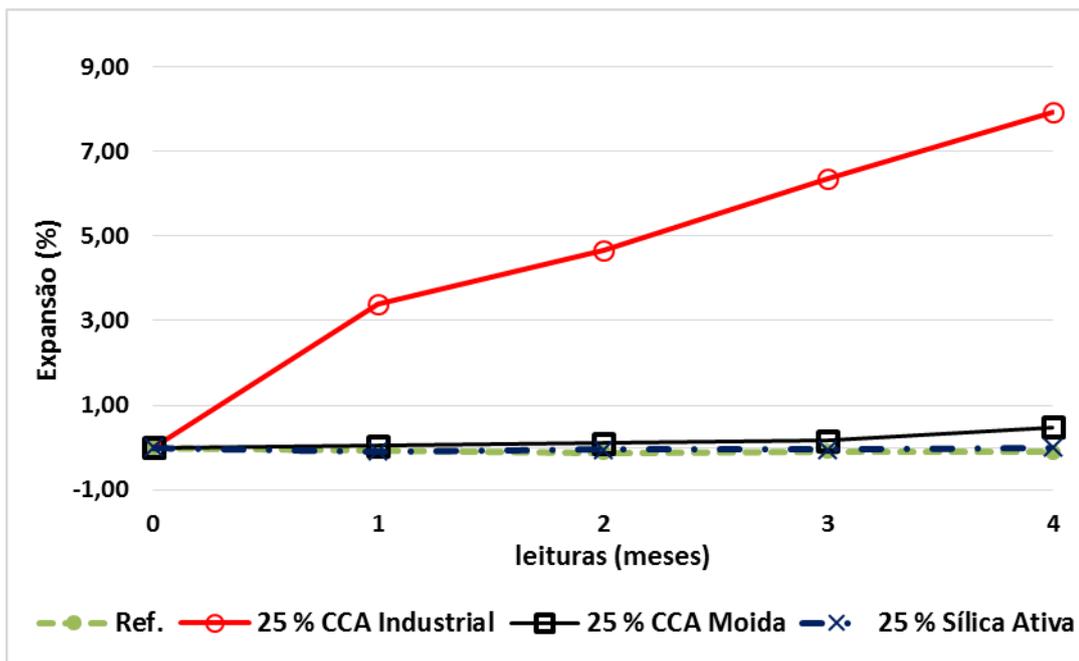


Figura 43 – Expansão média longitudinal dos prismas de pasta ao longo do tempo.

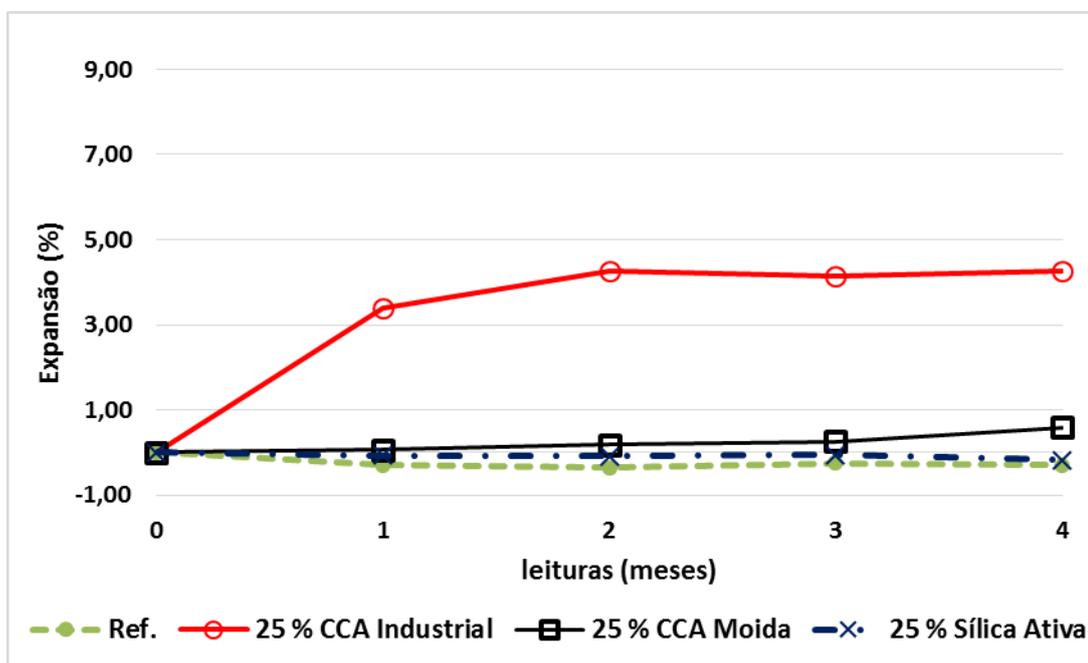


Figura 44 – Expansão média transversal dos prismas de pasta ao longo do tempo.

Através da análise estatística das expansões longitudinais e transversais, pode-se observar que não há diferença significativa entre as médias obtidas pelos prismas de pastas com o passar do tempo para o traço de referência (Figuras 43 e 44, respectivamente). O teste

Tukey revelou que a pasta de referência, somente com cimento padrão, usada como controle, não apresentou comportamento expansivo longitudinal e transversal no decorrer do tempo ($P > 0,05$) (Figuras 43 e 44, respectivamente). Dessa forma, este resultado foi satisfatório para um traço de referência, e com isso, é possível usá-lo como um parâmetro de comparação em relação às pastas com material suplementar ao cimento Portland para análise do potencial reativo frente à RAS.

A pasta com teor de 25 % de sílica ativa não demonstrou comportamento expansivo longitudinal (Figura 43) e transversal (Figura 44) com o passar do tempo ($P > 0,05$). Também é possível verificar que o comportamento expansivo dessa mistura foi semelhante ao da pasta de referência (Figuras 43 e 44). Este resultado indica que o teor de 25 % de sílica ativa usada como material suplementar ao cimento Portland não demonstrou potencial expansivo frente à RAS.

A pasta com 25 % de CCA moída (residual) demonstrou comportamento expansivo longitudinal (Figura 43) e transversal (Figura 44), somente no quarto mês de ensaio ($P < 0,05$). Também foi possível verificar uma leve evolução nas expansões longitudinais e transversais nessa mistura, diferentemente do ocorrido na pasta de referência (Figuras 43 e 44, respectivamente). Comparando os resultados dos prismas com CCA moída e o traço referência, foi possível visualizar que eles se distanciam com o passar do tempo. Este resultado indica que o teor de 25 % de CCA moída usada como material suplementar ao cimento Portland demonstrou potencial expansivo frente à RAS.

Os comportamentos expansivos longitudinais e transversais da pasta com CCA industrial estão apresentados nas figuras 43 e 44, respectivamente. Para essa adição já no primeiro mês de ensaio observou-se uma diferença significativa entre essa média e a média inicial ($P < 0,05$) (Figuras 43 e 44). Também é possível verificar a evolução de forma acentuada nas expansões longitudinais (Figura 43) e transversais (Figura 44) dessa mistura, diferentemente do ocorrido na pasta de referência e com CCA moída. Comparando-se os resultados das expansões longitudinais (Figura 43) e transversais (Figura 44) dos prismas de pasta com a CCA industrial e o traço referência, é possível visualizar que eles se distanciam muito no decorrer do experimento. Este resultado indica que o teor de 25 % de CCA industrial usada como material suplementar ao cimento Portland demonstrou potencial expansivo frente à RAS. Esse resultado não era esperado para um produto industrial e comercializado como adição pozolânica, mas corrobora com os resultados alcançados nos ensaios de prisma de argamassa e cubos de pasta.

Após a análise dos resultados das expansões longitudinais e transversais para cada traço, pode-se observar que as leituras da variação dimensional da menor dimensão do prisma (transversal) (Figura 44) estão de acordo com os resultados obtidos com as leituras realizadas na maior dimensão do prisma (longitudinal) (Figura 43).

O comportamento ao longo do tempo da sílica ativa, CCA residual e CCA industrial, empregadas como material suplementar ao cimento Portland no teor de 25 %, foi semelhante quando medidos longitudinalmente e transversalmente no ensaio de prismas de pasta a 48°C, e estão de acordo com os resultados obtidos no ensaio em barras de argamassa a 80° C conforme NBR 15577 4/5 em Höehr (2013) e neste trabalho (Figuras 20, 21 e 23).

4.3.2 Misturas com 1,25 % NaO equivalente

Nesta etapa são apresentados os resultados das pastas com CCA industrial e sílica ativa, com teores de 5, 25 e 50 %, no procedimento em que a concentração NaO equivalente adotada foi de 1,25 %, tanto na água de amassamento quanto na solução de imersão. Os resultados das expansões médias longitudinais e transversais dos prismas de pasta com 5, 25 e 50 % de CCA industrial, assim como o referência, ao longo do tempo, estão demonstrados nas figuras 45 e 46, respectivamente. Para avaliar o potencial reativo frente à RAS nas misturas com adição adotou-se como parâmetro de comparação do valor de medida dos traços de referência em cada idade de leitura (0, 1, 2, 3 e 4 meses) e a leitura inicial de cada traço.

A ANOVA de uma via da expansão média longitudinal e transversal verificou que há diferença significativa entre grupos ($F(27, 131) = 46,22$; $P < 0,0001$ para a expansão longitudinal e $F(27, 131) = 9,891$; $P < 0,0001$ para a expansão transversal).

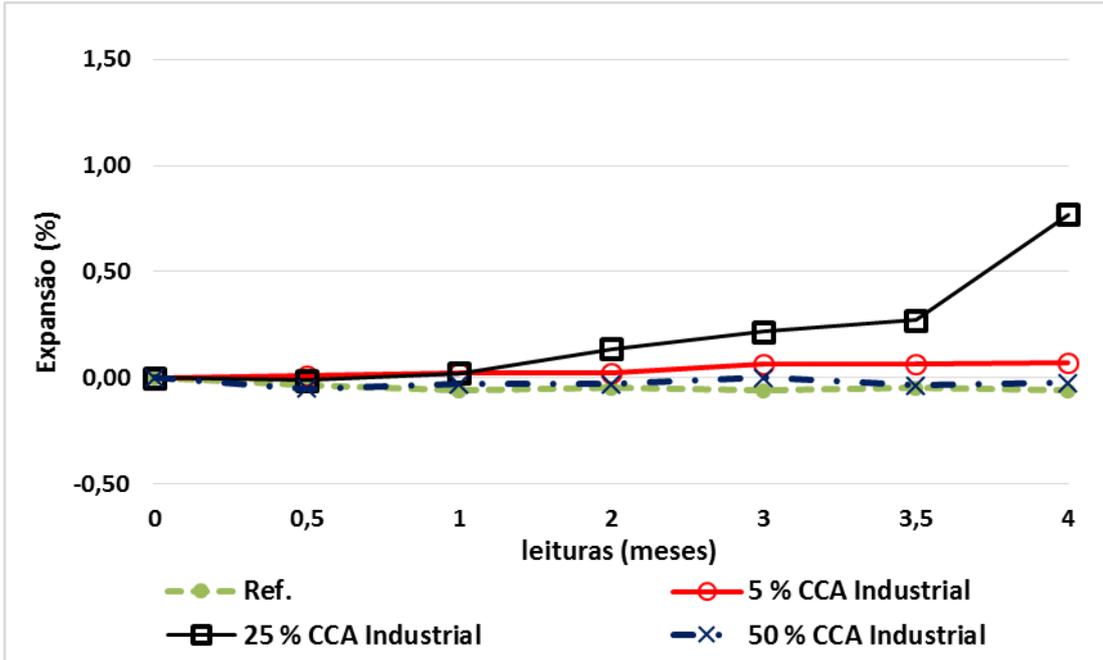


Figura 45 - Expansão média longitudinal dos prismas de pasta ao longo do tempo.

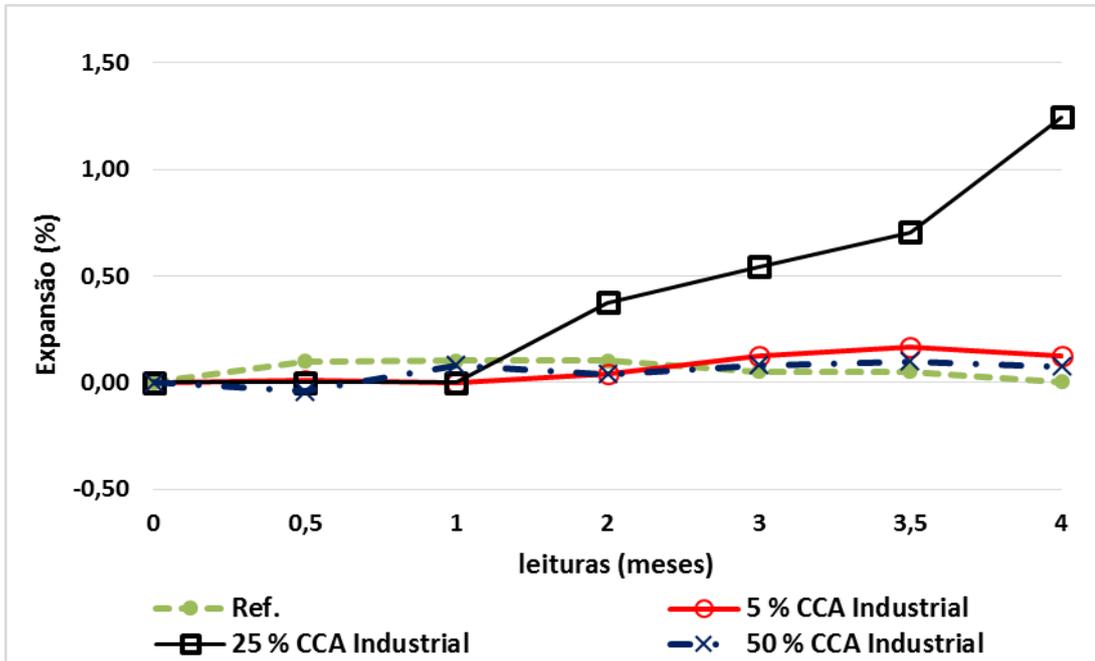


Figura 46 - Expansão média transversal dos prismas de pasta ao longo do tempo.

O teste Tukey revelou que a pasta de referência, somente com cimento padrão, usada como controle, não apresentou comportamento expansivo longitudinal (Figura 45) e transversal (Figura 46) com o passar do tempo ($P > 0,05$). Essa afirmação é plausível porque o

comprimento de medida na leitura inicial não aumentou em relação as demais leituras 0,5; 1; 2; 3; 3,5 e 4 meses. Este comportamento comprova a estabilidade desse traço para o fenômeno expansivo. Portanto, este resultado foi desejado para um traço controle, sendo possível usá-lo como parâmetro de comparação em relação as pastas com material suplementar ao cimento Portland para análise do potencial reativo frente à RAS.

Em relação as adições de CCA industrial, os traços com 5 e 50 % não demonstraram diferenças significativas entre às expansões longitudinais (Figura 45) e transversais (Figura 46) obtidas pelos prismas de pastas com o passar do tempo ($P > 0,05$). Dessa forma, estes teores de adição de CCA industrial não provocaram o fenômeno expansivo. Por isso, este comportamento indicaria o potencial não reativo frente à RAS desses teores para CCA industrial.

No entanto, para o traço com 25 % de CCA industrial, a partir do segundo mês de ensaio, observou-se um aumento significativo das médias das expansões longitudinais (Figura 45) e transversais (Figura 46) dos prismas de pastas com o passar do tempo ($P < 0,05$). Também é possível verificar pelas figuras 44 e 45 a evolução de forma acentuada nas expansões longitudinais e transversais, respectivamente, com o passar do tempo dessa mistura. Este fato foi diferente do ocorrido na pasta de referência, e nas pastas com teores de 5 e 50% de CCA industrial. Neste sentido, este resultado indica que o teor de 25 % de CCA industrial, usada como material suplementar ao cimento Portland, demonstrou grande potencial expansivo frente à RAS.

Com esses resultados, pode-se observar que as leituras da variação dimensional da menor dimensão do prisma (transversal) (Figura 46) estão de acordo com os resultados obtidos com as leituras realizadas na maior dimensão do prisma (longitudinal) (Figura 45).

A análise comparativa entre a pasta de referência e as pastas com teores diferentes de adições, no mesmo tempo de ensaio, identificou que os teores de 5 e 50 % de CCA industrial não apresentaram diferença significativa entre às médias das pastas de referência nas idades correspondentes, tanto para a expansão longitudinal (Figura 45) quanto para a expansão transversal (Figura 46). Portanto, estes teores de CCA industrial não provocaram o fenômeno expansivo por idade, indicando o potencial não reativo dos mesmos. Entretanto, a partir de dois meses de ensaio, demonstrou-se um aumento das expansões longitudinais e transversais para o teor de 25 % de CCA industrial quando comparado com a pasta de referência nas idades correspondentes (Figuras 45 e 46, respectivamente). Dessa forma, 25 % de CCA industrial provocou o fenômeno expansivo por idade, indicando o potencial reativo desse teor de adição.

Portanto, a partir dos resultados de expansão longitudinal e transversal obtidos no ensaio de prismas de pasta a 48°C de misturas com 1,25 % NaO equivalente, pode-se demonstrar que os teores de 25 e 50 % de CCA industrial empregada como material suplementar ao cimento Portland estão de acordo com os resultados obtidos no ensaio em barras de argamassa a 80°C conforme NBR 15577 4/5 em Höehr (2013) e neste trabalho (Figura 23). Porém, o teor de 5 %, que foi classificado como reativo no ensaio em barras de argamassa, porém para o ensaio em prisma de pasta não se apresentou potencialmente reativo. Esta contradição pode ser devido aos ajustes necessários a serem realizados no ensaio em prismas de pasta, mas também por esse teor apresentar valores de expansão nas barras de argamassa imediatamente superiores aos limites estabelecidos.

As figuras 47a, b, c e d mostram as imagens dos prismas de pasta com CCA industrial endurecida após 4 meses de ensaio.

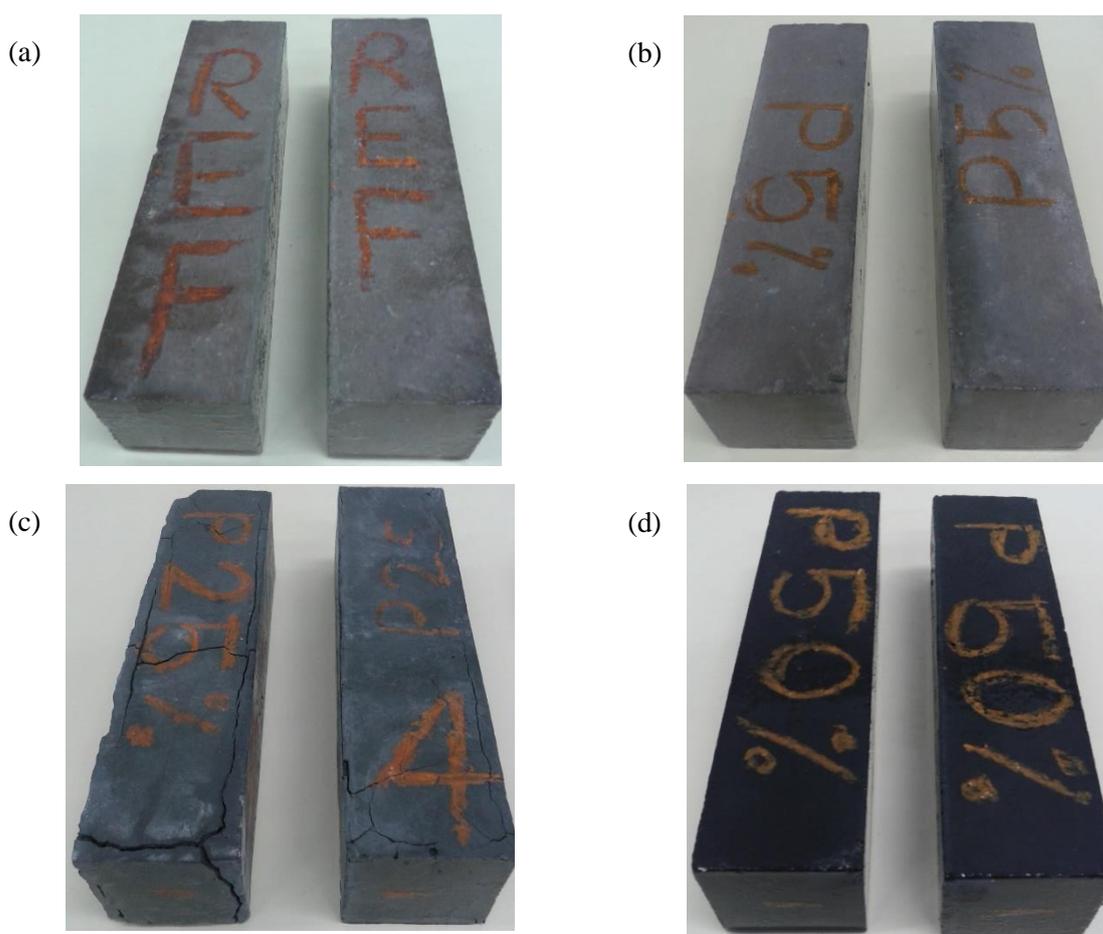


Figura 47 – Prisma de pasta de (a) referência, (b) 5% de CCA industrial, (c) 25% de CCA industrial e (d) 50 % de CCA industrial, após o ensaio.

Os prismas de referência, com 5 e 50 % de CCA industrial não apresentaram deformações ou fissuras após os 4 meses de ensaio, conforme identificado nas figuras 47a, b e d. No entanto, os prismas com 25 % de CCA industrial apresentaram grandes deformações e fissuras dispostas ao longo de toda sua superfície (Figura 47c). Esse alto grau de deformação das amostras com 25 % de CCA industrial está de acordo com o comportamento reativo indicado no ensaio de expansão.

Os resultados das expansões médias longitudinais e transversais dos prismas de pasta com 5, 25 e 50 % de sílica ativa, assim como o referência, ao longo do tempo, estão demonstrados nas figuras 48 e 49, respectivamente. A ANOVA de uma via verificou que há diferença significativa entre grupos para a expansão longitudinal ($F(26, 106) = 1,924$; $P < 0,05$). Porém, para a expansão transversal, não foi demonstrada diferença significativa entre os grupos ($F(26, 106) = 0,3514$; $P > 0,05$).

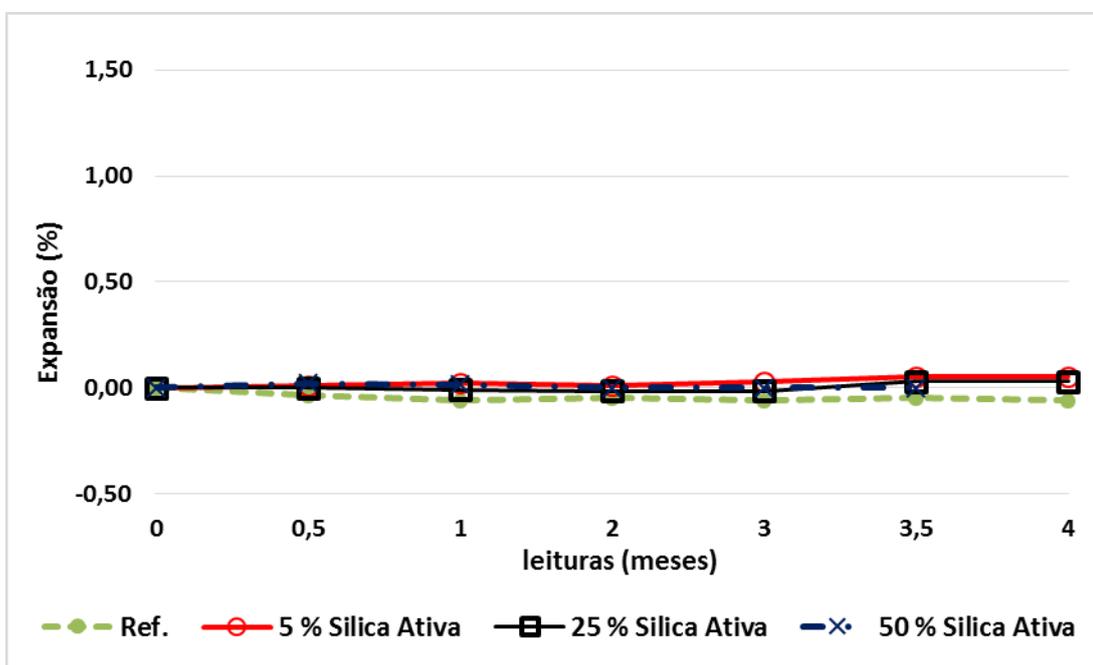


Figura 48 – Expansão média longitudinal dos prismas de pasta ao longo do tempo.

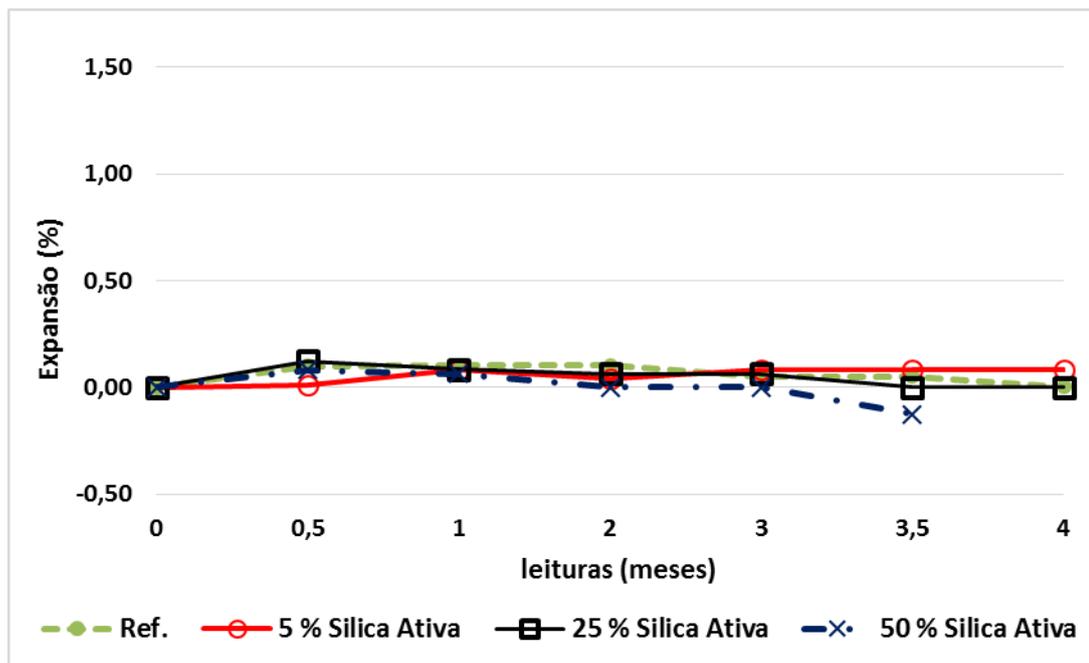


Figura 49 – Expansão média transversal dos prismas de pasta ao longo do tempo.

Em relação aos diferentes teores de adição de sílica ativa, o teste Tukey demonstrou que não há diferença significativa entre as médias das expansões longitudinais (Figura 48) e transversais (Figura 49) obtidas pelos prismas de pastas, com o passar do tempo, para nenhum traço ($P > 0,05$). Essa afirmação é plausível porque os comprimentos de medida aos 0,5; 1; 2; 3; 3,5 e 4 meses não aumentaram em relação leitura inicial. Dessa forma, estes teores de adição não provocaram o fenômeno expansivo. Dessa forma, pode-se demonstra que diferentes teores de sílica ativa não apresentaram comportamento reativo frente à RAS. Esse resultado era esperado para um produto industrial e comercializado como adição pozolânica.

A análise comparativa entre a pasta de referência e as pastas com teores diferentes de adições, no mesmo tempo de ensaio, identificou que nenhum dos teores de sílica ativa apresentaram diferença significativa entre das médias das pastas de referência nas idades correspondentes (Figuras 48 e 49). Portanto, estes teores não provocaram o fenômeno expansivo por idade, indicando o potencial não reativo dos mesmos. Os resultados obtidos no ensaio de prismas de pasta a 48°C demonstraram que a sílica ativa empregada como material suplementar ao cimento Portland nos teores de 5, 25 e 50 % estão de acordo com os resultados obtidos no ensaio em barras de argamassa a 80°C conforme NBR 15577 4/5 em Höehr (2013).

No entanto, os prismas confeccionados com 50 % de sílica ativa foram quebrando ao longo do tempo e no quarto mês não havia mais nenhum prisma para executar as leituras de

expansão longitudinal e transversal. O comportamento semelhante ocorreu com os prismas confeccionados com 25 % de sílica ativa os quais também foram quebrando ao longo do tempo, restando somente dois, de um total de seis, no quarto mês.

Essas rupturas ocorreram da mesma maneira em todos os CPs, em posições aleatórias ao longo da seção no sentido transversal dos prismas e sem nenhum aviso prévio, pois não surgiam fissuras anteriores a ruptura nos locais da ruptura. Esse fenômeno pode ter ocorrido devido a elevada resistência a compressão dessas pastas maior que 74 MPa conforme identificado na figura 51, que não eram capazes de absorver as deformações provocadas pelos produtos expansivos tipo gel conforme identificado na MEV (Figura 59). No entanto, é necessário uma maior investigação para uma real comprovação desse fenômeno de ruptura.

Os resultados obtidos com as leituras da variação dimensional da menor dimensão do prisma (transversal) estão de acordo com os resultados obtidos com as leituras realizadas longitudinalmente. Segundo a proximidade dos resultados médios e da variabilidade decorrente do ruído experimental, não foi possível afirmar que alterações de nível do fator controlável provocaram mudanças na variável de resposta. Sendo assim, os fatores tempo e teor de adição não provocaram diferenças significativas na variação dimensional dos prismas de pasta. Dessa forma, não foi possível identificar se estes teores de adição de sílica ativa nas idades de 0,5; 1; 2; 3; 3,5 e 4 meses provocariam o fenômeno expansivo. Portanto, a sílica ativa quando usada como material suplementar ao cimento Portland nos teores de 5, 25 e 50 % apresenta potencial um não reativo.

As figuras 50 a, b, c e d mostram as imagens dos prismas de pasta com sílica ativa endurecida após 4 meses de ensaio.

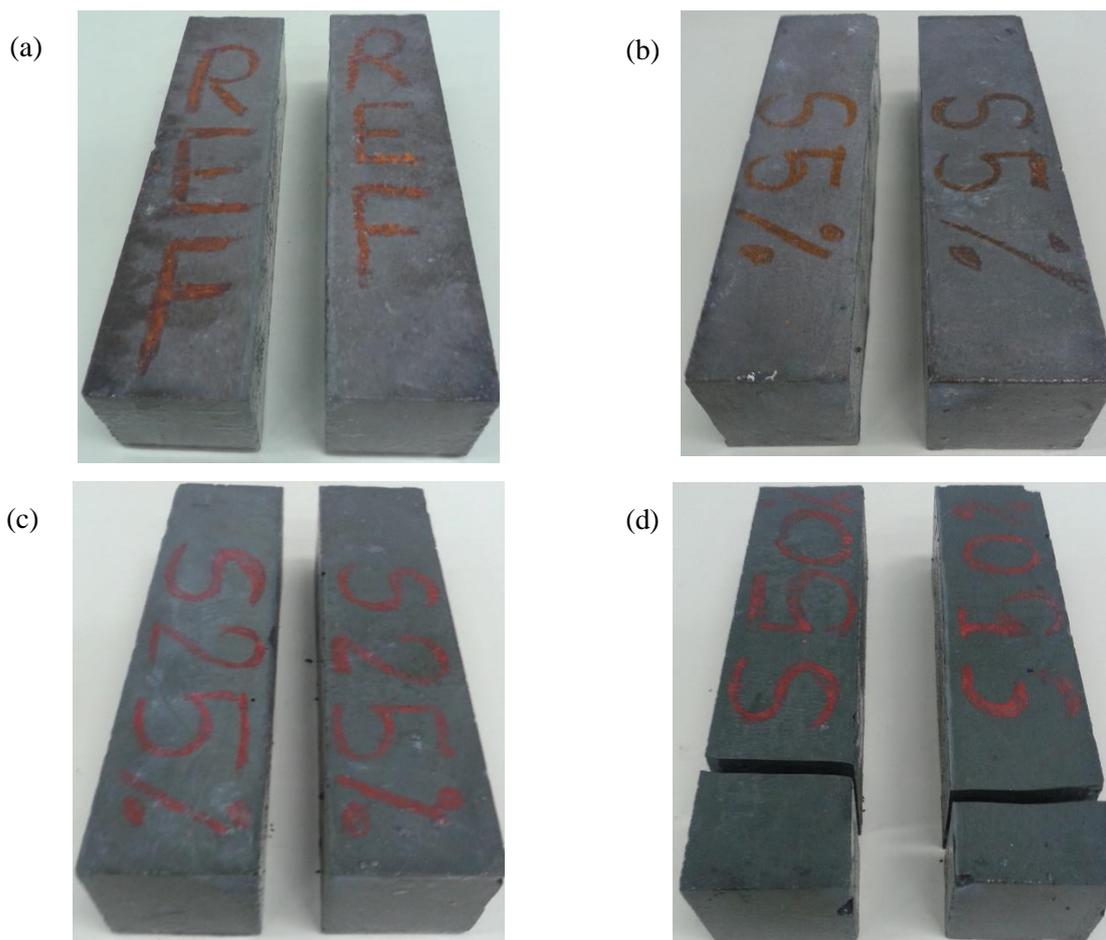


Figura 50 – Prisma de pasta de (a) referência, (b) 5% de sílica ativa, (c) 25% de sílica ativa e (d) 50 % de sílica ativa, após ensaio.

Os prismas com 5 % sílica ativa não apresentaram deformações ou fissuras após os 4 meses de ensaio, conforme identificado na figura 50b. No entanto, os prismas com 50 % de sílica ativa quebraram (Figura 50d).

4.3.3 Misturas com 1,25 % NaO equivalente – compressão

Os prismas que passaram pelo ensaio descrito no item 4.3.2 foram aproveitados e rompidos à compressão axial ao sentido transversal dos prismas, sendo os resultados obtidos descritos na figura 51 e tabela 18.

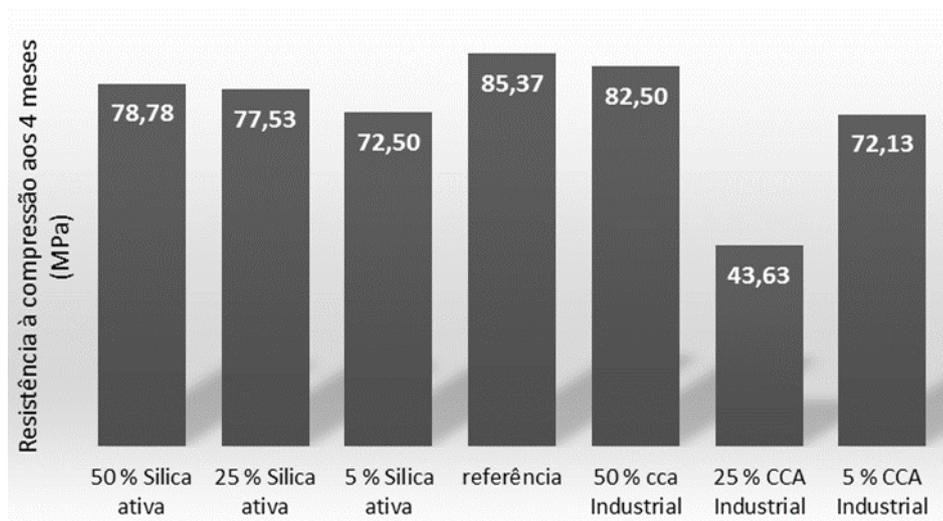


Figura 51 – Resistência média à compressão prisma de pasta aos 4 meses (MPa).

Tabela 18 – Resistências individuais, médias e potencial à compressão axial dos prismas.

N° CP	Resistência à compressão (MPa)						
	Adições (%)						
	Sílica ativa			Ref.	CCA industrial		
	5	25	50	0	5	25	50
1	72,70	74,10	87,90	81,90	72,40	56,90	82,50
2	70,90	80,30	71,20	85,60	71,90	37,00	79,00
3	76,00	74,70	74,10	89,80	75,90	42,80	84,30
4	71,00	75,40	90,60	83,40	70,60	43,00	84,00
5	71,30	79,50	76,80	88,90	73,00	38,30	76,00
6	73,10	81,20	72,10	82,60	69,00	43,80	89,20
Média	72,50	77,53	78,78	85,37	72,13	43,63	82,50
Potencial	73,10	81,12	90,60	89,80	75,90	56,90	89,20
Desvio padrão	1,94	3,14	8,38	3,34	2,33	7,07	4,58
Coeficiente de variação	0,027	0,040	0,106	0,039	0,032	0,162	0,055

Avaliando comparativamente os resultados apresentados na figura 51 em relação ao traço referência, constatou-se que todas as adições provocaram redução na resistência média à

compressão. As pastas que apresentaram maior resistência média à compressão foram às aquelas com 50 % de CCA industrial, 25 e 50 % de sílica ativa, sendo encontrados valores próximos a 80 MPa. Esses resultados são interessantes, pois essas pastas apresentaram valores de compressão elevados em grandes cargas de adição. O teor de 5 % de CCA industrial e sílica ativa promoveu uma resistência próxima a 72 MPa, em ambas as pastas, e valor inferior as demais pastas. No entanto, a pasta com 25 % de CCA industrial apresentou um valor próximo a 43 MPa. Este valor é muito inferior em relação às resistências médias das demais pastas, e corresponde a metade do valor da pasta de referência. Isso se deve a intensidade do fenômeno expansivo provocado pela RAS, quando usado o teor de 25 % de CCA industrial, o que provocou a degradação dos CP.

4.4 ENSAIO DE MEV COM EDS NAS PASTAS

As amostras extraídas das pastas (descrito no item 4.3) que passaram pelo novo ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na₂O equivalente por massa de cimento foram selecionadas para a análise da microestrutura por MEV com EDS. As investigações foram realizadas nessas amostras, pois não há interferência do agregado, e embora acelerado, o ensaio apresenta temperatura mais branda e concentração de Na₂O equivalente inferior aos demais ensaios. A análise em pasta foi selecionada, pois facilitaria a identificação dos compostos das reações expansivas provocada pela adição de CCA e demais produtos das reações nas outras misturas investigadas. Este ensaio, por apresentar condições mais brandas de temperatura e concentração, formariam compostos semelhantes àqueles formados em condições naturais de temperatura e concentração.

As misturas selecionadas para análise de sua microestrutura foram: referência, 25 % de CCA industrial, 50 % de CCA industrial, 25 % de sílica ativa e 50 % de sílica ativa. As misturas com 5 % de CCA industrial e 5 % de sílica ativa foram suprimidas dessa investigação pois não apresentaram resultados expressivos.

A mistura com 25 % de CCA industrial apresentou o maior resultado para expansão e perda de resistência à compressão em todas as metodologias empregadas, sendo importante verificar visualmente e quimicamente de forma avançada a sua microestrutura. No entanto, a mistura com 25 % de sílica ativa, apesar de não apresentar comportamento expansivo e perda de resistência à compressão, também foi investigada. Essa investigação se fez necessária para

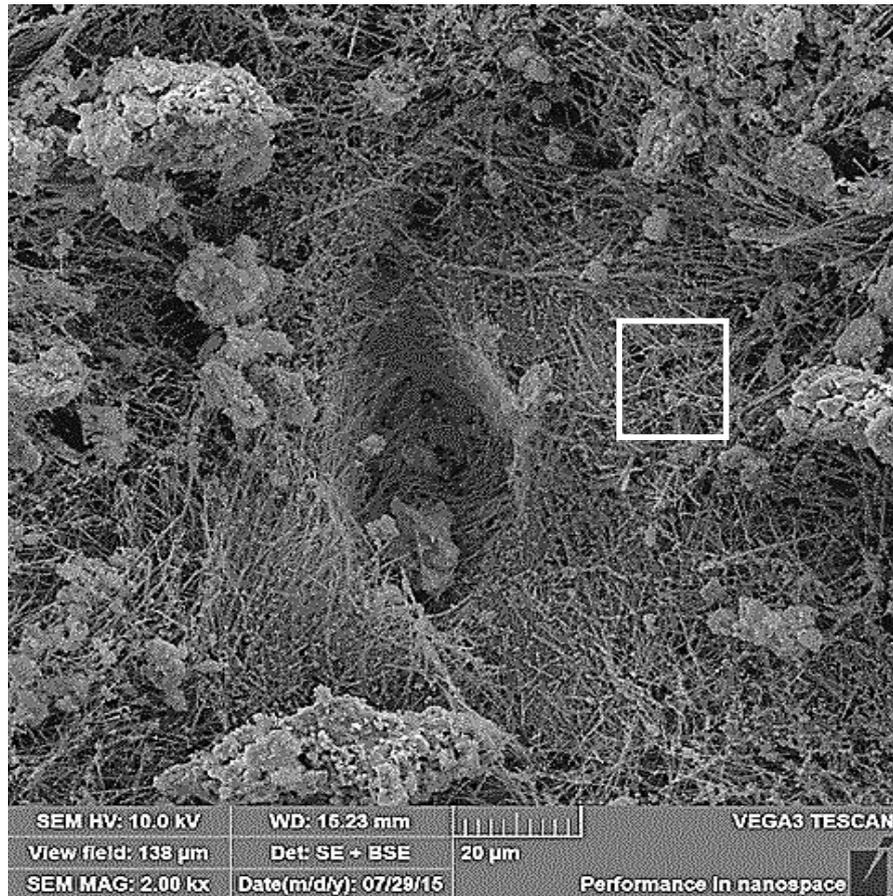
auxiliar a identificar o motivo pelo qual ambas adições ricas em sílica, empregadas num mesmo teor de 25 % em substituição ao cimento Portland, provocam comportamentos distintos frente à RAS.

Em contrapartida, a CCA industrial e a sílica ativa empregadas no teor de 50 % em substituição ao cimento Portland demonstraram comportamento diferente dos teores menores. A CCA industrial não provocou expansão nem perda de resistência, enquanto a sílica ativa provocou a quebra dos CP, sem provocar expansão. As análises realizadas por MEV foram em superfícies de fratura coletadas da região interior dos prismas de pasta. As figuras 52 a 61 representam as micrografias e os EDS das pastas investigadas nesse trabalho.

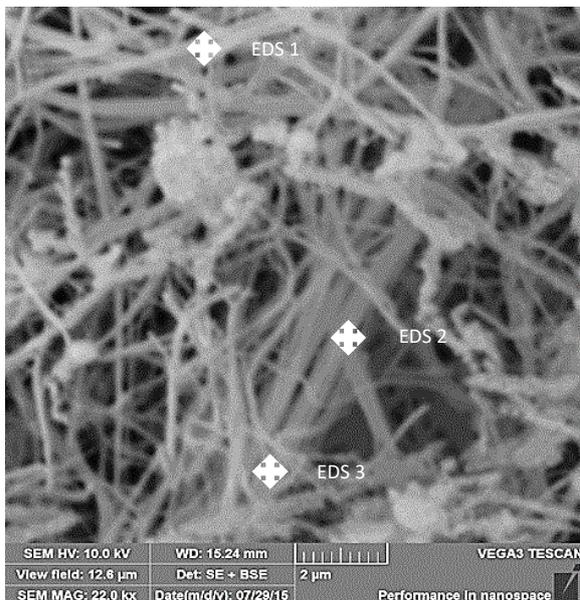
As figuras 52 a 55 representam as micrografias e os EDS das amostras coletadas da pasta com 25 % de CCA industrial.

Conforme visualizado na micrografia representada pela figura 52, a superfície da amostra coletada da pasta com 25 % de CCA industrial é basicamente constituída por estruturas aciculares e tortuosas aglomeradas de forma irregular, sobrepondo-se umas às outras. Nessa amostra não foi encontrada estrutura monolítica ao longo da inspeção da sua superfície. Também é possível identificar que o próprio poro da amostra, que pode ter sua origem devido a algum elemento que tenha sido consumido no processo de formação da pasta, apresenta estruturas aciculares e tortuosas aglomeradas de forma irregular que se sobrepõem umas às outras. A morfologia apresentou aspecto acicular semelhante à representada na figura 52 também foi observada em produtos cristalizados de RAA preenchendo poros e recobrando cristais de quartzo em barras de argamassa moldadas com agregado milonito granítico e cimento CP V-ARI, que passaram pelo ensaio acelerado em solução alcalina 1N de NaOH a 80°C durante 28 dias (Munhoz, 2007). Em Way & Shayan (1993), a caracterização de produtos sintetizados da RAA e identificados pelo EDS como Si, Ca e K, apresentaram morfologia semelhante aos da figura 52b. Os autores nomearam esse produto, devido a sua morfologia, como ripas exibindo pontas desfiadas e após a lavagem com água esses produtos apresentaram forma cristalina bem definida.

(a)



(b)



(c)

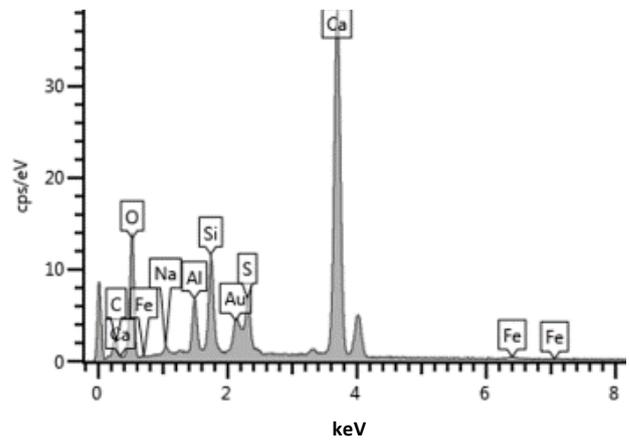


Figura 52 – Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 25 % de CCA industrial, identificação de estruturas aciculares tortuosas dispersas formando a superfície da pasta (a e b), EDS das estruturas aciculares tortuosas (c).

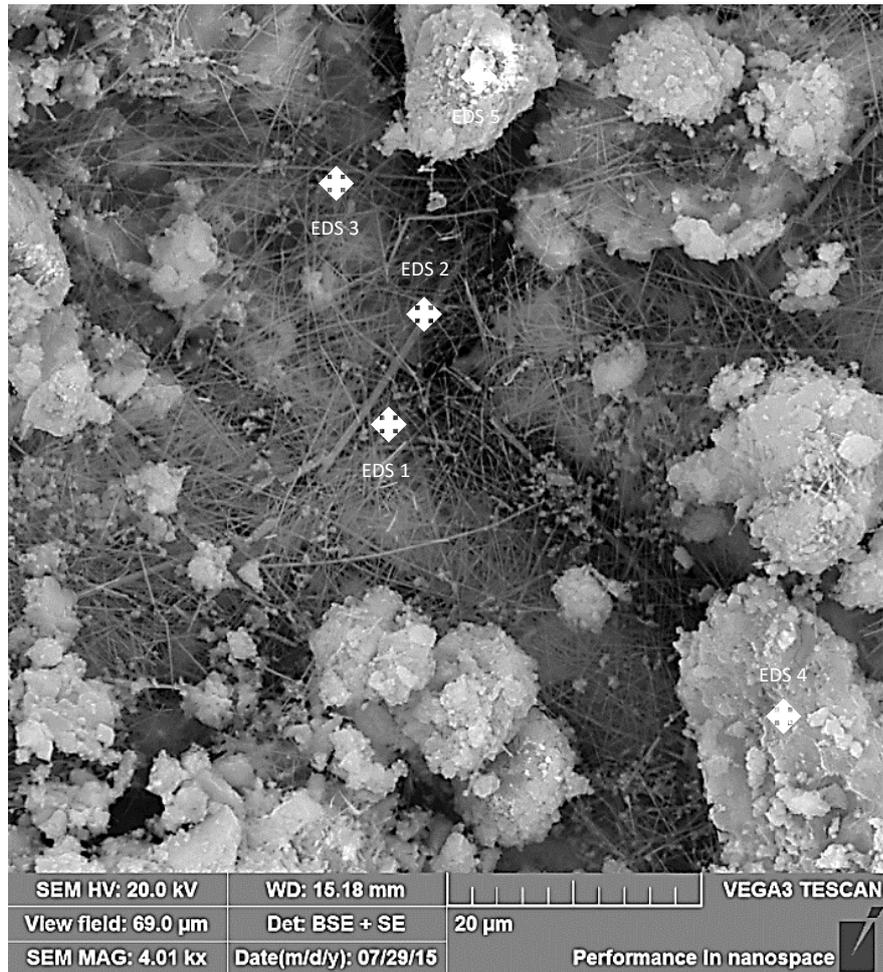
Tabela 19 - Composição de óxido (Pp.%) das estruturas aciculares tortuosas dos produtos formados na amostra com 25 % de CCA industrial (Figura 52b) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na₂O equivalente, após 4 meses.

Produtos aciculares tortuosos											
Óxidos	C	O	Fe	Mg	Ca	Si	Al	S	Na	Ca/Si	(Na+K)/Si
EDS 1	10,38	52,45	0,32	0,0	26,36	4,16	2,66	2,95	0,73	6,34	0,17
EDS 2	8,95	49,76	1,25	0,0	29,09	4,95	2,65	2,43	0,92	5,88	0,18
EDS 3	11,33	52,65	0,46	0,17	25,5	4,79	2,23	2,14	0,73	5,32	0,15
Média	10,22	51,62	0,68	0,06	26,98	4,63	2,51	2,51	0,79	5,85	0,17

Algumas considerações são pertinentes quanto a análise de EDS pontuais dos produtos formados nas pastas com 25 % de CCA industrial. A relação cálcio/sílica (Ca/Si) das estruturas aciculares e tortuosas ficaram entre 5,3 e 6,4, e todas apresentaram enxofre (S) entre 2,1 e 3,0 %, sódio (Na) entre 0,7 e 0,95 % e alumínio entre 2,2 e 2,7 % (tabela 19).

Conforme visualizado na micrografia representada pela figura 53, a superfície da amostra coletada da pasta com 25 % de CCA industrial é basicamente constituída por estruturas aciculares e delgadas, aglomeradas de forma irregular, sobrepondo-se umas às outras. Também é possível identificar que a fissura é preenchida por essas estruturas aciculares e delgadas, indicativo que elas provocaram a fissura ou se formaram após. Nessa amostra foram encontradas estruturas sólidas dispersas ao longo da sua superfície.

(a)



(b)

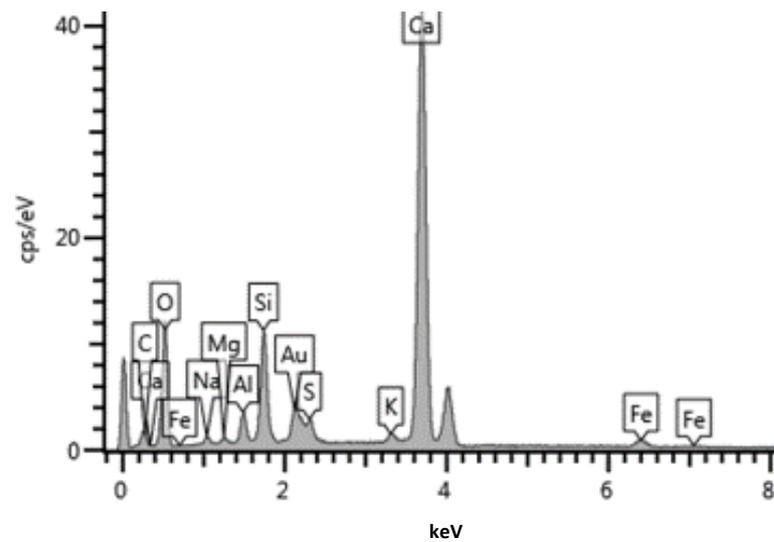


Figura 53 - Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 25 % de CCA industrial com identificação de estruturas maciças e aciculares delgadas dispersas em fraturas na superfície da pasta (a), EDS das acículas delgadas (b).

Tabela 20 - Composição de óxido (Pp.%) das estruturas aciculares delgadas e dos produtos formados na amostra com 25 % de CCA industrial (Figura 53a) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na₂O equivalente, após 4 meses.

Produtos aciculares delgados												
Óxidos	C	O	Fe	Mg	Ca	Si	Al	S	K	Na	Ca/ Si	(Na+K)/ Si
EDS 1	4,88	52,62	1,35	0,3	32,2	4,79	1,5	1,21	0,51	0,64	6,72	0,24
EDS 2	5,11	53,54	1,08	0,71	30,2	4,52	1,97	1,76	0,47	0,65	6,68	0,25
EDS 3	3,33	31,56	3,29	0,24	53,04	5,22	0,92	1,29	0,83	0,49	10,2	0,25
Média	4,44	45,91	1,91	0,42	38,48	4,84	1,46	1,42	0,60	0,59	7,87	0,25
Demais produtos												
Óxidos	C	O	Fe	Mg	Ca	Si	Al	S	K	Na	Ca/ Si	(Na+K)/ Si
EDS3/4	6,96	53,59	0,86	1,05	21,92	11,9	1,36	0,0	0,92	1,39	1,83	0,19
EDS5/5	6,71	46,32	0,41	0,33	38,66	6,22	0,76	0,0	0,0	0,58	6,21	0,09
Média	6,84	49,96	0,64	0,69	30,29	9,06	1,06	0,00	0,46	0,99	4,02	0,14

As análises de EDS pontuais da segunda amostra identificaram que os produtos das estruturas aciculares apresentaram uma relação Ca/Si entre 6,7 e 10,2, todas apresentaram S entre 1,09 e 1,76 %, Na entre 0,49 e 0,65 % e Al entre 0,92 e 1,97 %. Também foi identificado o potássio (K) entre 0,47 e 0,83 % e magnésio (Mg) entre 0,3 e 0,71 (Tabela 20). O Mg em maior teor e o K não foram identificados nas acículas tortuosas da amostra anterior (Tabela 19).

Conforme visualizado na micrografia representada pela figura 54, a superfície da amostra coletada da pasta com 25 % de CCA industrial apresenta estrutura maciça e estruturas aciculares delgadas que parecem crescer em alguns pontos da superfície. Nessa amostra também foram encontradas estruturas maciças dispersas ao longo da sua superfície.

(a)



(b)

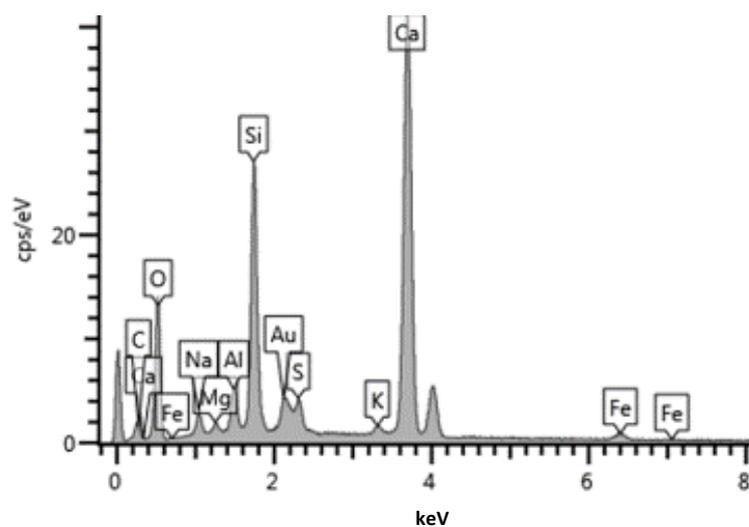


Figura 54 - Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 25 % de CCA industrial, identificação de estruturas maciças e aciculares delgadas dispersas na superfície da pasta (a), EDS das acículas delgadas (b).

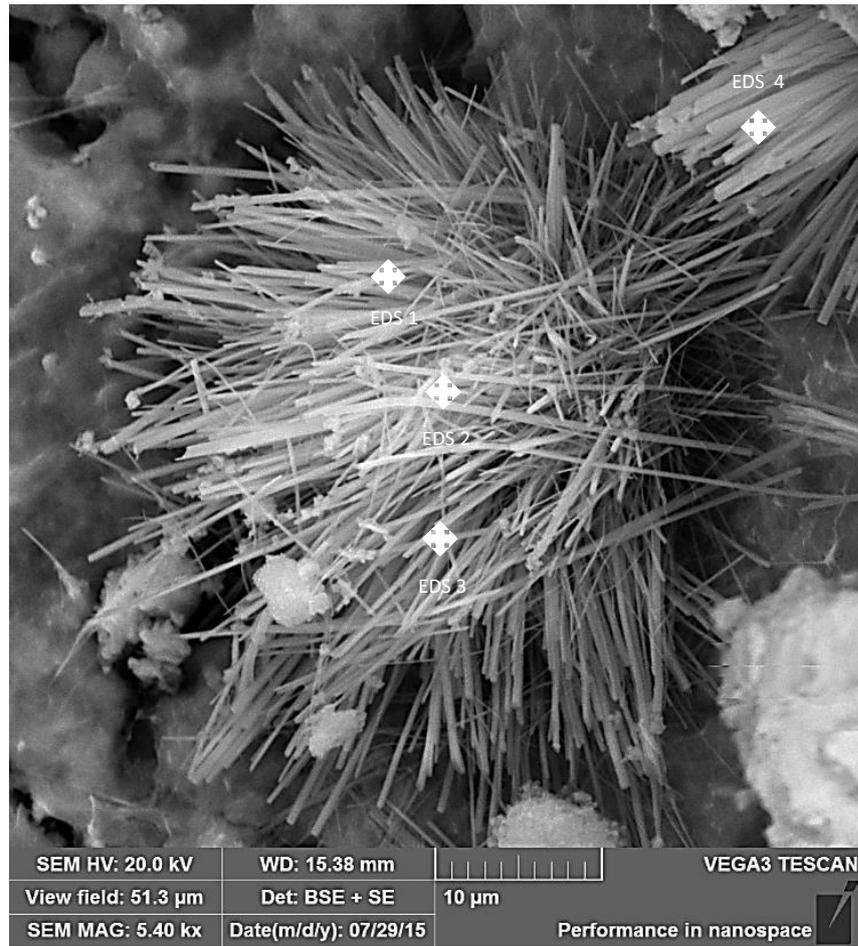
Tabela 21 - Composição de óxido (Pp.%) das estruturas aciculares delgadas e dos produtos formados na amostra com 25 % de CCA industrial (Figura 54a) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na₂O equivalente, após 4 meses.

Produtos aciculares delgados												
Óxidos	C	O	Fe	Mg	Ca	Si	Al	S	K	Na	Ca/ Si	(Na+K)/ Si
EDS 1	4,19	41,6	0,54	0,13	38,7	9,94	1,6	1,61	0,76	0,92	3,89	0,17
EDS 2	6,21	49,89	1,09	0,49	27,1	9,86	1,71	1,56	0,46	1,67	2,76	0,21
EDS 3	8,89	49,89	0,38	0,29	28,6	4,73	2,69	3,94	0,0	0,62	6,0	0,13
Média	6,43	47,13	0,67	0,30	31,5	8,18	2,00	2,37	0,41	1,07	4,22	0,17
Demais produtos												
Óxidos	C	O	Fe	Mg	Ca	Si	Al	S	K	Na	Ca/ Si	(Na+K)/ Si
EDS 4	9,94	58,53	0,38	0,36	22,6	5,19	1,1	0,0	0,36	0,76	4,35	0,22
EDS 1	10,5	35,35	0,0	0,0	14,3	37,8	0,58	0,53	0,52	0,43	0,38	0,03
Média	10,22	46,94	0,19	0,18	18,4	21,50	0,84	0,27	0,44	0,60	2,36	0,12

As análises de EDS pontuais da terceira amostra identificaram que os produtos das estruturas aciculares apresentaram, relação Ca/Si entre 2,65 e 3,9, todas apresentaram S entre 1,56 e 1,61 %, Na entre 0,92 e 1,67 % e Al entre 1,6 e 1,7 %. Também foi identificado a presença de K nessa amostra entre 0,46 e 0,76 % e Mg entre 0,13 e 0,49 (Tabela 21). O Mg em maior teor e o K não foram identificados nas acículas tortuosas (Tabela 19). Mas, composição química semelhante as acículas representadas na figura 52a (Tabela 20).

Conforme visualizado na micrografia representada pela figura 54 na superfície da amostra coletada da pasta com 25 % de CCA industrial foi identificado num poro com estrutura maciça, ramos de estruturas aciculares e delgadas com morfologia típica de Thaumassite (TRITTHART et al, 2011; MITTERMAYR et al, 2011; MITTERMAYR et al, 2013).

(a)



(b)

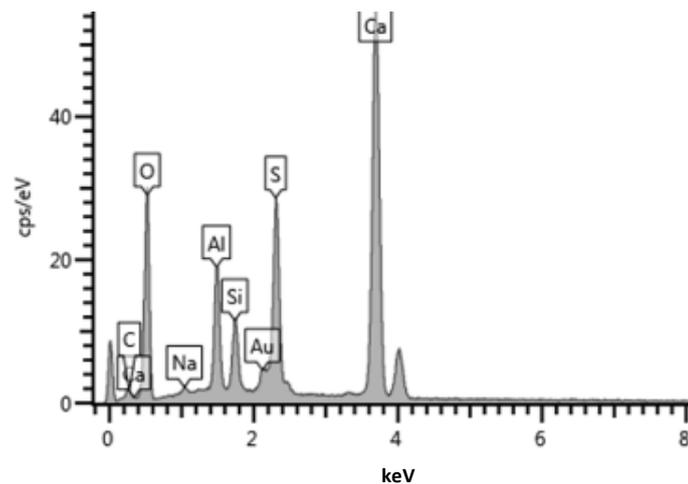


Figura 55 - Micrografia obtida em MEV da amostra extraída da pasta com 25 % de CCA industrial, identificação de estruturas aciculares delgadas dispersas no poro da pasta (a), EDS das acículas delgadas (b).

Tabela 22 - Composição de óxido (Pp.%) das estruturas aciculares delgadas dos produtos formados na amostra com 25 % de CCA industrial (Figura 55) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na₂O equivalente, após 4 meses.

Produtos aciculares delgados										
Óxidos	C	O	Fe	Ca	Si	Al	S	Na	Ca/Si	(Na+K)/Si
EDS 1	4,88	59,13	0,17	23,27	1,66	3,91	6,72	0,25	14,02	0,15
EDS 2	5,65	65,31	0,0	16,83	1,79	4,07	5,95	0,4	9,40	0,22
EDS 3	5,54	57,05	0,0	22,36	2,42	4,56	7,64	0,43	9,24	0,18
EDS 4	6,96	61,98	0,17	18,38	3,44	3,35	5,05	0,67	5,34	0,19
Média	5,76	60,87	0,09	20,21	2,33	3,97	6,34	0,44	9,50	0,19

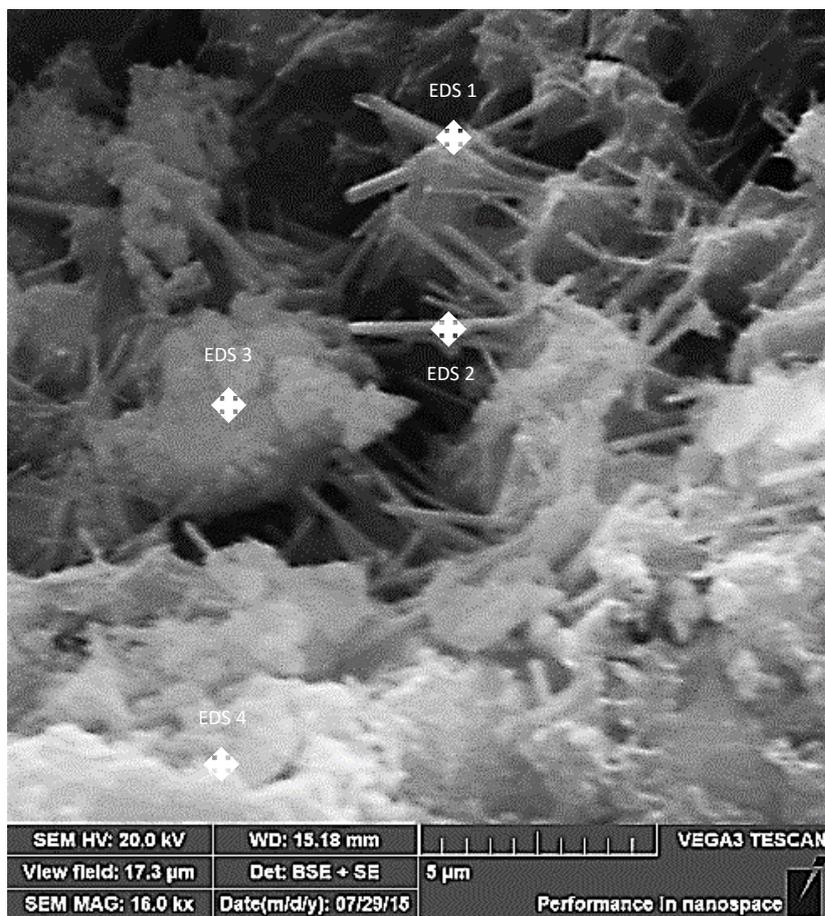
As análises de EDS pontuais da quarta amostra identificaram que os produtos das estruturas aciculares apresentaram relação Ca/Si entre 9,2 e 14,0, todas apresentaram S entre 5,95 e 7,64 %, e estes valores foram maiores quando comparado com as demais amostras. Em complemento, foram identificados os teores de Na entre 0,25 e 0,43 % e de Al entre 3,91 e 4,56 %, mas não foram identificadas a presença de K e Mg nessa amostra (Tabela 22).

Apesar da análise de EDS ser semi-quantitativa, é possível identificar que pequenas diferenças na composição química dos compostos formados nas pastas interferem nas morfologias visualizadas na MEV. As acículas delgadas desenvolvidas em todas as amostras coletadas da pasta com 25 % de CCA industrial apresentaram carbono (C), Ca, Si, Na, Al e S em todos os EDS. No entanto, esses elementos encontravam-se em diferentes teores e em alguns casos também foi identificada a presença de K e Mg nesses produtos.

Algumas considerações são pertinentes quanto a análise de EDS pontuais dos produtos formados nas pastas com 25 % de CCA industrial. A relação cálcio sílica (Ca/Si) das estruturas aciculares e tortuosas ficaram entre 5,3 e 6,4, todas apresentaram enxofre (S) entre 2,1 e 3,0 %, sódio (Na) entre 0,7 e 0,95 % e Al entre 2,2 e 2,7 %. Outra consideração importante a relatar é que foram extraídas quatro amostras de três prismas diferentes, sendo cada imagem gerada de uma única amostra da pasta com 25 % de CCA industrial.

As figuras 56 e 57 representam as micrografias e os EDS das amostras coletadas da pasta com 50 % de CCA industrial. Conforme visualizado na micrografia representada pela figura 56, na superfície da amostra coletada da pasta com 50 % de CCA industrial foram identificadas, em um poro, estruturas aciculares curtas dispersas ao longo da superfície.

(a)



(b)

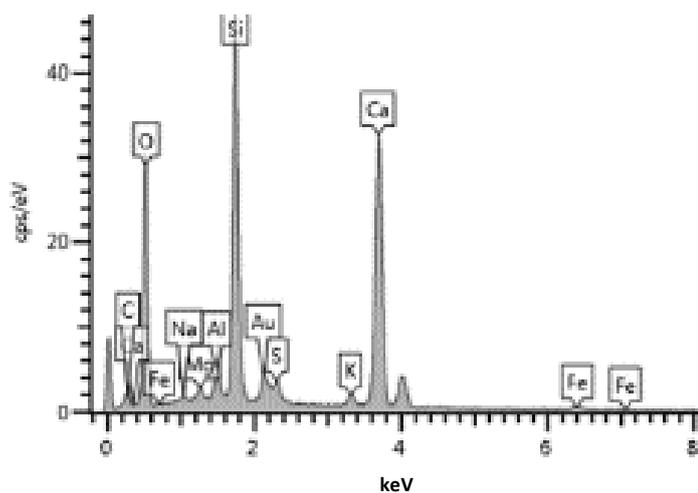


Figura 56 - Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 50 % de CCA industrial, identificação de estruturas maciças e aciculares dispersas no poro da pasta (a), EDS das acículas delgadas (b).

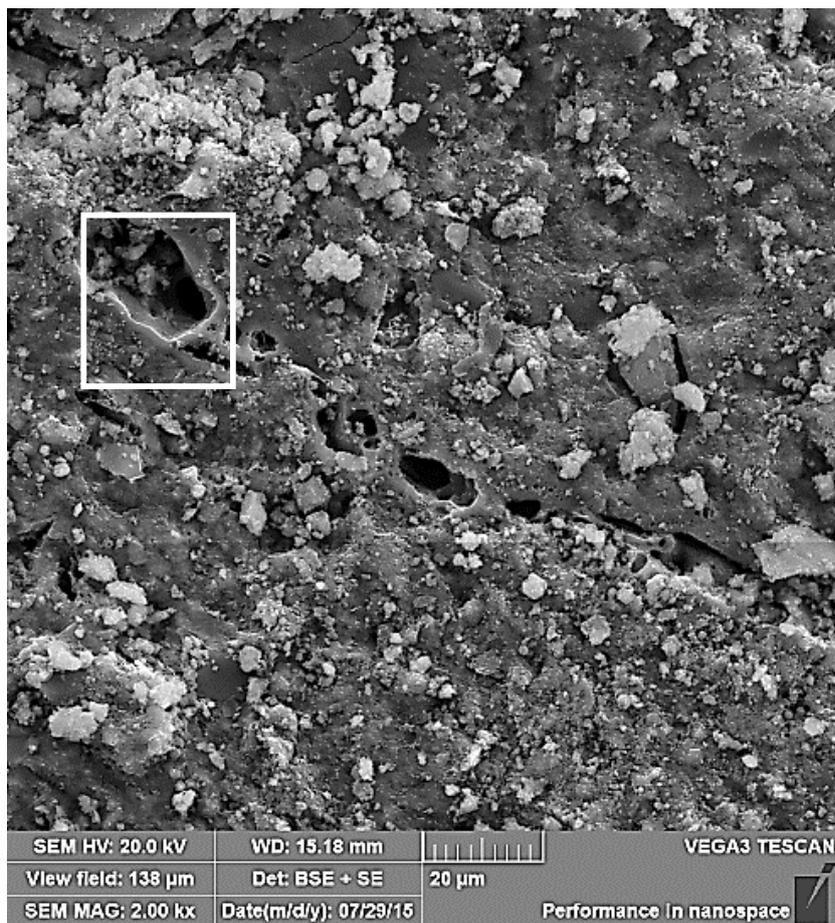
Tabela 23 - Composição de óxido (Pp.%) das estruturas aciculares dos produtos formados na amostra com 50 % de CCA industrial (Figura 56) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na₂O equivalente, após 4 meses.

Produtos aciculares												
Óxidos	C	O	Fe	Mg	Ca	Si	Al	S	Na	Ca/Si	(Na+K)/Si	
EDS 1	0,0	63,2	0,5	0,61	17,54	14,5	1,27	1,16	0,56	1,21	0,04	
EDS 2	2,5	61,7	0,54	0,56	17,4	14,1	1,22	1,05	0,36	1,23	0,03	
Média	1,3	62,4	0,52	0,59	17,47	14,3	1,25	1,11	0,46	1,22	0,03	
Demais produtos												
Óxidos	C	O	Fe	Mg	Ca	Si	Al	S	Na	K	Ca/Si	(Na+K)/Si
EDS 3	6,1	59,1	0,19	0,25	7,92	25,5	0,51	0,0	0,0	0,0	0,31	0,00
EDS 4	6,9	58,2	0,28	0,2	12,23	18,4	0,7	0,0	0,5	0,8	0,66	0,07
Média	6,5	58,6	0,24	0,23	10,08	21,95	0,61	0,00	0,25	0,4	0,49	0,04

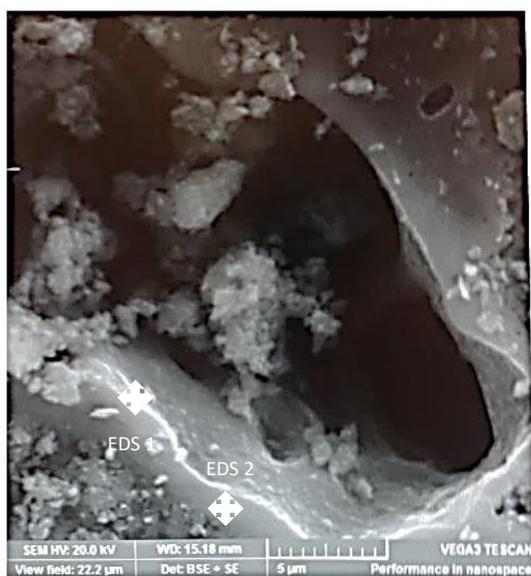
Através das análises de EDS pontuais da amostra com 50 % de CCA, foi possível identificar que os produtos com morfologia aciculares dispersas no poro da pasta apresentaram composição química diferente dos demais. Essas acículas apresentaram relação Ca/Si em torno de 1,2, teor de Al em torno de 1,2 %, teor de Na entre 0,36 e 0,56 % e teor de S entre 1,05 e 1,16 % (Tabela 23). Porém, os demais compostos não apresentaram S em sua composição, uma menor relação Ca/Si entre 0,31 e 0,67 e teor de Al entre 0,51 e 0,7 % (Tabela 23).

Conforme visualizado na micrografia representada pela figura 57a, a superfície da amostra coletada da pasta com 50 % de CCA industrial é basicamente maciça com alguns vazios. Esses vazios apresentam morfologia de partículas de CCA que parecem ter se integrado à pasta (Figura 57b).

(a)



(b)



(c)

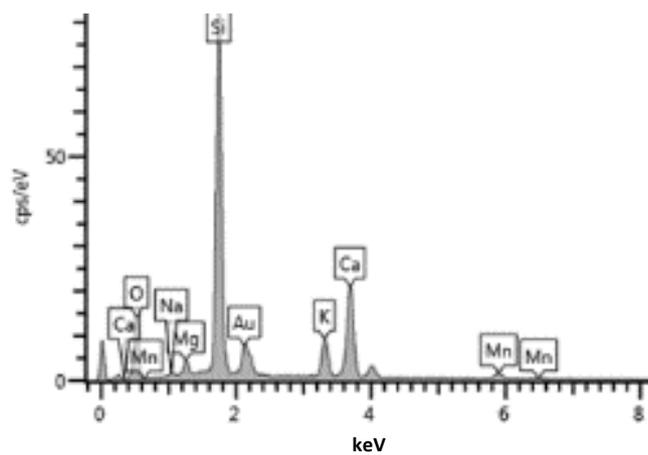


Figura 57 – (a) Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 50 % de CCA industrial e (b) micrografia aproximada demarcada (quadrado), identificação de vazios em formato de partícula de CCA na superfície da pasta (a e b), EDS da borda da partícula de CCA (c).

Tabela 24 - Composição de óxido (Pp.%) na borda da partícula de CCA na amostra com 50 % de CCA industrial (Figura 57) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na₂O equivalente, após 4 meses.

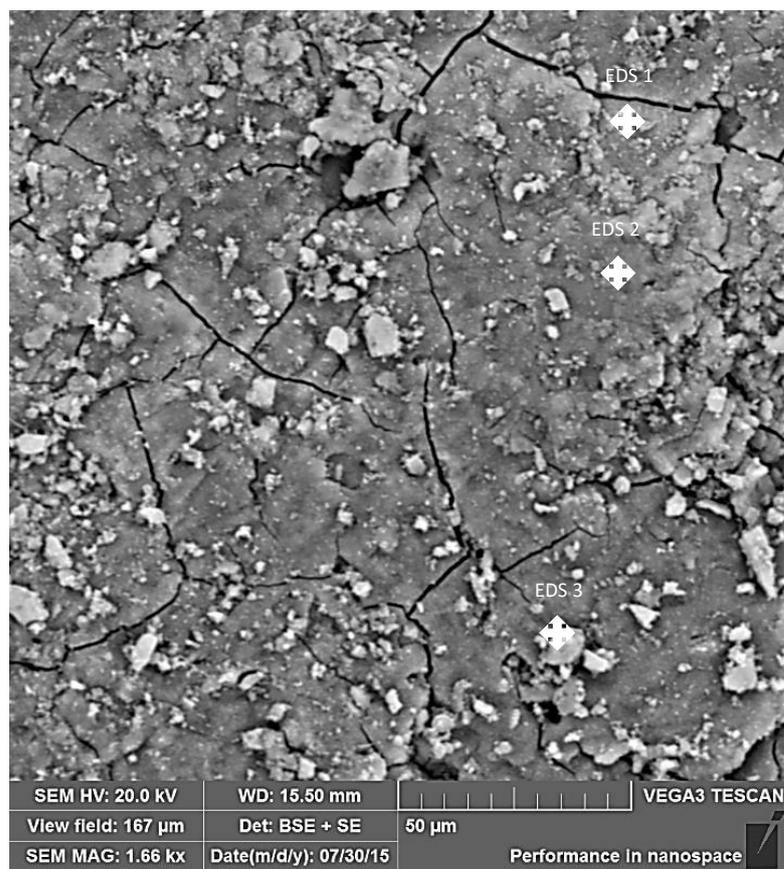
Borda da partícula de CCA								
Óxidos	O	Mn	Mg	Ca	Si	Na	Ca/Si	(Na+K)/Si
EDS 1	45,32	2,09	1,62	14,88	30,2	0,42	0,49	0,01
EDS 2	54,77	1,38	1,74	11,41	26,17	0,47	0,44	0,02
Média	50,05	1,74	1,68	13,15	28,19	0,45	0,47	0,02

Através das análises de EDS pontuais dessa amostra foi possível identificar que os vazios com formato peculiar na superfície da pasta são de partículas de CCA que reagiram com a pasta, pois apresentam baixa relação Ca/Si, inferior a 0,5. No entanto, não foi identificada a presença de S e produtos com morfologia acicular sob essas partículas (Tabela 24).

As figuras 58a, b e 59a,b representa as micrografias e os EDS das amostras coletadas da pasta com 25 % de sílica ativa.

Conforme visualizado na micrografia representada pela figura 58a, a superfície da amostra coletada da pasta com 25 % de sílica ativa é maciça. As fissuras podem ter sido provocadas pela própria preparação da amostra, não sendo possível aferir a sua origem.

(a)



(b)

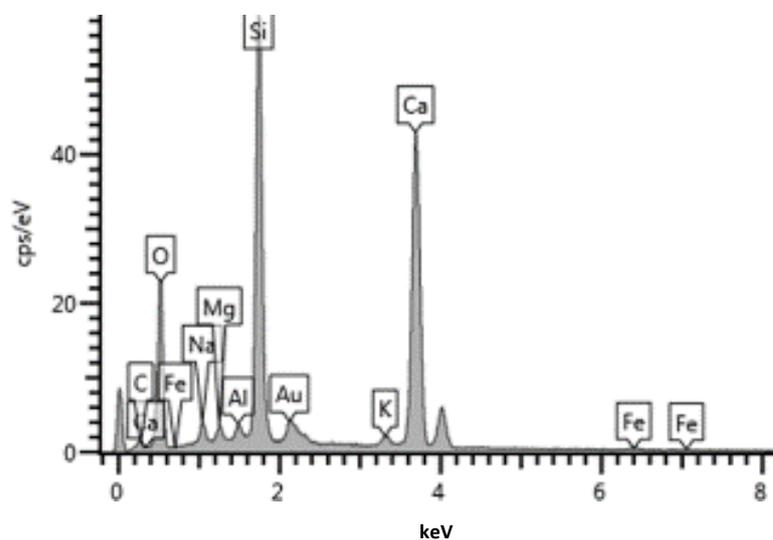


Figura 58 - Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 25 % de sílica ativa, EDS da superfície da partícula de CCA (b).

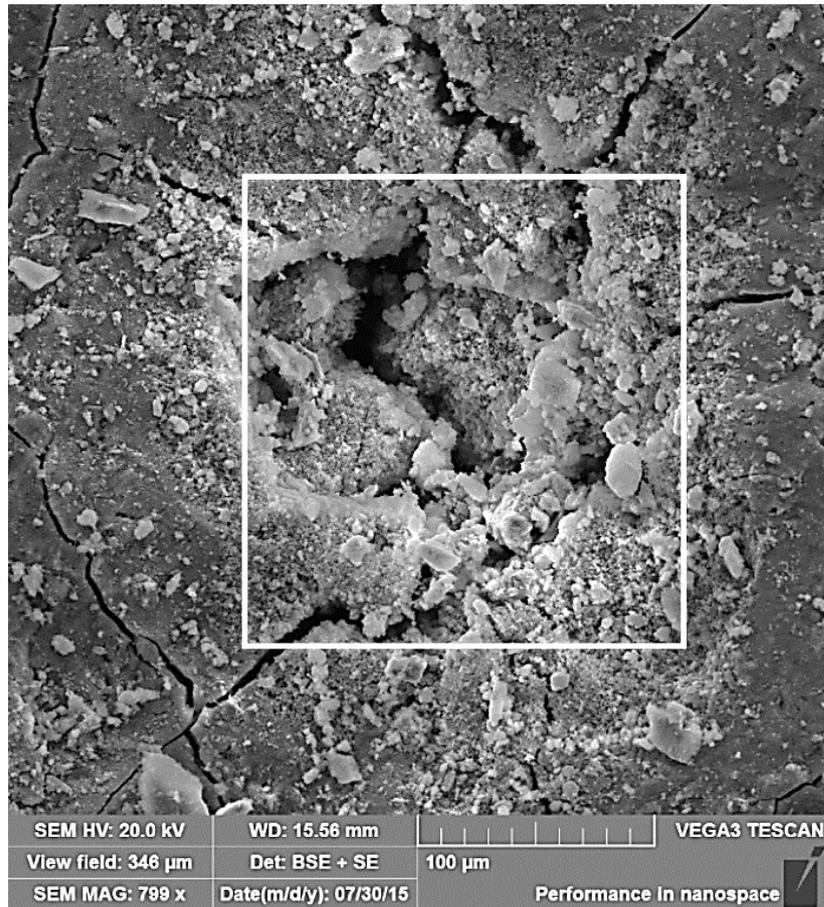
Tabela 25 - Composição de óxido (Pp.%) na superfície da amostra com 25 % de sílica ativa (Figura 58a) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na₂O equivalente, após 4 meses.

Pontos na superfície da pasta											
Óxidos	C	O	Fe	Mg	Ca	Si	Al	K	Na	Ca/Si	(Na+K)/Si
EDS 1	3,05	49,3	0,0	0,0	24,54	19,93	0,27	1,14	1,78	1,23	0,15
EDS 2	3,35	54,39	0,28	0,77	21,79	16,6	0,58	0,57	1,66	1,31	0,13
EDS 3	2,71	51,01	0,47	0,0	21,97	17,28	2,33	0,54	1,62	1,27	0,13
Média	3,04	51,57	0,25	0,26	22,77	17,94	1,06	0,75	1,69	1,27	0,14

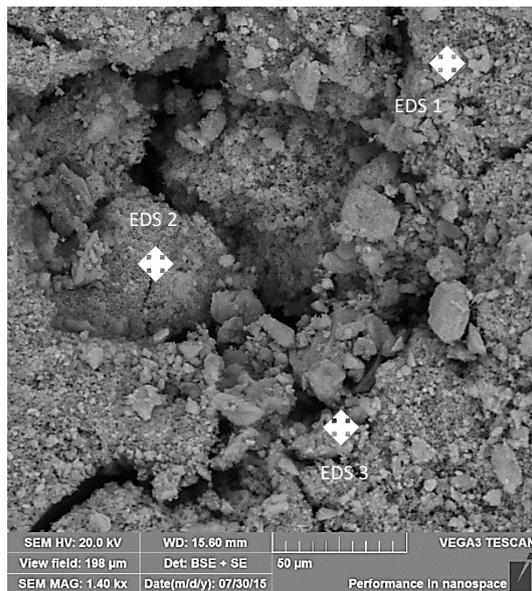
Os EDS pontuais da primeira amostra extraída da pasta com 25 % de sílica ativa identificou uma relação Ca/Si constante em torno de 1,3, e teores de Al e Na entre 0,27-2,33 e 1,62-1,78 %, respectivamente (Tabela 25).

Na figura 59, pode-se identificar, no poro, estruturas aglomeradas com morfologia de partículas de sílica ativa. Também é possível observar fissuras que circundam o poro e irradiam do seu centro.

(a)



(b)



(c)

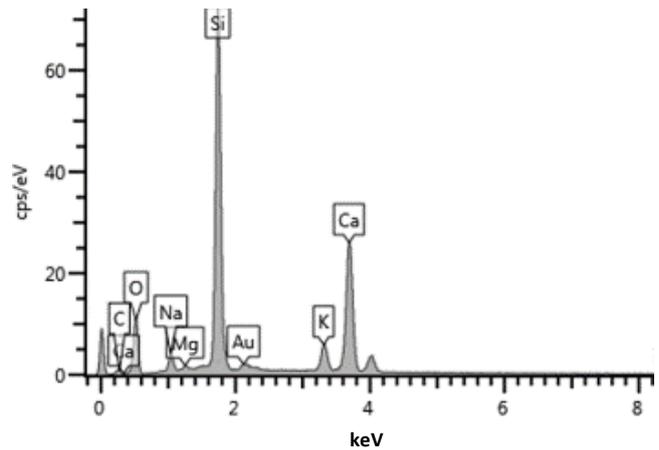


Figura 59 – Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 25 % de sílica ativa, identificação do poro da amostra preenchido por material pulverulento (a e b), EDS da superfície fissurada (c).

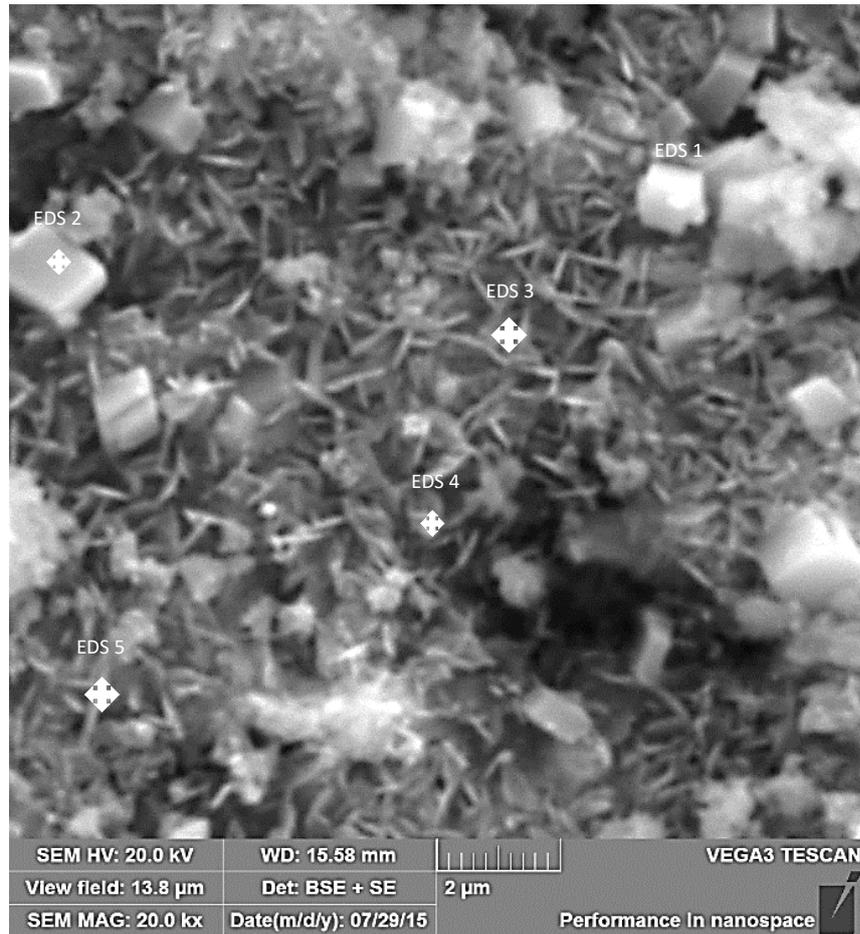
Tabela 26 - Composição de óxido (Pp.%) na superfície da amostra com 25 % de sílica ativa (Figura 59) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na₂O equivalente, após 4 meses.

Pontos ao entorno do poro com fissuras									
Óxidos	C	O	Mg	Ca	Si	K	Na	Ca/Si	(Na+K)/Si
EDS 1	8,04	54,26	0,33	13,76	18,68	2,27	2,65	0,74	0,26
EDS 2	4,29	42,64	0,4	19,24	27,33	3,5	2,6	0,7	0,22
EDS 3	5,72	52,45	0,3	15,92	20,32	2,69	2,6	0,78	0,26
Média	6,02	49,78	0,34	16,31	22,11	2,82	2,62	0,74	0,25

Os EDS pontuais no interior da segunda amostra extraída dessa pasta identificaram uma relação Ca/Si baixa, em torno de 0,7, não apresentou Al e S, teor de Na foi em torno de 2,6 %, e um pequeno teor de Mg entre 0,29 e 0,4 % (Tabela 26). Essa composição seria típica do gel expansivo oriundos da RAS. No entanto, não foi detectado expansão nesses primas.

A figura 60a, b representa a micrografia e o EDS da amostras coletada da pasta com 50 % de sílica ativa. Nessa imagem observa-se que a superfície da amostra coletada da pasta com 50 % de sílica ativa apresenta pequenas estruturas lamelares e cúbicas dispersas ao longo de sua superfície.

(a)



(b)

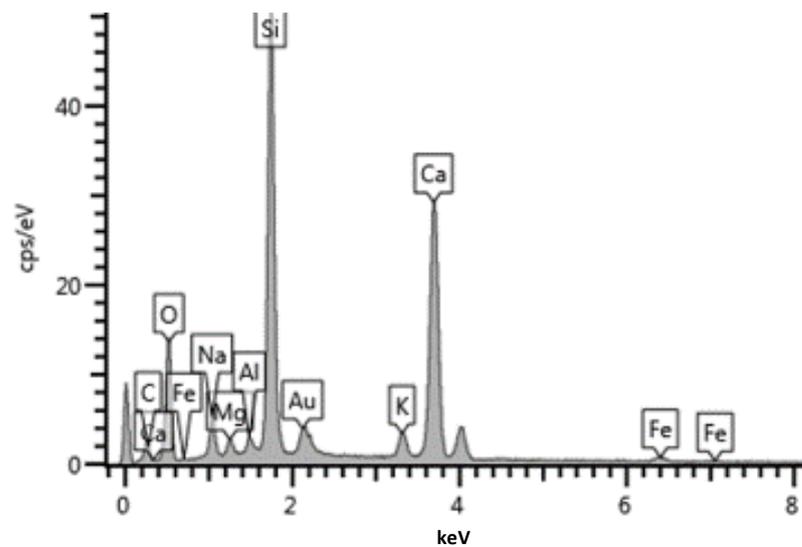


Figura 60 - Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta com 50 % de sílica ativa, identificação de estruturas cúbicas e lamelar dispersas na superfície pasta (a), EDS dos cubos e das lamelas (b).

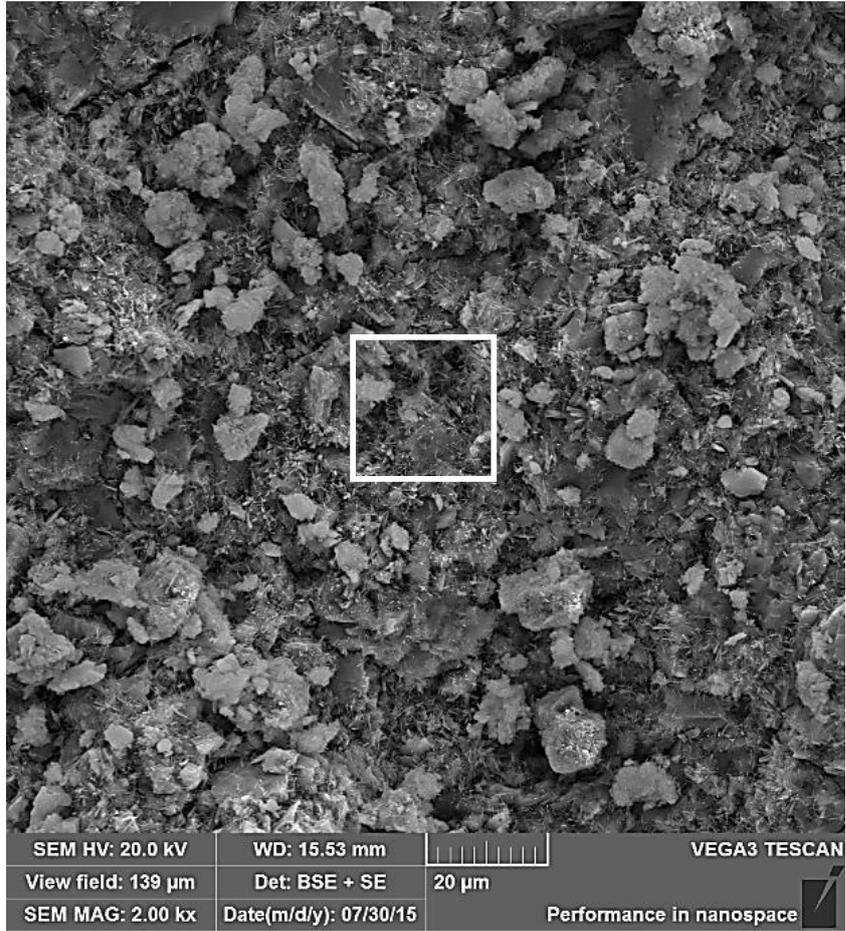
Tabela 27- Composição de óxido (Pp.%) na superfície da amostra com 50 % de sílica ativa (Figura 60) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na₂O equivalente, após 4 meses.

Produtos com morfologia cúbica											
Óxidos	C	O	Fe	Mg	Ca	Si	Al	K	Na	Ca/Si	(Na+K)/Si
EDS 1	7,96	47,46	1,86	2,7	24,23	13,67	0,49	1,08	2,7	1,77	0,28
EDS 2	7,37	49,03	0,61	0,44	24,78	13,16	0,35	0,95	3,31	1,88	0,32
Média	7,67	48,25	1,24	1,57	24,51	13,42	0,42	1,02	3,01	1,83	0,30
Produtos com morfologia lamelar											
Óxidos	C	O	Fe	Mg	Ca	Si	Al	K	Na	Ca/Si	(Na+K)/Si
EDS 3	7,93	46,23	0,88	0,89	19,78	18,7	0,61	1,7	3,28	1,06	0,27
EDS 4	9,58	40,35	0,63	0,37	23,16	18,9	0,52	1,68	3,95	1,23	0,30
EDS 5	7,24	40,67	1,14	0,6	23,23	20,43	0,57	1,73	4,05	1,14	0,28
Média	8,25	42,42	0,88	0,62	22,06	19,34	0,57	1,70	3,76	1,14	0,28

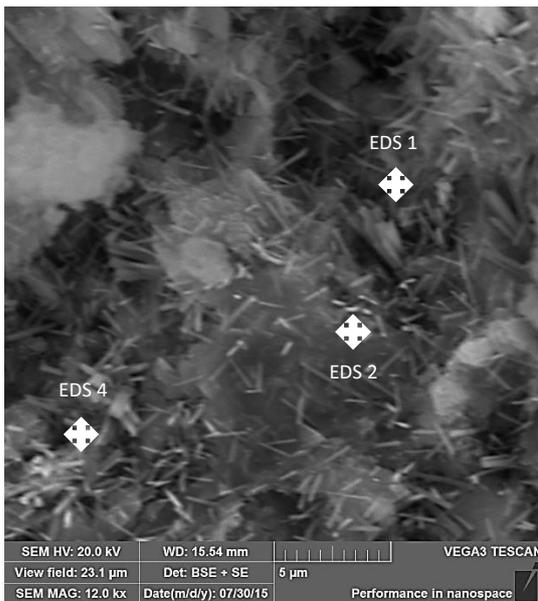
Na pasta com 50 % de sílica ativa na amostra extraída pasta identificou-se os mesmos compostos, mas com concentrações diferentes. As relação Ca/Si ficaram entre 1,05 e 1,89 %, o teor de álcalis Na entre 2,7 e 3,95 % e K entre 0,95 e 1,7 %, sendo maior que nas demais pastas. O teor de Al ficou entre 0,35 e 0,61 %, também foram identificados Mg e Fe, mas não apresentou S (Tabela 27).

A figura 61a, b representam as micrografias e os EDS da amostra coletada da pasta de referência. A superfície dessa amostra da pasta de referência não apresentou nenhum produto com morfologia típica da RAS. Visualmente a amostra analisada era maciça, no entanto com a aproximação foi possível visualizar pequenas estruturas em formato de agulhas espalhadas ao longo da superfície da amostra.

(a)



(b)



(c)

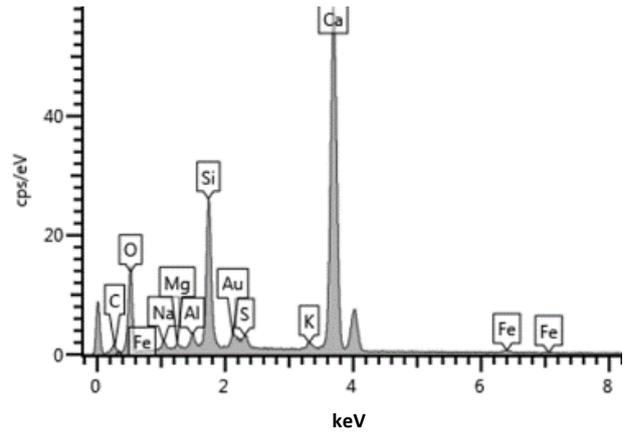


Figura 61 – Micrografia obtida por MEV da amostra extraída da pasta de referência e (a e b), identificação de estruturas aciculares dispersas na superfície pasta, EDS das acículas (c).

Tabela 28 - Composição de óxido (Pp.%) na superfície da amostra de referência (Figura 61) no ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de Na₂O equivalente, após 4 meses.

Óxidos	Produtos com morfologia acículas											
	C	O	Fe	Mg	Ca	Si	Al	S	K	Na	Ca/ Si	(Na+K)/ Si
EDS 1	3,24	50,59	0,56	0,32	33,73	8,35	0,82	0,98	0,52	0,88	4,04	0,17
EDS 2	3,36	39,75	0,41	0,2	48,17	6,37	0,51	0,85		0,37	7,56	0,06
EDS 3	2,75	53,5	0,67	1,01	28,17	7,77	2,01	2,45	0,71	0,95	3,63	0,21
Média	3,12	47,95	0,55	0,51	36,69	7,50	1,11	1,43	0,62	0,73	5,08	0,15

As análises de EDS pontuais da amostra extraída da pasta de referência, identificaram que as estruturas aciculares apresentaram composições químicas semelhantes, mas teores bastante variados. A relação Ca/Si encontra-se entre 3,09 e 7,56, todas apresentaram os teores de S entre 0,9 e 2,45 %, de Na entre 0,37 e 0,96 % e de Al entre 0,51 e 2,01 %. Também foi identificado, em alguns pontos, teores de K entre 0,47 e 0,71 %, de Mg entre 0,2 e 1,01 e de Fe entre 0,41 e 0,72 (Tabela 28). Apesar da composição ser semelhante aos produtos encontrados na pasta com 25 % de CCA industrial, estes estavam dispersos na superfície da pasta e não integrados na pasta.

Relacionando esses resultados, pode-se observar que o EDS identificou que os produtos aciculares encontrados na pasta com 25 % de CCA industrial se diferenciavam das demais pastas, por apresentarem relações Ca/Si mais elevadas. Todos esses produtos também apresentavam na sua constituição C, Al, Na, Fe e S, em alguns casos Mg e K. Além disso, quanto maior era o teor de S detectado, mais a morfologia desses produtos se assemelhava com a da Thaumassite, produto amplamente estudado e identificado como o motivo de fenômenos expansivos em concretos.

Visualmente por MEV com o auxílio do EDS foi possível correlacionar os produtos formados na pasta com 25 % de CCA industrial com outros produtos da literatura responsáveis por provocar expansão em bases de cimento Portland. As acículas tortuosas apresentaram morfologia semelhante aos produtos da RAA enquanto as acículas retilíneas apresentaram morfologia semelhante aos produtos gerados por ataque de sulfatos como a Thaumassite (MUNHOZ, 2007; WAY & SHAYAN, 1993; TRITTHART et al, 2011; MITTERMAYR et al, 2013; PAYÁ et al, 2015).

4.5 DRX

Nesta etapa foram analisadas por DRX algumas amostras extraídas das pastas que passaram pelo novo ensaio em prismas a 48°C e um teor de 1,25 % de NaO equivalente por massa de cimento (descrito no item 4.3.2). O objetivo principal desta análise foi observar a variação dos picos cristalinos nas diferentes misturas.

As figuras 62 a 66 demonstram os difratogramas de raios-x das pastas investigadas nesse trabalho.

A figura 62 representa o difratograma de raios-x da amostra coletada da pasta de referência.

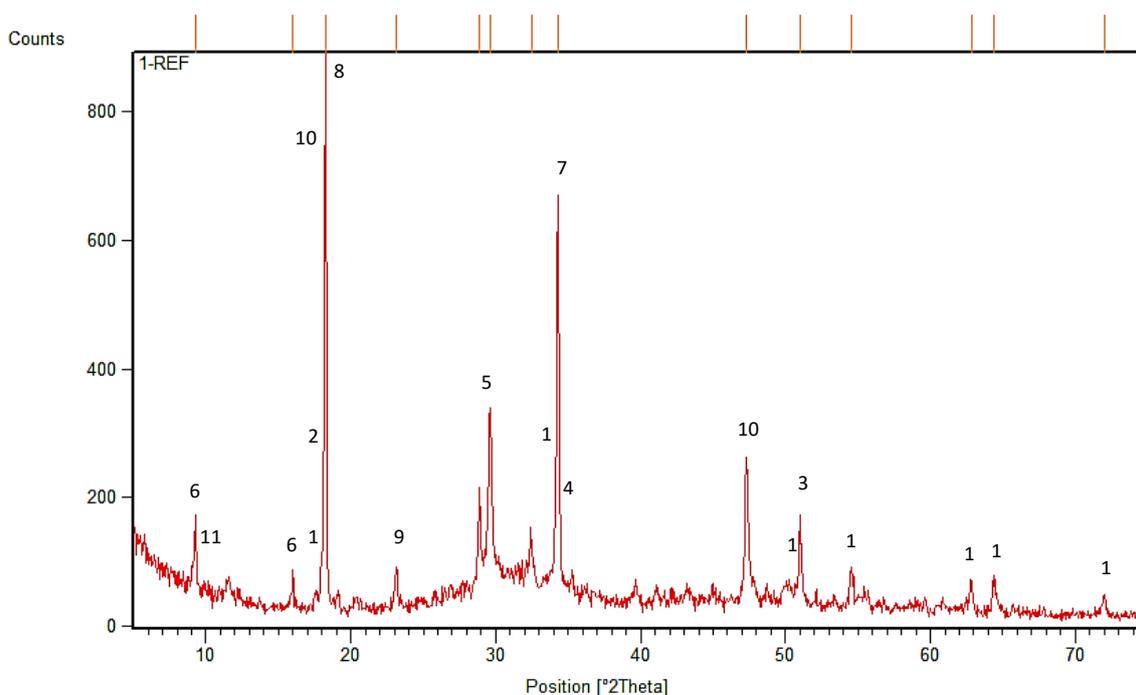


Figura 62 - Difratograma da amostra extraída da pasta de referência com os compostos identificados na tabela 29.

Os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada de referência (Figura 62), bem como as informações sobre a composição química e o código de referência da ficha, são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Lista com os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada de referência.

Nº	Código de Referência	Nome do composto	Fórmula química
1	00-044-1481	<i>Portlandite</i>	Ca(OH)_2
2	00-045-0565	<i>Calcium Aluminum Iron Oxide Hydroxide</i>	$11\text{CaO} \cdot 6,93\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,07\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca(OH)}_2$
3	01-081-1987	<i>Calcium Silicate Hydrate</i>	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)(\text{H}_2\text{O})$
4	01-083-1450	<i>Chantalite</i>	$\text{CaAl}_2(\text{OH})_4\text{SiO}_4$
5	01-085-0849	<i>Calcium Carbonate</i>	CaCO_3
6	01-072-2148	<i>Thaumasite</i>	$\text{Ca}_3\text{Si(OH)}_6\text{CO}_3\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}$
7	01-081-1503	<i>Ferrocapholite</i>	$(\text{Fe}_{0,76}\text{Mg}_{0,24})_2\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH})_8$
8	01-070-2038	<i>Gibbsite</i>	Al(OH)_3
9	00-019-1239	<i>Sodium Silicate Hydrate</i>	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
10	01-074-1909	<i>Magnetite</i>	Fe_3O_4
11	00-041-0216	<i>Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate</i>	$\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

A DRX na pasta referência apresentou maior e mais intensos picos cristalinos em relação às demais pastas. Nesta pasta foram identificados grandes picos de *portlandite* indicado na tabela 29 pelo número nº 1. Com exceção da thaumasite não foram identificados picos de elementos com provável potencial expansivo, como os identificados na pasta com 25 % de CCA industrial (Figura 63), de acordo com os resultados em prisma de pasta e barras de argamassa.

A figura 63 representa a DRX da amostra coletada da pasta com 25 % de CCA industrial.

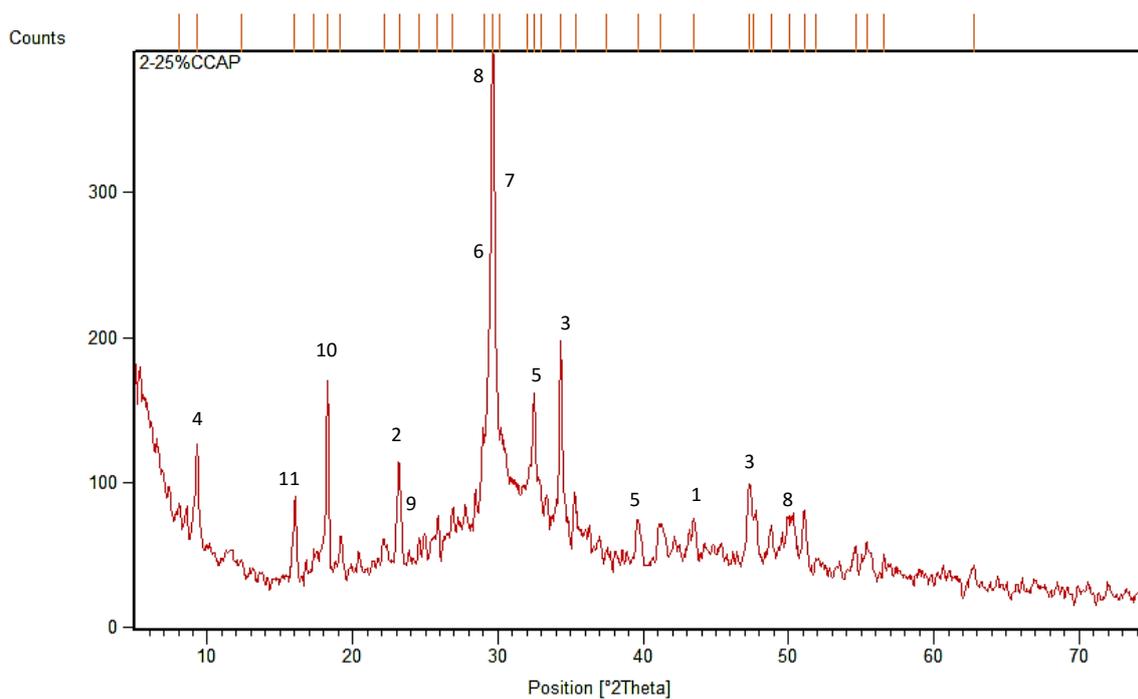


Figura 63 - Difratoograma da amostra extraída da pasta com 25 % de CCA industrial com os compostos identificados na tabela 30.

Os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada com 25 % de CCA industrial (Figura 63), bem como informações sobre a sua composição química e o código de referência da ficha, são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Lista com os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada com 25 % de CCA industrial.

Nº	Código de Referência	Nome do composto	Fórmula química
1	01-073-2111	<i>Calcium Silicate Hydroxide</i>	$\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{OHOH}$
2	01-088-1128	<i>Mutinaite</i>	$(\text{Na}_{1.72}\text{Ca}_{2.73})(\text{Al}_{11.18}\text{Si}_{84.82})\text{O}_{192}(\text{H}_2\text{O})_{35.96}$
3	00-044-1481	<i>Portlandite</i>	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
4	01-072-0646	<i>Ettringite</i>	$\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{25.7}$
5	00-049-0442	<i>Calcium Silicate</i>	Ca_3SiO_5
6	01-085-0849	<i>Calcium Carbonate</i>	CaCO_3
7	01-088-1328	<i>Clinotobermorite</i>	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})_4$
8	01-089-6458	<i>Tobermorite 9A</i>	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$
9	00-030-1170	<i>Franzinite</i>	$(\text{Na,Ca})_7(\text{Si,Al})_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4,\text{OH},\text{CO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
10	00-035-0692	<i>Chessexite</i>	$\text{Na}_4\text{Ca}_2(\text{Mg,Zn})_3\text{Al}_8(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)_{10}(\text{OH})_{10}\cdot 40\text{H}_2\text{O}$
11	01-072-2148	<i>Thaumasite</i>	$\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6\text{CO}_3\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}$

Os compostos identificados pela DRX como *franzinite* e *chessexite* indicados na tabela 30 pelos números nº 12 e 13, respectivamente, apresentam composição química semelhante aos produtos com morfologia acicular e delgada identificados pela MEV/EDS, na amostra correspondente.

Em 1967, Dosch e zur Strassen relataram a existência da fase U em seu estudo do sistema químico $4\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ em uma alta concentração alcalina. Estes autores supõem que a fase U poderia ser formada em sistemas de cimento, embora eles acreditem que altas concentrações em alumina e sulfato sejam necessárias para sua formação. No entanto, essa fase U ainda não tinha sido detectada em pastas de cimento tradicionais, devido às suas condições especiais de formação, em teores muito altos de álcalis e sulfatos. Porém, no estudo de Shayan, Quick & Lancucki (1993) sobre os concretos curados ao vapor

de vários níveis alcalinos, a fase U foi sistematicamente detectada, apresentando uma elevada concentração alcalina, não só nos concretos com cimento Portland Padrão, mas também nos concretos contendo sílica ativa. Os compostos identificados pela DRX como *Mutinaite*, *Franzinite* e *Chessexite* na tabela 30 pelo número nº 2, 12 e 13 apresentam composição química semelhante ao produto identificados fase U.

A *mutinaite* e a *franzinite* são um tectosilicato, minerais membros da família de zeólitos (MINDAT, 1998, 1976; VEZZALINI, 1997). Os zeólitos, basicamente, são aluminosilicatos hidratados que possuem uma estrutura aberta e desordenada, em alguns casos, que pode acomodar uma grande variedade de íons positivos, como o Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , entre outros. Estes íons positivos estão fracamente ligados à estrutura, podendo ser prontamente substituídos por outros em solução alcalina contendo, por exemplo, NaOH ou silicato de sódio (FUNGARO, 2008; OH, 2010). A Zeolite (sódico, potássicos) foi identificada como sendo o componente principal (por microscópio óptico) nos produtos da RAS provocada por basaltos reativos (BATIC et al, 1994).

A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa confere à zeólita uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa, apresentando as propriedades de adsorção, capacidade de troca iônica e catálise (FUNGARO, 2008).

A *franzinete* também foi identificada pela DRX em fases cristalinas de geopolímero álcali-ativado à base de escória de alto forno e cinza volante (OH, 2010). Em relação à *chessexite*, ela é relacionada na literatura com a etringita reconhecida por provocar fenômenos expansivos em concretos de cimento Portland (MINDAT, 1981).

Expansões antes atribuídas somente à formação de etringita tardia foram atribuídas à formação da fase U em sistemas à base de cimento contendo elevada quantidade de Na, SO (LI, et al 1996a, b). Observado os efeitos deletérios sobre as amostras da fase U isoladas e imersas em água, foram identificados dois mecanismos de degradação: (1º) a formação de uma fase U secundária, (2º) a transformação de fase U em etringita (LI et al, 1997). Além disso, os ensaios de expansão sobre as amostras em solução alcalina mostraram grandes fendas, ou mesmo a destruição completa. Esse fenômeno ocorreu mesmo quando a relação água/cimento foi empregada a um valor crítico, deixando os grânulos de cimento anidro na matriz (LI et al, 1996a,b).

A figura 64 representa a DRX da amostra coletada da pasta com 50 % de CCA industrial.

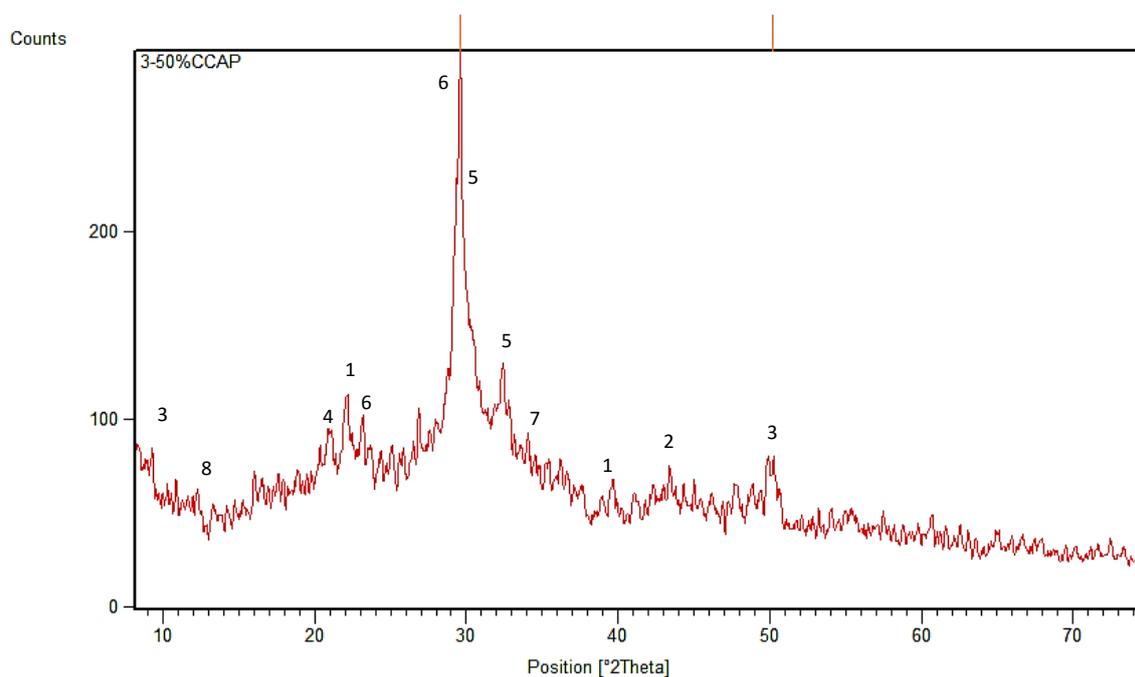


Figura 64 - Difratograma da amostra extraída da pasta com 50 % de CCA industrial com os compostos identificados na tabela 31.

Os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada com 50 % de CCA industrial (Figura 64), bem como informações sobre a sua composição química e o código de referência da ficha, são apresentados na tabela 31.

Tabela 31 - Lista com os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada com 50 % de CCA industrial.

Nº	Código de Referência	Nome do composto	Fórmula química
1	01-076-0940	<i>Cristobalite low</i>	SiO ₂
2	01-076-0948	<i>Anorthite</i>	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)
3	01-086-0681	<i>Tridymite low disordered</i>	SiO ₂
4	00-041-1451	<i>Ettringite</i>	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O
5	01-089-6458	<i>Tobermorite 9A</i>	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₆) (OH) ₂
6	01-085-1108	<i>Calcium Carbonate</i>	CaCO ₃
7	01-082-0821	<i>Sodium Hydroxide Hydrate</i>	Na (OH) (H ₂ O) ₇
8	00-041-0221	<i>Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydroxide Hydrate</i>	3CaO · Al ₂ O ₃ · 0.5Ca (OH) ₂ · 0.5CaCO ₃ · 11.5H ₂ O

A DRX na pasta com 50 % de CCA industrial apresentou menor quantidade de picos cristalinos em relação às pastas de referência e com 25 % de CCA industrial. Nesta pasta foram identificados grandes picos de *cristobalite low* e *tridymite low disordered* indicado na tabela 31 pelos números nº 1 e 3. Estes elementos são provenientes da CCA industrial que não reagiu no processo de hidratação da pasta devido ao elevado teor empregado (50%). Também foi identificada a etringita indicada na tabela 31 pelo número nº 4, com intensidade pequena, não sendo suficiente para provocar expansão de acordo com os resultados em prisma de pasta e barras de argamassa.

A figura 65 representa a DRX da amostra coletada da pasta com 25 % de sílica ativa.

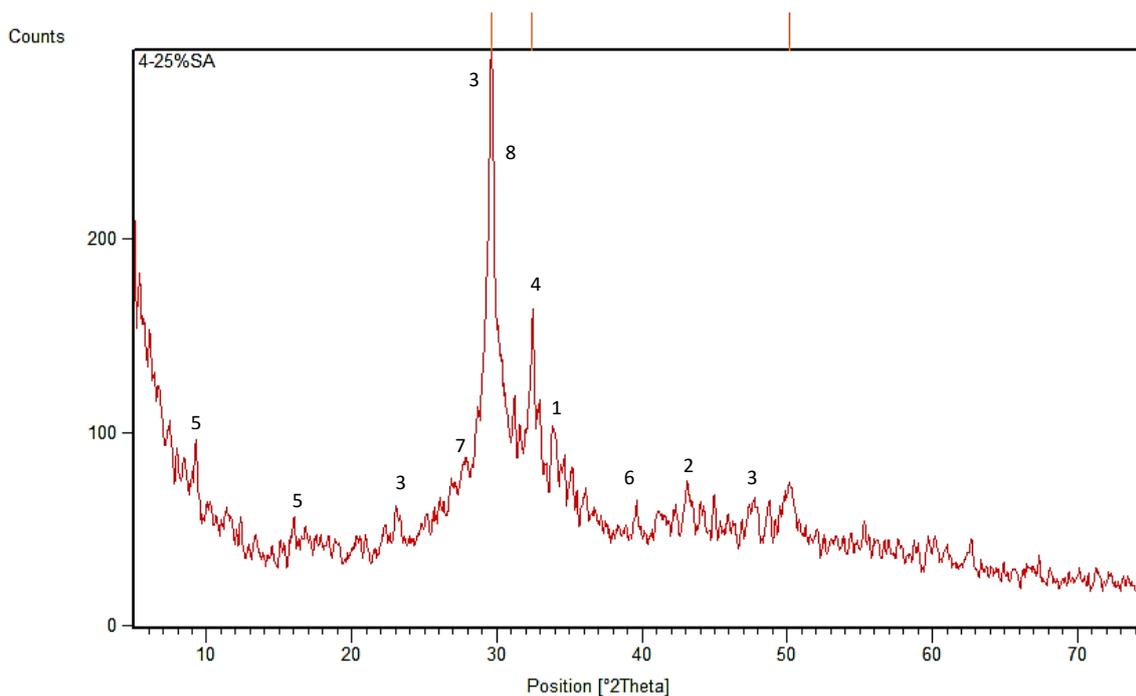


Figura 65 - Difratoograma da amostra extraída da pasta com 25 % sílica ativa com os compostos identificados na tabela 32.

Os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada com 25 % de sílica ativa (Figura 65), bem como informações sobre a sua composição química e o código de referência da ficha, são apresentados na tabela 32.

Tabela 32 - Lista com os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada com 25 % de sílica ativa.

Nº	Código de Referência	Nome do composto	Fórmula química
1	00-044-1481	<i>Portlandite</i>	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
2	00-045-0946	<i>Periclase</i>	MgO
3	01-085-0849	<i>Calcium Carbonate</i>	CaCO_3
4	01-086-0398	<i>Calcium Silicate</i>	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$
5	00-041-1451	<i>Ettringite</i>	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
6	01-074-1995	<i>Dellaite</i>	$\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7\text{SiO}_4(\text{OH})_2$
7	01-083-1371	<i>Labradorite</i>	$\text{Ca}^{0.64}\text{Na}_{0.35}(\text{Al}_{1.63}\text{Si}_{2.37}\text{O}_8)$
8	01-089-6458	<i>Tobermorite 9A</i>	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$

A DRX na pasta com 25 % de sílica ativa apresentou menor quantidade de picos cristalinos em relação às pastas de referência e com 25 % de CCA industrial. Nessa pasta também foi identificada a etringita, indicada na tabela 32 pelo número nº 7, com intensidade pequena, não sendo suficiente para provocar expansão de acordo com os resultados em prisma de pasta e barras de argamassa.

A figura 66 representa a DRX da amostra coletada da pasta com 50 % de sílica ativa.

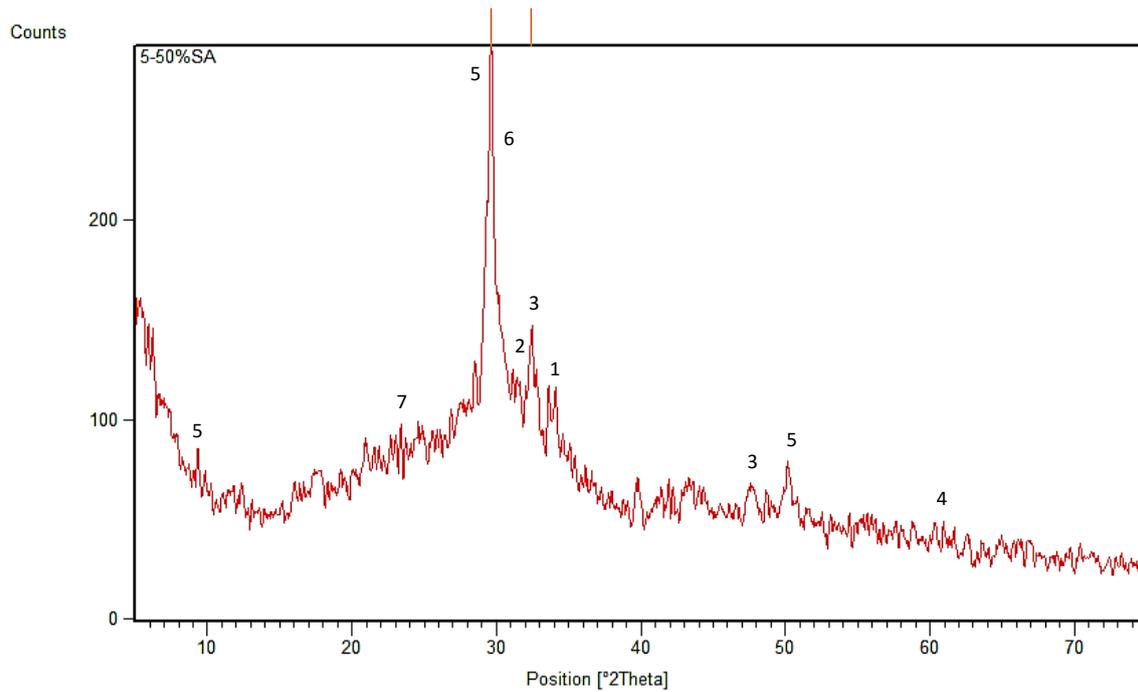


Figura 66 - Difratograma da amostra extraída da pasta com 50 % sílica ativa com os compostos identificados na tabela 33.

Os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada com 50 % de sílica ativa industrial (Figura 66), bem como informações sobre a sua composição química e o código de referência da ficha, são apresentados na tabela 33.

Tabela 33 - Lista com os compostos identificados pela DRX na amostra extraída da pasta hidratada com 50 % de sílica ativa.

Nº	Código de Referência	Nome do composto	Fórmula química
1	01-074-1346	<i>Brownmillerite</i>	$\text{FeAlO}_3 (\text{CaO})_2$
2	01-074-1995	<i>Dellaite</i>	$\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7\text{SiO}_4 (\text{OH})_2$
3	01-086-0398	<i>Calcium Silicate</i>	$\text{Ca}_2 (\text{SiO}_4)$
4	01-076-0187	<i>Pectolite</i>	$\text{Ca}_2\text{NaH} (\text{SiO}_3)_3$
5	01-089-6458	<i>Tobermorite 9A</i>	$\text{Ca}_5 (\text{Si}_6\text{O}_{16}) (\text{OH})_2$
6	01-084-0750	<i>Anorthite</i>	$(\text{Ca}_{0.94}\text{Na}_{0.06}) (\text{Al}_{1.94}\text{Si}_{2.06}\text{O}_8)$
7	00-030-1170	<i>Franzinite</i>	$(\text{Na}, \text{Ca})_7 (\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{24} (\text{SO}_4, \text{OH}, \text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A DRX na pasta com 50 % de sílica ativa apresentou menor quantidade de picos cristalinos em relação às pastas de referência e com 25 % de CCA industrial. Nessa pasta também foi identificado o mineral *franzinite*, indicado na tabela 33 pelo número nº 7, com intensidade muito inferior ao encontrado na pasta com CCA.

A figura 67 representa as DRX do cimento Portland Padrão anidro e das amostras coletadas das pastas.

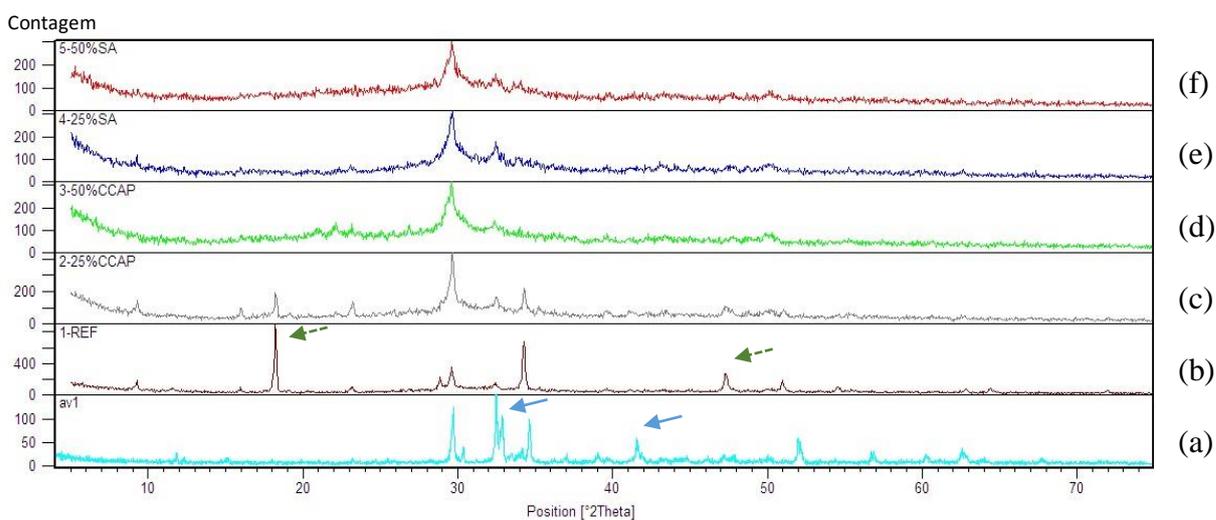


Figura 67 - Difratoograma das amostras com comparativo (a) cimento anidro (av1), (b) das pastas de referência (REF), (c) 25 % de CCA industrial (CCAP), (d) 50 % de CCA industrial (CCAP), (e) 25 % de Sílica Ativa (SA) e (f) 50 % de sílica ativa (SA).

Analisando a figura 67 é possível fazer algumas considerações como:

- o cimento anidro apresenta grandes picos que indicam ser rico em silicato tricálcico Ca_3SiO_5 , esses picos perdem intensidade nas pastas hidratadas, pois esse composto foi transformado em outras fases;
- os picos de portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são mais evidentes na amostra coletada da pasta de referência, demonstrando que as pastas ricas em adições consomem o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante seu processo de hidratação.

4.6 ANÁLISE TGA

Nesta etapa foram analisadas por TG as amostras extraídas das pastas que passaram pelo novo ensaio em prismas a 48°C e um teor de 1,25 % de NaO equivalente por massa de cimento (descrito no item 4.3.). O objetivo principal desta análise foi observar as curvas TG, geradas a partir da perda de massa (% em relação à massa inicial da amostra) em função da temperatura ($^\circ\text{C}$) e as curvas DTG, geradas a partir da primeira derivada da curva TG em relação à temperatura, utilizada para estabelecer os limites de temperatura das reações que causam as variações de massa da amostra.

As análises de TG foram realizadas no pó ($< 53\mu\text{m}$) obtido após a moagem de fragmentos coletados da região interior dos prismas de pasta.

As misturas selecionadas para análise da microestrutura foram: referência, 25 % de CCA industrial, 50 % de CCA industrial, 25 % de sílica ativa e 50 % de sílica ativa. Os ensaios foram realizados em um equipamento de análise térmica simultânea marca Harrop, modelo STA 736. A taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, no intervalo de temperatura de 0 a 1000°C , sob atmosfera de nitrogênio.

A figura 68 apresenta as análises TG e DTG das pastas investigadas nesse trabalho.

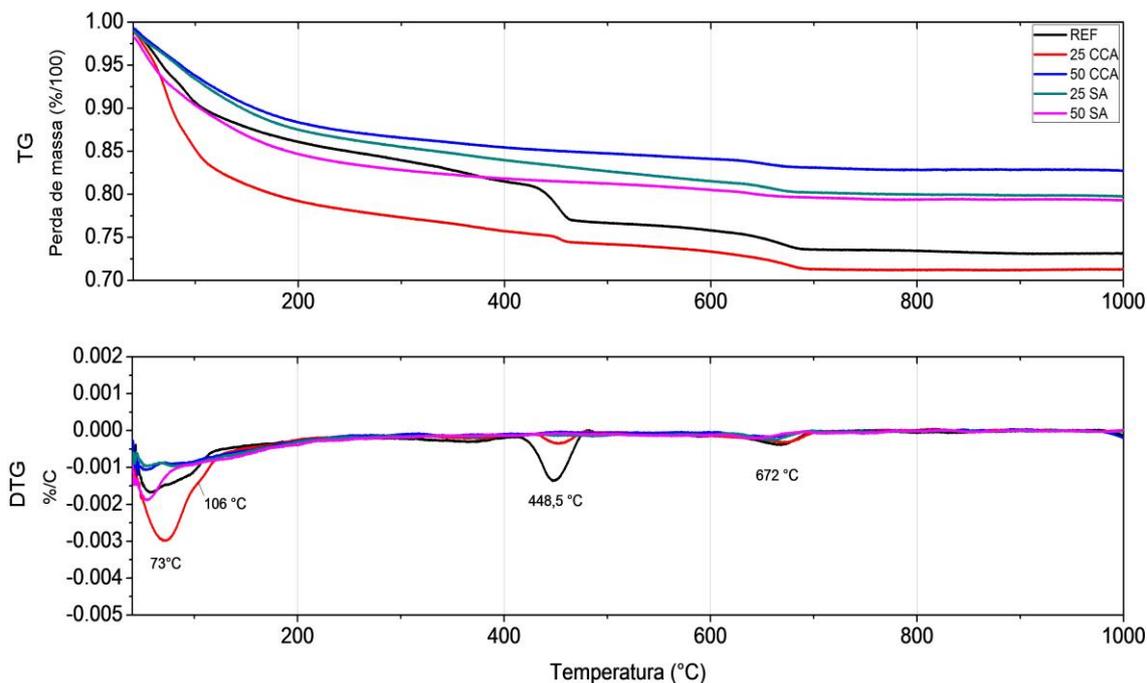


Figura 68 - Curvas TG/DTG das pastas Ref. – referencia; CCA – cinza da casca de arroz; SA – sílica ativa.

É possível, a partir da Figura 687, verificar que há três reações principais que causam perda de massa da amostra durante seu aquecimento. A perda de massa ocorre em função da perda de água da amostra ou da decomposição das fases presentes. Observa-se a partir do termograma (TG/DTG) da figura 68 uma perda de massa inicial relativa à desidratação da pasta, correspondente à evaporação de água livre e fisicamente adsorvida até aproximadamente 120°C, que está associada ao pico endotérmico devido à degradação dos hidratos. As curvas vermelhas representam a amostra com 25 % de CCA industrial, nela é possível perceber a maior perda de água em relação às demais pastas conforme picos 73 °C e 106 °C na DTG. Esta propriedade de adsorção de água na pasta com 25 % de CCA industrial está de acordo com o descrito sobre os minerais do grupo da zeólita (FUNGARO, 2008), identificados como *franzinite*, *chessixite* e *mutinaite* pela DRX (Tabela 20), pois apresentam estrutura microporosa e uma superfície interna muito grande conforme identificado na MEV figuras 52, 53 e 54.

Em Way (1993), os produtos da RAA sintetizados a partir de 1,2 g de hidróxido de cálcio e 20 g de soluções aquosas, nomeadas como “Vitrosol” ($K_2O \ 3.5SiO_2 \ 30H_2O$ e $K_2O \ 2.3SiO_2 \ 12H_2O$), foram identificados pela TG/DTG. Verificou-se que esses produtos formados nessa sintetização apresentaram composições química de $0.22K_2O \ 0.02Na_2O \ 0.29CAO \ SiO_2 \ 2.1H_2O$ e $0.14K_2O \ 0.03Na_2O \ 0.43CAO \ SiO_2 \ 1.8H_2O$, semelhantes aos

produtos encontrados na DRX das pastas com 25% de CCA industrial no presente estudo (Tabela 20). Esses produtos sintetizados apresentaram picos de perda de água na DTG a 80°C e 106°C, comportamento semelhante ao identificado na DTG das pastas com 25% de CCA industrial (Figura 68).

Isso está de acordo com o comportamento expansivo demonstrado nos ensaios em pasta e argamassa, tendo em vista que os produtos oriundos da RAS apresentam maior capacidade de absorver água e expandir. Em função desta perda ter se apresentado bastante acentuada, a perda de água observada também pode estar associada à água ionicamente associada às espécies do produto da RAS hidratadas presentes na amostra (LANGILLE et al, 1991; HASPARYK, 2005).

Em torno de 448°C há uma perda de massa, a qual foi atribuída ao consumo de portlandita devido à desidroxilação de Ca(OH)_2 .

As pastas ricas em adições apresentam esse pico inferior ao de referência, demonstrando que consomem o Ca(OH)_2 durante seu processo de hidratação (BETIOLI et al, 2009). A última perda de massa é observada em torno de 672°C, a qual é atribuída ao processo de descarbonatação das fases carbonáticas (BETIOLI et al, 2009). As curvas TGA das pastas com 25 e 50 % de sílica ativa e com 50 % de CCA industrial apresentaram comportamento de perda de massa com o aumento da temperatura bem diferente das pastas de referência e com 25 % de CCA industrial. As suas perdas de massa após os 100°C ocorreram de forma contínua, não sendo visualizados grandes picos nas curvas de DTG.

Com a análise quantitativa identificou-se que a pasta de referência exibiu teores aproximados de 20,5% (4,11 x 5,0%) de portlandita, e de 6,8% (2,27 x 3,0%) de CaCO_3 . A pasta com 25 % de CCA industrial exibiu teores aproximados de 3,7% (4,11 x 0,9%) de portlandita, e de 2,9% (2,27 x 1,3%) de carbonato de cálcio. Nas demais pastas (50% de CCA industrial, sílica ativa e 25% de sílica ativa) não foram possíveis quantificar os teores de portlandita, além disso e os teores de CaCO_3 encontrados foram muito pequenos.

Com base nos resultados pelo programa experimental desse trabalho verificou-se que as CCA residuais moídas e natural assim como a CCA industrial provocaram expansão nas barras de argamassa e prismas de pasta, ou seja, ela é reativa frente à RAS. A dinâmica do seu comportamento expansivo está ligado ao grau de reatividade desse material e ao teor empregado em substituição parcial ao cimento Portland. A granulometria e agentes dispersantes provocam modificações no comportamento expansivo, mas não interferem nos mecanismos que provocam a RAS quando do uso desses materiais.

O motivo dessa expansão, conforme identificado nas pastas com 25 % de CCA industrial, seria a criação de fases com morfologia de acículas finas identificadas na MEV que devido a sua composição química foram correlacionados com os minerais Franzinite e Chessexite pela DRX, compostos que demonstraram ter grande afinidade com a adsorção de água conforme identificado pela TG/DTG.

4.7 CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS

Neste item, o coeficiente de correlação de Pearson foi usado para as análises de correlação.

A análise de correlação (coeficiente de correlação de Pearson) entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e a resistência à compressão (MPa) dos cubos de pasta não demonstrou correlação ($r = -0,5628$; $r^2 = 0,3167$; $p > 0,05$; Figura 69). Os dados analisados foram os resultados obtidos em 30 dias.

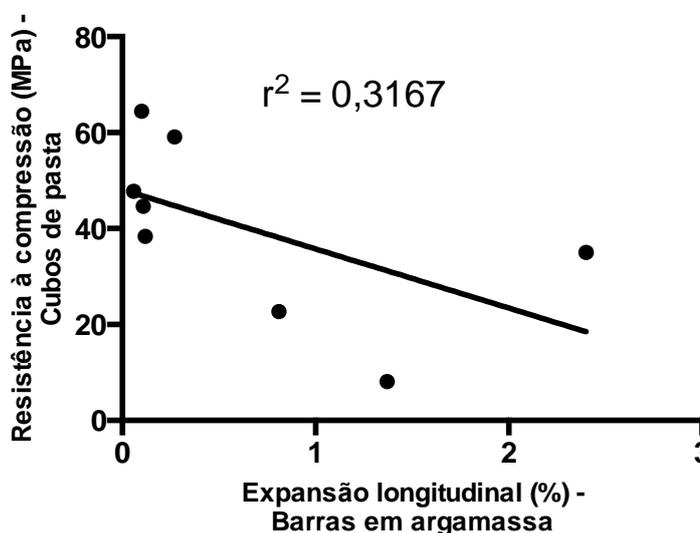


Figura 69 – Correlação entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e a resistência à compressão (MPa) dos cubos de pasta (coeficiente de correlação de Pearson). Os dados são os valores da média de cada teor correspondente, aos 30 dias de ensaio.

A análise de correlação (coeficiente de correlação de Pearson) entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e o coeficiente de variação da resistência à

compressão em cubos de pasta revelaram uma correlação positiva ($r = 0,7779$; $r^2 = 0,6051$; $p < 0,05$; Figura 70). Os dados analisados foram os resultados obtidos em 30 dias.

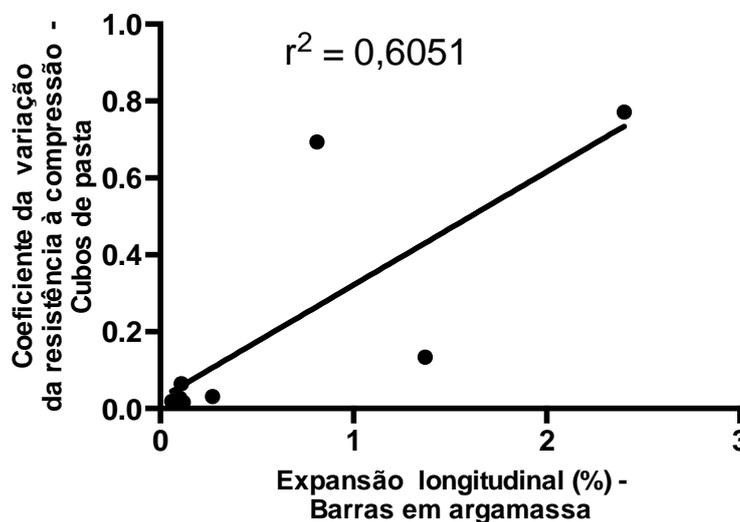


Figura 70 – Correlação entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e o coeficiente da variação da resistência à compressão dos cubos de pasta (coeficiente de correlação de Pearson). Os dados são os valores da média de cada teor correspondente, aos 30 dias de ensaio.

Baseado nos resultados de correlação demonstrado na figura 69, não é possível relacionar a expansão das barras em argamassa com a resistência à compressão dos cubos de pasta. Por isso, pode-se descartar o método em cubos de pasta para avaliar o potencial reativo das adições frente à RAS. No entanto, foi verificada uma relação entre a expansão das barras em argamassa com o coeficiente de variação da resistência à compressão dos cubos de pasta (Figura 70). Este fato demonstra que existe uma relação entre o fenômeno provocado pela RAS nas barras de argamassa e a variabilidade dos resultados no ensaio de resistência à compressão em cubos de pasta.

Quanto aos ensaios que avaliaram a resistência a compressão axial das pastas em cubo ou prismas frente a RAS, estes demonstraram não ter uma correlação direta entre os efeitos. As amostras deformaram, fissuraram e até mesmo degradaram-se, mas somente nos casos onde o fenômeno patológico foi muito intenso é possível avaliar a queda das resistências. Outro fator que afeta essa correlação foi a instabilidade dimensional dos CP dificultando a perfeita aplicação de carga pelo embolo da prensa as faces de contato do corpo de prova, aumentando a variabilidade dos resultados. No entanto, foi observado que as amostras que demonstraram

comportamento expansivo apresentaram maior dispersão nos resultados individuais da compressão.

As análises de correlação (coeficiente de correlação de Pearson) entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa (30 dias) e a expansão longitudinal (Figura 71) e transversal (Figura 72) dos prismas de pasta (4 meses) imersos em 1,25 % NaOH revelaram uma correlação positiva ($r = 0,9917$; $r^2 = 0,9835$; $p < 0,0001$ para expansão longitudinal; $r = 0,9912$; $r^2 = 0,9824$; $p < 0,0001$ para expansão transversal).

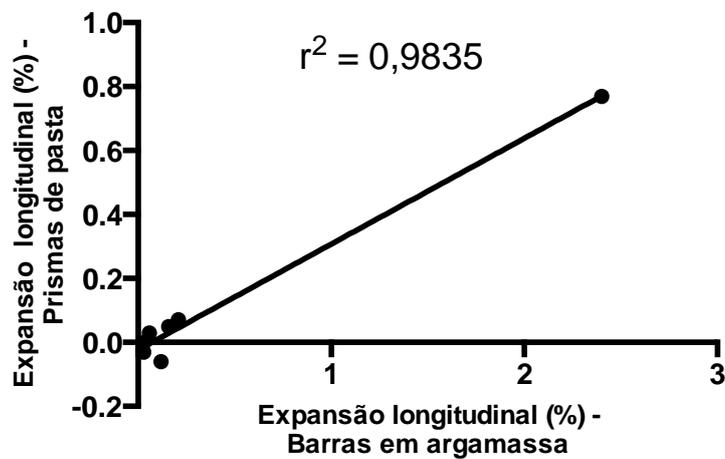


Figura 71 – Correlação entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e a expansão longitudinal dos prismas de pasta imersos em 1,25 % da NaOH (coeficiente de correlação de Pearson). Os dados são os valores da média de cada teor correspondente.

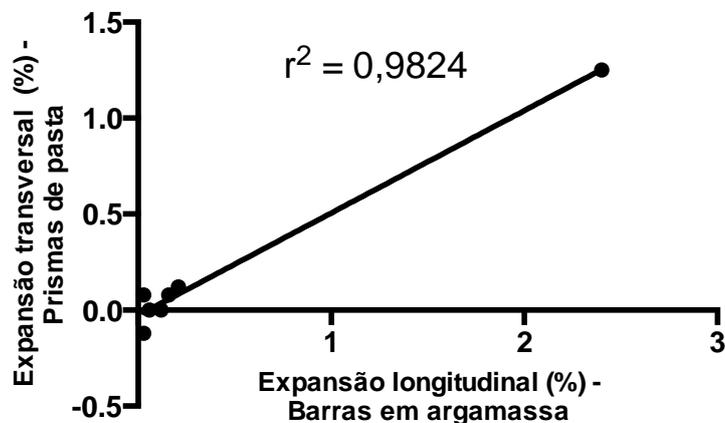


Figura 72 – Correlação entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e a expansão transversal dos prismas de pasta imersos em 1,25 % da NaOH (coeficiente de correlação de Pearson). Os dados são os valores da média de cada teor correspondente.

Quando os prismas de pasta foram imersos em 1,50% de NaOH, as análises de correlação (coeficiente de correlação de Pearson) entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa (30 dias) e a expansão longitudinal (Figura 73) e transversal (Figura 74) dos prismas de pasta (4 meses) demonstraram uma correlação positiva ($r = 0,9680$; $r^2 = 0,9369$; $p < 0,05$ para expansão longitudinal; $r = 0,9901$; $r^2 = 0,9802$; $p < 0,01$ para expansão transversal).

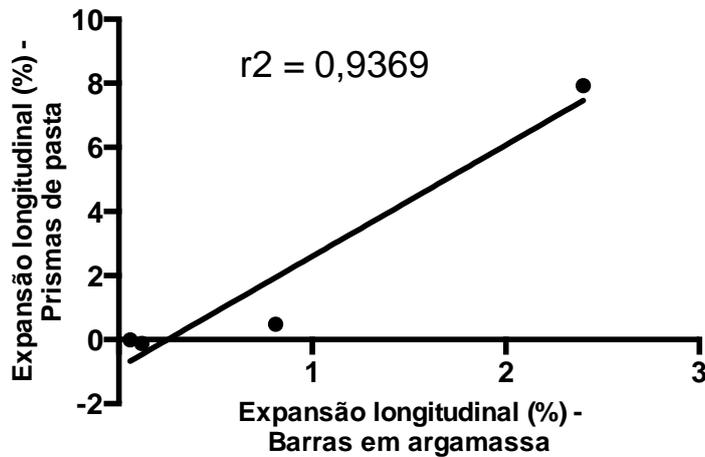


Figura 73 – Correlação entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e a expansão longitudinal dos prismas de pasta imersos em 1,50 % da NaOH (coeficiente de correlação de Pearson). Os dados são os valores da média de cada teor correspondente.

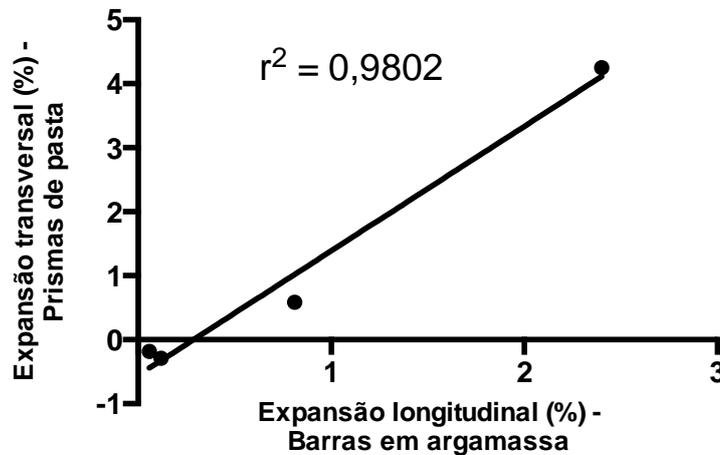


Figura 74 – Correlação entre a expansão longitudinal (%) das barras em argamassa e a expansão transversal dos prismas de pasta imersos em 1,50 % da NaOH (coeficiente de correlação de Pearson). Os dados são os valores da média de cada teor correspondente.

Conforme discutido nos capítulos anteriores e provados neste item, os resultados suportam a hipótese que o aumento da expansão longitudinal (%) em barras de argamassa realizada pela técnica normalizada está relacionada ao aumento das expansões, tanto transversal quanto longitudinal, dos prismas de pasta (1,25 e 1,50% de NaOH) no método em prisma de pasta proposto nesta tese. Estes dados fortemente indicam que este novo método comprovou o fenômeno identificado em barras de argamassa. As principais vantagens deste novo método são: (i) utilizar menor temperatura em relação ao ensaio normalizado em barras de argamassa; (ii) utilizar menor concentração de reagente que o ensaio em barras de argamassa; (iii) obtenção de resultados mais rápidos que o ensaio normalizado em prismas de concreto; (iv) fácil execução; (v) não interferência de possíveis reações do agregado; e (vi) a análise microestrutural dos produtos da reação são, provavelmente, mais fidedignas ao fenômeno natural. Dessa forma, o novo ensaio proposto é mais adequado que o ensaio normalizado em barras de argamassa para a análise de materiais suplementares ao cimento Portland, visto que estes materiais tem uma granulometria próxima ou inferior ao do próprio cimento e, na maioria das vezes, são reativos durante o processo de hidratação do cimento. Portanto, este novo método proposto pode ser usado na rotina do laboratório.

5 CONCLUSÕES

Neste capítulo estão apresentadas as conclusões obtidas com base nos resultados do programa experimental, válidas em princípio para os materiais e as condições estudados neste trabalho.

Expansão em Barras de Argamassa

Os resultados apontaram uma alta reatividade frente à RAS para todas as cinzas da casca de arroz investigadas, pois as expansões aumentaram com o aumento do teor de adição à mistura até 25 %. No entanto, a sílica ativa apresentou expansão inferior aos limites estabelecidos em norma e as expansões reduziram com o aumento do teor dessa adição à mistura.

As adições e os teores investigados foram classificados quanto ao seu potencial reativo frente à RAS como:

- inócuas para 5, 15, 25 e 50 % de sílica ativa;
- inócua para 5 e 50 % de CCA moída;
- inócua para 50 % de CCA industrial;
- reativas para 5, 15 e 25 % de CCA industrial;
- reativas para 5, 15 e 25 % CCA natural;
- reativas para 15 e 25 % de CCA moída.

O emprego do aditivo superplastificante de terceira geração à base de carboxilato, não inibiu as expansões nas barras de argamassa com teores de 25 % de CCA industrial e residual moída, a pesar de reduzi-las sendo ainda classificadas como reativas.

Ensaio em Cubos de Pasta Resistência à Compressão

Os resultados obtidos no novo ensaio acelerado em cubos de pasta imersos em solução de NaOH demonstraram, comparativamente ao tempo, que:

- as adições de 25 % de CCA industrial e residual moída apresentaram elevada queda da resistência à compressão das pastas com o passar do tempo;
- a adição de 25 % de sílica ativa apresentou queda da resistência à compressão das pastas com o passar do tempo;

- o traço de referência e as demais adições e teores apresentaram pequeno acréscimo de resistência à compressão das pastas com o passar do tempo.

Os resultados obtidos no novo ensaio acelerado em cubos de pasta imersos em solução de NaOH demonstraram, comparativamente à mistura de referência, que:

- as adições de 25 % de CCA industrial, residual natural e moída apresentaram resistências à compressão inferiores aos 16 (-67, -5 e 58 %, respectivamente) e 30 dias (-79, -9 e 41 %, respectivamente);
- as adições de 15 e 25 % de sílica ativa apresentaram a resistências à compressão superiores aos 16 (+40 e +11 %, respectivamente) e 30 dias (+67 e +25 %, respectivamente);
- as adições de 5 e 15 % de CCA moída apresentaram resistências à compressão superiores aos 16 (+6 e +35 %, respectivamente) e 30 dias (+16 e +54 %, respectivamente);.

Os resultados obtidos no novo ensaio acelerado em cubos de pasta imersos em água demonstraram que:

- o traço de referência e todas as demais adições e teores apresentaram acréscimo de resistência à compressão das pastas com o passar do tempo.

Os resultados obtidos no novo ensaio acelerado em cubos de pasta imersos em água, demonstraram, comparativamente à mistura de referência, que:

- a adição de 25 % de CCA natural apresentou a resistência à compressão próximas aos 16 e 30 dias;
- todas as demais adições e teores apresentaram resistências à compressão superiores aos 16 e 30 dias.

Baseado na análise de correlação, não seria possível avaliar o potencial reativo das adições frente à RAS por esse ensaio. Mas, seria possível avaliar o potencial reativo avaliando o coeficiente de variação obtido pela resistência à compressão dos cubos, quanto maior fosse o coeficiente de variação maior seria o potencial reativo da adição.

Ensaio em Prismas de Pasta com 1,50 % de NaO_{eq} – Expansão

Os resultados apontaram uma alta reatividade frente à RAS das CCA Industrial e residual moída investigadas, pois as expansões aumentaram com o passar do tempo. No entanto, a sílica ativa apresentou expansão inferior aos limites estabelecidos em norma e as

expansões reduziram com o aumento do teor dessa adição a mistura. A pasta de referência se manteve estável com o passar do tempo.

Ensaio em Prismas de Pasta com 1,25 % de NaO_{eq} – Expansão

Os resultados apontaram uma alta reatividade frente à RAS da CCA Industrial investigada, pois as expansões aumentaram com o passar do tempo e com o aumento do teor empregado. No entanto, o teor de 50 % de CCA industrial apresentou comportamento semelhante ao da pasta de referência, não sendo classificado como reativo.

A sílica ativa apresentou comportamento semelhante a pasta de referência para todos os teores investigados, não sendo classificada como reativa. A pasta de referência se manteve estável com o passar do tempo.

Essas pastas foram rompidas à compressão e verificou-se que todas as adições obtiveram resistência média à compressão inferior ao do traço de referência. A maior redução na resistência foi provocada pela adição de 25 % de CCA industrial à pasta.

MEV e EDS nas Pastas com Materiais Suplementares ao Cimento Portland

As amostras extraídas das pastas que passaram pelo novo ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de NaO_{eq} por massa de cimento foram analisadas por MEV/EDS e apresentaram as seguintes informações sobre a sua microestrutura:

- a pasta com 25 % de CCA industrial é basicamente constituída por estruturas aciculares e tortuosas aglomeradas de forma irregular, sobrepondo-se umas às outras. Essa morfológica é semelhante à de produtos cristalizados encontrados em amostras afetadas pela RAA.
- os EDS dessas estruturas apresentaram composição típica dos produtos provenientes da RAS. A composição química desses elementos apresentou relações Ca/Si maiores que 2,74 atingido 14,0. Todos esses produtos também apresentavam na sua constituição C, Al, Na, Fe e S em teores variados e em alguns casos Mg e K.
- também foram encontrados nas amostras da pasta com 25 % de CCA industrial estruturas com morfologia e composição química típicas de Etringita.
- as demais pastas apresentaram estruturas com morfologias e composições químicas distintas, porém não foram identificados com a mesma facilidade os mesmos produtos da pasta com 25 % de CCA industrial.

DRX nas Pastas com Materiais Suplementares ao Cimento Portland

As amostras extraídas das pastas que passaram pelo novo ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de NaO_{eq} por massa de cimento foram analisadas por difração de raios X e apresentaram as seguintes informações sobre a sua microestrutura:

- na pasta com 25 % de CCA industrial foram identificados compostos *franzinite* e *chessexite* que apresentam composição química semelhante aos produtos com morfologia acicular e delgada identificados pela MEV/EDS;
- na pasta com 50 % de sílica ativa também foram identificados compostos *franzinite*, no entanto em menor quantidade e intensidade.
- as demais pastas não apresentaram os mesmos compostos identificados na pasta com 25 % de CCA industrial.

TGA nas Pastas com Materiais Suplementares ao Cimento Portland

As amostras extraídas das pastas que passaram pelo novo ensaio em prismas a 48 °C e um teor de 1,25 % de NaO equivalente por massa de cimento foram analisadas por termogravimetria e apresentaram as seguintes informações sobre a sua microestrutura:

- na pasta com 25 % de CCA industrial a perda de massa se deu de forma mais intensa que nas demais pastas.
- a análise da DTG na pasta com 25 % de CCA industrial identificou uma maior perda de massa nos picos 73 °C e 106 °C, indicativo da água fisicamente adsorvida.

Com base nos resultados para o fechamento final desse trabalho, conclui-se que com os ensaios propostos, foi possível identificar dentre as adições estudadas quais provocaram o fenômeno expansivo, e que a sua intensidade está relacionada diretamente com o teor de substituição empregado, sendo possível identificar uma curva de comportamento, onde as expansões crescem até um determinado teor péssimo, mas voltam a reduzir quando ultrapassado.

O novo ensaio em prismas de pasta obteve uma ótima correlação com o ensaio normalizado em barras de argamassa para o fenômeno identificado. Esse ensaio em menor temperatura e concentração de reagente, sem a interferência dos agregados, se torna uma ótima opção para avaliação dos materiais suplementares ao cimento Portland, pois proporciona resultados em um período relativamente curto (4 meses) além de demonstrar maior facilidade de execução.

Com o MEV foi possível visualizar os produtos da reação expansiva na pasta de cimento Portland com CCA industrial. Esses produtos apresentaram morfologia acicular variada e se encontravam presentes em todas as amostras coletadas da pasta com 25 % de CCA industrial que foram analisadas.

O EDS e posterior análise por DRX permitiram identificar os minerais compostos (Mutinaite, Franzinite e Chessexite) que são encontrados na natureza com estrutura porosa e com grande capacidade de se ligar com contaminantes, além de serem altamente adsorventes. No entanto, a Thaumasite, mineral também identificado pela DRX, é reconhecidamente o responsável por provocar expansão e fissuras em estruturas de concreto feitos com cimento Portland. A TG captou este alto poder adsorvente de água da pasta contendo esses minerais e também identificou o consumo total da Portlandita pelas reações das pastas com alto teor de adição, comportamento também visto na DRX.

Sendo assim, esta pesquisa atingiu seus objetivos, contribuindo tanto para a obtenção de um novo método de ensaio laboratorial para materiais suplementares ao cimento Portland quanto para identificação microestrutural dos produtos causadores do fenômeno expansivo da RAS oriundos dos materiais suplementares.

6 PERSPECTIVAS

Em virtude da necessidade de melhor entendimento do comportamento da RAS gerada por materiais empregados suplementarmente ao cimento Portland, afim de evitar o fenômeno expansivo, são listadas a seguir algumas sugestões para futuras pesquisas, questões ainda não resolvidas ou que necessitam ser mais aprofundadas, destacando:

- aprimoramento da técnica de ensaio em prismas de pasta com 1,25 % de NaOH_{eq} para obter maior precisão nos resultados;
- aplicar o método em prismas de pasta com 1,25 % de NaOH_{eq} em mais tipos e teores de materiais suplementares ao cimento Portland, para identificar comportamentos e comprovar a eficiência deste método;
- identificar o motivo do surgimento de compostos expansivos gerados pela adição de CCA em pastas de cimento Portland;
- complementar o estudo em altos teores de sílica ativa devido a quebra dos corpos de prova confeccionados com esse material.

Aplicar o método em prismas de concreto conforme NBR 15577 – 6 com os materiais e teores investigados no método em prismas de pasta com 1,25 % de NaOH_{eq} , afim de correlacionar os seus resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, T. Histórico de casos de RAA ocorridos recentemente em fundações de edifícios na região metropolitana do Recife. In: **Simpósio Sobre Reação Álcali-agregado em Estruturas de Concreto**. IBRACON, 2006.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 1260/05a**, Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method). Philadelphia, 2014.

ANTIOHOS, S.K.; PAPADAKIS, V.G.; TSIMAS, S. Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness. **Cement and Concrete Research**, 2014.

ARRHENIUS, S. (1889) em **Química – A ciência central**. BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B.E 9a Edição, São Paulo, Prentice-Hall, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-1**, agregados – Reatividade álcali-agregado – Parte 1: Guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-4**, agregados – Reatividade álcali-agregado – Parte 5: Determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-5**, agregados – Reatividade álcali-agregado – Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 05751**. Materiais pozolânicos – determinação de atividade Pozolânica – Índice de atividade Pozolânica com cal, Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 05752**. Materiais pozolânicos – determinação de atividade Pozolânica – Índice de atividade Pozolânica com cimento Portland, Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 25**. Materiais pozolânicos - Determinação do teor de álcalis disponíveis, Rio de Janeiro, 2003

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5753**. Cimentos – método de determinação de atividade pozolânica em cimento Portland pozolânico, Rio de Janeiro, 1980.

BATIC, O.R.; GIACCIO, G. Y.; ZERBINO, R. E.; ISAIA, G. Las Cenizas de Cáscara de Arroz y la Reacción Álcali Sílice. CINPAR - VI Congreso Internacional sobre Patología y Recuperación de Estructuras, 2010.

BATIC, O.R.; MALZA, P.; J. SOTA, J. Alkali Silica Reaction in Basaltic Rocks NBRI Method. **Cement and Concrete Research**, 1994.

BELLEW, P.E. G.; **Petrographic and Technological Methods for Evaluation of Concrete Aggregates**, in: V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin (Eds.), Handbook o analytical techniques in concrete science and technology Principles, Techniques, and Applications, 2001.

BETIOLIA, A.M.; HOPPE J. F.; CINCOTTOA, M.A.; GLEIZEB, P.J.P; PILEGGIA R.G. Chemical interaction between EVA and Portland cement hydration at early-age. **Construction and Building Materials**, 23, November 2009.

BICZOK, I. **Corrosion y proteccion del hormigon**. Bilbao/España: Ediciones Urmo, Trad. de Emilio J. d'Ocon Asensi. 1972.

BONEN, D.; DIAMOND, S. **Investigations on the coarse fraction of a commercial silica fume**, Proceedings, **14th International Conference on Cement Microscopy**, ICMA, Duncanville, Texas, 1992.

BONEN, D.; DIAMOND, S. **Occurrence of large silica fume-derived particles in hydrated cement paste**, **Cement and Concrete Research**, 22, 1992.

BULLETIN 79 - Alkali-Aggregate Reaction in Concrete Dams – Review and Recomendations. **CIGB/ICOLD**, Paris, 1991.

BUCK, A.D.; MATHER, K. Methods for controlling effects of alkali–silica reaction in concrete. **Army Engineer Waterways Experiment Station Vicksburg MS Structures Lab**, Accession no ADA178479, 1987.

BUI, D. D., HU, J., STROEVEN, P. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete. **Cement and Concrete Composites**, 2005.

BROUXEL M. The alkali–aggregate reaction rim: Na₂O, SiO₂, K₂O and CaO chemical distribution, **Cement and Concrete Research**, 23, 1993.

BROEKMANS, M.A.T.M. Structural properties of quartz and their potential role for ASR. **Materials Characterization**,53, 2004.

BRUNO, G.B. **Contribuições na Caracterização de Agregados Comercializados na Grande Natal com Ênfase na Reação Álcali-Agregado**. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

CAPRA, B.; BOURNAZEL, J. P.; BOURDAROT, E. Modeling alkali-aggregate reaction - effects in concrete dams. In: **second international conference on alkali-aggregate reactions in hydroelectric plants and dams**, Chattanooga/Tennessee. Proceedings... Chattanooga/Tennessee: United States Committee On Large Dams (USCOLD), 1995.

CEMBUREAU. Relatório de Atividades 2014 - **Association Européenne du Ciment The European Cement Association**, Brussels, 2014.

CHANDRA, S. 10th International Congress in the Chemistry of Cement “**Special Report**”. **Cement and Concrete Research**, USA, 1997.

CINCOTTO, M. A., AGOPYAN, V., JOHN, V. M. Optimization of rice husk ash production. In: **International Symposium on Vegetable Plants and Their Fibers as Building Materials**, Salvador, Brazil, 1990.

CHATTERJI, S. An accelerated method for the detection of alkali silica reactivities of aggregates. **Cement and Concrete Research**, 8, 1978.

CHENG-YI, H.; FELDMAN, R.F. Influence of silica fume on the microstructural development cement mortars. **Cement and Concrete Research**, 15, 1985.

CIGB/ICOLD - alkali-aggregate reaction in concrete dams – review and recommendations. Committee on Materials for Concrete Dams - **CIGB/ICOLD (BULLETIN 79)**. Paris: Imprimerie de Montligeon, 1991.

COOK, D. Production of cements based on rice husk ash. In: **International Conference on Development Low-Cost & Energy Saving Construction Materials**. Rio de Janeiro, 1984.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço de Cana-de-Açúcar e da Casca de Arroz como Aditivos Minerais em Concreto**. (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Civil) Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, L. N. P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**. aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DOSCH, W.; ZUR STRASSEN, H. Ein alkalihaltiges calciumaluminatsulfathydrat (Natrium - Monosulfat), **Zement-Kalk-Gips**, 1967.

DOVE, P.M.; RIMSTIDT, J.D.; Silica–water interactions, in: P.J. Heaney, C.T. Prewitt, G.V. Gibbs (Eds.), **Silica: physical behaviour, geochemistry and materials applications Reviews in Mineralogy**, Mineralogical Society of America, 1994.

DIAMOND, S, Alkali silica reaction—some paradoxes, **Cement and Concrete Composites**, 19, 1997.

DIAMOND, S. A review of alkali-silica reaction and expansion mechanisms - 1. Alkalies in cements and in concrete pore solutions. **Cement and Concrete Research**, 5, 1975.

DIAMOND, S.; Chemistry and other characteristics of ASR gels, in: M.-A. Bérubé, B. Fournier, B. Durand (Eds.), **11th International Conference on Alkali Aggregate Reactions in Concrete**, Québec, Canada, 2000.

DIAMOND, S; SADANANDA,S.; THALOW,N. Reaction Products of densified silica fume agglomerates in concrete. **Cement and Concrete Research**, 34, 2004.

DIAMOND, S.; SAHU, S. Densified silica fume: particle sizes and dispersion In: **Concrete. Materials and Structures**, RILEM, 2006.

DUCHESNE, J.; BE´RUBE´, M.A.; The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: Another look at the reaction mechanisms: Part I. Concrete expansion and portlandite depletion, **Cement and Concrete Research**. 24, 1994.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, 32, 4, 2009.

FURNAS, Equipe de; Laboratório de Concreto. **Concretos massa, estrutural, projetado e compactado com rolo - Ensaios e propriedades**. São Paulo: Walton Pacelli de Andrade/PINI, 1997.

GAVA, G. P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para a avaliação da atividade pozolânica**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 1999.

GOMES, C. E. **Propriedades da pasta de cimento Portland com adições de copolímero Va/VeoVa e fibras de poliamida – Estudo da Interface fibra matriz**. Tese – Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais – universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

GLASSER, F. P. Chemistry of the alkali-aggregate reaction. In: **SWAMY, R. N. The Alkali-Silica Reaction in Concrete**. Glasgow/London: Blackie / New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

GLASSER, L. S.; KATAOKA, N. The chemistry of ‘alkali-aggregate’ reaction. **Cement and Concrete Research**, 1, 1981a.

GLASSER, L. S.; KATAOKA, N. Some observations on the rapid chemical test for potentially reactive aggregate. **Cement and Concrete Research**, 2, 1981b.

GUEDERT, L. O. **Estudo da viabilidade técnica e econômica do aproveitamento da cinza da casca de arroz como material pozolânico.** Dissertação de M.Sc. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 1989.

HOU, X.; STRUBLE, L.J.; KIRKPATRICK, R.J. Formation of ASR gel and the roles of C–S–H and portlandite. **Cement and Concrete Research**, 34, 2004.

HAINES, P. J. **Principles of Thermal Analysis And Calorimetry.** Cambridge, UK: Lynx Editions, 1992.

HASPARYK, N. P. **Investigação dos mecanismos da reação álcali-agregado – efeito da cinza de casca de arroz e da sílica ativa.** Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 1999.

HASPARYK, N. P. **Investigação de Concretos Afetados pela Reação Álcali-Agregado e Caracterização Avançada do Gel Exsudado.** Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2005.

HELMUTH, R.; STARK, D. Alkali-silica reactivity mechanisms. In: **SKALNY, J. Materials Science of Concrete III.** Westerville/Ohio, The American Ceramic Society, 1992.

HÖEHR, G.T.; DAL MOLIN, D.C.; BAPTISTA, A. S. Avaliação de reatividade álcali-sílica da sílica ativa, cinza da casca do arroz industrial e residual pelo método acelerado em barras de argamassa. **Anais do 56º congresso brasileiro do concreto - 55CBC2013**, 2013.

HÖEHR, G.T.; DAL MOLIN, D.C.; COSTA, E.; BAPTISTA, A. S. Efeito da Sílica Ativa e Cinza da Casca do Arroz na Reação Álcali-Sílica quando usadas como Materiais Suplementares ao Cimento Portland Padrão. **Anais do 56º congresso brasileiro do concreto - 56CBC2014**, 2014.

HÖEHR, G. T. **Durabilidade do Concreto com Cinza de Casca de Arroz Natural sem Moagem: Mitigação da Reação Álcali-Sílica e Penetração de Cloretos.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Rio Grande do Sul, Santa Maria, 2011.

HÖEHR, G.T.; ISAIA, G.C.; GASTALDINI, A.L.G.; CERVO, T.C.P.; BOLSON, F.; ZANELLA, A.; Mitigação da reação álcali-sílica entre cimento com adições e cinza de casca do arroz natural, pelo método acelerado em barras de argamassa e prismas de concreto. **Anais do 52º Congresso brasileiro do Concreto**, 2010.

HOOPS, D. W. **Alkali-silica reaction in concrete.** London: Thomas Telford, 1988.

IKPONG, A.A.; OKPALA, D. C. Strength characteristics of medium workability ordinary Portland cement-rice husk ash concrete. **Building and Environment**, 1992.

ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura.** Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 1995.

JUENGER, M. C.G.; OSTERTAG, C.P.; Alkali-silica reactivity of large silica fume-derived particles. **Cement and Concrete Research**, 34, 2004.

KHAN, M.H.; MOHAN, K.; TAYLOR, H.F.W. Pastes of tricalcium silicate with rice husk ash. **Cement and Concrete Research**, 15, 1985.

KIHARA, Y. Reação álcali-agregado: aspectos mineralógicos. In: **1º simpósio nacional de agregados**, Anais...São Paulo: Escola Politécnica da USP, 1986.

KIHARA, Y & SCANDIUZZI, L. Reação álcali-agregado: mecanismo, diagnose e casos brasileiros. In: **3º congresso brasileiro de cimento**, Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland, 1993.

KIM T.; JAN OLEK J.; Alkali-Silica Reaction: Chemical Reaction Sequence, Kinetics and Thermodynamic Modeling. In: **4th Advances in Cement-based Materials: Characterization, Processing, Modeling and Sensing**. Technical Session III, concrete curability, July, 2013

KNUDSEN, T.; THAULOW, N.; Quantitative microanalyses of alkali-silica gel in concrete. **Cement and Concrete Research**, 5, 1975.

KAWAMURA M.; ARANO N.; TERASHIMA T.; Composition of ASR gels and expansion of Mortars; in: **M. Cohen, S. Mindess, J. Skalny (Eds.), Materials Science of Concrete: Special Volume –The Sidney Diamond Symposium**, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1998.

LANGILLE, K.B.; NGUYEN, D.; BERNT, J.O.; VEINOT, D.E.; MURTHY, M.K. Mechanism of dehydration and intumescence of soluble silicates – Part I: effect of silica to metal oxide molar ratio. **Journal of Materials Science**, 1991.

LE, H., T.; SIEWERT, K.; LUDWIG, H., M. Alkali silica reaction in mortar formulated from self-compacting high performance concrete containing rice husk ash. **Construction and Building Materials 88**, 2015.

LI, G.; BESCOP, P. LE.; MORANVILLE. M. Expansion Mechanism Associated With The Secondary Formation of The U Phase in Cement-Based Systems Containing High Amounts of Na₄SO₂. **Cement and Concrete Research**, 1996a.

LI, G.; BESCOP, P. LE.; MORANVILLE. M. The Phase U Formation in Cement-Based Systems Containing High Amounts of Na₄SO₂. **Cement and Concrete Research**, 1996b.

LI, G.; BESCOP, P. LE.; MORANVILLE. M. Synthesis of The Phase U (4CaO. 0.9Al₂O₃. 1.1SO₃ .0.5Na₂O. 16H₂O). **Cement and Concrete Research**, 1997.

LIMA, S. A.; ROSSIGNOLO, J. A. Estudo das características químicas e físicas da conza da casca da castanha de caju para uso em materiais cimentícios. **Acta Scientiarum Technology**, 2010.

LINDGÅRD, J.; ÇAKIR, Ö. A.; FERNANDES I.; RØNNING, T. F.; THOMAS M.D.A.; Alkali-silica reactions (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing. **Cement and Concrete Research**, 42, 2012.

MAAS, A. J.; IDEKER, J. H.; JUENGER, M. C.G. Alkali silica reactivity of agglomerated silica fume. **Cement and Concrete Research**, 37, 2007.

MARUSIN, S.L.; SHOTWELL, L.B. Alkali-silica reaction in concrete caused by densified silica fume lumps: a case study, *Cement, Concrete and Aggregates*, 22, 2000.

MASSAZZA, F. Pozzolana and pozzolanic cements. In: Hewlett, P. C. (ed), **Lea's chemistry of cement and concrete**, 4 ed. New York: J. Wiley, 1998.

MINDAT ORG. **Chessexite Informações e dados do mineral**. Hudson Institute of Mineralogy, Aprovado, 1981. <http://www.mindat.org/> Acessado em 15 de setembro de 2015.

MINDAT ORG. **Franzinite Informações e dados do mineral**. Hudson Institute of Mineralogy, Aprovado, 1976. <http://www.mindat.org/> Acessado em 15 de setembro de 2015.

MINDAT ORG. **Mutinaite Informações e dados do mineral**. Hudson Institute of Mineralogy, Aprovado, 1998. <http://www.mindat.org/> Acessado em 15 de setembro de 2015.

MEHTA, P. K.; GJTCRV, O. E.. "A New Test for Sulfate Resistance of Cements," **Journal of Testing and Evaluation**, JTEVA, Vol. 2, Nº 6, Nov. 1974.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M.. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo: PINI; 2005.

MEHTA, P. K., PIRTZ, D. Use of rice hull ash to reduce temperature in high-strength mass concrete. **ACI Journal**, 1978.

MEHTA, P. K.; PITT, N. A. **New process of rice husk utilization**. In: **4TH International Conference on Rice by-Products Utilization**, Valencia. Proceedings... Valencia: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1977.

MITCHELL, J.K.. **Fundamentals of soil behaviour**. University of California, Berkeley. Ed John Wiley & Sons, 1992.

MITTERMAYR, F.; KLAMMER, D.; HÖLLEN, D.; KÖHLER, S, BÖTTCHER, M.; LEIS, A.; DIETZEL, M. Deterioration of concrete – application of stable isotopes, in: **10th International Congress for Applied Mineralogy**, Trondheim, 2011.

MITTERMAYR, F.; BALDERMANN, A.; KLAMMER, D.; LEIS, A.; HÖLLEN, D.; TRITTHART, J.; DIETZEL, M. Sulfate attack - Reaction mechanisms revealed by a multi proxy approach, in: **Special Issue for International Congress on Materials & Structural Stability**, Rabat, Morocco, 27-30 November 2013

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: editora São Paulo, 2002.

Montesa, O. B.; Palacios M.; Rivillaa, P.; Francisca Puertas, F. Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions. **Construction and Building Materials**, 2012.

MUNHOZ, F. A. C.; **Efeito das adições nas reações álcali-sílica e álcali-silicato**. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

NAYAK, J.P.; BERA, J. Effect of sintering temperature on phase-formulation behavior and mechanical properties of silica ceramics prepared from rice husk ash. **Phase Transitions**, 82 2009.

OH, J. E.; PAULO J.M. MONTEIRO, P. J. M.; SSANG SUN JUN, S. S.; CHOI, S. A, SIMON, M. CLARK S. M. The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers, **Cement and Concrete Research**, 2010.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R. G.; PANDOFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas**: princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

PADILHA, A. F.; AMBRÓSIO FILHO. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: HERMUS Editora Ltda., 1985.

PAYÁA, S. C.; AGUADOB, A.; NUGTERENC, H.W.; CHINCHÓNA, S. External sulfate attack in dam concretes with thaumasite formation. **Materiales de Construcción**, Vol. 65, Issue 317, January–March, 2015.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2006.

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

PEDERSEN, B. **Alkali-reactive and inert fillers in concrete, Rheology of fresh mixtures and expansive reactions**, PhD-thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2004.

PELLENQ, R. J. M.; VAN DAMME, H. Why does Concrete Set? The nature of Cohesion Forces in Hardened Cement-Based Material. **Material Research Society Bulletin**, v. 29, n. 5, 2004.

PERRY, C.; GILLOTT, J.E.; **The feasibility of using silica fume to control concrete expansion due to alkali– aggregate reactions**, Construction and Building Materials. 3, 1985.

PERKINELMER. "**Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginner's Guide**", perkinelmer.com - TGABeginnersGuide.pdf. visitado em 11/09/2015

PETTERSSON, K. Effects of silica fume on alkali – silica expansion in mortar specimens, **Cement and Concrete Research**. 22, 1992.

POOLE, A. B. Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. In: **SWAMY, R. N. The Alkali-Silica Reaction in Concrete**. Glasgow/London: Blackie / New York: Van Nostrand Reinhold, 1992

PREZZI, M.; KURTIS, K.E.; MONTEIRO, P.J.M.; SANTOS, M.C.; ANDRADE, W.P.. Importância da química de superfície na reação álcali-agregado. In: **Simpósio sobre Reatividade Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto**. Goiânia, 1997.

PROVIS J. L.; BERNAL, S. A. **Special topics in alternative and ecoefficient Cements**. Notas de Aula. Aula 6, University of Sheffield, UK. 2013.

PREZZI, M.; MONTEIRO, P.M.; SPOSITO, G. The alkali-silica reaction, Part I: use of double-layer theory to explain the behaviour of reaction-product gels. **ACI Materials Journal**, 94, 1997.

RANC, R. and DEBRAY, L. Reference Tests Methods and a Performance Criterion for Concrete Structures, Proc. of the 9th Int. **Conf. on AAR in concrete, London (UK)**, Publishers: The Concrete Society, 1992.

RAJABIPOUR, F.; GIANNINI E. DUNANT, C.; JASON H. IDEKER, H. J.; MICHAEL, D.A. THOMAS, M. D. A. Alkali–silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. **Cement and Concrete Research**, 2015.

RANGARAJU, P.R.; OLEK, J. Evaluation of the potential of densified silica fume to cause alkali –silica reaction in cementitious matrices using a modified ASTM C 1260 test procedure, **Cement and Concrete Research**, 2000.

REGO, J. H. S. **As cinzas de casca de arroz (CCAs) amorfa e cristalina como adição mineral ao cimento – aspectos de microestrutura das pastas**. Tese (Doutorado em Eng. Civil). Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasília. Brasília, 2004.

REGO, J. H. S. **Viabilidade Técnica da Utilização da Cinza de Casca de arroz produzida sem controle da temperatura como adição mineral ao cimento**. Goiânia. CMEC/UFG, Dissertação de Mestrado, 2001.

RICHARDSON, I. G. The Nature of C-S-H in Hardened Cements. **Cement and Concrete Research**, 29, 1999.

ROBERTS, L. R. **Microsilica in concrete, I** - Materials Science of Concrete I (Edited by Skalny, J. P.). Westerville, OH, The American Ceramic Society, Inc., 1989

ROMANO, R. C. O.; SCHREURS, H.; JOHN, V. M. ; PILEGGI, R. G. Influência da técnica de dispersão nas propriedades de sílica ativa. **Associação Brasileira de Cerâmica, Cerâmica [online]**. vol.54, N° 332, 2008.

RODRÍGUEZ, E. D.; SORIANO L.; PAYÁ J.; BORRACHERO M. V.; MONZÓ J. M.. Increase of the reactivity of densified silica fume by sonication treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, 19, 2012.

RODRIGUES, E. P. **Parâmetros texturais de deformação em “granitóides” e sua relação com a reação álcali-agregado: aplicação ao concreto da Barragem de Pedro Beicht**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. São Paulo, SP, 1994.

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

SANCHEZ, L. F. M. A evolução e desenvolvimento dos ensaios laboratoriais na prevenção e avaliação da reação álcali-agregado (RAA). **52º Congresso Brasileiro do Concreto IBRACON**, Outubro / 2010. Disponível em:

< <http://www.ibracon.org.br/eventos/52CBC/conferencias.asp>> Acesso em: 07 Dez, 2010.

SHAYAN, A.; QUICK, G.W.; LANCUCKI, C.J. Morphological, mineralogical and chemical features of steam-cured concretes containing identified silica fume and various alkali levels, **Advances in Cement Research**, 1993.

SHEHATA, M.H.; THOMAS M.D.A. Use of ternary blends containing silica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali-silica reaction in concrete. **Cement and Concrete Research**, 32, 2002.

SILVA, D.A. **Efeito dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento portland**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2001.

SILVEIRA, A. A. **Contribuição ao Estudo do Efeito da Incorporação de Cinza de Casca de Arroz em Concretos Submetidos à Reação Álcali – Agregado**. Tese - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2007.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO - SNIC. Relatórios anuais 2010. Site: <http://www.snig.org.br/pdfresultado/ResultadosPreliminaresNovembro%202013.pdf>, acessado 06/01/2014.

SOUZA, M. L. **Pavimentação rodoviária**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1980.

STIEVENARD-GIREAUD, D. **Etude de la réaction alcalis-silice dans les bétons**. Paris: Laboratoires des Ponts et Chaussées LCPC, 1987.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

THAULOW, N.; JAKOBSEN, U.H.; CLARK, B. Composition of alkali silica gel and ettringite in concrete railroad ties: SEM-EDX and X-ray diffraction analyses. **Cement and Concrete Research**, 26, 1996.

THOMAS, M.; FOURNIER, B.; FOLLIARD, K.; IDEKER, J.; SHEHATA, M. Test Methods for Evaluating Preventive measures for controlling expansion due the alkali-silica reaction in concrete. **Cement and Concrete Research**, 2006.

THOMAS, M.D.A. The role of calcium in alkali-silica reaction, in: **M. Cohen, S. Mindess, J. Skalny (Eds.), Materials Science of Concrete: The Sidney Diamond Symposium**, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1998.

THOMAS M.D.A.; SHEHATA M.H. Use of blended cements to control expansion of concrete due to alkali-silica reaction. In: **8th CANMET/ACI Int Conf on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete**, Supplementary, Las Vegas, 2004.

THOMAS, M.D.A. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: a review, **Cement and Concrete Research**, 41, 2011.

TIBONI, R. **A utilização da cinza de casca de arroz de termoeétrica como componente do aglomerante de compósitos à base de cimento portland**. 2007. Dissertação (Mestrado). Departamento de Estruturas, EESC, Universidade de São Paulo. São Carlos -SP, 2007.

TIECHER, F. **Influência do grau de cristalinidade e deformação do quartzo no desencadeamento da reação álcali-agregado**. Tese - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

TOMOSAWA, F.; TAMURA, K.; ABE, M. Influence of water content of concrete on alkaliaggregate reaction. In: **International Conference on Alkali-Aggregate Reaction (ICAAAR), 8**. 1989, Kyoto. Proceedings... Kyoto: Edited by K. Okada, S. Nishibayashi & M. Kawamura, 1989.

TRITTHART, J, KLAMMER, D, MITTERMAYR, F, BRUNNSTEINER, A. A Casestudy of Thaumasite Formation in an Austrian Tunnel, in: **13th International Congress on the Chemistry of Cement**, Madrid 3-8 July 2011, 2011.

TURRIZIANI, R. Internal degradation of concrete: alkali-aggregate reaction, reinforcement steel corrosion. In: **8th international congress on the chemistry of cement**, Rio de Janeiro, Proceedings...Rio de Janeiro, v.1, 1986.

UGHEOKE, B. I.; MAMAT O.; ARI-WAHJOED B. Thermal expansion behavior, phase transitions and some physico-mechanical characteristics of fired doped rice husk silica refractory. **Journal of Advanced Ceramics**, 2, 2013.

UGHEOKE, B.I.; MAMAT O. A novel method for high volume production of nano silica from rice husk: Process development and product characteristics. **Int J Mater Engineering Innovation**, 3, 2012

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1970.

VIVIAN, H. E. Studies in cement-aggregate reaction. XIX: The effect on mortar expansion of the particle size of the reactive component in the aggregate. **Australian Journal of the Applied Science**, 2, 1951.

WALLER, V. **Relations entre compositions des betons exothermie em cours de prise et resistance em compression**. Thèse de Doctorat, École Nationale dès Ponts et Chaussées, Paris, France, 1999.

WAY, S.J.; SHAYAN, A. Synthesis and characterisation of crystalline analogues of alkali-aggregate reaction products. **Cement and Concrete Research**, 1993.

WBCSD. **World Business Council for Sustainable Development**. Washington, D.C. United States, 2009.

ZAIN, M.F.M.; ISLAM, M.N.; MAHMUD, F.; JAMIL, M. Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material. **Construction and Building Materials**, 2011.

ZHANG, M.-H., MALHOTRA, M. High-performance concrete incorporating rice husk ash as a supplementary cementing material. **ACI Materials Journal**, 1996.

ZHANG, X.; CHANG, W.; ZHANG T. Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate gels in Cement Paste. **Journal of American Ceramic Society**, 83, 2000.

ZERBINO, R; BARRAGÁN, B. Propriedades reológicas Del hormigon autocompactable. In: **Revista Concreto & Construções**. Ed. Ibracon, 47, São Paulo, 2007.

ZHU, H.; CHEN, W.; ZHOU W.; BYARS, E.A. Expansion behaviour of glass aggregates in different testing for alkali-silica reactivity. **Materials and Structures**, 42, 2009.