

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

PATRICIA GUILLANTE

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS QUÍMICOS E MINERALÓGICOS DE MATERIAIS
CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES NA MITIGAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI
AGREGADO**

**São Leopoldo
2018**

PATRICIA GUILLANTE

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS QUÍMICOS E MINERALÓGICOS DE MATERIAIS
CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES NA MITIGAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI
AGREGADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientadora: Prof^a. Dra. Marlova Piva Kulakowski
Coorientadora: Prof^a. Dra. Feliciane Andrade Brehm

São Leopoldo

2018

G957a Guillante, Patricia.
Avaliação de parâmetros químicos e mineralógicos de materiais cimentícios suplementares na mitigação da reação álcali agregado / Patricia Guillante. – 2018.
157 f. : il., tabelas ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2018.

“Orientadora: Profa. Dra. Marlova Piva Kulakowski
Coorientadora: Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm”.

1. Aluminossilicatos. 2. Materiais Cimentícios Suplementares. 3. Mitigação. 4. Reação álcali-agregado.
I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Silvana Teresinha Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

PATRICIA GUILLANTE

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS QUÍMICOS E MINERALÓGICOS DE MATERIAIS
CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES NA MITIGAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI
AGREGADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Denise Carpena Coitinho Dal Molin - UFRGS

Prof. Dra. Francieli Tiecher Bonsembiante - IMED

Prof. Dr. Mauricio Mancio - UNISINOS

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me confortado nos momentos difíceis e de incertezas, e, acima de tudo, por ter me cercado de pessoas que tornaram esta caminhada mais leve e certa.

À minha família, meu bem mais precioso, por todo suporte, apoio e amor incondicional. Pelos ensinamentos e princípios, que, juntamente com as minhas escolhas, representam quem sou hoje. Ao Augusto, meu namorado e colega de mestrado, pela paciência, carinho e por escolher sempre tão sabiamente as palavras de conforto e motivação. Obrigada por despertar o melhor em mim!

À minha orientadora, Prof^a Marlova Piva Kulakowski, que é muito mais do que apenas orientadora, por tudo que ela representa na minha trajetória acadêmica. Agradeço imensamente por todo conhecimento compartilhado e pelas inúmeras palavras de incentivo e de apoio. À Prof^a Feliciane Brehm por ter aceitado o convite para coorientar este trabalho e ter contribuído de maneira tão singular.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Unisinos pelo conhecimento transmitido, em especial aos professores do Grupo de Pesquisa em Materiais e Reciclagem – GMat, Mauricio Mancio e Claudio de Souza Kazmierczac.

Aos amigos e colegas de mestrado/doutorado, Jéssica, Bárbara, Angélica, Ana Julia, Guilherme e Luis, pelas dicas, conselhos e por muitas vezes terem ouvido meus desabafos. Um agradecimento especial às amigas, que me acompanham desde a graduação, e hoje mestras: Paôla e Tati. Obrigada por terem sido meus exemplos, por terem me amparado nas dificuldades e comemorado comigo as minhas vitórias. O laço de amizade que formamos é para a vida!

Pelo auxílio no preparo dos materiais e no desenvolvimento do programa experimental, agradeço aos bolsistas de iniciação científica, Leonardo e Louise.

Aos laboratoristas do Laboratório de Materiais de Construção – LMC da Unisinos, André, David, Ingrid, Tiago e em especial ao Júlio César, por ter se tornado também um grande amigo.

Pela generosidade de compartilhar seu vasto conhecimento comigo e demais colegas, agregando informações valiosas ao trabalho, agradeço à geóloga Prof^a Andrea Sander.

Ao Lauro, do Laboratório de Laminação, pela confecção das lâminas petrográficas e preparo das amostras com resina.

À Michele Goulart do it Fóssil, pelo apoio e empenho na realização dos difratogramas. Ao Lucas Bonan Gomes do IGEO – UFRGS pela interpretação e refinamento de Rietveld.

À Prof. Denise C. C. Dal Molin pela disponibilidade do equipamento de extração de solução dos poros. Pelo esforço braçal e paciência, ao Airton e demais funcionários do LAMTAC - UFRGS.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Alexandre Vargas, por ter viabilizado a realização dos ensaios de absorção atômica e MEV-EDS.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Madre Teresa de Calcuta)

RESUMO

Estruturas de concreto situadas em ambientes úmidos, produzidas com cimentos com elevado teor de álcalis e agregados reativos, estão propensas a desencadear uma reação química conhecida como a Reação Álcali-Agregado (RAA). Na tentativa de minimizar o desencadeamento desta reação, pode-se controlar o teor de álcalis, embora isso não seja garantia da não ocorrência da RAA, utilizar agregados não reativos, ou ainda utilizar adições minerais. O grande benefício das adições minerais, especialmente as pozolanas, na mitigação da RAA, está associado ao fato das mesmas consumirem hidróxido de cálcio para formarem silicato de cálcio hidratado adicional, reduzindo a permeabilidade e a mobilidade de álcalis. No entanto, têm-se visto que os materiais pozolânicos sílicoaluminosos apresentam desempenho superior aos materiais silicosos, na RAA, tendo como consenso o papel protagonista da presença de alumínio. No entanto, o comportamento na mitigação da RAA pode ser distinto, dependendo do tipo de pozolana empregada. Assim, o objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência dos parâmetros químicos e mineralógicos de materiais cimentícios suplementares na mitigação da RAA. Empregou-se o método acelerado das barras de argamassa para investigar o comportamento de três MCS ricos em sílica e alumina: a Cinza Volante (CV), o Metacaulim (MK) e o Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV). Foram consideradas duas idades de cura – 48h e 28 dias – e empregou-se ainda, misturas auxiliares com sílica ativa em teor semelhante ao de sílica amorfa presente nos MCS; com pó de quartzo, para compor um padrão secundário de referência, permitindo avaliar o efeito da redução de consumo de cimento; e, para balizar a avaliação do teor de alumina, misturas com hidróxido de alumínio [Al(OH)₃]. Os materiais foram caracterizados quanto aos parâmetros físicos, químicos e mineralógicos. Analisou-se ainda, a composição química da solução aquosa dos poros das diferentes misturas e a microestrutura das barras de argamassa de referência após o ensaio acelerado. O agregado foi classificado como uma obsidiana composta basicamente por vidro vulcânico e os resultados do ensaio acelerado indicam que os MCS empregados apresentam potencial mitigador, porém em diferentes níveis. Constatou-se que, embora nas amostras curadas por 28 dias tenha ocorrido ligeiro aumento das expansões, o tempo de cura não exerceu influência significativa nos resultados. Ao incorporar Al(OH)₃, observou-se um comportamento linear das

expansões, de modo que quanto maior o teor de $Al(OH)_3$ menores são os valores de expansão. Entretanto, este comportamento não foi verificado com os materiais pozolânicos. O teor total de alumina caracterizado para MK, CV e RCV, foi na ordem de 38%, 21% e 17%, respectivamente, retornando expansões aos 28 dias de ensaio de 0,03%, 0,02% e 0,08%. Destaca-se que os menores resultados de expansão foram observados na mistura com CV, que, por sua vez, apresentou concentração de alumínio na solução dos poros próximo à zero. Sabe-se que a alumina atua na inibição da dissolução da sílica reativa, através da sua incorporação na estrutura de sílica, formando uma espécie de zeólita e, assim, a caracterização da solução dos poros da CV pode ser também um indicador da maior efetividade da alumina da CV na mitigação da RAA. Ainda, observou-se, para a mistura com RCV, que o teor de ferro, principalmente o identificado na forma hematita, parece interferir na dissolução da alumina o que pode ter prejudicado o potencial de mitigação da RAA pela alumina neste caso. Além disso, a forma cristalina ou amorfa de como estes elementos estão presentes nos MCS parece influenciar no potencial de mitigação. Assim, acredita-se que não somente o teor de alumina exerça influência na redução das expansões, mas também os minerais e a estrutura cristalina na qual o alumínio se apresenta no material podem ser indicativos da sua incorporação nas partículas de sílica.

Palavras-chave: Reação álcali-agregado. Mitigação. Materiais Cimentícios Suplementares. Aluminossilicatos.

ABSTRACT

Concrete structures produced with cements of high alkali content and reactive aggregates, when located in humid environments are prone to develop a chemical reaction known as the Alkali-Aggregate Reaction (AAR). In order to minimize the development of this reaction, the alkali content can be controlled by the use of non-reactive aggregates, although this does not guarantee the reaction complete mitigation. Another alternative is the use of mineral additions, especially pozzolans, whose benefit is associated with the fact that it consumes calcium hydroxide to produce additional hydrated calcium silicate, reducing the permeability and mobility of alkalis inside concrete. Recent researches have shown that aluminosilicate pozzolanic materials present higher performance in AAR mitigation than siliceous materials. It is consensus that aluminum presence has a protagonist role. However, the mitigation behavior of AAR may be different depending on the type of pozzolanic material employed. Thus, the general objective of this work was to evaluate the influence of chemical and mineralogical parameters of aluminosilicate pozzolans in the mitigation of AAR. The accelerated mortar bars method was used to investigate the behavior of three mineral admixtures rich in silica and alumina: Fly Ash (FA), Metakaolin (MK) and Red Ceramic Waste (RCW). Two curing ages were considered - 48h and 28 days - and auxiliary mixtures with silica fume were used, with similar content of amorphous silica; with powder quartz to compose a secondary reference standard, allowing the evaluation of cement consumption reduction effect; and, to mark the evaluation of the aluminum content, mixtures with aluminum hydroxide $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. The materials were characterized for physical, chemical and mineralogical parameters. The chemical composition of the pores aqueous solution of the mixtures and the microstructure of the reference mortar bars after the accelerated test were also analyzed. The aggregate was classified as an obsidian composed basically of volcanic glass and the results of the accelerated test indicate that the used pozzolans present mitigating potential, but at different levels. It was found that the curing time had no significant influence on the results, despite the slight increase of expansions measured in samples cured for 28 days, before the accelerated test. By incorporating $\text{Al}(\text{OH})_3$, a linear behavior of expansions was observed in which as higher the content of $\text{Al}(\text{OH})_3$, the lower the expansion values are. However, this behavior was not verified with the pozzolanic materials. The total aluminum content for MK, FA and

RCW was 38%, 21% and 17%, respectively, resulting in expansions at the 28 day test of 0.03%, 0.02% and 0.08%. It is noteworthy that the lower expansion results were observed in the mixture with FA, which also presented aluminum concentration in the pore solution close to zero. It is known that alumina acts in the inhibition of the reactive silica dissolution by its incorporation in the silica structure, forming a kind of zeolite and, therefore, the characterization of the solution of the pores of the FA can also be an indicator of the greater effectiveness of the alumina from FA in the mitigation of AAR. In addition, it was observed that the mixture with RCW that the iron content, mainly identified in the hematite form, seems to interfere in the dissolution of the aluminum, which may have hampered the AAR mitigation potential by aluminum in this case. The crystalline or amorphous form of how these elements are present in pozzolans seem to influence the potential for mitigation. Thus, it is believed that not only the alumina content exerts influence on the expansion reduction, but also its mineral and crystalline structure, in which the aluminum present in the material may indicate its incorporation into the silica particles.

Key-words: Alkali-Aggregate-Reaction.Mitigation. Supplementary Cementitious Materials. Aluminosilicate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de publicações de trabalhos relacionados à RAA, no contexto mundial – representado pelos triângulos sólidos. Número de publicações do 15 ^o ICAAR, representado pelo círculo sólido.....	23
Figura 2 – Croqui da fissuração típica das estruturas de concreto afetadas pela RAA.	29
Figura 3 - Etapas da reação álcali-carbonato.....	32
Figura 4 - Formação da (a) sílica cristalina e (b) amorfa.....	34
Figura 5 – Expansão e relação CaO/SiO ₂ dos géis formados.	35
Figura 6 – (a) Fragmento moldado com o CP V ARI mostrando o produto cristalizado e espectro do ponto 11. (b) Fragmento moldado com o CP V ARI –RS mostrando o gel maciço gretado e espectro do ponto 12	36
Figura 7 – Consumo de cimento em relação ao teor de álcalis disponíveis no cimento.....	39
Figura 8 – Relação entre o equivalente alcalino do cimento e a expansão média....	40
Figura 9 – Sílica dissolvida em função do tempo, para dois tipos de granulometria de agregado (F1 e F3).	46
Figura 10 (a) – limite da UR do concreto para ocorrência da RAA e (b) efeito da UR do concreto nas reações de expansão.....	48
Figura 11 – Solubilidade da sílica e da alumina em diferentes condições de pH.....	51
Figura 12 – Aglomerado de sílica atuando como agregado reativo.	56
Figura 13 – Expansão do RCV ao longo do tempo.	60
Figura 14 – Expansões ao longo do tempo - CV.....	66
Figura 15 – Equipamento de extração de água dos poros sob pressão.	68
Figura 16 – Influência do tempo de cura de 7 dias nas reações de expansão.....	75
Figura 17 – Propagação das reações de expansão: (a) pelo método acelerado e (b) pelo método dos prismas de concreto.....	76
Figura 18 – Fluxograma das etapas do programa experimental	78
Figura 19 – Forma dos grãos após o processo de britagem e moagem	82
Figura 20 – (a) equipamento de extração da solução dos poros posicionado na prensa hidráulica e (b) aspecto corpos de prova antes (b1) e depois do ensaio (b2).	86

Figura 21 – (a) Banho termostático. (b) Barras de argamassa verticalmente introduzidas no banho.	89
Figura 22 – Exemplo da composição das misturas contendo pozolana, SA e PQ.	92
Figura 23 – Difractograma da cinza volante.	96
Figura 24 – Difractograma do resíduo de cerâmica vermelha.	97
Figura 25 – Difractograma do metacaulim.	98
Figura 26 – Difractograma do pó de quartzo.	99
Figura 27 – Difractograma da sílica ativa.	99
Figura 28 – Morfologia do $Al(OH)_3$	101
Figura 29 – (a) curvas e (b) histogramas da distribuição granulométrica.	101
Figura 30 – MEV da CV, com ampliação de (a) 3.500x e (b) 10.000x.	102
Figura 31 – MEV do RCV, com ampliação de (a) 3.500x e (b) 10.000x.	103
Figura 32 – MEV do MK, com ampliação de (a) 1.500x e (b) 10.000x.	103
Figura 33 - MEV do PQ, com ampliação de (a) 3.500x e (b) 10.000x.	104
Figura 34 – MEV da SA, com ampliação de (a) 3.500x e (b) 10.000x.	104
Figura 35 – Fotomicrografia da rocha em luz polarizada cruzada, aumento de 7x.	105
Figura 36 – Fotomicrografias da rocha, com aumento de 25x (a) LN e (b) LP.	106
Figura 37 – Difractograma do agregado - obsidiana.	108
Figura 38 – Expansão média das amostras REF ao longo do tempo.	109
Figura 39 - Expansão média das amostras REF28 ao longo do tempo.	110
Figura 40 – Aspecto das barras de argamassa REF após o ensaio acelerado.	111
Figura 41 - Curvaturas das barras de argamassa REF após ensaio acelerado.	111
Figura 42 – Expansão média ao longo do tempo das barras de argamassa com (a) cura normal e (b) cura 28 dias.	112
Figura 43 – Aspecto das barras de argamassa PQ após o ensaio acelerado.	113
Figura 44 – MEV da amostra REF28 embutida, com ampliação de (a) 50x e (b) 100x.	114
Figura 45 – Poro da amostra REF28, com ampliação de (a) 200x, (b) 500x, (c) 1000x e (d) 3000x.	115
Figura 46 – Fissura com ampliação de 500x.	116
Figura 47 - Fissura com ampliação de 1.500x.	117
Figura 48 - Poro com ampliação de 200x.	118
Figura 49 – Concentração de íons K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} na solução dos poros.	120
Figura 50 – Comparação entre o teor total de álcalis e álcalis solúveis.	121

Figura 51 – Expansão média das misturas com MCS –cura de 48h.....	123
Figura 52 – Redução das expansões (a) dos MCS e do sistema SQ em comparação ao PQ e (b) dos MCS em relação ao sistema SQ.....	124
Figura 53 – Expansão média das misturas com MCS - cura de 28 dias	125
Figura 54 – Influência do tempo de cura nas reações de expansão	126
Figura 55 – Relação entre a expansão média aos 28 dias e a remoção de CaO ...	127
Figura 56 – Relação entre o fator Ca/Si e as expansões aos 28 dias.....	128
Figura 57 – Relação entre o equivalente alcalino e as reações de expansão.....	129
Figura 58 – Equivalente alcalino na solução dos poros e expansões médias.....	130
Figura 59 – Expansão média ao longo do tempo das amostras contendo Al(OH) ₃ (a) com cura normal e (b) cura de 28 dias.....	131
Figura 60 – Relação entre o teor de Al ₂ O ₃ dos MCS e do Al(OH) ₃ e as reações de expansão com cura (a) normal e (b) 28 dias.....	132
Figura 61 – Relação entre o teor de óxidos pozolânicos e as reações de expansão	134

LISTA DE TABELAS

Quadro 1 – Minerais e a potencialidade reativa dos mesmos.....	43
Tabela 2– Estudo da reatividade de agregados do estado do Rio Grande do Sul....	44
Tabela 3 – Requisitos físicos dos materiais pozolânicos	49
Tabela 4 – Requisitos químicos.	50
Tabela 5 – Requisitos químicos e físicos do metacaulim.	50
Tabela 6 – Composição química do RCV, obtida por diferentes autores.	58
Tabela 7 – Composição química do MK, por diversos autores.	62
Tabela 8 – Composição química da CV, determinada por diversos autores.....	64
Tabela 9 – Métodos normalizados para análise da RAA em argamassa.	70
Tabela 10 – Métodos empregados por diversos autores na avaliação da RAA em argamassa.....	72
Tabela 11 – Métodos normativos para avaliar a RAA, em concreto.....	73
Tabela 12 – Granulometria e teor de material requerido para o ensaio.	81
Tabela 17 – Método empregado para cada íon.....	86
Tabela 18 – Métodos adaptados para o ensaio de RAA.	87
Tabela 13 – Teores ótimos de substituição por diversos autores.....	91
Tabela 14 - Teor de resíduo insolúvel do cimento CP IV.	91
Tabela 15 – Fase amorfa identificada por Rietveld	92
Tabela 16 – Níveis de estudo e composição das misturas	93
Tabela 19 – Composição química do cimento e materiais pozolânicos	94
Tabela 20 – Composição química qualitativa da sílica ativa	95
Tabela 21 - Equivalente alcalino das misturas estudadas.....	95
Tabela 22 – Massa específica dos materiais.....	100
Tabela 23 – Distribuição do tamanho de partículas	101
Tabela 24 – Composição química da obsidiana.....	107
Tabela 25 - Composição química dos produtos encontrados nos pontos da Figura 46	116
Tabela 26 - Composição química dos produtos encontrados nos pontos da Figura 47	117
Tabela 27 - Composição química dos produtos encontrados nos pontos da Figura 48	119
Tabela 28 – Análise da solução aquosa dos poros	119

Tabela 29 – Resumo dos processos de moagem dos materiais	154
Tabela 30 – Condições de ensaio para granulometria a laser.	155

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Justificativa	22
1.2 Objetivos	26
1.2.1 Objetivo Geral	26
1.2.2 Objetivos Específicos	26
1.3 Estrutura da pesquisa	26
1.4 Delimitação do Tema	27
2 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	29
2.1 Tipos de Reação Alkali-Agregado	31
2.2 Fatores que Influenciam a RAA	37
2.2.1 Teor de Álcalis.....	37
2.2.2 Agregados	41
2.2.3 Umidade e Temperatura.....	47
2.3 Materiais Cimentícios Suplementares (MCS)	48
2.3.1 Preâmbulo Sobre RAA e Materiais Cimentícios Suplementares	52
2.3.2 Resíduo de Cerâmica Vermelha	57
2.3.3 Metacaulim	61
2.3.4 Cinza Volante	64
2.4 Métodos de Investigação	67
2.4.1 Caracterização da Solução dos Poros	67
2.4.2 Métodos em Argamassa.....	70
2.4.3 Métodos em Concreto	72
2.4.4 Discussão Acerca dos Métodos	74
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	78
3.1 Materiais	79
3.1.1 Cimento.....	79
3.1.2 Materiais Cimentícios Suplementares	79
3.1.3 Materiais Auxiliares	80
3.1.4 Agregado.....	81
3.2 Métodos	82
3.2.1 Caracterização dos MCS.....	82
3.2.2 Caracterização do Agregado.....	84

3.2.3 Solução Aquosa dos Poros	85
3.2.4 Métodos de Avaliação da RAA em Argamassa.....	87
3.3 Composição das misturas.....	91
4 APRESENTAÇÃO, DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	94
4.1 Caracterização dos MCS.....	94
4.1.1 Caracterização Química.....	94
4.1.2 Caracterização Mineralógica.....	96
4.1.3 Caracterização Física.....	100
4.1.4 Caracterização Morfológica.....	102
4.2 Caracterização do Agregado.....	105
4.2.1 Análise Petrográfica	105
4.2.2 Caracterização Química.....	107
4.2.3 Caracterização Mineralógica.....	107
4.3 Determinação do Potencial Reativo do Agregado	109
4.4 Microestrutura das Argamassas de Referência	113
4.5 Solução dos Poros.....	119
4.4 Avaliação da Mitigação da RAA.....	122
5 CONCLUSÃO	137
5.1 Considerações Finais	137
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	140
REFERÊNCIAS.....	141
APÊNDICE A – BENEFICIAMENTO DOS MATERIAIS POZOLÂNICOS	153
APÊNDICE B – CONDIÇÕES DE ENSAIO PARA GRANULOMETRIA A LASER.....	155
ANEXO A – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO AL(OH)₃.....	157

1 INTRODUÇÃO

A constante busca por durabilidade das estruturas visa a reduzir o desencadeamento de manifestações patológicas precoces e tem gerado diversos avanços em tecnologia do concreto. Dentre estas está o estudo da Reação Álcali-Agregado (RAA), que se caracteriza como uma reação química entre os álcalis presentes na solução dos poros e os minerais reativos do agregado, na presença de umidade. Desta forma, sua ocorrência depende do meio no qual a estrutura está inserida, as principais estruturas afetadas são barragens, pontes, usinas hidroelétricas e blocos de fundação. (HASPARYK, 2005).

Como resultado da reação química, se forma um gel higroscópico nos vazios da matriz cimentícia do concreto. Quando o espaço físico para se acomodar é inferior ao seu volume – que aumenta à medida que absorve água - passa a exercer uma pressão interna capaz de gerar fissuras e deslocamentos. (HASPARYK, 2005). Este tipo de manifestação pode, inclusive, levar ao comprometimento parcial ou total da estrutura, exigindo reparos e monitoramento, conforme evidenciado, por exemplo, nas Usinas Hidroelétricas de Furnas, no edifício residencial Areia Branca, no Recife, entre inúmeros outros. (HASPARYK, 2005; ANDRADE, 2006; SILVA, 2007).

A RAA pode ser dividida em duas categorias: a reação álcali-carbonato e a reação álcali-sílica. O tipo de reação formada depende da composição mineralógica do agregado, sendo a reação álcali-sílica o tipo de reação mais estudada e difundida na literatura. Visando a redução da ocorrência da RAA e, conseqüentemente, a formação de gel expansivo, algumas medidas mitigadoras ou preventivas são indicadas pela norma brasileira de RAA, NBR 15.577 (ABNT, 2008)

Além do uso de agregados não reativos e o controle do teor de álcalis no cimento a literatura recomenda o uso de adições minerais por acreditar que estas possuem propriedades pozolânicas e, devido a isso, apresentavam maior potencial para mitigação da RAA, principalmente por consumirem o hidróxido de cálcio da pasta de cimento para formar silicato de cálcio hidratado secundário. (XU; WATT; HUDEC,1995). No entanto, têm se visto que a eficiência dos Materiais Cimentícios Suplementares (MCS) pozolânicos na mitigação da RAA depende principalmente do teor de substituição e da sua composição física, química e mineralógica. Além disso, o teor de substituição de cimento por material pozolânico capaz de mitigar a RAA irá depender do tipo de agregado utilizado e do seu potencial reativo, de modo que

quanto mais reativo, maior será o teor de pozolana a ser adicionado. (SILVEIRA, 2007). Verifica-se, no entanto, que nem todos as pozolanas são capazes de mitigar a RAA e que existe uma forte tendência a crer que as pozolanas sílico-aluminosas são mais eficazes do que as pozolanas compostas apenas por sílica. (CHAPPEX; SCRIVENER, 2012).

MCS ricos em sílica podem potencializar as reações de expansão, pois tendem a formar aglomerados quando moídas finamente e podem atuar como partículas de sílica reativa (agregado), ao invés de participar somente da reação pozolânica com o hidróxido de cálcio. (CYR; RIVARD; LABRECQUE, 2009). Por sua vez, acredita-se que os MCS ricos em sílica e alumina possam minimizar as reações de expansão. Chappex e Scrivener (2012), ao estudarem o metacaulim, verificaram que a alumina presente neste material pode estar inibindo a dissolução da sílica reativa existente no agregado.

O metacaulim é proveniente das argilas cauliníticas e é composto, basicamente, por sílica e alumina e apresenta poucas impurezas. Entretanto, existem outros materiais sílico aluminosos que apresentam também alto teor de ferro, como é o caso dos resíduos de cerâmica vermelha e de algumas cinzas volantes. Neste contexto, este trabalho propõe a avaliação de três MCS frente à RAA: a cinza volante, o metacaulim e o resíduo de cerâmica vermelha. A escolha dos materiais levou em consideração a diferente composição química dos mesmos, especialmente o teor de alumina.

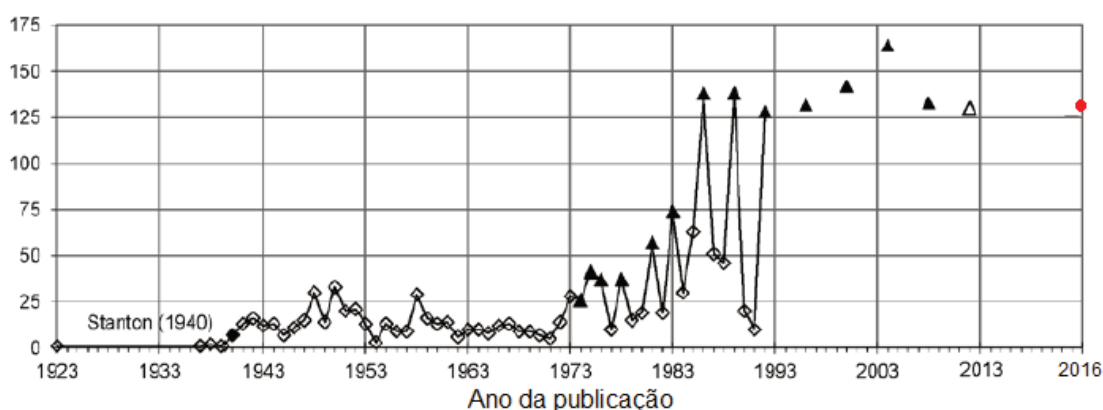
1.1 Justificativa

A exigência de concretos mais duráveis, que mantenham sua vida útil com integridade e funcionalidade, incentiva o desenvolvimento de estudos sobre alternativas que visam a minimizar os mecanismos de degradação do concreto. No que se refere à RAA, os parâmetros a serem considerados levam em conta a mineralogia dos agregados, as características dos materiais empregados e o local de aplicação da estrutura de concreto.

A Figura 1 apresenta uma linha do tempo com o número de trabalhos publicados sobre RAA em contexto mundial. Os dados foram obtidos a partir de Diamond (1992), referente ao número de publicações em periódicos até 1992, atualizado na 14^a Conferência Internacional de Reação Álcali-Agregado no Concreto

(ICAAR) de 2012, com base nos artigos publicados em seus anais até 2012. O início das publicações se deu por Stanton e verifica-se o aumento crescente de pesquisas relacionadas à RAA. No 15º ICAAR, em 2016, foram publicados 133 artigos sobre o tema e na 14ª Conferência Internacional sobre Durabilidade dos Materiais e Componentes da Construção, em 2017, a RAA foi o segundo tema com o maior número de artigos publicados.

Figura 1 – Número de publicações de trabalhos relacionados à RAA, no contexto mundial – representado pelos triângulos sólidos. Número de publicações do 15º ICAAR, representado pelo círculo sólido.



Fonte: Adaptado de Broekmans (2012, p. 283)

A RAA é uma reação que ocorre de forma lenta na parte interna do concreto e, embora tenha sido descoberta há mais de 70 anos, ainda não foi encontrada uma maneira eficiente de controlar suas expansões quando instaladas no concreto. Existem apenas medidas preventivas, ou mitigadoras, que devem ser tomadas, com a finalidade de evitar ou reduzir os efeitos da reação química. (HASPARYK, 2005).

Dentre as medidas preventivas, é apontado o controle do teor de álcalis, ou seja, evitar o uso de cimentos com alto teor de sódio e potássio ao empregar agregados reativos. (ASTM C-150, 2018). No entanto, sabe-se por Tiecher (2006) que apenas controlar ou limitar o teor de álcalis não garante a mitigação ou o desencadeamento da RAA. A explicação baseia-se no fato de que o cimento com maior teor de álcalis estudado pela autora foi o que apresentou as menores expansões, embora se trate de um cimento pozolânico, CP IV.

Outra forma de prevenir a RAA se dá pela inibição do uso de agregados com potencial reativo. No contexto atual, os agregados selecionados para a execução

das obras, em geral, são aqueles provenientes das jazidas mais próximas. Deve-se atentar ao conhecimento da mineralogia da rocha, a fim de garantir que não possua fases amorfas ou desordenadas em sua composição, que possam reagir com os álcalis do cimento. No Rio Grande do Sul, principalmente na região sul do estado, ocorrem locais com falhas e fraturas e zonas de cisalhamento, que se referem a granitos deformados. A região serrana do estado também se destaca por conter grande parte de vidros vulcânicos em sua composição rochosa, que são formados a partir do rápido resfriamento e solidificação do magma (CPRM, 2004).

Levando-se em consideração o contexto geológico atual e sabendo-se que materiais deformados ou vítreos com condição mineralógica amorfa ocasionam a RAA, medidas mitigadoras podem ser providenciadas. O alvo deste estudo não é investigar e/ou definir medidas mitigadoras a fim de viabilizar o uso de agregados reativos e, sim, avaliar o efeito das pozolanas quando do emprego de um agregado reativo. O uso de adições minerais é uma das formas de tentar mitigar a RAA, cujo principal benefício se dá pelo desenvolvimento de reações pozolânicas, que consomem hidróxido de cálcio para formar silicato de cálcio hidratado adicional. No entanto, mesmo havendo a reação pozolânica, existem pozolanas que não inibem a RAA, levando a crer que seus benefícios possam estar associados a outros fatores, como as suas características químicas e físicas, além dos teores de substituição de cada material. (SILVEIRA, 2007; ZERBINO et al., 2015).

De acordo com Chappex e Scrivener (2012), os materiais pozolânicos ricos em aluminossilicatos apresentam potencial mitigador e bom desempenho frente às reações expansivas da RAA, se comparados aos materiais compostos basicamente por sílica. Tendo em vista o efeito positivo associado aos materiais ricos em sílica e alumina, propôs-se avaliar três materiais com diferentes teores de alumina, o resíduo de cerâmica vermelha, o metacaulim e a cinza volante.

O Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV) é considerado um resíduo gerado a partir de elementos de cerâmica vermelha rejeitados por falhas de produção ou de transporte. Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME, 2009), estima-se que as perdas no pós-queima variam de 5% a 10%, nas indústrias cerâmicas com tecnologia mais moderna e nas indústrias cerâmicas mais defasadas tecnologicamente e com menor controle de qualidade, respectivamente. Além disso, existe a fração de cerâmica vermelha encontrada nos resíduos de construção e demolição. Neste sentido, pesquisadores vem estudando a incorporação do resíduo

de cerâmica vermelha na construção civil, como material pozolânico, em substituição parcial ao cimento Portland e têm obtido resultados satisfatórios quando à sua reatividade pozolânica. (GONÇALVES et al. 2009; ROJAS et al. 2014; KEPPERT et al. 2017). Embora o RCV apresente atividade pozolânica, quando do seu uso com o intuito de mitigar a RAA, ainda não há clareza quanto ao seu real desempenho. (BEKTAS, et al., 2007; AFSHINNIA; POURSAEE, 2015).

A cinza volante é proveniente da queima do carvão mineral das usinas termoelétricas e vem sendo amplamente empregada pela indústria cimenteira, nos cimentos pozolânicos (CP II - Z e CP IV), atualmente comercializados no mercado brasileiro, principalmente no sul do País. Possui atividade pozolânica, ou seja, capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento, e potencial para mitigar a RAA. (ISNEINI et al., 2016; THOMAS, 2011).

Por fim, o metacaulim é obtido a partir de um processo de queima controlado das argilas cauliníticas. Embora não seja um resíduo, é alvo deste estudo por apresentar diversas vantagens ao ser incorporado nas misturas de cimento Portland, além de possuir alto teor de alumina (geralmente maior que 30%). Segundo Scrivener (2014), as argilas calcinadas são os únicos materiais que estarão potencialmente disponíveis e em quantidades suficientes para continuar a tendência de reduzir o conteúdo de clínquer, pela produção de misturas binárias e ternárias. O metacaulim possui propriedades pozolânicas já confirmadas em diversos estudos e tem apresentado resultados satisfatórios na mitigação da RAA, reduzindo significativamente as expansões, inclusive no uso de agregados com alto potencial reativo. (GONÇALVES et al., 2009; CHAPPEX, SCRIVENER, 2012).

Outro aspecto a ser considerado é o grau de hidratação ou a atividade pozolânica no efeito mitigador das pozolanas. Isto é, por norma (ABNT NBR 15577, 2008; ASTM C1560, 2014) os ensaios são desenvolvidos após 48h de moldagem das amostras, quando é sabido, por exemplo, que a CV tende a formar reações pozolânicas mais tardias em relação ao MK.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência dos parâmetros químicos e mineralógicos de de materiais cimentícios suplementares na mitigação da reação álcali-agregado.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- a) realizar a caracterização física, química, morfológica e mineralógica dos materiais cimentícios suplementares em estudo;
- b) avaliar o efeito da redução do consumo de cimento, na mitigação da RAA;
- c) avaliar o efeito do tempo de cura das argamassas contendo materiais cimentícios suplementares, na RAA;
- d) realizar a caracterização química da solução aquosa dos poros das pastas;
- e) avaliar o efeito das características químicas e mineralógicas dos materiais cimentícios suplementares, na RAA;
- f) verificar a influência da composição química da solução dos poros, na RAA.

1.3 Estrutura da pesquisa

O trabalho está estruturado em cinco capítulos.

No primeiro capítulo é feita uma introdução sobre o tema abordado, são apresentados os objetivos geral e específicos, a estrutura da pesquisa e as delimitações do tema.

O segundo capítulo engloba a revisão bibliográfica referente ao tema de pesquisa, onde são abordados os assuntos sobre a reação álcali-agregado, suas causas, os fatores que influenciam, o efeito dos MCS, e ainda, os métodos de investigação em concreto e argamassa, fechando este capítulo com uma discussão acerca destes métodos.

O terceiro capítulo é composto pelo programa experimental, que descreve os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento da pesquisa. O programa experimental foi estruturado em cinco etapas, sendo a primeira delas a caracterização dos materiais, seguida da composição das misturas, realização dos ensaios acelerados de RAA, extração de solução dos poros e análise da microestrutura das barras após a ocorrência da RAA.

A apresentação, a análise e a discussão dos resultados de caracterização, de RAA e solução dos poros são apresentados no capítulo quatro.

No quinto e último capítulo constam as conclusões obtidas com a pesquisa e sugestões para trabalhos futuros.

1.4 Delimitação do Tema

A pesquisa está limitada ao uso de apenas um agregado para a realização dos ensaios, visto que o objetivo do trabalho não é avaliar a potencialidade reativa de agregados, mas avaliar o efeito dos MCS na mitigação da RAA. Assim, adotou-se o vidro vulcânico pela garantia prévia à caracterização petrográfica, de que se trata de uma rocha reativa.

O uso de um cimento com baixo teor de adições minerais foi considerado, uma vez que deseja-se avaliar o efeito da incorporação de MCS com diferentes teores de alumina, na RAA. Desta forma, foi utilizado o Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI), por se tratar de um cimento com baixo teor de adições minerais não ativas (aproximadamente 5%).

O percentual de substituição de cimento por MCS foi delimitado em 25%. Esta delimitação foi proposta, primeiramente, devido à inviabilidade de estudar diferentes teores de substituição, em função da extensão do programa experimental. A escolha do teor de 25% foi adotada com base na literatura, no ensaio de pozolanicidade da NBR 5752 (ABNT, 2014), e na quantidade de resíduo insolúvel presente em alguns cimentos pozolânicos comercializados (CP IV).

As características físicas dos MCS podem exercer influência na sua atividade. Na impossibilidade de ajustar-se a forma do grão, que implica em uma maior ou menor área superficial específica, propôs-se amenizar o efeito destas características ajustando-se a granulometria dos materiais, àquela que na primeira caracterização apresentar o menor D50, com tolerância de $\pm 2 \mu\text{m}$.

Para estudo do efeito das características químicas dos MCS na mitigação da RAA, este trabalho propõe o emprego de uma amostra auxiliar, que foi composta, conforme descrito nos métodos, por sílica ativa - em teor semelhante ao de sílica amorfa dos MCS - e pó de quartzo – para completar o percentual de substituição proposto. Desta forma, isolou-se o efeito da sílica amorfa, sendo possível avaliar, indiretamente, o efeito dos demais elementos químicos presentes nos materiais, na mitigação da RAA.

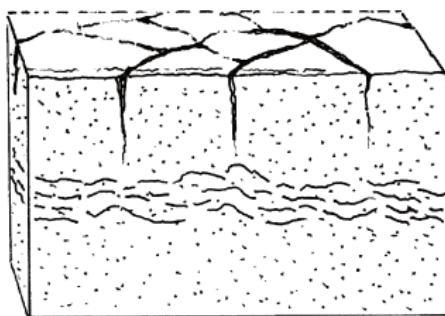
Avaliou-se, ainda, o efeito da alumina na mitigação das expansões, através da incorporação de hidróxido de alumínio. Optou-se por empregar o hidróxido de alumínio devido à sua solubilidade em meios alcalinos. Os teores de 4, 8 e 12% propostos foram determinados com base no teor de alumina presente em cada MCS.

2 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

A Reação Álcali-Agregado (RAA) engloba vários tipos de reações químicas que ocorrem internamente ao concreto, envolvendo os componentes mineralógicos dos agregados e os álcalis da solução dos poros, na presença de umidade. (BLIGHT; ALEXANDER, 2011). Este fenômeno se origina quando os agregados reagem quimicamente com os álcalis, formando um gel higroscópico com propriedades expansivas, que ocasiona tensões internas nas estruturas de concreto e, conseqüentemente, fissuração. As fissuras podem ocorrer na matriz cimentícia, na interface entre o agregado e a matriz e no próprio agregado. (HASPARYK, 2011; BROEKMANS, 2012).

Cabe destacar que na ausência de restrição direcional no concreto, as fissuras tendem a alinhar-se paralelamente à superfície em um padrão poligonal (fissuração mapeada), conforme Figura 2. Já quando há a presença de restrição direcional, como uma armadura, por exemplo, as fissuras manifestam-se no mesmo sentido desta restrição. Contudo, esta configuração de fissuras ocorrerá somente se a armadura estiver disposta paralelamente à direção de maior tensão. (COMMITTEE 221, 1998).

Figura 2 – Croqui da fissuração típica das estruturas de concreto afetadas pela RAA.



Fonte: ACI COMMITTEE 221 (1998, p.04)

O fenômeno da RAA configura-se como um fator de instabilidade química, influenciado pelos constituintes do concreto, cimento e agregados, assim como o ambiente externo (temperatura e umidade), ou seja, combina fatores extrínsecos e fatores intrínsecos ao concreto. (BLIGHT; ALEXANDER, 2011).

Segundo Kihara¹ (1993, apud SILVEIRA, 2007) a intensidade e o efeito da reação podem variar dentro de uma mesma estrutura. A informação reside no fato de que a cinética de reação no concreto pode não ser homogênea, em função da presença de agregados com borda de reação ao lado de outros sem borda de reação. Nesse sentido, a cinética da reação depende fundamentalmente da solução de água dos poros, que contém os álcalis, e dos fragmentos de agregado reativo.

As primeiras anomalias possivelmente causadas pela RAA foram observadas em meados de 1920, nas estruturas rodoviárias de concreto da Califórnia, Estados Unidos. (BLIGHT; ALEXANDER, 2011). Porém, devido aos escassos recursos de investigação e ao pouco conhecimento sobre o assunto na época, apenas em 1940 surgiram as primeiras publicações de Thomas Elwood Stanton III, associando o fenômeno expansivo à combinação do uso de cimento com alto teor de álcalis e agregado reativo, como opala. (POOLE, 1992).

No Brasil, os primeiros casos de RAA foram registrados em 1963, por Githay e Ruiz (1963), do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), na barragem do Jupuí. Ao analisarem os agregados disponíveis na região, constataram que os mesmos apresentavam potencial reativo em função da presença de quartzo deformado, calcedônia e quartzito. Devido à inviabilidade de utilização de outro agregado, foi especificado o uso de 35% de material pozolânico (argila calcinada), além do controle do teor de álcalis. (PRISZKULNIK, 2005).

Outros casos de RAA ainda são destacados na literatura: como as Usinas Hidroelétricas de Furnas, em Minas Gerais, que, no ano de 1976, apresentaram fissuras e deslocamentos e a investigação constatou a presença de um material esbranquiçado nos poros do concreto, possivelmente gel sílico-alcálico, além da presença de quartzo recristalizado como mineral reativo do agregado. (HASPARYK, 2005). Tung et al. (2006) relatam casos de ocorrência de RAA na Tomada de Água do Túnel 6 do Sistema Cantareira que pertence à Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo S. A. – SABESP, na qual as manifestações ocorreram em forma de fissuras e iniciaram no ano de 1989, data em que as estruturas passaram a ser monitoradas, e em 2006, verificou-se que as fissuras continuavam evoluindo, porém com intensidades diferentes, dependendo da localização da estrutura.

¹ KIHARA, Y. Reação álcali-agregado: mecanismo, diagnose e casos brasileiros. In: **3º Congresso Brasileiro de Cimento, São Paulo**, 1993. Anais... São Paulo, ABCP, v.1, p. 319-337.

No ano de 2004 foram descobertos casos de RAA em blocos de fundações de edifícios em Recife, no estado de Pernambuco. Os blocos dos diversos edifícios apresentavam idade entre 3 e 30 anos e quadros de fissuração em diferentes níveis. As investigações confirmaram a presença de quartzo deformado no agregado utilizado e a utilização de cimento com alto teor de álcalis. (ANDRADE, 2006; SILVA, 2007). A cidade de Recife está localizada sobre um mangue, o que faz com que uma fonte contínua de umidade seja fornecida às fundações das estruturas, propiciando, quando o caso, a expansão do gel da RAA.

Com base nas diversas ocorrências de RAA registradas e tendo em vista a grande quantidade de agregados reativos existentes, especialmente na região sul do Brasil (TIECHER, 2006), além da prevenção, têm-se buscado tentativas de mitigar a RAA. Dentre as medidas preventivas está o uso de cimentos com baixo teor de álcalis e a seleção de agregados que não apresentam potencial reativo. Já como forma de mitigar a RAA, as adições minerais aparecem fortemente na bibliografia e têm sido alvo de estudo por diversos autores, os quais destacam-se: XU; WATT; HUDEC, 1995; DETWILLER, 1997; HASPARYK, 1999; BEKTAS, 2007; MUNHOZ, 2007; SILVEIRA, 2007; CHAPPEX; SCRIVENER, 2012; AFSHINNIA; RANGARAJU, 2015; e KRONEMANN; HUENGER, 2015.

2.1 Tipos de Reação Álcali-Agregado

A RAA pode ser classificada em três categorias, de acordo com a composição mineralógica dos agregados: reação álcali-carbonato, reação álcali-silicato e reação álcali-sílica. (POOLE, 1992; BLIGHT; ALEXANDER, 2011; ABNT, 2008²).

a) Reação Álcali-Carbonato

A NBR 15577 (ABNT, 2008a) define a Reação Álcali-Carbonato (RAC) como uma reação onde são participantes os álcalis do cimento e os agregados rochosos carbonáticos. Neste processo ocorre a desdolomitização da rocha, que enfraquece a ligação pasta-agregado e deteriora a estrutura do concreto. Não há formação de gel expansivo, mas de compostos cristalizados, tais como, a brucita, carbonatos alcalinos, carbonato cálcico, entre outros.

² Entrou em vigor no dia 19/07/2018, uma nova versão da ABNT NBR 15577 (2018).

Furnas (1997) descreve a RAC como aquela que ocorre entre os álcalis do cimento e o calcário dolomítico e como resultado desta reação, é formada a brucita ($Mg(OH)_2$), a calcita ($CaCO_3$) e a regeneração de hidróxidos alcalinos, conforme Equação 1. Estes processos são ilustrados, por Couto (2008) na Figura 3.

- Desdolomitização

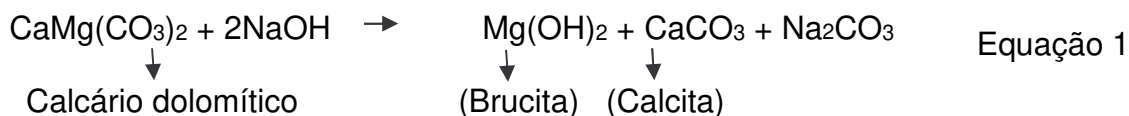
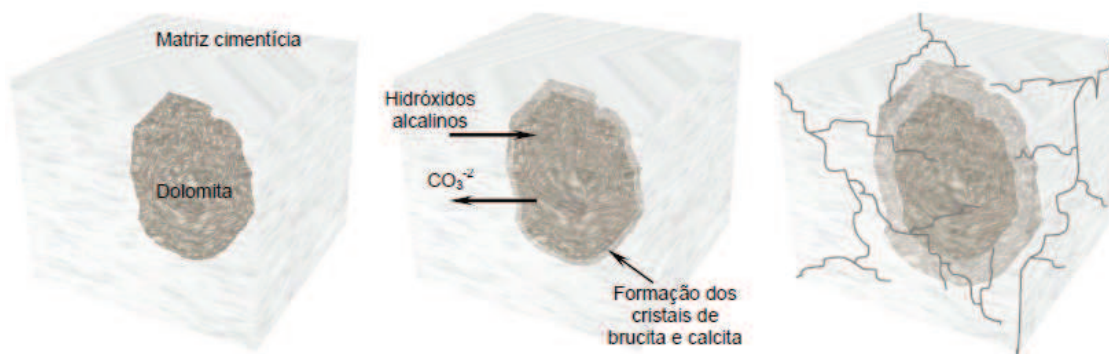


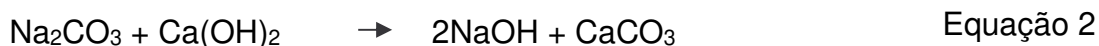
Figura 3 - Etapas da reação álcali-carbonato



Fonte: Couto (2008, p.54).

- Regeneração de hidróxido alcalino

O carbonato alcalino resultante da desdolomitização reage com o hidróxido alcalino presente no cimento, formando a calcita e a regeneração dos íons hidroxila (Equação 2). Os álcalis não se incorporam nos produtos formados, mas agem como catalisadores da reação entre o hidróxido de cálcio e os íons carbonatos. Como o hidróxido de cálcio está presente na solução dos poros do concreto, acredita-se que a desdolomitização ocorrerá até que se esgote a dolomita presente no agregado. (FURNAS, 1997).



A RAC é limitada a agregados carbonáticos que contêm argila e dolomita em sua composição, como os calcários dolomíticos argilosos, evidenciando-se, portanto, que não é comum a reação ocorrer com calcários calcínicos. Conforme demonstrado

na Figura 3, a RAC pode provocar fissuras, porém as reações expansivas dependem da natureza dos minerais da rocha e da sua micro-textura³. De acordo com a Equação 1 o mecanismo mais comum da RAC envolve a desdolomitização dos minerais por álcalis, seguida pela expansão da argila, que é causada pelo aumento do teor de umidade – água intersticial. (BLIGHT, ALEXANDER, 2011).

Segundo Furnas (1997), a calcita pode provocar reações, originando produtos expansivos e a intensidade destas expansões está relacionada aos teores de calcita e dolomita no agregado, sendo a intensidade máxima quando presentes em quantidades equivalentes. Para Thomas, Fournier e Folliard (2013), os casos de reação álcali-carbonato são menos difundidos em comparação à reação álcali-sílica ou álcali-silicato. Os autores comentam ainda que os mecanismos de expansão da RAC são confusos e que há suspeitas de que a RAC possa ser uma forma de reação álcali-sílica, envolvendo principalmente o quartzo criptocristalino que pode estar presente no calcário dolomítico. No entanto, esta teoria não tem sido universalmente aceita.

b) Reação álcali-sílica

A NBR 15577 (ABNT, 2008) caracteriza a RAS como a que se desenvolve mais rapidamente. Este tipo de reação classifica-se desta forma devido à presença de sílica nos agregados, que reage com os álcalis e, na presença de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), forma um gel expansivo. Nas reações de hidratação do cimento, o hidróxido de cálcio é a fonte principal dos íons de cálcio que penetram no gel formado. (PYY; HOLT; FERREIRA, 2011).

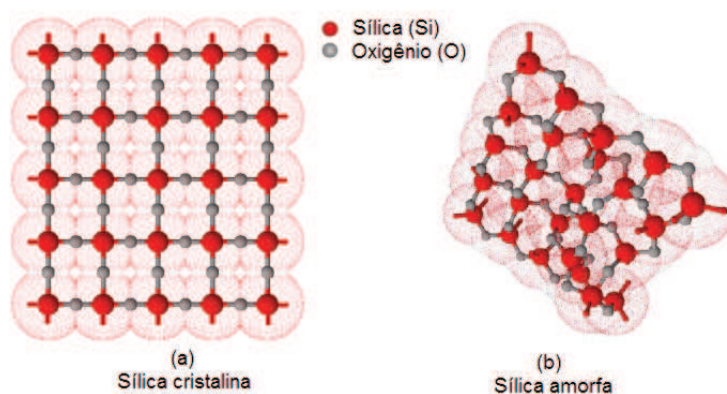
A RAS compreende a reação química que engloba os íons alcalinos OH^- , Na^+ e K^+ , provenientes da hidratação do cimento e o agregado que possua sílica (SiO_2) em sua composição mineralógica. Contudo, nem todos os agregados silicosos apresentam potencial reativo. Em geral, os agregados silicosos com potencial reativo são aqueles que contêm em sua composição sílica amorfa, como vidro vulcânico e opala, poliformos silicosos cristalinos instáveis, como tridimita e cristobalita, e/ou formas pouco cristalinas de sílica, como andesito e riolito. (SHOMGLIN, MONTEIRO, HARVEY, 2001). Valduga (2002) reforça que para que

³ A micro-textura das rochas é o aspecto das mesmas, resultante do grau de cristalinidade e da disposição, forma e dimensões dos minerais que a formam.

ocorra a RAS, a sílica pode encontrar-se além da forma amorfa, nas formas microcristalina ou criptocristalina.

Estruturas cristalinas destacam-se geralmente pela organização em seu arranjo atômico, ou seja, na disposição dos átomos (Figura 4a). Já estruturas amorfas (Figura 4b), não apresentam regularidade ou organização em termos de disposição espacial de átomos. (CASCUDO, 2010). De acordo como Munhoz (2007), quanto mais desorganizada e instável for a estrutura, mais reativa será a fase do mineral. A fase é uma parte do material que mantém um arranjo próprio, isto é, possui homogeneidade do ponto de vista estrutural. (CASCUDO, 2010).

Figura 4 - Formação da (a) sílica cristalina e (b) amorfa.



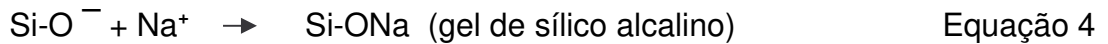
Fonte: Couto (2008, p.51)

A ocorrência da RAS, segundo Prezzi, Monteiro e Sposito (1997), está relacionada com a interação entre a solução dos poros no concreto e a superfície da sílica do agregado que está eletricamente carregada. Este processo ocasiona a dissolução da sílica e a formação de um gel de caráter expansivo.

Quando a sílica amorfa (Figura 4b) encontra-se presente em meio alcalino, ocorrem reações no interior do seu arranjo estrutural, onde inicialmente, o grupo silanol (Si-OH) é atacado pelos íons hidroxila (OH⁻), dissociados na solução alcalina, e neutraliza-se (Equação 3). Concomitantemente, ocorre a associação do íon sódio (Na⁺) à sílica, formando o gel de silicato alcalino, conforme a Equação 4. (DENT GLASSER; KATAOKA, 1981). Este gel, como já mencionado, possui caráter higroscópico, ou seja, absorve água e expande.



Equação 3

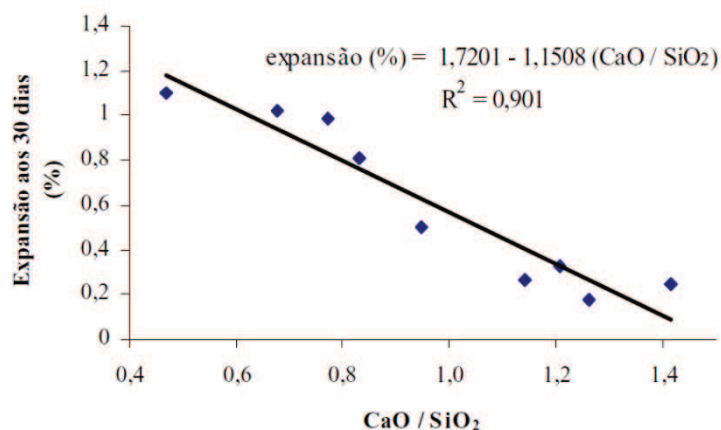


Posteriormente, os íons hidroxila (OH^-) atacam as ligações do grupo siloxano, provocando a ruptura destas ligações, propiciando a absorção de água e íon sódio (Na^+), permanecendo em solução de ácido ortossilícico (H_2SiO_4). (DENT GLASSER E KATAOKA, 1981).

Segundo Nixon e Page (1987), a concentração de íons hidroxila na solução dos poros é o fator chave na ocorrência das reações expansivas. O ataque por íons OH^- em pontes de siloxano é provável, mas o próximo passo, no qual é formado um complexo com cátions, é o que determina se o produto é ou não expansivo. A disponibilidade de íons cálcio e as taxas relativas de troca entre álcalis e íons cálcio parece ser um ponto crítico, uma vez que a composição do produto da reação é que determina a sua capacidade de absorver água e inchar. (WANG, GILLOTT, 1991).

Desta forma, a relação CaO/SiO_2 caracteriza-se como um parâmetro relevante na identificação e na expansão do gel da RAA, de tal forma que quanto maior for esta relação, menos expansivo é o gel. Estima-se que valores iguais ou inferiores à 1,5 sejam representativos da formação do gel da RAA, enquanto que valores superiores, de 1,5 a 2,0, estejam relacionados à formação dos produtos de hidratação do cimento, gel de C-S-H, não expansivos. (PREZZI; MONTEIRO; SPOSITO, 1997; HASPARYK, 1999; TIECHER, 2006, MEHTA; MONTEIRO, 2008). A Figura 5 apresenta um gráfico que relaciona a composição química dos géis com as expansões observadas, em amostras contendo agregado reativo de basalto, sílica ativa e cinza de casca de arroz.

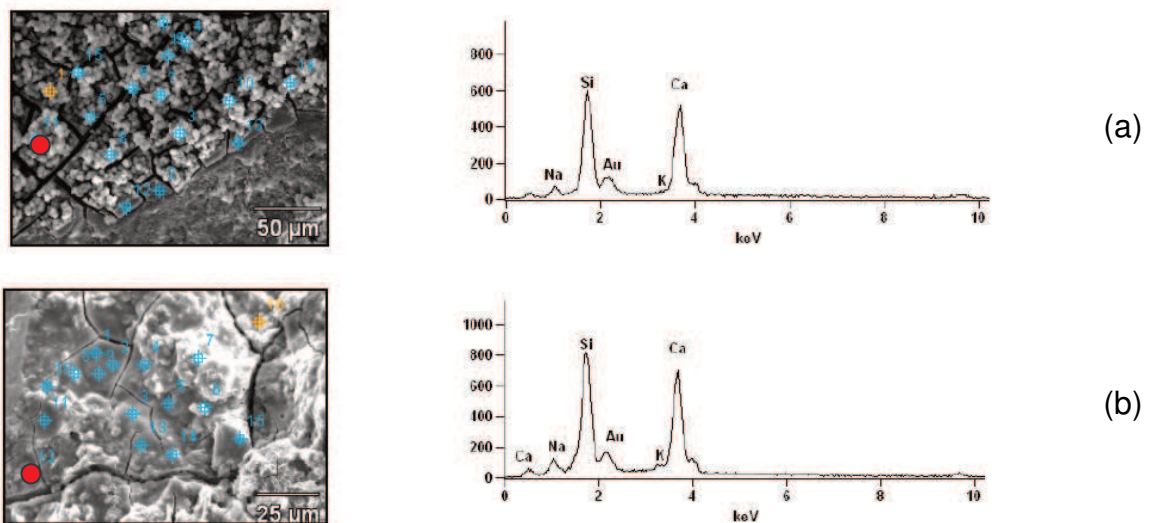
Figura 5 – Expansão e relação CaO/SiO_2 dos géis formados.



Fonte: Hasparyk (1999, p. 185)

Tiecher (2006) avaliou a influência de 40 tipos de agregados, combinados com quatro tipos de cimento Portland, na RAA. As amostras foram analisadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS), e para discussão, destacou-se o agregado de número 11 (basalto) que apresentou as maiores expansões no ensaio acelerado. Diferentemente do que foi observado por Hasparyk (1999), Tiecher (2006) não percebeu relação entre o teor CaO/SiO_2 do gel e as reações de expansão, embora para todos os tipos de cimento a relação CaO/SiO_2 tenham se mantido consideravelmente inferior à 1,5. As imagens da Figura 6 representam o aspecto dos fragmentos com produto cristalizado sobre o agregado.

Figura 6 – (a) Fragmento moldado com o CP V ARI mostrando o produto cristalizado e espectro do ponto 11. (b) Fragmento moldado com o CP V ARI –RS mostrando o gel maciço gretado e espectro do ponto 12



Fonte: Tiecher (2006, p. 134)

Powers e Steinour (1955) atribuem ao cálcio papel fundamental na viscosidade e expansividade do gel. Já Knudsen e Thaulow (1975) sugerem que apenas no momento em que o gel da RAS entra em contato com a pasta de cimento, ele capta o cálcio. Para Chappex e Scrivener (2013) o papel do cálcio no gel da RAS ainda é bastante controverso.

2.2 Fatores que Influenciam a RAA

2.2.1 Teor de Álcalis

O cimento é a principal fonte de álcalis do concreto, responsável pela ocorrência da RAA. Quando a solução alcalina entra em contato com os minerais reativos do agregado, ocorre a despolimerização da sílica presente nos mesmos, formando, assim, novos produtos de diferentes composições, como o gel. (CRUZ et al., 2004).

O sódio e o potássio, que compõem os álcalis do cimento, podem ser solúveis quando presentes nos sulfatos e insolúveis quando presentes nas fases sólidas do clínquer. (HASPARYK, 2011). Em primeiro lugar, a presença de álcalis provoca a precipitação da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), para equilibrar o aumento de álcalis e os íons hidroxila. Com a alcalinidade elevada, aumenta a dissolução da sílica dos agregados reativos, que passa a estar disponível para reagir com os álcalis. Secundariamente, o sódio e o potássio reagem com a sílica dissolvida dos agregados e se precipitam na forma de um gel sílico-alcalino, conforme Equação 4. (ACI COMMITTEE 221, 1998).

Os óxidos de sódio e de potássio, podem ser correlacionados de acordo com a soma da porcentagem de Na_2O mais 0,658 vezes a porcentagem de K_2O , conforme Equação 5, sendo que estes valores podem variar entre 0,20% e 1,80%. (VERONELLI, 1978). E é o que se denomina de equivalente alcalino.

$$\text{Na}_2\text{O equivalente} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O} \quad \text{Equação 5}$$

A ASTM C150 (2018) sugere que quando do uso de agregados reativos ou potencialmente reativos, o teor máximo de álcalis do cimento seja de 0,6%. Conforme o ACI Committee 221 (1998), o teor de álcalis igual ou inferior à 0,6% geralmente é considerado insuficiente para causar danos, independentemente do potencial reativo do agregado. Entretanto, sabe-se que somente a limitação de 0,6% de teor de álcalis não assegura a ausência de reação expansiva, embora seja recomendada como ação preventiva.

Ao combinar um cimento com elevado teor de álcalis e um agregado inerte, Deschenes e Hale (2016) observaram que, ao longo do tempo, devido ao alto teor

de álcalis, algumas reações expansivas começaram a se formar com os minerais do agregado, até então, considerados inócuos. Desta forma, os autores citam que apenas a limitação de 0,6% de Na_2O não garante a não ocorrência da RAA e medidas adicionais devem ser previstas. Os autores verificaram ainda, através da análise da solução dos poros do concreto, que os álcalis solúveis diminuem à medida que a deterioração ocorre no concreto. Isso é explicado pela insolubilidade dos mesmos quando adsorvidos em produtos da reação e pela lixiviação de álcalis no concreto, devido à formação das fissuras.

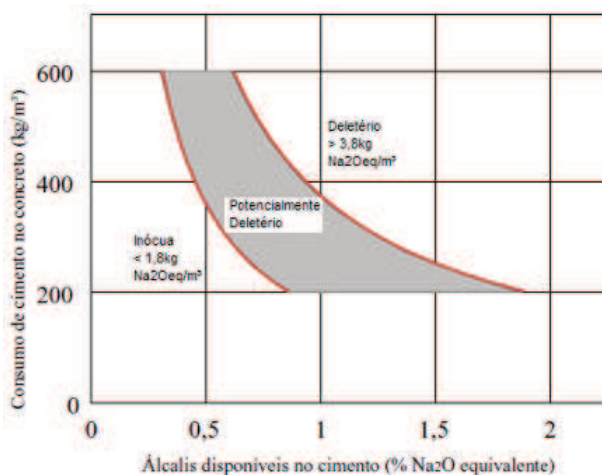
Blight e Alexander (2011) salientam que o teor alcalino total do concreto é mais importante que somente o teor de álcalis do cimento. Para determinar o teor total de álcalis, segundo os autores, é preciso considerar o conteúdo de álcalis do cimento, o consumo de cimento e a quantidade de álcalis liberados durante o processo de hidratação, disponíveis para reação.

Levando em consideração o teor de álcalis, Oberholster, Van Aardt e Brandt⁴, (1983 apud Hasparyk, 1999 p. 67) analisaram o efeito das reações expansivas em função do teor de álcalis e do consumo de cimento por metro cúbico (Figura 7), estabelecendo os seguintes parâmetros para os agregados sul-africanos:

- a) teor de álcalis solúveis maior que $3,8 \text{ kg/m}^3$ desencadearam mecanismos de expansão;
- b) teor de álcalis solúveis menor que $1,8 \text{ kg/m}^3$ não desencadearam reações expansivas, ou seja, comportamento inócuo;
- c) teor de álcalis solúveis entre $1,8 \text{ kg/m}^3$ e $3,8 \text{ kg/m}^3$, potencialmente reativo, podem desencadear ou não reações expansivas.

⁴ OBERHOLSTER, R. E.; VAN AARDT, J. H. P.; BRANDT, M. P. Durability of cementitious systems. In: STRUCTURES AND PERFORMANCE CEMENT, 1983, London: P. Barnes, Applied Science Publishers Ltd, 1983. p. 380-397.

Figura 7 – Consumo de cimento em relação ao teor de álcalis disponíveis no cimento.



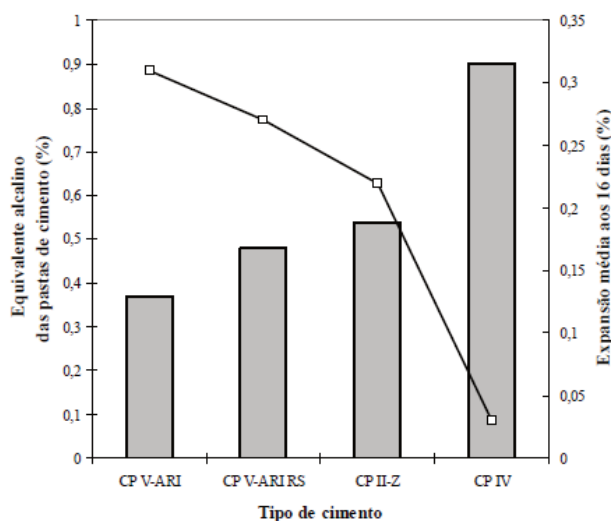
Fonte: Oberholster, Van Aardt e Brandt (1983 apud Hasparyk, 1999, p.67)

Em geral, os álcalis representam pequena parte da composição do cimento Portland, no entanto, dominam a química da solução dos poros do concreto. Após o primeiro dia de hidratação do cimento, à temperatura ambiente, a solução torna-se essencialmente composta de sódio e potássio e alguns outros íons dissolvidos. A concentração de hidróxidos alcalinos em solução depende de uma série de fatores, tais como, o equivalente alcalino do cimento, a relação água/cimento e o grau de hidratação. Esta concentração costuma variar entre 0,15 e 0,85 mol/l, o que equivale a valores de pH entre 13,2 e 13,9. (THOMAS; FOLLIARD, 2007).

Embora o cimento seja a maior fonte de álcalis, os álcalis também podem ser provenientes da água de amassamento. Dependendo de onde for coletada, esta poderá incorporar cloreto de sódio na mistura, auxiliando nas reações de expansão. Existem ainda os álcalis provenientes das adições minerais. (POOLE, 1992).

Tiecher (2006) relacionou o equivalente alcalino de cimentos Portland CP V ARI, CP V ARI-RS, CP IV e CP II-Z com a média das expansões obtidas em ensaio acelerado da ASTM C1260 (2001). Verificou-se que o equivalente alcalino do cimento nem sempre pode ser considerado um fator determinante na RAA, uma vez que o CP IV, que possui o maior equivalente alcalino, apresentou os menores valores de expansão, conforme observa-se no gráfico da Figura 8.

Figura 8 – Relação entre o equivalente alcalino do cimento e a expansão média.



Fonte: Tiecher (2006, p.127)

Xu, Watt e Hudec (1995) explicam que quando há a presença de adições minerais na mistura, a reação álcali-sílica ocorre não somente entre os álcalis e a sílica do agregado, mas também entre os álcalis e a sílica das misturas minerais. Com isso, o gel de C-S-H produzido pela reação pozolânica fica distribuído e acomodado uniformemente no concreto, auxiliando na redução da permeabilidade do mesmo e na redução do livre movimento dos íons álcalis.

Reforçando a colocação dos autores supracitados, Tiecher (2006) acredita que a redução das expansões se deva à presença de material pozolânico no CP IV, pois a sílica presente nestes materiais pode reagir com os álcalis da solução dos poros antes dos minerais reativos dos agregados, diminuindo, assim, a disponibilidade de álcalis solúveis e a formação do gel sílico-alcálico.

Contudo, apesar de válidas, estas considerações devem ser analisadas com cautela, uma vez que no uso do método acelerado das barras de argamassa, os álcalis são continuamente fornecidos por fonte externa, fazendo com que o conteúdo de álcalis presente no cimento ou nas misturas tenham efeitos desprezíveis ou muito pequenos na expansão. (ASTM C-1260, 2014; XU, WATT, HUDEC, 1995).

2.2.2 Agregados

Segundo Prizskulnik (2005), a influência do agregado no desencadeamento da RAA está relacionada basicamente com a sua textura, tipo, tamanho e forma do grão, composição mineralógica e grau de alteração da rocha da qual foi extraído.

As características químicas, mineralógicas, resistência e porosidade dos agregados dependem exclusivamente das propriedades da rocha mãe, enquanto que a forma, o tamanho, a textura superficial e a absorção são características atribuídas ao agregado através de processos de fragmentação, que podem ser naturais ou artificiais. (NEVILLE, 1997). Prizskulnik (2005) destaca que a influência do agregado na ocorrência da RAA leva em conta a sua textura e composição mineralógica e pode-se afirmar que tanto as propriedades herdadas da rocha mãe, quanto as características adquiridas durante o processo de obtenção e fragmentação da rocha, são fundamentais e devem ser observados quando da escolha do agregado.

Os minerais constituintes da rocha a partir da qual o agregado é derivado, são fundamentais para a ocorrência da RAA, pois podem possuir diferentes condições cristalinas ou microestruturais. Sendo assim, pode-se considerar que avaliar apenas a composição química do agregado não indica se o mesmo é termodinamicamente reativo, isto é, se tem capacidade de se dissolver e se fragmentar na presença de álcalis, formando um gel expansivo. (BLIGHT, ALEXANDER, 2011).

Tendo em vista que 65% da crosta terrestre é composta por SiO_2 e que grande parte das rochas possuem sílica ou silicatos em sua composição, a grande preocupação gira em torno da natureza da fase sílica disponível nas rochas empregadas na construção civil. A sílica ocorre principalmente na forma de quartzo, que possui estrutura e propriedades físicas bem definidas e, dependendo da temperatura e da pressão de formação, seus quadros são estáveis. No entanto, quando a estrutura da sílica se apresenta de forma desordenada, pode dar origem a um potencial elevado de reatividade com os hidróxidos alcalinos. (GLASSER, 1992).

Embora o quartzo seja um dos minerais termodinamicamente mais estáveis, pode ser considerado potencialmente reativo quando apresenta deformações ou imperfeições no seu retículo cristalino. Conforme Monteiro et al. (2001), o grau de deformação de uma rocha pode ser identificado através da extinção ondulante do quartzo, embora isso não seja mais possível em altos níveis de deformação. No

entanto, os autores acreditam que apenas a extinção ondulatória do quartzo não seja um indicador de reatividade, pois não existe uma relação monotônica entre a textura do quartzo, o grau de deformação e as reações de expansão.

A fim de entender as características texturais dos grãos de quartzo, Dollar-Mantuani⁵ (1981, apud TIECHER et al. 2017) propôs uma correlação entre o ângulo de extinção ondulante do quartzo e sua reatividade potencial. Nesta correlação, grãos com ângulo de extinção ondulante maior que 25° são considerados potencialmente reativos, enquanto que grãos com extinção menor que 15° são caracterizados como inócuos. Contudo, quando uma rocha é classificada através do ângulo de extinção ondulante, Dollar-Mantuani³ (1981, apud TIECHER et al. 2017) salienta que o grau de incerteza é alto, da ordem de 60%, em função da imprecisão dos métodos e equipamentos utilizados para medir este ângulo de extinção.

De acordo com Monteiro et al. (2001), os testes que avaliam a textura e os ângulos de extinção ondulante, em geral, não são aplicáveis às rochas que contêm quartzo microcristalino. Grattan-Bellew⁶ (1986, apud MONTEIRO et al. 2001) explica que os grãos de quartzo deformado que exibem extinção ondulante podem formar quartzo microcristalino. O autor conclui, também, que o quartzo microcristalino é altamente reativo. Ao estudarem o grau de deformação do quartzo, Tiecher et al. (2017) verificaram que mesmo quando apresenta bandas de deformação, possui paredes internas de deslocamento, onde as ligações químicas dos átomos de silício e oxigênio são enfraquecidas, formando regiões amorfas internamente aos grãos de quartzo. O mesmo foi verificado em grãos levemente deformados, com baixo grau de deformação, o que indica que existem caminhos internos propensos à reação com a solução alcalina dos poros do concreto.

O Quadro 1 apresenta os minerais e exemplos de minerais que podem apresentar potencial reativo com base nas informações da ASTM C294 (2005) e de Blight e Alexander (2011).

⁵DOLLAR-MANTUANI, L.M.M. Undulatory extinction in quartz used for identifying potentially alkali-reactive rocks. In **Proceedings of the Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete**, Toronto, ON, Canada, 30 March 1981.

⁶GRATTAN-BELLEW, P. E., "Is High Undulatory Extinction in Quartz Indicative of Alkali-Expansivity of Granitic Aggregates?" **Proceedings of the 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction**, Ottawa, Canada, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., 1986, pp. 434-439.

Quadro 1 – Minerais e a potencialidade reativa dos mesmos.

Mineral	Exemplos
Sílica	Quartzo: Mineral duro muito comum, composto por sílica (SiO ₂). O quartzo puro é incolor e vítreo, sem clivagem visível. Altamente resistente às intempéries. Abundante em areias, cascalhos, muitos arenitos, rochas ígneas de cor clara e rochas metamórficas. Alguns quartzos tensionados ou microcristalinos podem ser altamente reativos com os álcalis.
	Opala: uma forma hidratada de sílica, geralmente sem estrutura cristalina. Geralmente é reativo na presença de álcalis.
	Calcedônia: Forma fibrosa de quartzo, com porosidade sub-microscópica. Frequentemente ocorre na forma de chert e é reativo com os álcalis.
	Tridimita e Cristobalita: alta temperatura de cristalização, na forma de sílica, associados às rochas vulcânicas. Apresentam reatividade com os álcalis.
Feldspatos	Estes minerais aluminossilicatos são os minerais mais abundantes formadores de rochas da crosta terrestre e são constituintes importantes da maioria dos grandes grupos de rochas. Os minerais de feldspatos são diferenciados por composição química e propriedades cristalográficas.
	Feldspatos de potássio: Ortoclase e microclina.
	Feldspatos de sódio: albita, plagioclásio, feldspatos intermediários: oligoclase e andesina. Feldspatos de cálcio: anortita, labradorita e betonita.
	Feldspatos de potássio e sódio ocorrerem tipicamente em rochas ígneas, tais como, granitos e riolitos.
Minerais de Argila	Feldspatos de cálcio ocorrem em rochas ígneas e de menor teor de sílica, tais como: andesito, basalto, gabro.
	Estes são minerais de silicato em camadas, a gama de tamanho de partículas é inferior a 1 µm. Alumínio hidratado, magnésio e silicatos de ferro com cátions variáveis tais como cálcio, magnésio, potássio e sódio são exemplos. Formado por alteração de outros silicatos e vidro vulcânico. São constituintes de argilas e folhelhos, também encontradas em rochas ígneas e metamórficas alteradas e degradadas, como costuras e lentes em rochas carbonatadas e como material de matriz ou cimentação em arenitos e outras rochas sedimentares. Rochas contendo grandes quantidades de minerais de argila são geralmente moles e inadequados para utilização como agregados.
Minerais de Argila	Caulinita, Ilita, e clorite: Estes são minerais de argila relativamente estáveis, mas são absorventes.
	Esmeclita e montmorilonita: estes compreendem as argilas de inchamento, e são altamente instáveis volumetricamente. Se incluídas no concreto, elas dão origem a mudanças de volume na molhagem e secagem.
Zeólito	Os zeólitos são um grande grupo de aluminossilicatos alcalinos hidratados, suaves e de cor clara. Geralmente formado a partir de alterações hidrotermais de feldspatos. Pode contribuir para a liberação de álcalis ao concreto através da troca catiônica. Algumas variedades dão substancial mudança de volume com umedecimento e secagem. Estes minerais não são, portanto, favorecidos em agregados de concreto. Eles são raros, exceto em cavidades de basalto.
Óxidos de Ferro	Magnetita: mineral comum de cor preta, Fe ₃ O ₄
	Hematita: mineral comum de cor vermelha, Fe ₂ O ₃
	Ilmenita: mineral preto, fracamente magnético, menos comum, FeTiO ₃

Nota: Os minerais são definidos como substâncias inorgânicas de ocorrência natural de composição química mais ou menos definida e geralmente de uma estrutura cristalina específica (definição ASTM C294).

Fonte: Adaptado de Blight e Alexander (2011, p. 28)

Em estudo realizado por Tiecher (2006) foram analisadas 11 amostras de agregados de diferentes jazidas do Rio Grande do Sul. Com base na análise petrográfica, a autora concluiu que todos agregados possuíam minerais potencialmente reativos, tais como silicatos deformados ou amorfos, e feldspatos alcalinos. A potencialidade reativa foi comprovada também através da análise petrográfica e dos ensaios de MEV, EDS e do ensaio acelerado das barras de argamassa, utilizando quatro tipos de cimento Portland.

A Tabela 2 apresenta os tipos de agregados analisados por Tiecher (2006) no Rio Grande do Sul, bem como a localização geográfica dos mesmos e as respectivas expansões médias observadas através do ensaio acelerado da ASTM C1260 (2001), utilizando CP V- ARI. Destacam-se as amostras de número 32 e 38, que apresentaram os valores de expansão de 0,77% e 0,74%, respectivamente.

Tabela 2– Estudo da reatividade de agregados do estado do Rio Grande do Sul.

Número da amostra	Cidade	Tipo de agregado	Expansão média		Classificação		
			16 dias	28 dias	Reativa	Pot. Reativa	Inócua
30	Santa Maria	Areia de Rio	0,36		X		
31	Porto Alegre	Areia de Rio	0,27		X		
32	Erechim	Brita	0,77		X		
33	Montenegro	Brita	0,37		X		
34	Passo Fundo	Brita	0,39		X		
35	Bento Gonçalves	Brita	0,25		X		
36	Estrela	Areia de Britagem	0,35		X		
37	Itaara	Brita	0,22		X		
38	Flores da Cunha	Brita	0,74		X		
39	Porto Alegre	Brita	0,11	0,19		X	
40	Vacaria	Brita	0,36		X		

Fonte: Adaptado de Tiecher (2006)

Em relação aos métodos de investigação do potencial reativo dos agregados, empregam-se técnicas oriundas da geologia, como a petrografia, técnicas de caracterizações químicas e estruturais, como Fluorescências de Raios-X e Difração de Raios-X, e técnicas que investigam a interação do agregado com a matriz de cimento Portland. De acordo com Blight e Alexander (2011), a petrologia é o estudo das rochas, enquanto que a petrografia se refere aos métodos e técnicas de investigação, imagem e análise de minerais formadores das rochas.

A análise petrográfica permite a investigação da potencialidade reativa do agregado através da análise de uma amostra representativa de rocha quanto às características mineralógicas e quanto aos fatores condicionantes da reação álcali-agregado. Esta análise permite ainda a identificação da textura, da estrutura e dos minerais deletérios, além da classificação da rocha. (SILVEIRA, 2007). Esta classificação está relacionada ao grau de deformação da rocha e ao percentual de fases que contêm minerais potencialmente ativos para reagir com os álcalis. (ABNT 2008c).

Ao estudar e analisar o potencial reativo dos agregados, é usual complementar as informações obtidas pela petrografia através de ensaios acelerados. Existem diversas normas técnicas que estabelecem métodos de ensaio acelerados, ou não, com diversos parâmetros de controle. Destacam-se neste trabalho as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e as normas da American Society for Testing and Materials (ASTM International) por serem as mais citadas em periódicos internacionais publicados sobre o tema.

A ASTM C1260 (2014), classifica os agregados como inócuos, deletérios ou inócuos e deletérios. De acordo com seu método de ensaio 14 dias após imersão em solução, agregados com expansões inferiores a 0,10%, indicam, geralmente, comportamento inócuo. Agregados com expansões superiores a 0,20% aos 14 dias são indicativos de expansões deletérias e, portanto, reativos. Ainda, agregados com percentual de expansão entre 0,10% e 0,20% aos 14 dias são potencialmente reativos, ou seja, podem ser inócuos ou deletérios. Neste último caso, a norma recomenda prosseguir com o ensaio até a idade de 28 dias.

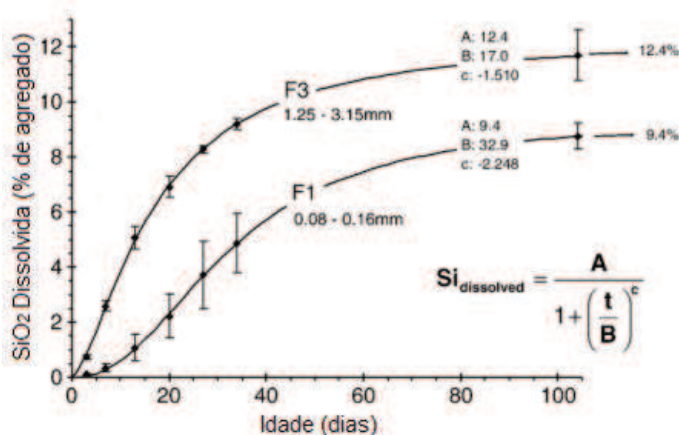
Semelhante à ASTM C-1260 (2014), a NBR 15577-4 (ABNT, 2008) classifica os agregados como reativos, quando a expansão é superior a 0,19% aos 28 dias após a imersão em solução, inócuos quando a expansão é inferior a 0,19% aos 28 dias de ensaio.

Outro aspecto a ser considerado na investigação da potencialidade dos agregados é o tamanho dos grãos. Grattan-Bellew, Beaudoin e Vallée (1998) explicam que as expansões são inversamente proporcionais ao tamanho dos grãos de agregado, ou seja, a taxa de expansão aumenta à medida que o tamanho médio de partículas é reduzido. Este fato é justificado pelo aumento da área superficial do agregado que passa a ter maior contato com a solução que contém os álcalis.

Em contrapartida, estudos realizados por Poyet (2003) salientam que agregados reativos, com partículas de maior dimensão (2,5-3,15mm) são mais suscetíveis à RAA. A autora relacionou os valores de expansão com a área superficial de cada fração de agregado, concluindo que os agregados com maior área superficial e menor dimensão dos grãos (0,08-0,16mm) apresentaram resultados de expansão inferiores. Posteriormente, Dunant e Scrivener (2012) explicaram que o efeito positivo das partículas finas poderia ser atribuído à formação de uma reação pozolânica, uma vez que o agregado utilizado por Poyet (2003) possuía alto potencial reativo.

Ao analisarem agregados com diferentes granulometrias, Multon et al. (2008) verificaram que aqueles com diâmetro de partículas entre 1,25 mm e 3,15mm apresentaram reações de expansão sete vezes maior do que os agregados de partículas entre 0,08 mm e 0,16mm, corroborando com os estudos de Poyet (2003). Com base na análise da dissolução da sílica presente nos agregados de diferentes faixas granulométricas, os autores constataram que os agregados com diâmetro entre 1,25 mm e 3,15 mm, apresentaram também maior percentual de dissolução de sílica ao longo do tempo (Figura 9). Este fato pode justificar o efeito negativo dos agregados de maior dimensão.

Figura 9 – Sílica dissolvida em função do tempo, para dois tipos de granulometria de agregado (F1 e F3).



Fonte: Multon et al. (2008, p.352)

2.2.3 Umidade e Temperatura

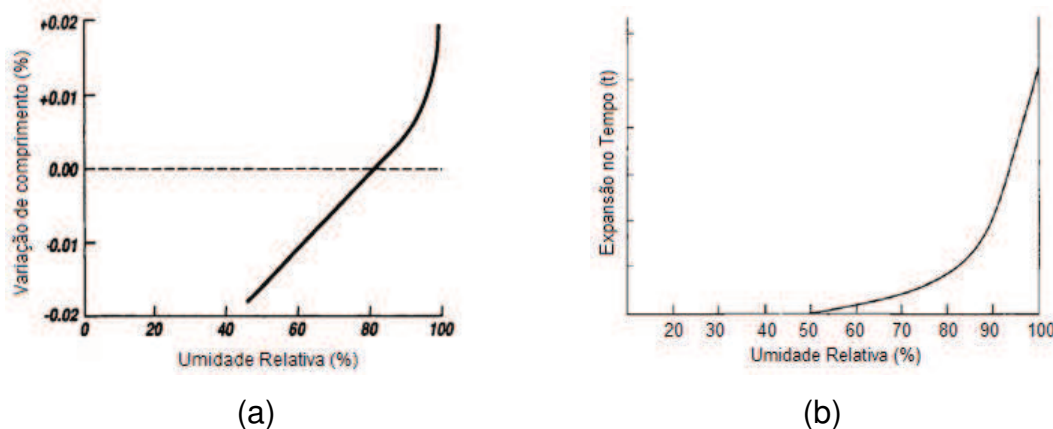
A umidade e a temperatura são fatores considerados externos ao concreto, sendo a umidade um requisito para a ocorrência da RAA, enquanto que a temperatura governa a velocidade do processo. (HASPARYK, 2011). Temperaturas elevadas promovem a dissolução da sílica presente no agregado, ao passo que a disponibilidade de umidade causa o inchaço do gel formado pela RAA. (RAJABIPOUR et al., 2015). Segundo Poole (1992), a água é o meio de transporte de álcalis e íons hidroxila, e auxilia no inchamento do gel higroscópico.

Com base nas observações registradas por Stark (1991), acredita-se que as expansões provocadas pela RAA iniciam a partir de uma umidade relativa de 80% (Figura 10a). Porém, Multon e Toutlemonde (2010) explicam que estruturas localizadas em ambientes úmidos e secos, combinados, quando secos podem continuar promovendo a dissolução da sílica, embora a expansão só volte a ocorrer quando em contato novamente com a água. Por outro lado, Larive, Laplaud e Coussy⁷ (2000, apud RAJABIPOUR, 2015) argumentam que a água só provoca expansão quando está disponível durante a formação do gel, sendo que qualquer presença de água subsequente não causa um aumento de volume extra.

O concreto seco retém fluidos em seus poros, de modo que a Umidade Relativa (UR) dentro do mesmo varie entre 80% e 90%. A expansão devido à RAA é diretamente proporcional à UR do concreto, de modo que valores inferiores a 70% de UR promovem reações de expansão praticamente insignificantes, enquanto que valores acima de 70% UR evidenciam as reações de expansão. (POOLE, 1992). Este efeito pode ser observado no gráfico da Figura 10b e os resultados corroboram com os verificados por Stark (1991).

⁷ LARIVE C.; LAPLAUD, A.; COUSSY, O. The role of water in alkali-silica reaction, 11th ICAAR, INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALI AGGREGATE REACTIONS, Quebec, 2000.

Figura 10 (a) – limite da UR do concreto para ocorrência da RAA e (b) efeito da UR do concreto nas reações de expansão.



Fonte: (a) Stark (1991, p.983) (b) Poole (1992, p.30)

Para Lindgard et al. (2012), a redução da UR do concreto está associada à relação a/c utilizada. Os autores explicam que quando a relação a/c é menor, uma pasta mais densa é formada, tornando mais lento o processo de transporte e entrada de água no concreto, reduzindo assim a UR e, conseqüentemente, suas expansões. No entanto, estas afirmações devem ser analisadas com cautela, pois a diminuição da relação a/c induz ao aumento de consumo de cimento, elevando assim a disponibilidade de álcalis para reação.

Quanto ao fator temperatura, as reações químicas são muito sensíveis e se intensificam na presença de temperatura elevada. Devido à essa intensificação, tendem a acelerar as reações de expansão e a formação do gel higroscópico. (HASPARYK, 2011). De acordo com Poyet et al. (2006), não há uma relação linear entre a temperatura e a umidade relativa. Além disso, variações de umidade relativa externa e temperatura induzem o transporte de íons, gerando locais com diferentes concentrações dentro de um mesmo material, modificando assim, a evolução de expansão do gel da RAA.

2.3 Materiais Cimentícios Suplementares (MCS)

Os materiais cimentícios suplementares englobam os materiais pozolânicos, que são materiais silicosos ou silicoaluminosos que não possuem propriedades ligantes, porém, na presença de umidade, podem reagir quimicamente com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), formando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), com

propriedades aglomerantes. (ABNT NBR 12.653, 2014). De acordo com a NBR 12.653 (ABNT, 2014), as pozolanas podem ser naturais, quando originadas a partir de materiais vulcânicos, ou artificiais, quando provenientes de subprodutos industriais ou de tratamento térmico, sendo classificadas como:

- a) Classe N: pozolanas naturais ou artificiais, tais como, materiais vulcânicos, cherts silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas;
- b) Classe C: cinzas volantes obtidas através da queima de carvão mineral;
- c) Classe E: quaisquer pozolanas que não se enquadram nas Classes N e C.

Para que um material possa ser utilizado como pozolana, deve atender alguns requisitos físicos e químicos, conforme sua classe e NBR 12653 (ABNT, 2014). Quanto às características físicas, o material pozolânico deve atender limites mínimos para o índice de desempenho da pozolana com o cimento e da atividade pozolânica com a cal, além de especificações quanto à granulometria. Estes requisitos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Requisitos físicos dos materiais pozolânicos

Propriedades	Classe de material pozolânico			Método de ensaio
	N	C	E	
Material retido na peneira 45 µm	< 20 %	< 20 %	< 20 %	ABNT NBR 15894-3 (*)
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle	≥ 90%	≥ 90%	≥ 90%	ABNT NBR 5752
Atividade pozolânica com cal aos sete dias	≥ 6 MPa	≥ 6 MPa	≥ 6 MPa	ABNT NBR 5751

(*) Esse método de ensaio deve ser adaptado, substituindo-se o metacaulim pelo material pozolânico. Alternativamente, o método prescrito pela ABNT NBR 12826 pode ser utilizado desde que o material pozolânico retido na peneira de ensaio não apresente visualmente aglomeração de partículas.

Fonte: ABNT NBR 12653 (2014, p.04)

No que se refere às características químicas, são analisadas a soma dos óxidos de silício, alumínio e ferro, perda ao fogo, teor de umidade, entre outros, conforme Tabela 4. A composição química da adição mineral está relacionada à sua capacidade de reação com o hidróxido de cálcio para formar silicato de cálcio hidratado adicional. (DAL MOLIN, 2007).

Tabela 4 – Requisitos químicos.

Propriedades	Classe de material pozolânico			Método de ensaio (*)
	N	C	E	
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	≥ 70	≥ 70	≥ 50	ABNT NBR NM 22
SO ₃	≤ 4	≤ 5	≤ 5	ABNT NBR NM 16
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3	≤ 3	ABNT NBR NM 24
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 6	≤ 6	ABNT NBR NM 18
Álcalis disponíveis em Na ₂ O	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5	ABNT NBR NM 25

(*) Os métodos de ensaios devem ser adaptados, substituindo-se o cimento Portland pelo material pozolânico.

Valores em porcentagem (%)

Fonte: ABNT NBR 12653 (2014, p.03)

O metacaulim é normalizado pela NBR 15894 (ABNT, 2010), que apresenta os requisitos químicos e físicos que o material deve atender, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Requisitos químicos e físicos do metacaulim.

Requisito	Limites da NBR 15894 (ABNT,2010)
SiO ₂ (%)	44 a 65
Al ₂ O ₃ (%)	32 a 46
CaO + MgO (%)	< 1,5
SO ₃ (%)	< 1,0
Na ₂ O (%)	< 0,5
Eq. Alcalino Na ₂ O (%)	< 1,5
Teor de umidade (%)	< 2,0
Perda ao fogo (%)	< 4,0
Resíduo #325 (%)	< 10
Desempenho com cimento aos 7 dias (%)	> 105
Atividade pozolânica Chapelle (mg Ca(OH) ₂ /g)	> 750

Fonte: ABNT NBR 15.894 (2010, p. 3)

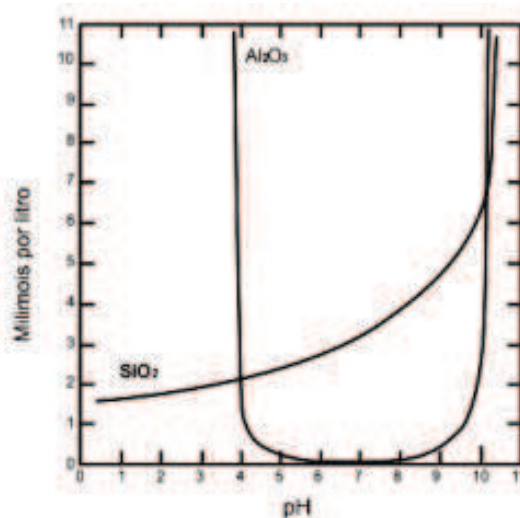
A atividade pozolânica dos materiais é influenciada pela qualidade ou quantidade das fases amorfas presentes na estrutura dos mesmos, pela composição química e granulométrica, além da área superficial específica. Quanto à granulometria, quando o material apresenta uma elevada dimensão média de

partículas, as reações pozolânicas são dificultadas, sendo necessário reduzir o tamanho dos grãos através de processos de moagem. (TASHIMA, 2006).

Em relação à solubilidade dos materiais pozolânicos, Pontes (2011) salienta que em condições de pH e temperatura elevados, os aluminossilicatos tendem a se solubilizar. Este fato é condicionado e favorecido pela estrutura amorfa presente no material, que contribui na quebra das ligações intermoleculares. Desta forma, a solubilidade está diretamente ligada ao teor de amorfismo presente na estrutura dos aluminossilicatos, de modo que, quanto mais amorfo, maior é a solubilidade. Conclui-se, então, que os materiais pozolânicos com estrutura amorfa solubilizam-se mais rapidamente e, por conseguinte, reagem mais rapidamente, enquanto que os materiais pozolânicos que possuem estrutura cristalina desenvolvem reações pozolânicas mais lentamente.

Levando em consideração a composição química das pozolanas, basicamente sílica e alumina, Mason⁸ (1966, apud SEVERO et al. 2013) relacionou a solubilidade destes dois elementos. O autor constatou que a sílica é altamente solúvel em meio básico, ao passo que a alumina é solúvel em meios ácido e básico extremos. Em condições de pH neutro, a alumina apresenta solubilidade quase nula, como pode ser visualizado na Figura 11. Sagoe-Crentsil e Weng (2007) supõem que a liberação inicial de alumina pode ser mais rápida que a de sílica.

Figura 11 – Solubilidade da sílica e da alumina em diferentes condições de pH



Fonte: Mason (1966, apud SEVERO et al. 2013, p.57).

⁸ MASON, B. **Principles of geochemistry**. 3ª Ed. New York, Wiley, 1966.

2.3.1 Preâmbulo Sobre RAA e Materiais Cimentícios Suplementares

A utilização de MCS na tentativa de mitigar a RAA tem sido alvo de estudo de diversos autores, como Glasser (1992), Xu; Watt; Hudec (1995), Detwiller (1997), Hasparyk (1999), Munhoz (2007), Chappex; Scrivener (2012), Afshinnia; Rangaraju (2015), Kronemann; Huenger (2015), Adorno et al. (2018) entre inúmeros outros. Embora os benefícios atribuídos às pozolanas, de modo geral, estejam associados ao fato de as mesmas consumirem hidróxido de cálcio para formarem silicato de cálcio hidratado adicional, há controvérsias na literatura. Esta controvérsia reside no fato de que existem pozolanas que apresentam potencial mitigador, enquanto que outras potencializam as expansões devidas à RAA.

A eficiência dos MCS na redução das expansões é atribuída por Glasser (1992) à quatro fatores: à diluição do teor de álcalis devido à redução do teor de clínquer, à remoção dos álcalis dos poros do concreto através da formação de C-S-H, à redução da permeabilidade, que inibe a migração dos álcalis para reagir com os minerais reativos do agregado e, por último, à redução do pH.

Os MCS foram avaliadas por Prezzi, Monteiro e Sposito (1997) através do modelo da dupla camada difusa de Gouy-Chapman. Concluíram que as adições minerais ao reduzirem o pH da solução dos poros do concreto, tendem a reduzir também a agressividade desta solução e a carga negativa da superfície das partículas de sílica. Explicam, ainda, que quanto menor for a concentração iônica e a carga da superfície das partículas, menor é a pressão que pode ser desenvolvida.

De acordo com Xu, Watt e Hudec (1995), os MCS apresentam efeito positivo pelo fato de consumirem Ca(OH)_2 da pasta do cimento, para formar C-S-H, que preenche os poros do concreto reduzindo a permeabilidade e a mobilidade de álcalis. Chatterji (1979) explica que a presença de Ca(OH)_2 auxilia no desenvolvimento da reação expansiva, principalmente no inchamento do gel. Além disso, ao introduzir MCS com baixo teor de cálcio, a relação CaO/SiO_2 dos produtos formados é reduzida e, conseqüentemente, a incorporação de álcalis é favorecida. Desta forma, Munhoz (2007) complementa que a relação CaO/SiO_2 apresenta papel fundamental, uma vez que quanto menos sílica e mais cálcio estão presentes no material, menor é a quantidade de álcalis retirados da solução dos poros, pois o C-S-H com alta relação CaO/SiO_2 não tende a incorporar álcalis em sua estrutura.

Ainda nesta linha de pesquisa, Hong e Glasser (2002) verificaram, com o uso de materiais pozolânicos, que uma ligação é estabelecida entre a composição C-S-H e a absorção de álcalis. Ao serem adicionados materiais pozolânicos ricos em sílica, a relação CaO/SiO_2 das pastas é reduzida, assim como o teor de álcalis na solução dos poros. Contudo, os autores acreditam que introduzir materiais com teor de alumina elevado também auxilia na remoção de uma maior quantidade de álcalis da solução, devido à redução do pH da solução dos poros, ocasionada pela formação de C-A-S-H, que melhora a capacidade de ligação alcalina em relação ao C-S-H e promove a fixação de álcalis.

Entretanto, Chappex e Scrivener (2012a) observaram que a capacidade de remoção dos álcalis da solução, através da fixação destes com o C-S-H formado a partir do metacaulim, que possui alto teor de alumina, e do C-S-H formado com a sílica ativa, é muito semelhante. Com isso, os autores acreditam que o efeito da alumina na redução das expansões não esteja associado à alteração da alcalinidade, mas sim, a outros fatores. Uma das hipóteses é que a alumina presente na solução dos poros auxilia na redução das expansões devido à sua capacidade de inibir a dissolução da sílica amorfa dos agregados reativos.

Desta forma, Chappex e Scrivener (2012b) realizaram novos estudos e verificaram que MCS ricos em Al, apresentam, também, maior concentração de Al na solução dos poros. Isso foi verificado, indiretamente, pela comparação entre os resultados de amostras contendo metacaulim e amostras auxiliares confeccionadas com sílica ativa contendo teor idêntico da sílica reativa presente no metacaulim e fíler quartzoso para completar a mistura. Através de ensaios de análise da solução dos poros, constataram que a presença de apenas 3,9 mM de Al foi capaz de reduzir as expansões provocadas pela RAA, levando a crer que, a alumina reduz a capacidade de dissolução da sílica amorfa/desordenada presente no agregado, inclusive em soluções de pH elevado.

A redução da taxa de dissolução da sílica reativa presente no agregado, exposta por Chappex e Scrivener (2012b), é fundamentada pela adsorção da alumina na superfície da sílica reativa do agregado. O efeito do alumínio na dissolução da sílica amofa é amplamente estudado nas áreas de geologia e química marinha, e provavelmente este mesmo efeito está ocorrendo em concretos propensos à RAS. (CHAPPEX, SCRIVENER, 2013). Koning et al. (2007) estudaram a incorporação de alumínio em frústulas de diatomáceas por meio de incubação.

Descobriram que o alumínio foi incorporado na estrutura de sílica das frústulas na forma de tetraedro (AlO_4) e houve redução da taxa de dissolução da mesma. Além da forma tetraédrica, Stone et al. (1993) verificaram que o alumínio pode ser adsorvido na sílica em forma de alumínio octaédrico, porém sua adsorção é inferior à 10% do alumínio total analisado.

A presença de alumínio tetraédrico, coordenado com quatro átomos de oxigênio, implica na formação de ânions de aluminossilicatos na superfície das partículas siliciosas. A formação destes aluminossilicatos dá origem a uma carga negativa, que repele os íons hidroxila responsáveis pela dissolução da sílica amorfa, reduzindo, assim, sua taxa de dissolução. (ILER, 1973).

Segundo Chappex e Scrivener (2013) o alumínio é incorporado dentro da estrutura de sílica amorfa e não apenas em sua superfície, inclusive em meios altamente alcalinos, como o concreto. Sob essas condições, a incorporação do alumínio na sílica é um processo relativamente lento, que ocorre entre 20 e 28 dias, sendo que após este período a incorporação se estabiliza. No entanto, observa-se redução das expansões em idades inferiores a 20 dias, que pode ser atribuído a um efeito combinado entre a adsorção de álcalis e a inibição da dissolução da sílica reativa.

Os autores supracitados, acreditam, ainda, que o nível de incorporação de alumínio não depende muito da concentração do mesmo em solução, uma vez que as reações de expansão da RAS foram semelhantes, independentemente da concentração de alumínio adotada (3,9 e 35 mM). No entanto, o grau de incorporação do alumínio depende fortemente da alcalinidade, aumentando à medida que a concentração de NaOH diminui (0,05 – 0,6M). A razão para níveis mais altos de incorporação em alcalinidade mais baixa não é totalmente clara, mas provavelmente está relacionada ao fato de a solubilidade do alumínio aumentar em meios fortemente alcalinos, tornando a solução relativamente menos saturada e aumentando a energia para incorporação na superfície. (CHAPPEX e SCRIVENER, 2013).

A ligação do alumínio com a sílica amorfa está condicionada a um ambiente altamente alcalino e pressupõe a formação de zeólitas, que atuam como uma barreira, promovendo uma espécie de envelopamento do agregado. (RAJABIPOUR et al., 2015). As zeólitas, conforme Pabalan e Bertetti (2001), constituem uma família de aluminossilicatos hidratados, formados por estruturas tridimensionais e anéis

tetraédricos de SiO_4 e AlO_4 . Estes anéis tetraédricos podem ser ligados pelos cátions intersticiais de Na, Ca, K, Ba e Sr, uma vez que as zeólitas possuem propriedade de troca de cátions. Assim, qualquer deficiência de carga é compensada por cátions alcalinos e alcalinos terrosos presentes nas cavidades dos anéis de oxigênio. A capacidade de troca de cátions está relacionada com a quantidade de alumínio presente na estrutura da zeólita, de modo que as maiores trocas iônicas são observadas em zeólitas de baixa relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. (RIBEIRO, RODRIGUES, 2010).

No que se refere à cristalização das zeólitas, Murat et al. (1992) explicam que a cinética de cristalização da zeólita é afetada por materiais que contenham ferro em sua composição. Para Basaldella et al. (1998), o teor de apenas 3,5% de ferro promove ligeira diminuição da taxa de cristalização das zeólitas. Hamilton et al. (1993) verificaram que a influência do ferro na síntese de zeólita era a mesma produzida por outros elementos, como magnésio ou cálcio, independente de sua natureza. Já o alumínio, de modo inverso, propicia aumento da formação de núcleos e cristalização das zeólitas.

Existem ainda outros fatores associados ao efeito positivo da alumina na mitigação da RAA. Rajabipour et al. (2015) elaboraram um estado da arte e apontaram a capacidade de consumir portlandita, hidróxido de cálcio, para formar fases de aluminato de cálcio, a capacidade de promover a redução da expansão do gel, além da possibilidade de formar uma estrutura de poros mais densa, reduzindo a permeabilidade da estrutura.

Tendo em vista o efeito positivo da alumina na mitigação da RAA, acredita-se que materiais pozolânicos sílico-aluminosos sejam capazes de reduzir as reações de expansão. Já materiais pozolânicos, compostos basicamente por sílica, como é o caso da sílica ativa e da Cinza de Casca de Arroz (CCA), podem não apresentar bom desempenho frente à RAA.

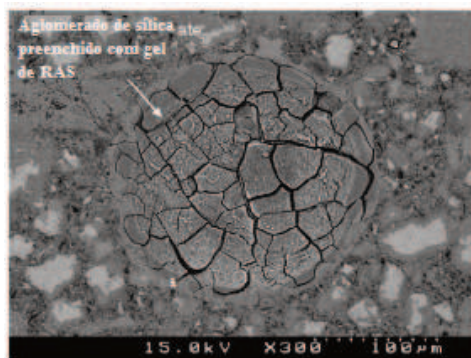
A exemplo disso, pode ser citado o trabalho de Silveira (2007), que estudou diferentes teores de CCA (12,5%, 25% e 50%) pelo ensaio acelerado da ASTM C1260 (2001). A autora observou que o teor de 25% apresentou as maiores expansões, enquanto que o teor de 50% mostrou-se eficaz. Porém, dependendo do tipo de agregado, as reações de expansão, independentemente do teor de CCA utilizado, ultrapassaram as reações de expansão da amostra de referência. Através da análise da microestrutura das barras de argamassa, a autora constatou que as

amostras contendo 50% de CCA apresentavam aglomerados de partículas, o que pode induzir a uma RAS.

Sobretudo, apesar de válida esta colocação, não é possível afirmar que houve o desenvolvimento de uma RAS neste caso, pois as barras com 50% de CCA apresentaram as menores expansões dentre as composições estudadas pela autora. Além disso, o teor de 50% de substituição pode ter se mostrado mais eficaz devido à redução do consumo de cimento, que, conseqüentemente, diminuiu a quantidade de álcalis disponíveis para reagir com a sílica amorfa. Abbas et al. (2017) verificaram que ao substituir 40% de cimento Portland por CCA, houve 50% de redução das expansões, atribuída à menor relação Ca/Si das misturas contendo CCA e à formação da reação pozolânica. No entanto, a redução do consumo de cimento e a composição química da CCA, especialmente o teor de Al (Al_2O_3 -6,17%), pode ter auxiliado na obtenção de menores valores de expansão.

A hipótese de que as partículas de sílica, quando não adequadamente dispersas, formam aglomerados e podem potencializar a RAA é difundida por autores como, Diamond, Sahu e Thaulow (2004) e Mass, Ideker e Juenger (2007). Eles explicam que quando ocorrem aglomerados de partículas de sílica, estas atuam como agregados reativos compostos por sílica amorfa, que reagem com os álcalis presentes na solução dos poros. A imagem da Figura 12 demonstra um aglomerado de sílica atuando como agregado reativo, inclusive já preenchido por gel da RAS.

Figura 12 – Aglomerado de sílica atuando como agregado reativo.



Fonte: Mass, Ideker e Juenger (2007, p. 171)

Todavia, Mass, Ideker e Juenger (2007) salientam que nem sempre os aglomerados de sílica funcionam como agregado reativo e que cada caso deve ser avaliado individualmente. Corroborando com as colocações feitas pelos autores

supracitados, Cyr, Rivard e Labrecque (2009) defendem que um material contendo sílica pode atuar tanto como uma pozolana quanto como um agregado reativo, dependendo do tamanho das suas partículas e dos aglomerados formados. Tendo isto em vista, pode-se considerar significativo o efeito da granulometria e da área superficial, de forma que um agregado reativo de elevada finura pode agir como uma pozolana, assim como uma pozolana silicosa aglomerada pode atuar como um agregado reativo.

Em relação à ocorrência das reações pozolânicas e da RAS, acredita-se que há semelhanças entre ambas e que estas podem ocorrer simultaneamente quando em meio fortemente alcalino. A primeira reação caracteriza-se pela incorporação de íons álcali-metálicos de C-S-H e a segunda pela incorporação de íons de Ca^+ , a partir da formação do gel cal-álcali-sílico. No entanto, ao passo que os hidratos de C-S-H melhoram as propriedades do concreto, o gel expansivo causa danos quando produzido em grande quantidade. (XU, WATT e HUDEC, 1995).

Em ambas as reações, o fenômeno que ocorre é que as ligações Si-O-Si são atacadas por íons hidroxila presentes na solução dos poros, para formar grupos de SiO^- . A principal diferença está relacionada aos cátions que equilibram os grupos. Na reação pozolânica, o processo de dissolução da sílica é rápida, devido à elevada área superficial específica das partículas. Já na RAA, a cinética de dissolução de sílica é muito mais lenta, uma vez que é controlada pela intensidade da dissolução dos minerais reativos do agregado. Todavia, após a ruptura da estrutura de sílica, os íons alcalinos estão mais disponíveis para equilibrar os grupos de SiO^- do que os íons cálcio, que estão longe de locais reativos e já ligados nos hidratos de cimento. O resultado deste processo é a formação de um gel de elevado conteúdo alcalino e nocivo para concreto. (CYR, RIVARD E LABRECQUE, 2009).

2.3.2 Resíduo de Cerâmica Vermelha

O Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV), que pode ser considerado uma argila calcinada, vem sendo estudado como alternativa de material pozolânico. Isso se deve à grande disponibilidade deste resíduo no Brasil e ao seu satisfatório desempenho no concreto, tanto no estado fresco, quanto no endurecido. O RCV é gerado a partir de indústrias que utilizam, principalmente, as argilas ilíticas como matéria prima. (GONÇALVES et al., 2009).

As cerâmicas vermelhas são compostas por argilas que, por sua vez, são constituídas de argilominerais como caulinita, montmorilonita e/ou ilita, podendo apresentar em sua composição minerais como quartzo, feldspato, mica e hematita. (KAZMIERCZAK, 2010). As argilas apresentam em sua composição química basicamente, elementos como o silício e o alumínio, que apresentam estruturas atômicas diferentes. Os átomos de silício estão ligados à quatro átomos de oxigênio, formando um tetraedro, enquanto que os átomos de alumínio estão rodeados por oxigênio ou hidroxilas, formando octaedros. (PINTO, 2000). Tendo em vista a composição química das argilas e do RCV, a Tabela 6 apresenta a composição de diversas cerâmicas vermelhas, obtidas por diferentes autores, onde é possível verificar a presença majoritária dos óxidos de silício, alumínio e ferro.

Tabela 6 – Composição química do RCV, obtida por diferentes autores.

Parâmetro (%)	Bektas et al. (2007)	Gonçalves et al. (2009)	Garcia et al. (2014)	Afshinnia e Poursaee (2015)	Medeiros et al. (2016)	Cachepa (2017)
SiO ₂	62,70	63,89	60,40	69,43	55,32	60,09
Al ₂ O ₃	17,10	25,49	21,80	17,29	35,50	20,99
Fe ₂ O ₃	6,84	7,73	8,17	6,40	5,27	13,19
MnO	ND	ND	0,08	ND	0,04	0,20
CaO	3,94	0,29	0,29	0,51	0,19	0,86
MgO	2,25	0,04	0,29	1,14	ND	0,88
SO ₃	0,84	ND	0,10	2,54	1,23	ND
Na ₂ O	0,58	ND	0,14	ND	ND	0,14
P ₂ O ₅	ND	ND	0,07	ND	ND	0,05
K ₂ O	1,23	0,95	1,60	ND	1,28	0,94
TiO ₂	ND	ND	1,88	ND	1,09	1,70
P.F	2,67	ND	2,37	0,17	ND	1,26

Fonte: Elaborada pela autora (com base nos autores citados na tabela).

Levando em consideração a caracterização química, Ghorbel e Samet (2013) avaliaram o efeito do ferro na atividade pozolânica de argilas calcinadas caulínicas e verificaram que o ferro pode auxiliar ou prejudicar a pozolanicidade deste materiais. Teores de ferro de até 2,7% promovem aumento da atividade pozolânica, enquanto que percentuais acima deste valor reduzem a formação da reação pozolânica. Isto se deve ao fato de que teores maiores do que 2,7% de Fe₂O₃ propiciam a deposição de um gel de hematita ou goetita na superfície das caulinitas, que atua como barreira impedindo o contato entre as partículas de caulinita e a

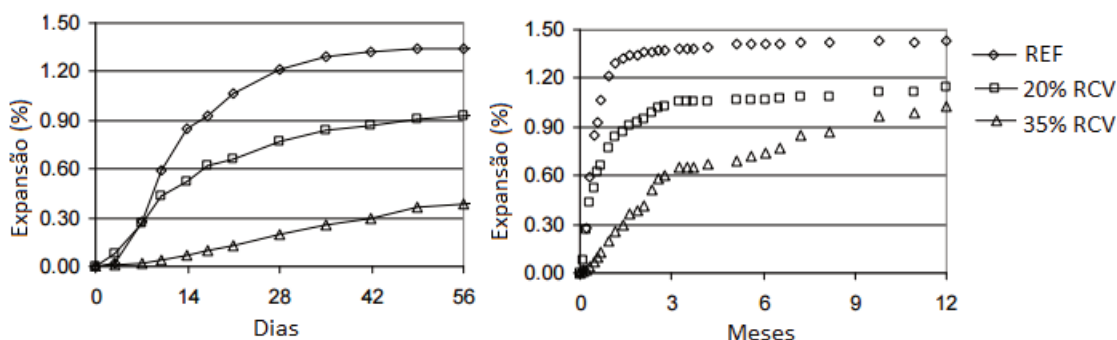
solução aquosa e, por conseguinte, inibindo a reação pozolânica. (GHORBEL; SAMET, 2013).

Quanto à reatividade do RCV, Amorim et al. (2000) analisaram diversas amostras e verificaram que o aumento da superfície específica implica no aumento do grau de pozolanicidade, conferindo papel importante na reatividade dos materiais. A temperatura e o tempo de queima dos blocos que originaram os resíduos também desempenham papel fundamental no Índice de Atividade Pozolânica (IAP). A temperatura de queima influencia na reatividade do RCV em função do grau de desordem cristalina do material. (CORDEIRO E DÉSIR, 2010). Os resultados obtidos por Cordeiro e Désir (2010) demonstram que as argilas calcinadas a temperaturas mais elevadas tendem a apresentar IAP reduzido, embora tenham superado o limite de 75% previsto pela NBR 12.653 (ABNT, 2012). Cabe salientar que a NBR 12.653 (ABNT, 2014) foi atualizada em 2014 e o limite do IAP passou a ser de 90% para todas as classes de material pozolânico, além de que antes se empregava 30% de volume de substituição e atualmente utiliza-se 25% de substituição em massa.

Buscando comparar o resíduo de cerâmica vermelha e o material in natura, argila, Garcia et al. (2014) coletaram amostras em quatro indústrias cerâmicas. Através da análise de DRX e Rietveld, verificaram que a quantidade de material amorfo do material in natura, variou de 49% a 62%. Os autores sugerem que após a calcinação, estes percentuais sejam acrescidos de 7 a 9%, podendo atingir valores superiores à 70% de conteúdo amorfo.

As argilas calcinadas podem ser utilizadas para aumentar a resistência ao ataque de sulfatos, controlar a reatividade álcali-sílica e reduzir a permeabilidade do concreto. (KOSMATKA, KERKHOFF E PANARESE, 2003). No que tange à RAA, Bektas et al. (2007) avaliaram o efeito da substituição de 20% e 35% de cimento Portland por RCV (composição química apresentada na Tabela 6), através do método da ASTM C1260 (2001), em duas idades: 56 dias e 12 meses. Os autores observaram uma redução no percentual de expansão em ambos os teores de substituição em relação à amostra referência, entretanto, os valores de expansão das amostras compostas com RCV ultrapassaram o limite de 0,10% da norma, conforme ilustrado nos gráficos da Figura 13.

Figura 13 – Expansão do RCV ao longo do tempo.



Fonte: Bektas et al. (2007, p. 1074)

Quanto ao tempo de execução do ensaio de 12 meses, os autores destacam que, embora, numericamente os valores de expansão tenham sido inferiores em relação ao referência, uma comparação entre os valores de expansão pode ser enganosa sob o ponto de vista que, em 12 meses de exposição à solução de NaOH, as barras foram seriamente modificadas. Neste caso, ao se prolongar as idades de ensaio, os autores sugerem modificações no método de ensaio da norma, como a utilização de condições de exposição menos severas, e conseqüentemente, mais próximas da realidade (esta questão será abordada no item 2.4.4 Discussão Acerca dos Métodos).

Ao estudar RAA, Afshinnia e Poursaee (2015) observaram reduções da ordem de 31%, 67% e 95% das expansões, ao substituírem, 10%, 25% e 50%, respectivamente, de cimento Portland por RCV. Os autores avaliaram também, o uso de RCV como agregado em substituição parcial ao agregado reativo, obtendo resultados satisfatórios na redução das expansões. Porém, enquanto que 25% de substituição de agregado reativo por RCV gerou uma expansão de 0,71%, a substituição de 25% de cimento Portland por RCV reduziu as expansões para 0,29%. Assim, Afshinnia e Poursaee (2015) concluíram que a finura do RCV desempenha papel fundamental na mitigação da RAA, uma vez que, quanto mais finas forem as partículas, maior é a área superficial e a reação formada.

Em seu estudo, Medeiros et al. (2016) avaliaram o efeito do RCV, que apresentou elevado teor de alumina (35,50%), com diferentes tempos de moagem, e, portanto, finuras, nas reações de expansão devido à RAS. Verificaram que independentemente da finura, o RCV não mitigou a RAS, como também propiciou a expansão das argamassas, superando os valores das amostras referência, o que

não era esperado, uma vez que este material apresentou considerável teor de alumina em sua composição, que poderia estar atuando na inibição da dissolução da sílica reativa.

Contudo, os autores não justificam os resultados encontrados e não apresentam algumas propriedades do material, como a temperatura de calcinação. Outro fato a ser mencionado, se refere ao elevado diâmetro médio das partículas, que mesmo com o maior tempo de moagem, apresentou tamanho cerca de seis vezes superior ao cimento Portland. Sabe-se que as reações pozolânicas são dificultadas, além de outros fatores, pelo elevado diâmetro médio das partículas, fato que pode justificar o não atendimento aos limites mínimos de IAP observados pelos autores para todos os tempos de moagem. Além disso, com as reações pozolânicas dificultadas, a fixação de álcalis na estrutura de C-S-H e C-A-S-H também é reduzida, desta forma, a disponibilidade de íons de sódio e de potássio em solução torna-se maior.

2.3.3 Metacaulim

O metacaulim é obtido a partir de um processo controlado de ativação térmica das argilas cauliníticas, que varia de 600°C à 900°C. As argilas cauliníticas são compostas essencialmente por silicato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) que, após calcinação, perde íons hidroxila e se transforma em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). A metacaulinita é considerada um composto amorfo de grande instabilidade química, elevada finura e desordem cristalina. (DAL MOLIN, 2011; RAMLOCHAN, THOMAS, GRUBER, 2000).

Quimicamente, o metacaulim é composto por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), como pode ser observado na Tabela 7, construída com resultados de diversos autores. Ainda, por ser considerado um material amorfo, reage com o hidróxido de cálcio formado a partir da hidratação do cimento.

Tabela 7 – Composição química do MK, por diversos autores.

Parâmetro (%)	Rocha (2005) MK-1 *	Rocha (2005) MK-2 *	Munhoz (2007)	Moser et al. (2010) A *	Moser et al. (2010) B *	Chappex Scrivener (2012)
SiO ₂	52,75	57,76	49,92	51,37	52,10	50,6
Al ₂ O ₃	35,66	34,79	41,39	44,60	44,03	46,9
Fe ₂ O ₃	4,09	2,66	3,83	0,46	0,92	ND
CaO	0,03	0,02	0,69	0,23	0,47	0
MgO	0,65	0,05	1,85	0,03	0,13	0,1
SO ₃	ND	ND	0,09	0,01	ND	0,1
Na ₂ O	0,03	0,03	0,03	0,39	0,02	0,3
P ₂ O ₅	ND	ND	ND	0,19	0,17	ND
K ₂ O	0,94	0,2	0,2	0,07	0,14	0,2
TiO ₂	0,87	3,52	ND	1,99	1,42	1,3
P.F	2,91	0,73	1,99	0,51	0,56	ND

* Nomenclatura do material utilizado pelo autor (a).

Fonte: Elaborada pela autora (com base nos autores citados na tabela).

As reações pozolânicas entre o metacaulim e o hidróxido de cálcio são reações de dissolução e formação de novas fases. Devido à sua desordem cristalina, ao entrar em contato com a solução alcalina dos poros do concreto, o metacaulim ocasiona a dissolução do silício e do alumínio, que reagem com o cálcio excedente existente, formando silicatos, aluminatos e alumino-silicatos de cálcio hidratado. (ZAMPIERI, 1989).

De acordo com He et al. (1995), as argilas com alto teor de alumina, como é o caso das caulinitas, desenvolvem reações pozolânicas mais rapidamente, se comparadas a materiais compostos por sílica. Além disso, formam produtos como a gehlenita hidratada (C₂ASH₈), silicatos de cálcio hidratado (CSH) com relação Ca/Si variável, aluminato de cálcio hidratado (CAH) e sílico-aluminato de cálcio hidratado (CASH).

Segundo Taylor (1997), as argilas calcinadas geralmente reagem de forma mais rápida nas primeiras idades e mais lentamente ao longo do tempo, se comparadas às pozolanas obtidas a partir da queima do carvão mineral, como as cinzas volantes. Esta diferença provavelmente está relacionada ao maior teor de alumina presente nas argilas calcinadas, o que pode sugerir um aumento inicial das reações. Desta forma, os aluminatos se hidratam mais rapidamente do que os

silicatos, em um processo semelhante à hidratação do cimento. (MEHTA, MONTEIRO, 2008).

O metacaulim é considerado uma superpozolana e isso se deve, principalmente, à sua capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio para formar novos produtos. Além da condição amorfa já apresentada, a dimensão, a morfologia das partículas e a área superficial específica deste material também são importantes. Sebastiany (2014) verificou, através da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que o metacaulim possui tanto partículas com forma angulosa, quanto partículas arredondadas, observando, também, que a forma das partículas se modifica de acordo com a temperatura de calcinação, além dos processos de moagem.

Em relação à RAA, ao utilizarem 8% e 15% de metacaulim, Moser et al. (2010) verificaram reduções das expansões da ordem de 55% e 85%, respectivamente, em comparação às amostras referência. Os benefícios observados foram atribuídos à composição química sílicoaluminosa do MK (Tabela 7), que resulta em uma maior reatividade deste material e à dimensão dos grãos, que, juntos, passam a formar uma pasta mais densa, reduzindo a permeabilidade.

Ao realizar misturas binárias e ternárias contendo cinza volante e metacaulim, Warner (2012) verificou que, ao utilizar materiais aluminossilicatos, ocorriam os seguintes efeitos:

- Redução do pH na solução dos poros;
- Estabilização ou acréscimo da concentração de alumínio na solução dos poros após 90 dias de ensaio;
- Redução na quantidade de potássio da solução dos poros;

A concentração alcalina na solução dos poros é significativamente reduzida quando o metacaulim é utilizado para substituir até 20% de cimento Portland. (RAMLOCHAN THOMAS GRUBER, 2000). A concentração de íons hidroxila a longo prazo foi reduzida a valores abaixo de 0,2 mol/l para cimentos com moderado e alto teor de álcalis. A incorporação de apenas 10% parece ser suficiente para controlar as expansões devido à RAS. Os autores acreditam que o mecanismo pelo qual o MK pode mitigar a RAS está relacionado ao aprisionamento de álcalis através da formação de hidratos secundários e à conseqüente redução do pH na solução dos poros.

Um estudo comparando o metacaulim e a sílica ativa nas reações de expansão e na capacidade de promover a dissolução da sílica reativa do agregado foi desenvolvido por Kronemann, Huenger (2015). Enquanto que a sílica ativa promove a dissolução da sílica reativa do agregado, a incorporação de metacaulim reduz esta taxa à zero. No entanto, os autores atentam para a quantidade de metacaulim adicionado, que deve suprir as necessidades para a formação do C-A-S-H e, ao mesmo tempo, haver alumínio suficiente para inibir a dissolução da sílica reativa do agregado.

2.3.4 Cinza Volante

As Cinzas Volantes (CV) são materiais pozzolânicos sílico aluminosos, constituídos basicamente por partículas esféricas, obtidas a partir da queima de carvão pulverizado em usinas termoelétricas. As partículas possuem fases amorfas e cristalinas, caracterizadas pela forma vítrea, quartzo, mulita, hematita, entre outros. (MUNHOZ, 2007). Segundo Mehta e Monteiro (2008), a fase cristalina que constitui a CV é pequena, sendo a mesma composta basicamente por silicatos. A Tabela 8 apresenta a composição química de vários tipos de cinza volante estudadas por diversos autores, que demonstram a presença majoritária dos aluminossilicatos.

Tabela 8 – Composição química da CV, determinada por diversos autores.

Parâmetro (%)	Munhoz (2007)	De Lucca (2010) Cinza M *	Recena (2011) 3140 *	Recena (2011) 2680 *	Saldanha (2014)	De Paula (2016)
SiO ₂	66,39	66,56	61,58	66,27	66,28	66,4
Al ₂ O ₃	18,68	21,59	28,54	21,02	22,5	18,2
Fe ₂ O ₃	5,87	5,5	3,43	5,63	2,84	6,5
CaO	2,64	2,1	1,14	2,96	1,86	2,15
MgO	2,89	0,69	0,35	0,79	ND	0,88
SO ₃	0,12	0,28	0,3	0,2	0,22	ND
Na ₂ O	0,15	0,15	0,09	0,16	ND	0,34
P ₂ O ₅	ND	<0,03	<0,03	<0,03	0,09	ND
K ₂ O	1,85	1,81	1,37	1,9	1,96	1,41
TiO ₂	ND	0,71	1,07	0,7	1,6	0,8
P.F	1,31	1,39	2,1	0,34	ND	ND

* Nomenclatura do material utilizado pelo autor (a).

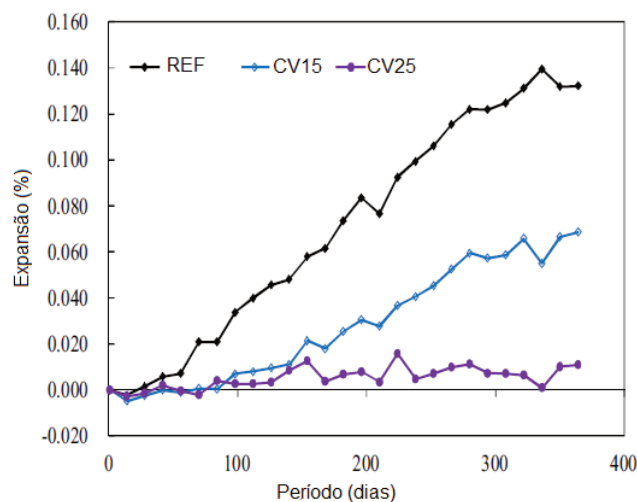
Fonte: Elaborada pela autora (com base nos autores citados na tabela).

De acordo com Shehata e Thomas (2000), ao utilizar CV em substituição parcial ao cimento Portland, a concentração de álcalis e íons hidroxila é reduzida na solução aquosa dos poros do concreto. No entanto, a redução na quantidade de álcalis depende de alguns fatores, como as características da cinza, o teor de substituição proposto, bem como, a quantidade de álcalis presentes no cimento Portland.

Segundo Vayghan, Wright, Rajabipour (2016), a composição química do cimento e das cinzas volantes têm grande efeito sobre o desempenho do concreto frente à RAA, independentemente do tipo de agregado reativo. Através de análises de regressão, os autores sugerem que o CaO e MgO presentes no cimento e nas cinzas, além do SO₃ presente nas cinzas volantes, promovem a RAA, enquanto que, os componentes de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ suprimem a RAA. Além disso, é evidente que o efeito dos álcalis presentes no cimento aumentam a expansão, enquanto que, os álcalis das cinzas parecem não apresentar contribuição significativa. É possível que isso ocorra devido ao fato dos álcalis das cinzas estarem presentes nas fases cristalinas do material, ou ainda, podem não ser solúveis.

Em seu estudo, Isneini et al. (2016) avaliaram o teor de substituição de 15 e 25% de cimento por CV, conduzindo ensaios de RAA sob condições de 100% de umidade relativa e 40°C de temperatura. Os autores observaram reduções das expansões em relação à amostra referência, como pode ser observado no gráfico da Figura 14. Pode-se verificar ainda que o teor de substituição de 25% apresentou melhor desempenho, mantendo as expansões muito próximas de zero. Cabe destacar que a redução das expansões pode estar associada também à diminuição do consumo de cimento, uma vez que parte dele foi substituído por CV e este é um aspecto pouco ressaltado no estudo da mitigação da RAA com MCS.

Figura 14 – Expansões ao longo do tempo - CV



Fonte: Adaptado de Isneini (2016, p.1014)

De acordo com Thomas (2011), geralmente a quantidade de cinza necessária para suprimir a expansão deletéria aumenta conforme os seguintes fatores:

- aumento do cálcio e teor de álcalis das cinzas volantes;
- diminuição do teor de sílica das cinzas volantes;
- aumento da disponibilidade de álcalis do cimento;
- aumento da reatividade de agregados;

Conforme relatado por Kawabata e Yamada (2017), a cinza volante aumenta a quantidade de álcalis absorvidos no gel de C-S-H em torno da partícula de cimento não hidratada. Desta forma, os autores sugerem que a principal contribuição da cinza volante na inibição da expansão da RAS está atrelada à redução da alcalinidade da solução dos poros por meio da incorporação de álcalis pelo gel de C-S-H com baixa relação Ca/Si.

Saha et al. (2018) realizaram um estado da arte sobre as cinzas volantes na RAA e verificaram que as cinzas volantes de Classe F são mais eficazes que as cinzas volantes de Classe C. A ASTM C618 (2017) classifica as cinzas volantes de acordo com a sua composição química, de tal forma que as cinzas com maior teor de cálcio são classificadas como C, onde a soma dos óxidos de Si, Al e Fe deve ser de no mínimo 50%, enquanto que nas cinzas de classe F, esta soma deve ser superior à 70%. Desta forma, Saha et al. (2018) concluem que as cinzas de classe F são mais efetivas na redução da RAA devido a maior porcentagem de sílica e alumina e aos menores teores de cálcio e álcalis presente nestas cinzas.

De acordo com Kawamura e Takemoto (1988), mesmo em argamassas contendo agregados altamente reativos, a eficácia da cinza volante na redução da expansão devido à RAA é controlada, não só pela alcalinidade da solução de poros desenvolvida em idades precoces, mas também pelo efeito da cinza volante sobre a composição da solução de poros durante longos períodos de tempo. O efeito da cinza volante está relacionado com a composição química e área superficial da mesma, que influenciam na sua capacidade de fixação com o CH existente, promovendo maior índice de atividade pozolânica.

2.4 Métodos de Investigação

Neste item são apresentados e discutidos os métodos para avaliar o efeito e o emprego de agregados e materiais cimentícios suplementares na RAA, bem como os métodos de extração da solução dos poros do concreto.

2.4.1 Caracterização da Solução dos Poros

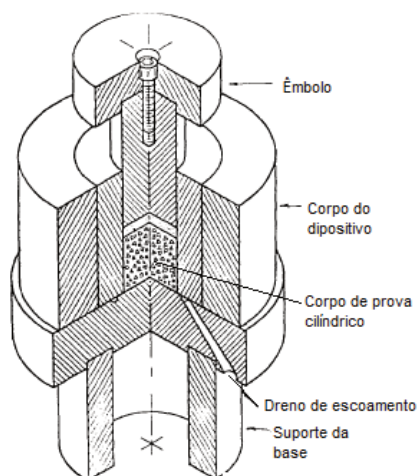
A água presente nos poros capilares do concreto é proveniente da água de amassamento e é considerada uma solução básica devido à presença de álcalis. O estudo da solução aquosa dos poros torna-se fundamental quando se deseja avaliar as reações químicas que ocorrem com a matriz do cimento hidratado. As características desta solução dependem de alguns fatores, tais como, a relação água/cimento ou água/aglomerante, a composição do cimento e das adições minerais, o grau de hidratação, entre outros fatores. (KULAKOWSKI, 2002).

Existem, basicamente, dois métodos utilizados para avaliar a solução aquosa dos poros do concreto: o método da água de equilíbrio e o método de extração sob pressão. O método da água de equilíbrio é considerado mais simples e prático se comparado ao método de extração de água sob pressão. Segundo Faucon et al. (1998), a solução contida na estrutura porosa de uma pasta de cimento é geralmente carregada de álcalis, especialmente sódio e potássio, além de íons de cálcio e hidróxido. Assim, o equilíbrio ocorre por difusão das espécies dissolvidas no interior da pasta para a água presente nas faces do corpo de prova submerso, pois o corpo de prova em contato com a água deionizada, ocasiona uma diferença de concentração iônica entre a água presente nos poros capilares e a água que está na face externa do corpo de prova.

Utilizar o método da água de equilíbrio, segundo Oliveira e Apogyan (2000) é interessante quando deseja-se comparar a solução aquosa dos poros de cimento com e sem adições, inclusive apresentando sensibilidade para evidenciar diferenças entre os materiais. Segundo os mesmos autores, este método consiste em submergir corpos de prova em água deionizada e previamente fervida, em ambiente de nitrogênio e em temperatura de aproximadamente 22°C. É ideal que se mantenha constante a relação entre a massa do corpo de prova e o volume de água, sendo sugerido 1g para 5ml, respectivamente. Assim, o pH deve ser medido semanalmente até que três medidas consecutivas sejam constantes, podendo o tempo variar, em geral, de 28 a 35 dias.

Apesar da existência do método da água de equilíbrio, o método mais empregado para extrair água dos poros é o sob pressão, descrito por Longuet et al.⁹ (1973) e Barneyback e Diamond (1981). (CHEN; BROWERS, 2011). O método utiliza um dispositivo (Figura 15) que confina um corpo de prova cilíndrico entre cilindros de aço e este corpo de prova passa a ser pressionado através de um êmbolo com velocidade constante de 2,8 MPa/s e tensão máxima de 550 MPa. A base deste dispositivo possui ranhuras que coletam o líquido extraído e o conduzem por um orifício, onde é acoplado um capilar, através do qual a solução dos poros é coletada com uma seringa. (BARNEYBACK; DIAMOND, 1981; KULAKOSWKI, 2002).

Figura 15 – Equipamento de extração de água dos poros sob pressão.



Fonte: Adaptado de Barneyback e Diamond (1981).

⁹ P. Longuet, L. Burglen, A. Zelwer, La phase liquide du ciment hydrate, Revue Materiaux Construction Travaux 676 (1973) 35–41.

Diversos autores, entre eles, Canham, Page e Nixon (1987), Chappex e Scrivener (2012), Duchesne e Berube (1994), Kawamura e Takemoto (1988), Kim, Olek e Jeong (2015) têm utilizado o método de extração de solução dos poros sob pressão na RAA, para verificar o teor de álcalis solúveis, bem como, outros elementos, como a quantidade de cálcio, sílica e alumina. Duchesne e Berube (1994) avaliaram a concentração de álcalis (K e Na) na solução dos poros pelo método de extração sob pressão. Verificaram que nem sempre a redução no teor de álcalis na solução dos poros reflete na redução das expansões do ensaio acelerado. No entanto, os autores explicam que quando há redução de cerca de 30% da concentração de álcalis, passa a haver redução também nas reações de expansão.

Utilizando amostras de cimento e adições minerais em substituição parcial ao cimento, Kawamura e Takemoto (1988) analisaram a concentração de álcalis na solução dos poros nas idades de 7 e 90 dias e verificaram que a concentração alcalina reduziu proporcionalmente ao teor de substituição empregado. Em relação à RAA, os autores supracitados verificaram aumento das expansões com o aumento da alcalinidade da solução. Buscando avaliar a influência da temperatura, Kim, Olek e Jeong (2015) analisaram a concentração de álcalis na solução dos poros, por meio de espectrofotometria por absorção atômica, de misturas curadas em 23°C, 38°C e 55°C. Os autores verificaram que o aumento do tempo ocasionou a redução da concentração de álcalis. Quanto às temperaturas de cura, verificaram que as taxas de concentração de K^+ e Na^+ foram reduzidas com o aumento da temperatura de cura, assim como, a concentração de íons hidroxila.

Esta redução na concentração de íons hidroxila pode ser o resultado da necessidade da preservação da neutralidade elétrica da solução dos poros do sistema devido à redução da concentração de íons alcalinos. Por conseguinte, a redução dos íons hidroxila na solução dos poros pode ser utilizada para prever ou avaliar a quantidade de íons alcalinos utilizados na formação do gel da RAA. (KIM, OLEK e JEONG, 2015).

Chappex e Scrivener (2012) analisaram a solução dos poros por espectrofotometria de plasma induzido (ICP), ao longo de dois anos, de misturas contendo cimento Portland combinado com sílica ativa e metacaulim em diferentes teores. Os autores não observaram redução significativa da alcalinidade ao longo do tempo, porém verificaram que as misturas de cimento Portland apresentaram concentrações elevadas de potássio e sódio, na ordem de 400 mM e 110 mM,

respectivamente, enquanto que aquelas contendo adição pozolânica reduziram a alcalinidade da solução proporcionalmente ao teor de adição empregado. Em relação aos materiais pozolânicos estudados, verificaram que o metacaulim (rico em alumina) apresentou maior teor de alumina na solução dos poros, de tal forma que a concentração de apenas 3,9mM foi suficiente para manter as expansões abaixo do limite normativo.

2.4.2 Métodos em Argamassa

Existem inúmeros métodos em argamassa que podem ser utilizados para avaliação da RAA. Os métodos mais utilizados na bibliografia estão apresentados na Tabela 9 e se referem, em geral, a ensaios acelerados.

Tabela 9 – Métodos normalizados para análise da RAA em argamassa.

Norma	Material avaliado	Tipo
ASTM C 227	Cimento e agregado	Barras de argamassa
ASTM C 441	Pozolanas/Escória	Barras de argamassa
NBRI 1986	Agregados/Pozolana	Barras de argamassa
ASTM C 1260	Agregado	Barras de argamassa
ASTM C 1567	Pozolanas/Escória	Barras de argamassa
ABNT NBR 15577-4	Agregado	Barras de argamassa
ABNT NBR 15577-5	Pozolanas/Escória	Barras de argamassa
RILEM TC 106-2 AAR-2	Agregados	Barras de argamassa
CSA A23. 2–25A	Agregados	Barras de argamassa

Fonte: Elaborada pela autora.

As investigações e os estudos da RAA iniciaram em 1940 com um método proposto por Stanton¹⁰, que consistia em avaliar a expansão de barras de argamassa compostas por cimento e agregado submersas em água. (THOMAS, 2011). Anos mais tarde, este método passou por algumas modificações, entre elas, a fixação da temperatura de 38° C e passou a ser padronizado pela ASTM C227 (2010)

Devido ao longo tempo necessário para execução do ensaio da ASTM C227 (2010), 365 dias, propôs-se, em 1986, um método acelerado denominado o método da NBRI (National Building Research Institute). Este método permitia determinar em

¹⁰ T.E. Stanton, Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate, Proc. Am. Soc. Civ. Eng. 66 (10) (1940) 1781–1811.

14 dias a eficiência das adições minerais e o potencial reativo dos agregados, através da submersão de corpos de prova em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura de 80° C. Davies e Oberholster (1987) compararam os resultados obtidos pelo método acelerado com o método da ASTM C 227 e concluíram que o método acelerado apresenta resultados satisfatórios e muito próximos da ASTM C227 (2010), com a vantagem de reduzir o período de tempo do ensaio.

No ano de 1994 entrou em vigor a norma americana ASTM C1260 (2014), que descrevia o método de ensaio acelerado e teve como base outro método, desenvolvido na África do Sul. O ensaio proposto pela ASTM C1260 (2014) atualmente é o mais utilizado na literatura nacional e internacional e destina-se a avaliar o potencial reativo dos agregados por meio da imersão de barras de argamassa com relação cimento:agregado de 1:2,25 e relação água/cimento fixa de 0,47, em uma solução de NaOH à 1N, à temperatura de 80°C, por um período de 14 dias. Os resultados de expansão são obtidos através de leituras de variação dimensional das barras de argamassa em determinados intervalos de tempo. Sendo universalmente aceito e tendo em vista a praticidade e rapidez de execução e obtenção de resultados, o método da ASTM C1260 (2014) passou por diversas atualizações, sendo a última revisão realizada no ano de 2014.

A primeira norma brasileira sobre RAA, NBR 15577 (ABNT, 2014), foi criada em 2008 e possui seis partes, sendo as metodologias de ensaio baseadas na ASTM C1260 (2014). Em sua parte 4, a norma apresenta os procedimentos de ensaio para análise do potencial reativo dos agregados e, em sua parte 5, os procedimentos para avaliação da eficiência das adições minerais. O procedimento de ensaio consiste na submersão de barras de argamassa em solução de NaOH à 1N, à temperatura de 80°C, por um período de 28 dias.

Para a avaliação de materiais cimentícios suplementares, foi lançada em 1997 a ASTM C441 (2017), que consiste na determinação de um método para avaliação da eficiência das adições minerais na RAA, utilizando vidro pirex como agregado. O procedimento de ensaio é semelhante ao descrito na ASTM C227 (2010) e os resultados são obtidos aos 365 dias de ensaio, por meio de leituras de variação dimensional das barras. Atualmente encontra-se em vigor a ASTM C441 (2017), ano em que teve a sua última revisão.

Devido ao longo tempo de ensaio da ASTM C441 (2017), em 2004 foi criada a ASTM C1567 (2013), que apresenta um método acelerado de ensaio semelhante ao

descrito na ASTM C1260 (2014), porém, avalia a eficiência das adições minerais na RAA. Este método considera um período de cura de 48 horas das barras de argamassa confeccionadas com relação aglomerante:agregado de 1:2,25 e relação água/aglomerante fixa de 0,47, e possibilita resultados aos 14 dias após imersão em solução de NaOH à 1N, à temperatura de 80°C. A ASTM C1567 (2013) teve diversas atualizações, sendo a última revisão realizada no ano de 2013. A NBR 15.577-5 (ABNT, 2008) é a norma brasileira para avaliação da eficiência dos materiais pozolânicos, o procedimento é semelhante ao da ASTM C1567 (2013), porém, é recomendado o uso de aditivo superplastificante para ajuste da consistência quando são empregados materiais como a sílica ativa e o metacaulim.

Diversos autores utilizaram os métodos descritos anteriormente para a execução do seu programa experimental, como visto nos itens 2.2.2 Agregados e 2.3 . A Tabela 10 apresenta uma lista de autores com os respectivos materiais estudados e a normatização utilizada.

Tabela 10 – Métodos empregados por diversos autores na avaliação da RAA em argamassa

Autor	Ano	Material estudado	Norma
Bektas, et al.	2007	Agregados Pozolanas	ASTM C-1260 ASTM C-1567
Silveira	2007	Agregados/pozolanas Pozolanas	ASTM C-1260 ASTM C-441
Marinoni.	2011	Agregados	RILEM AAR-2
Chappex Scrivener	2013	Pozolanas	ASTM C-1260
Islam	2014	Pozolanas	ASTM C-1260
Fares e Khan	2014	Agregados/pozolanas	ASTM C-1260
Afshinnia e Poursaee	2015	Pozolanas	ASTM C-1260
Mohammad et al.	2015	Pozolanas	ASTM C-1567
Johnson e Shehata	2016	Agregados Pozolanas	ASTM C-1260 ASTM C-1260
Deschenes e Hale	2016	Agregados	ASTM C-1260
Abbas et al.	2017	Pozolanas	ASTM C-1260

Fonte: Elaborada pela autora.

2.4.3 Métodos em Concreto

Os métodos em concreto para avaliação da RAA foram desenvolvidos a fim de estabelecer uma condição mais próxima da realidade no que tange à degradação

das estruturas de concreto e à propagação da reação. Desta forma, a pretensão da norma é que os corpos de prova ensaiados em laboratório apresentem comportamento similar ao que ocorre, de fato, nas estruturas de concreto ao utilizar-se o mesmo agregado. (SANCHEZ, 2008). Os métodos em concreto são utilizados principalmente para averiguação da potencialidade reativa dos agregados e não é usual utilizá-los para verificar o efeito dos MCS na RAA.

Segundo Thomas et al. (2006), os ensaios em prismas de concreto apresentam resultados confiáveis e semelhantes aos que ocorrem nas estruturas em campo. Os autores sugerem que, ao utilizar o ensaio em concreto – mais lento, os agregados que apresentarem comportamento inócuo, de fato não apresentam riscos às estruturas. No entanto, aqueles que apresentarem potencial de reatividade devem ser utilizados com cautela. A Tabela 11 apresenta os principais ensaios em concreto utilizados em trabalhos técnico-científicos encontrados bibliografia.

Tabela 11 – Métodos normativos para avaliar a RAA, em concreto.

Norma	Material avaliado	Prismas
ASTM C 1293	Agregados	Prismas de concreto
ABNT NBR 15577 - 6	Agregados	Prismas de concreto
RILEM TC 219 AAR 3	Agregados	Prismas de concreto
CSA A23.2–14A	Agregados	Prismas de concreto

Fonte: Elaborada pela autora.

O método mais difundido na literatura é o método da norma americana ASTM C1293 (2015), que foi lançada em 1994 e prevê a confecção de prismas de concreto utilizando agregados miúdo e graúdo. Semelhantemente aos métodos em argamassa, o método da ASTM C1293 (2015), bem como o método da norma canadense CSA A23.2–14A (2014), consiste em avaliar o potencial reativo dos agregados frente à RAA através da variação dimensional de prismas de concreto.

Durante o ensaio, os prismas de concreto são submetidos à uma condição de 100% de umidade relativa e temperatura de 38°C, por onde permanecem por um período de 365 dias. As leituras de expansão devem ser feitas aos 7, 28 e 56 dias, bem como aos 3, 6, 9 e 12 meses de ensaio. Contudo, Sanchez (2008) e outros diversos autores sugerem que para um melhor relato das taxas de expansão e a detecção de eventuais problemas que possam ocorrer durante o ensaio, as leituras sejam realizadas em intervalos mais curtos de tempo, como 15 dias, por exemplo.

O método da NBR 15577-6 (ABNT, 2008) é similar ao descrito na ASTM C1293 (2015) e também permite avaliar o potencial reativo do agregado através da variação dimensional de prismas de concreto. Neste método, os prismas de concreto são submetidos a condições de cura à temperatura de 30^o C, submersos em água, em recipiente hermeticamente fechado, por um período de 12 meses.

De acordo com Sanchez (2008), alguns parâmetros que podem influenciar na classificação do agregado devem ser considerados ao utilizar o método dos prismas de concreto. Estes parâmetros se referem à lixiviação dos corpos de prova, ao teor de álcalis equivalente na solução dos poros do concreto, à variabilidade dos agregados miúdos utilizados, à escolha do recipiente de armazenamento e ainda ao período de armazenamento.

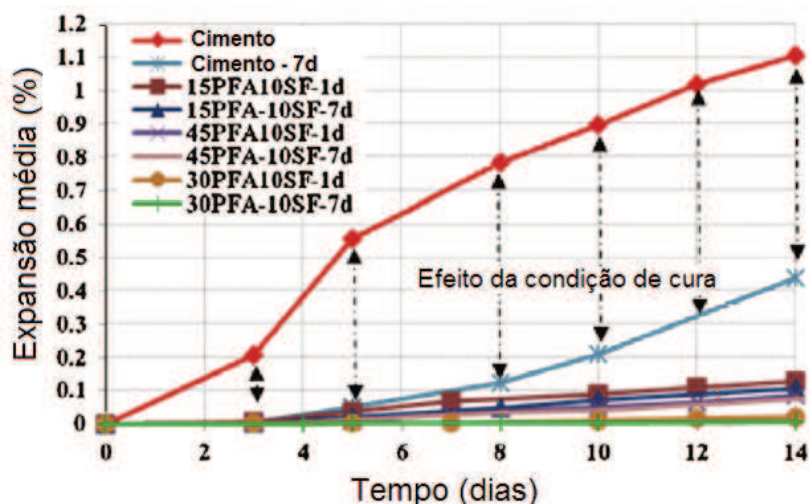
2.4.4 Discussão Acerca dos Métodos

Tempo de cura

O tempo de cura para execução dos ensaios acelerados da ASTM C1260 (2014) e da ASTM C1567 (2013) é de 48h. No que se refere ao cimento e ao agregado, não há objeções quanto ao tempo de cura do ensaio. Contudo, ao ensaiar as pozolanas, as mesmas requerem mais tempo para formar seus produtos, pois passam a reagir com o hidróxido de cálcio, formado durante a hidratação do cimento, em idades mais avançadas. A exemplo disso podem ser citados os cimentos pozolânicos, onde os concretos produzidos com o mesmo continuam a adquirir resistência ao longo do tempo.

Neste contexto, Fares e Khan (2014) estudaram o efeito do tempo de cura, em misturas de cimento puro e cimento com adições pozolânicas. Os autores analisaram o efeito das expansões das misturas, considerando o tempo de cura de um dia e de sete dias. Embora tenha havido redução das expansões utilizando materiais pozolânicos e tempo de cura de 7 dias, não se pode constatar redução significativa, possivelmente, devido às reações pozolânicas que ocorrem e se intensificam apenas em idades mais avançadas. Os resultados obtidos pelos autores demonstram, ainda, que apenas as misturas de cimento puro apresentaram redução considerável das expansões quando prolongado o tempo de cura, como pode ser verificado no gráfico da Figura 16.

Figura 16 – Influência do tempo de cura de 7 dias nas reações de expansão



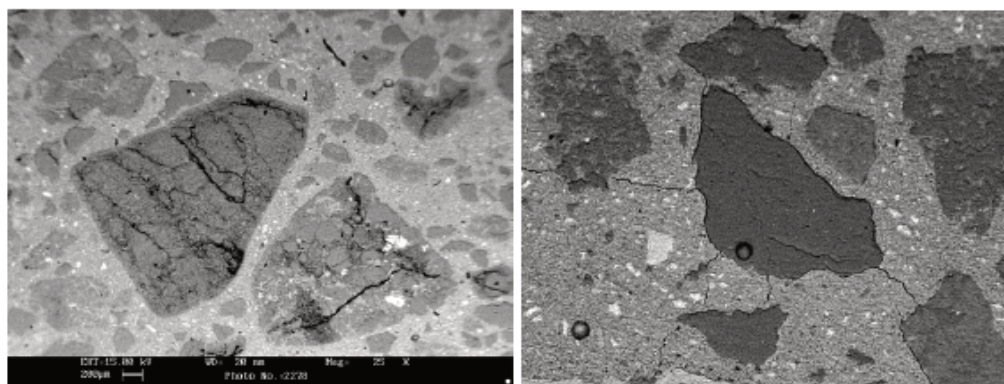
Fonte: Adaptado de Fares e Khan (2014, p. 128)

Shon, Sarkar e Zollinger (2004) realizaram um estudo utilizando o método da ASTM C 1260 modificado, atribuindo idade de cura de 28 dias e imersão em 0,25 N, 0,5 N e 1 N de NaOH por 14 e 28 dias. Verificaram que ao longo do tempo as expansões aumentaram e, à medida que a quantidade de NaOH foi reduzida, o percentual de expansão também reduziu, o que era esperado. Quanto ao tempo de cura de 28 dias e ao tempo de cura normal, de 48h, os autores observaram pouca diferença nas reações expansivas. Em alguns casos, o tempo de cura estendido, associado à alta alcalinidade da solução, resultou em expansões levemente superiores em comparação ao regime de cura normal.

Método acelerado Versus Método dos prismas de concreto - Agregados

As condições agressivas do método de ensaio acelerado da ASTM C1260 (2014) provoca variações no tipo de fratura ocasionada no agregado e na pasta, se comparado ao método da ASTM C1293 (2015). Segundo Cruz et al. (2004), uma fonte contínua de álcalis e uma alta temperatura, condições do ensaio da ASTM C1260 (2014), permite que haja penetração constante de álcalis no agregado, provocando reações e expansões internas que vão se propagando do interior do agregado até a pasta (Figura 17a). Por outro lado, utilizando o método da ASTM C1293 (2015), as fissuras e as reações ocorrem no perímetro do agregado e posteriormente se propagam para a pasta (Figura 17b).

Figura 17 – Propagação das reações de expansão: (a) pelo método acelerado e (b) pelo método dos prismas de concreto.



(a)

(b)

Fonte: Cruz et al. (2004, p.72(a) e p.69(b))

Os autores supracitados concluem que se for utilizado o método acelerado, que é mais agressivo, e o agregado apresentar potencial reativo, o ensaio dos prismas de concreto deve ser realizado para confirmar esta informação. No entanto, se o agregado apresentar-se inócuo no ensaio acelerado, é indispensável a realização do ensaio dos prismas de concreto. Isso porque o ensaio acelerado apresenta resultados extremos de reatividade do agregado, sob condições de exposição muito severas, as quais levariam muitos anos para ocorrer e danificar uma estrutura em campo.

Detwiler (1997) complementa ainda que a ASTM C1293 (2015) é provavelmente o reflexo mais realista das condições susceptíveis a serem encontradas em campo. Contudo, sugere que este método seja complementado por ensaios de microscopia óptica e eletrônica.

Tempo de execução dos ensaios de RAA

Os métodos da ASTM C227 (2010) e da ASTM C1293 (2015) permitem avaliar a eficiência do cimento juntamente com um agregado potencialmente reativo. Entretanto, não são métodos usuais em função do tempo de execução dos ensaios. O mesmo ocorre com o método da ASTM C441 (2017), utilizado para avaliação das adições minerais, que, além de utilizar o vidro pirex como agregado, possui um longo tempo de análise para a obtenção dos resultados. Como alternativa de reduzir o tempo de ensaio mantendo a confiabilidade dos resultados, têm-se visto na

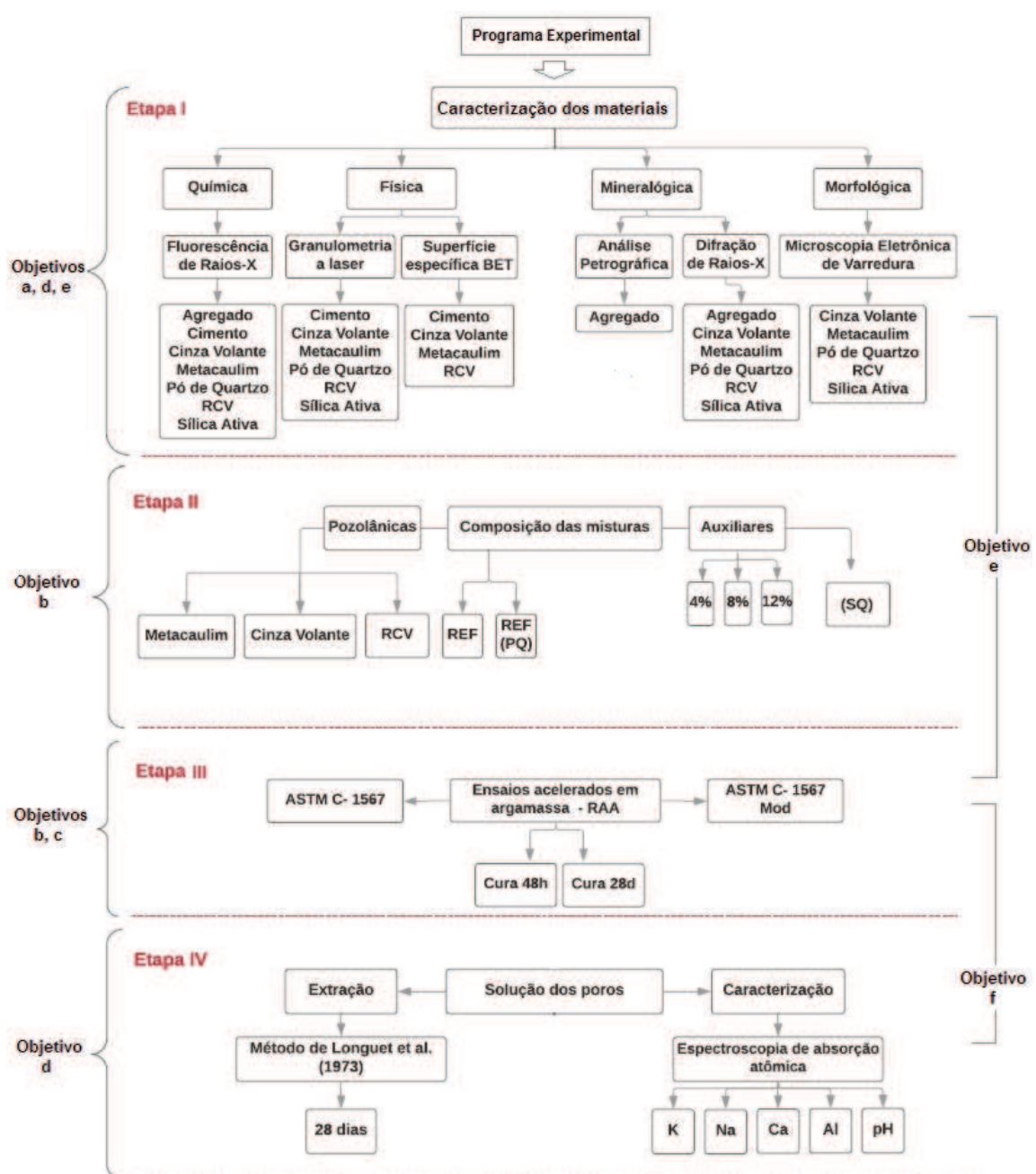
literatura estudos realizados com métodos modificados, ou seja, alterando-se as condições de ensaio: temperatura, tempo de ensaio e teor de NaOH em solução.

Levando em consideração os métodos e as condições de ensaio, optou-se por avaliar o potencial de mitigação dos MCS através dos métodos acelerados das barras de argamassa da norma americana (ASTM), em função das inúmeras publicações em periódicos nacionais e internacionais e, também, devido ao rápido período de realização do ensaio e obtenção de resultados. A avaliação do tempo de cura parece ser uma condição importante na avaliação dos MCS na mitigação da RAA, uma vez que estes podem apresentar reações em idades mais tardias, propiciando valores diferentes de expansão. O programa experimental levou em consideração as características e condições apresentadas, que estão detalhadas no item 3 Programa experimental PROGRAMA EXPERIMENTAL.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta todas as etapas do programa experimental que foi desenvolvido com o intuito de atingir os objetivos propostos. A Figura 18 apresenta um fluxograma com as etapas do desenvolvimento do programa experimental, que estão relacionadas com o cumprimento dos objetivos específicos propostos neste trabalho.

Figura 18 – Fluxograma das etapas do programa experimental



Fonte: Elaborada pela autora.

3.1 Materiais

Neste item são apresentados os materiais utilizados para a execução do programa experimental.

3.1.1 Cimento

O cimento utilizado para a realização dos experimentos foi o Cimento Portland V de Alta Resistência Inicial (CPV ARI). A escolha do cimento levou em conta a isenção de adição mineral ativa. Também foi avaliado o equivalente alcalino, visto que cimentos com teor de álcalis acima de 0,60% são considerados de alta alcalinidade.

3.1.2 Materiais Cimentícios Suplementares

A escolha dos MSC, levou em consideração a composição química dos mesmos, em especial o teor de sílica e alumina. Além disso, cabe destacar que foi realizada uma análise granulométrica por difração a laser prévia dos materiais pozolânicos, e, com base no menor D50, ajustou-se a granulometria de forma que os materiais apresentassem D50 em torno de $4 \pm 2 \mu\text{m}$. Este ajuste buscou diminuir os efeitos de tamanho de partícula nos resultados dos ensaios, pois sabe-se que a granulometria afeta diretamente a área superficial dos materiais e a dissolução dos mesmos. Os processos de moagem para que todos os materiais se enquadrassem nesta faixa granulométrica estão descritos no APÊNDICE A – BENEFICIAMENTO DOS MATERIAIS POZOLÂNICOS.

A caracterização química, física, mineralógica e morfológica dos materiais é apresentada no item 4.1 Caracterização dos MCS.

O **Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV)** foi originado a partir de blocos cerâmicos coletados de um mesmo lote de produção. Esta medida foi adotada para diminuir ou evitar a influência do efeito “lote” nas propriedades estudadas. A indústria que produz os blocos em questão, localiza-se na cidade de Arroio do Meio/RS, no Vale do Taquari. Os blocos possuem temperatura de queima monitorada, através de sensores e controladores, durante todo período da sua calcinação. Segundo informações do fabricante, a temperatura média de calcinação

dos blocos consiste entre 700 e 750°C. Os blocos cerâmicos para a produção do RCV, passaram por um processo de beneficiamento, envolvendo etapas de cominuição, através de britagem e moagem.

O **Metacaulim (MK)** utilizado é do tipo HP ULTRA, com fabricação da Metacaulim Brasil, composto basicamente por silicato de alumínio. A **Cinza Volante (CV)** utilizada é proveniente da queima de carvão mineral da usina termoeletrica de Candiota, no estado do Rio Grande do Sul.

3.1.3 Materiais Auxiliares

A **sílica ativa** utilizada em substituição à sílica amorfa presente nos MCS é comercializada pela Tecnosil e é composta por 95,05% de óxido de silício. A sílica ativa é um pó fino pulverizado resultante do processo de fabricação do silício metálico (origem metalúrgica), e de acordo com o fabricante, em função disso, possui maior estabilidade em sua composição química e física. Segundo informações do fabricante, o processo de geração do silício metálico produz um gás (SiO) que oxida ao sair do forno, formando a sílica ativa amorfa, que não possui estrutura cristalina. O **Pó de quartzo** empregado nesta pesquisa é considerado um material inerte, em função da sua estrutura cristalina, e é comercializado como pó de quartzo malha #200.

O **hidróxido de alumínio** utilizado em substituição parcial ao cimento Portland é comercializado como hidróxido de alumínio (puríssimo) P.A. Possui aparência sólida, cor branca, fórmula molecular $\text{Al}(\text{OH})_3$ e peso molecular de 78,00, hidrossolubilidade de 0,00009 g/l e densidade de 2,42 g/cm³. O lote utilizado é o 91726 e a concentração de óxido de alumínio é de 58,91 %, segundo certificado de análise do fabricante, exposto no ANEXO A.

Este material foi utilizado com o intuito de introduzir teores de óxido de alumínio semelhantes aos presentes nas misturas confeccionadas com os materiais pozolânicos, por isso os teores de 4%, 8% e 12%. No entanto, devido à insolubilidade do óxido de alumínio, optou-se por utilizar o hidróxido de alumínio, e, adicionou-se, quantidade de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) equivalente aos teores de óxido de alumínio (Al_2O_3) propostos nesta pesquisa.

3.1.4 Agregado

O agregado é proveniente de uma rocha composta basicamente por sílica amorfa ou deformada, oriundo de uma jazida localizada na Serra Gaúcha, na cidade de Caxias do Sul/RS. Sabe-se, por meio de petrografia previamente realizada, que a rocha é uma obsidiana, de coloração castanho escura, composta por cerca de 80% de vidro vulcânico. O material foi coletado na própria jazida, em forma de fragmentos de rocha, ensacado e vedado para o transporte até o LMC da Unisinos.

Para atender as exigências de norma quanto a granulometria do agregado, os fragmentos de rocha foram cominuidos em um britador de mandíbulas. Na sequência, foi submetido ao peneiramento com abertura da malha de 6,3mm, sendo o material passante, reduzido com o auxílio de um moinho de facas.

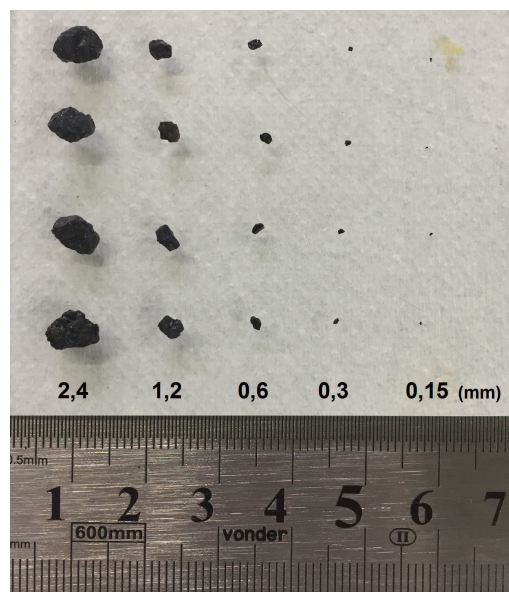
Através destes processos de cominuição, atingiu-se a granulometria necessária, conforme Tabela 12, mantendo, na medida do possível, as condições ideais de utilização do agregado (evitando grãos com forma lamelar), conforme Figura 19.

Tabela 12 – Granulometria e teor de material requerido para o ensaio.

Abertura da peneira		Massa (%)
Passante	Retido	
4,75 mm	2,36mm	10
2,36 mm	1,18mm	25
1,18 mm	600 µm	25
600 µm	300 µm	25
300 µm	150 µm	15

Fonte: ASTM C 1260 (2014, p. 2)

Figura 19 – Forma dos grãos após o processo de britagem e moagem



Fonte: Registrada pela autora.

O agregado, nas frações granulométricas especificadas pela norma, foi lavado, seco em estufa à 100^o C, embalado, identificado e armazenado até a sua utilização.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização dos MCS

A **análise química** dos materiais foi realizada por meio do ensaio de espectrometria por Fluorescência de Raios-X (FRX). O cimento, a CV, o RCV e o MK foram caracterizados quantitativamente e a sílica ativa qualitativamente no Laboratório de Caracterização e Valorização dos Materiais (LCVMat) da Unisinos, com auxílio do equipamento EDX-720 SHIMADZU. O pó de quartzo também foi avaliado quantitativamente, em ensaio realizado no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná (Lamir-UFP).

Para caracterizar a **mineralogia** dos materiais, foi adotado o método de ensaio por Difração de Raios-X (DRX). O ensaio de DRX dos materiais foi realizada no it Fóssil da Unisinos e o equipamento utilizado para análise foi o difratômetro Epyrean da Panalytical, com condições de ensaio de 2 θ , utilizando o BBHD (Bragg-Brentano HD) como módulo óptico de feixe incidente. As leituras foram feitas

em ângulos variando de 5° a 100° ao passo de 0,01° e tempo de 50 segundos. Foi utilizado tubo de Raio-X de cobre, radiação de Cu/K α , corrente de 40 mA e voltagem de 40 kv.

Os resultados obtidos foram interpretados no it Fóssil da Unisinos, de acordo com banco de dados do portal Inorganic Crystal Structure Database – Crystallography Open Database (ICSD - COD), com auxílio do software X’Pert HighScore Plus. Através deste ensaio, foi possível determinar a composição mineralógica dos materiais por meio da formação de picos cristalinos e condições amorfas representadas.

Para quantificar os minerais cristalinos e a fração amorfa presente nos MCS foi utilizado o método de refinamento de Rietveld. Para tanto, neste caso, o ensaio de DRX é realizado com leitura angular dos picos mais lenta se comparada à análise apenas de identificação dos picos. Os difratogramas foram gerados no difratômetro da Unisinos (Empyrean-Panalytical), acrescentando-se 10% de óxido de zinco em cada amostra, como padrão interno. O uso do padrão interno é recomendado para a quantificação da fase amorfa, portanto deve ser um material completamente cristalino e com picos bem definidos, que não sobreponham os picos da amostra a ser quantificada. Neste caso, a escolha deste padrão interno é adequada, pois, como será apresentado, não foi determinado ZnO nos limites de detecção do equipamento empregado para análises de FRX.

A determinação do teor de fase amorfa foi calculada de acordo com a Equação 6.

$$A = \frac{1 - \frac{W_s}{R_s}}{100 - W_s} \times 10^4 \% \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

W_s (%) corresponde ao teor de padrão interno pesado e adicionado na amostra;

R_s (%) corresponde ao teor de padrão interno quantificado pelo Método de Rietveld.

A interpretação e quantificação foi realizada com auxílio do software livre MAUD (Material Analysis Using Diffraction) e bases cristalográficas do portal Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), no Laboratório de Geologia da UFRGS.

As **dimensões das partículas** dos materiais foram determinadas a partir do ensaio de granulometria por difração a laser. Este ensaio é realizado com o auxílio de um ultrassom de baixa potência presente no equipamento a laser, que promove a dispersão das partículas aglomeradas. O ensaio de granulometria por difração a laser foi realizado no LCVMat da Unisinos, com o auxílio do equipamento Microtac S3500. As condições de ensaio de cada amostra são apresentadas no APÊNDICE B – CONDIÇÕES DE ENSAIO PARA GRANULOMETRIA A LASER.

A **área superficial específica** do cimento e dos MCS foi determinada através método de adsorção de nitrogênio BET, no LCVMat da Unisinos, com o auxílio do equipamento da Micromeritics, modelo TriStar II Plus. As amostras foram previamente secas em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ e tratadas por aquecimento (105°C) e evacuação no equipamento modelo VacPrep 061 da Micromeritics. Após o preparo, as amostras foram analisadas utilizando nitrogênio como adsorbato.

A caracterização da **pozolanicidade** dos materiais estudados foi realizada por Fernandes (2018). A autora avaliou a atividade pozolânica dos materiais pelo método de Fratini, análises termogravimétricas e ensaios mecânicos em pasta e argamassa.

3.2.2 Caracterização do Agregado

A **análise petrográfica** do agregado foi realizada em microscópio ótico com luz transmitida de dupla polarização e com sistema para conosopia. O ensaio de caracterização petrográfica do agregado é normatizado pela ASTM C-295 (2012). Como resultado desta caracterização, é elaborado um laudo que apresenta os constituintes minerais, algumas propriedades físicas e químicas, a textura e o tipo de rocha, por meio de texto e imagens. Com base nestas informações, é possível classificar o agregado quanto ao seu potencial reativo. A análise petrográfica foi realizada com o auxílio de pesquisadores do curso de Geologia da Unisinos.

Para complementação da análise petrográfica, foi analisada a **composição química** do agregado, obtida através do ensaio de espectrometria de Fluorescência

de Raios-X (FRX), realizado no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná (UFP).

Ainda como forma de complementação ao ensaio de análise petrográfica, avaliou-se as **características mineralógicas**, por Difração de Raios-X. O ensaio foi realizado no difratômetro da Unisinos (Empyrean-Panalytical) e interpretado com o banco de dados do portal Inorganic Crystal Structure Database – Crystallography Open Database (ICSD - COD), com auxílio do software X'Pert HighScore Plus.

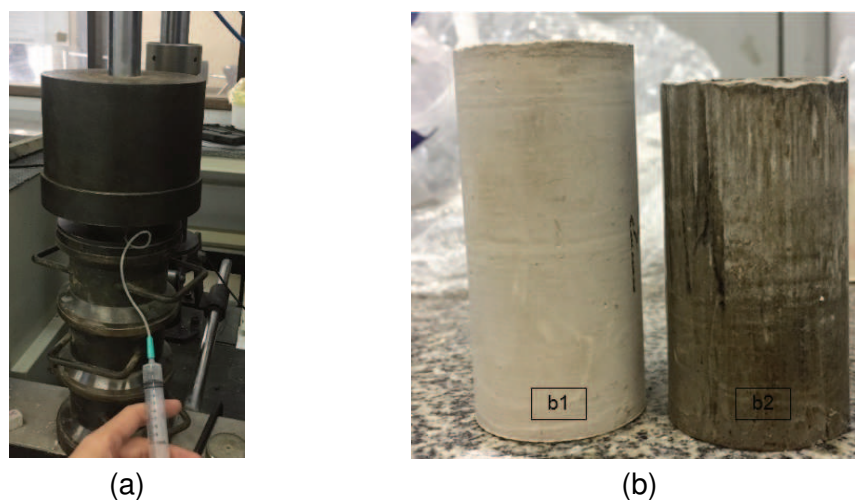
3.2.3 Solução Aquosa dos Poros

A **extração** da solução aquosa dos poros do concreto foi realizada a partir do método de Longuet et al. (1973), em equipamento usado por Kulakowski (2002). Foram confeccionados dois corpos de prova cilíndricos de pasta, com dimensões de 40 mm x 80 mm, para cada mistura estudada. As pastas foram produzidas com relação a/agl fixa de 0,70, a fim de se obter volume suficiente para análise. (KULAKOWSKI, 2002). As únicas pastas que empregaram aditivo (superplastificante a base de policarboxilatos) foram as que continham 8% e 12% de hidróxido de alumínio.

Após a moldagem dos corpos de prova, os mesmos tiveram suas superfícies cobertas por uma placa de vidro, a fim de evitar a perda de água para o meio ambiente, e armazenados em sala climatizada por 24h. Passadas 24h, os corpos de prova foram desmoldados, identificados, embalados em plástico filme flexível de PVC (três camadas) e armazenados em sala úmida até a idade do ensaio, de 28 dias. Embalou-se os corpos de prova com o intuito de conservar a água presente nos mesmos até a idade do ensaio, evitando a interação destes com o meio ambiente.

O ensaio de extração da solução dos poros foi realizado no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído – LAMTAC - NORIE da UFRGS com auxílio de uma prensa hidráulica (Emic – DL 20000) responsável pela aplicação da carga. A carga máxima foi fixada em 300 MPa e a velocidade de aplicação em 2,8 MPa/s. A Figura 20(a) mostra o equipamento e o ensaio sendo realizado e a Figura 20(b) mostra o aspecto dos corpos de prova antes e depois da aplicação da carga e extração da solução dos poros.

Figura 20 – (a) equipamento de extração da solução dos poros posicionado na prensa hidráulica e (b) aspecto corpos de prova antes (b1) e depois do ensaio (b2).



Fonte: Registrada pela autora.

Foi extraída a solução dos poros das nove misturas estudadas nesta pesquisa e foi analisada a concentração de quatro elementos químicos de cada amostra, e o pH, totalizando 45 análises. As análises da concentração de íons K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} e pH foram realizadas no Laboratório Central Analítica da Feevale. Os métodos empregados para analisar a concentração de íons na solução dos poros, bem como os padrões utilizados para as curvas de calibração são dispostos na Tabela 13. Para os metais analisados por espectrometria de absorção atômica de chama foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco monoelementar de cada metal.

Tabela 13 – Método empregado para cada íon

Parâmetro	Método	Limite de Detecção	Padrão	Chama
Cálcio (Ca^{2+})	Espectrometria de absorção atômica de chama SM 3111 D	0,007	Cloreto de cálcio	C_2H_2/N_2O (Acetileno/ Óxido nitroso)
Alumínio (Al^{3+})	Espectrometria de absorção atômica de chama SM 3111 D	0,259	Cloreto de alumínio	C_2H_2/N_2O (Acetileno/ Óxido nitroso)
Sódio (Na^+)	Fotometria de chama SM 3500-Na B	0,2	Cloreto de sódio	GLP
Potássio (K^+)	Fotometria de chama SM 3500-K B	0,2	Cloreto de potássio	GLP
pH	SM 4500 H+	-	-	-

SM – Standard Methods 22nd Edition

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.4 Métodos de Avaliação da RAA em Argamassa

A **produção das argamassas** foi conduzida de acordo com os requisitos da ASTM C305 (2014), que descreve a prática para mistura mecânica das argamassas e consistência plástica. As mesmas foram produzidas utilizando o agregado reativo cuja composição granulométrica é apresentada na Tabela 12. Todos os ensaios em argamassa foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMC) da Unisinos.

Foram confeccionadas três barras de argamassa prismáticas para cada mistura, com relação cimento: agregado de 1:2,25 e relação água/aglomerante fixa igual a 0,47, e quando necessário, empregou-se aditivo superplastificante a base de policarboxilato para manter todas as misturas com a consistência da amostra de cimento $250 \pm 10\text{mm}$. As barras de argamassa foram moldadas em formas prismáticas triplas de aço com seção de 25 mm x 25 mm x 285 mm, que possuem um sistema de fixação composto por parafusos e pinos de aço inoxidável, que serviram, posteriormente, como ponto de referência para realizar medidas de variação dimensional em extensômetro do tipo relógio comparador.

Após a moldagem, as formas foram cobertas em suas superfícies e estocadas por um período de 24 horas. Passado este período, as mesmas foram desmoldadas, identificadas e realizadas as medidas de comprimento inicial. Após a leitura inicial, o armazenamento dos corpos de prova e as demais leituras seguiram dois procedimentos distintos, um idêntico às normas utilizadas, com 48h de cura prévia a imersão em solução de NaOH, e outro com período de cura de 28 dias. Tanto o método para avaliar a reatividade do agregado quanto o empregado para avaliar o potencial de mitigação dos MCS empregaram os dois procedimentos de cura, identificados como original e modificado, conforme Tabela 14.

Tabela 14 – Métodos adaptados para o ensaio de RAA.

	ASTM C-1260/1567 Original	ASTM C-1260/1567 Modificado
Tempo de cura	48h	28dias
Temperatura	80°C	80°C
Condição de ensaio	1N NaOH	1N NaOH
Período de ensaio	28 dias	28 dias
Barras de argamassa (cm)	2,5x2,5x28,5	2,5x2,5x28,5

(continua)

	(final)	
	ASTM C-1260/1567	ASTM C-1260/1567
	Original	Modificado
Relação a/agl	0,47	0,47
Aditivo superplastificante	Sim	Sim
Relação cim/agr	1:2,25	1:2,25

Fonte: Elaborado pela autora.

Na versão modificada dos métodos de avaliação da RAA, a leitura inicial foi realizada após a desforma e as barras de argamassa foram estocadas em uma sala de cura, com temperatura e umidade controladas, por 28 dias. Após este período, foi realizada a leitura zero e as barras introduzidas no banho termorregulador contendo NaOH à 1N e temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, por um período de mais 28 dias.

O aumento do período de cura antes da introdução das barras de argamassa em solução de NaOH foi proposto tendo em vista a tardia reação das pozolanas com o hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento, conforme já discutido no item 2.4.4 Discussão Acerca dos Métodos. O potencial mitigador dos materiais pozolânicos e dos sistemas sílica-quartzo foi avaliado aos 16 dias após a moldagem, ou seja, 14 dias após a imersão em solução. No entanto, o ensaio foi prolongado até 28 dias de imersão, para que se pudesse observar também o comportamento dos materiais em um período maior de exposição.

Determinação do potencial reativo do agregado

O método adotado para verificar o potencial reativo do agregado foi o da ASTM C1260 (2014), cuja avaliação é feita através da variação dimensional das barras de argamassa ao longo do tempo. A solução de 1N de NaOH foi preparada no LMC da Unisinos, utilizando-se Hidróxido de Sódio P.A. em pérolas e água deionizada.

Empregou-se banho termorregulador (Figura 21a), um equipamento indicado para os ensaios de reatividade álcali-agregado, pois ao mesmo tempo permite a imersão completa dos corpos de prova e mantém a temperatura constante, por meio de programação prévia. Assim, as barras de argamassa são introduzidas verticalmente no banho (Figura 21b) e seus pinos encaixados em orifícios existentes em suporte posicionado na parte inferior do mesmo, evitando, assim, que permaneçam apoiadas por seus pinos.

Figura 21 – (a) Banho termorregulador. (b) Barras de argamassa verticalmente introduzidas no banho.



Fonte: Registradas pela autora.

O monitoramento da expansão das barras foi realizado através de leituras, medindo-se o comprimento das mesmas em diversas idades após a imersão. Seguindo o método, realizou-se três leituras intermediárias entre o início da imersão e 14 dias de ensaio, bem como três leituras entre 14 e 28 dias e aos 28 dias. As mesmas foram realizadas em extensômetro do tipo relógio comparador acoplado a um suporte vertical próprio para este fim. Anteriormente à cada leitura calibrou-se o sistema de medição com auxílio de uma barra de comprimento padrão.

A ASTM C-1260 (2014) estabelece que expansões inferiores à 0,10% aos 16 dias após a moldagem (14 dias de imersão) apresentam comportamento inócuo do agregado, enquanto que, expansões acima de 0,20% aos 16 dias após a moldagem (14 dias de imersão), são indicativas de agregado reativo. Expansões entre 0,10% e 0,20% indicam que o agregado é potencialmente reativo e o ensaio deve ser prolongado até a idade de 30 dias após a moldagem. O cálculo da expansão dos corpos de prova é determinado a partir da diferença entre o valor da leitura zero e o valor da idade de leitura nas datas estipuladas. Os resultados são obtidos através da média das variações de comprimento das três barras de argamassa ensaiadas e os valores expressos em percentual de expansão, com aproximação de 0,01%.

Após o período de ensaio de 28 dias, as barras de argamassa foram fragmentadas para a coleta de amostras para a realização do ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – EDS). O ensaio tem por objetivo verificar a formação do gel sílica alcalino na estrutura interna das barras de argamassa, bem como, analisar a microestrutura das mesmas após o ensaio acelerado. Para isso, foram produzidas amostras embutidas em resina epóxi e amostras em seu estado

natural. Para garantir a microestrutura das amostras na idade de 28 dias de ensaio, as mesmas, depois de retiradas da solução de NaOH, tiveram a sua hidratação interrompida e foram armazenadas a fim de evitar contato com o ar. O ensaio de MEV foi realizado no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Feevale, em equipamento JEOL, modelo JSM-6510 LV, equipado com um espectrômetro dispersor de energia de raio X (EDS) Thermo Scientific – Ultra Dry 6742A – 1UES-SN e as amostras foram metalizadas em uma metalizadora da marca/modelo Denton Vacuum - DESK V – Standard.

Avaliação da eficiência dos MCS na mitigação da RAA

A ASTM C-1567 (2010) visa avaliar a eficiência dos MCS na mitigação da RAA, através do método de ensaio acelerado das barras de argamassa. O procedimento de ensaio da ASTM C1567 (2010) é o mesmo da ASTM C1260 (2014), descrito anteriormente, com mesma relação água/aglomerante. A norma brasileira NBR 15577-5 (ABNT, 2008) sugere que seja utilizado aditivo superplastificante quando do uso de MCS, especialmente a sílica ativa e o metacaulim. Desta forma, optou-se por utilizar aditivo superplastificante a base de policarboxilato (Glenium 51) a fim de manter a consistência em ± 10 mm em relação àquela obtida com o cimento.

Guillante et al. (2017) avaliaram o efeito do aditivo superplastificante a base de policarboxilato nas reações de expansão e verificaram que não houve influência significativa do aditivo em relação ao percentual de expansão das amostras produzidas sem o mesmo. Todavia, o aditivo contribuiu na plasticidade e na trabalhabilidade, permitindo um melhor adensamento durante a execução do ensaio. Leemann, Lothenbach e Thalmann (2011) também analisaram o efeito dos aditivos superplastificantes nas expansões da RAA e na composição da solução dos poros e concluíram que os mesmos, a base de policarboxilato, não interferem e não resultam no aumento das expansões. Pode haver uma pequena redução associada à melhora da trabalhabilidade e do empacotamento das partículas, uma vez que o uso do aditivo superplastificante tende a tornar as misturas mais homogêneas.

A ASTM C-1567 (2013) expõe que expansões inferiores à 0,10% aos 16 dias após a moldagem são consideradas aceitáveis e tendem a ter baixo risco de expansão deletéria. Já expansões superiores à 0,10%, indicam que os materiais tendem a gerar expansões potencialmente deletérias.

3.3 Composição das misturas

O teor de substituição do cimento por adição mineral foi estudado em um único nível, 25%, baseada no teor de substituição de cimento, por material pozolânico do ensaio de pozolanicidade da NBR 5752 (ABNT, 2014). Considerou também uma ponderação do teor ótimo para a mitigação da RAA relatado por diversos autores (Tabela 15). Além disso, investigando o teor de resíduo insolúvel (pozolana – cinza volante) presente em cimento tipo CP IV, obteve-se valores médios de 25%, conforme dados disponibilizados na web por um único produtor nacional de cimento (Tabela 16).

Tabela 15 – Teores ótimos de substituição por diversos autores

Autor	Ano	Material	Teor ótimo
Afshinnia e Rangaraju	2015	MK	20%
Chappex Scrivener	2012	MK	15%
Isneini et al.	2016	CV	25%
Afshinnia e Rangaraju	2015	CV	30%
Moser et al.	2010	CV	25%
Bektas et al.	2007	CV	35%
Ramlochan et al.	2003	CV	25%
Afshinnia e Poursaee	2015	RCV	25%
Bektas et al.	2007	RCV	35%

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 16 - Teor de resíduo insolúvel do cimento CP IV.

Mês/Ano	2015	abr/16	mai/16	jun/16	jul/16	ago/16	set/16	Média
Teor de resíduo insolúvel (%)	25,68	26,29	25,43	25,79	25,44	25,26	25,33	25,60

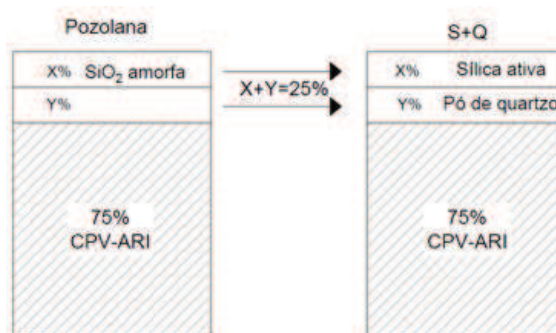
Fonte: Itambé Cimentos (2016)

As misturas com os MCS foram compostas por 75% de cimento e 25% de adição mineral. Realizou-se, ainda, uma mistura contendo 75% de cimento e 25% de pó de quartzo (material inerte), a fim de se avaliar o efeito dos MCS em igualdade de consumo de cimento, adotando-se um padrão secundário de referência.

A análise do efeito da sílica foi realizada seguindo o método de Chappex e Scrivener (2012). Produziu-se uma amostra contendo 75% de cimento Portland, e o teor relativo ao MCS (25%) foi composto com sílica ativa (SA) e pó de quartzo (PQ),

configurando uma adição auxiliar denominada sistema sílica-quartzo (SQ). A quantidade de sílica ativa adicionada foi baseada no teor de sílica amorfa dos MCS obtidas por Rietveld, e para completar o total de 25% de adição mineral, foi utilizado pó de quartzo. A Figura 22 apresenta um esquema que exemplifica a composição das misturas descritas acima.

Figura 22 – Exemplo da composição das misturas contendo pozolana, SA e PQ.



Fonte: Elaborado pela autora.

As misturas auxiliares contendo sílica ativa e pó de quartzo foram propostas com o intuito de avaliar somente o efeito da sílica nas reações de expansão. Assim, qualquer benefício possivelmente observado nas misturas realizadas com os MCS (CV, RCV e MK) pode ser associado ao teor de alumina presente nas mesmas.

Com a finalidade de identificar o teor de sílica amorfa presente nos MCS foi realizado o refinamento por Rietveld (3.2.1 Caracterização dos). A Tabela 17 apresenta os resultados da fase amorfa da CV, do MK, do RCV e da SA, obtidos a partir do refinamento de Rietveld.

Tabela 17 – Fase amorfa identificada por Rietveld

	CV	MK	RCV	SA
Fase amorfa (%)	53,60	86,00	62,30	99,11

Fonte: Elaborada pela autora.

Levando-se em consideração a composição química, isto é, o **teor de sílica** de cada material e o **percentual de fase amorfa**, foi possível calcular o **percentual de sílica amorfa** presente em cada um dos materiais. Com isso, verificou-se que os teores de sílica amorfa dos materiais são muito semelhantes, não havendo diferença significativa na composição das misturas contendo sílica. Assim, adotou-se o valor mediano de sílica amorfa dos materiais para compor a mistura de sílica ativa e pó de

quartzo, totalizando 25% de substituição parcial ao cimento Portland. Foi mantido constante o consumo de cimento e a relação água/materiais sólidos das misturas.

A Tabela 18 apresenta a nomenclatura das misturas estudadas, bem como a composição das mesmas, em percentual de substituição.

Tabela 18 – Níveis de estudo e composição das misturas

Nº	Nomenclatura	Cimento (%)	SA (%)	PQ (%)	CV (%)	MK (%)	RCV (%)	Al ₂ O ₃ (%)
1	REF	100						
2	PQ	75		25				
3	CV	75			25			
4	MK	75				25		
5	RCV	75					25	
6	SQ	75	9,92	15,08				
7	AI4	75						4
8	AI8	75						8
9	AI12	75						12

Fonte: Elaborado pela autora.

Para avaliar o efeito da alumina considerou-se três teores de adição de alumina, 4%, 8% e 12%. A escolha destes teores foi baseada no percentual de alumina total presente nas misturas contendo os MCS, mas não representa o teor exato, apenas uma aproximação. Optou-se por manter fixa a quantidade de cimento e a quantidade total de material aglomerante, em massa. Portanto, para completar o teor de material faltante em relação aos percentuais de 4%, 8% e 12%, utilizou-se o pó de quartzo.

4 APRESENTAÇÃO, DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização dos MCS, do agregado e da solução extraída dos poros das diferentes misturas analisadas, bem como os ensaios de reatividade álcali-agregado.

4.1 Caracterização dos MCS

4.1.1 Caracterização Química

A Tabela 19 apresenta a composição química, em óxidos mais estáveis, do cimento, dos três MCS estudados (MK, RCV, CV) e do pó de quartzo, determinada através de FRX, por meio de análise quantitativa.

Tabela 19 – Composição química do cimento e materiais pozolânicos

Parâmetro (%)	Cimento	Metacaulim	RCV	Cinza Volante	Pó de Quartzo
SiO ₂	18,88	50,83	58,07	64,69	98,00
Al ₂ O ₃	3,58	37,96	17,16	20,97	1,04
Fe ₂ O ₃	2,69	3,22	16,03	7,5	0,12
K ₂ O	1,07	2,66	1,11	1,71	0,22
Na ₂ O	0,36	0,12	0,47	1,73	0,01
MgO	3,60	0,99	0,62	1,28	0,02
P ₂ O ₅	0,14	0,24	0,11	ND	0,01
SO ₃	2,72	ND	ND	0,16	ND
CaO	62,10	0,11	0,56	1,03	0,02
TiO ₂	0,24	1,16	2,33	0,86	0,04
MnO	0,08	0,01	0,26	ND	0,01
ZnO	0,01	ND	ND	ND	ND
SrO	0,24	ND	ND	ND	ND
P.F.	4,31	2,72	3,28	0,06	0,26

ND – Não Determinado

Fonte: Elaborada pela autora.

Tendo em vista a importância do Al na mitigação da RAA, a partir da análise química quantitativa, foi possível identificar o teor de alumina presente em cada material pozolânico, sendo que o MK apresentou o maior teor dentre os materiais – 37,96%. O RCV e a CV possuem valores de óxido de alumínio muito próximos, de 17,16% e 20,97%, respectivamente. Destaca-se ainda, a presença relevante de

óxido de silício em todas as amostras e óxido de ferro, principalmente no RCV. A sílica ativa foi caracterizada qualitativamente, sendo a composição de elementos apresentada na Tabela 20.

De acordo com a NBR 12.653 (ABNT, 2014) a soma dos óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 para as pozolanas de classe N e C deve ser maior ou igual a 70%. Neste caso, o RCV e o MK que se enquadram na classe N, possuem somatório de óxidos de 91,26% e 92,01%, respectivamente, e a CV pertencente à classe C apresentou somatório de 93,16%, estando todos os materiais em conformidade com os limites impostos pela norma. Outro parâmetro a ser considerado é a perda ao fogo dos materiais, em que o MK apresentou 2,72% e o RCV 3,28%, valores consideravelmente inferiores ao limite de 10% estabelecido para pozolanas de classe N. A CV, por sua vez, apresentou perda ao fogo de 0,06%, atendendo ao limite de 6% exigido para pozolanas de classe C.

Tabela 20 – Composição química qualitativa da sílica ativa

Material	Elementos majoritários (>50%)	Menor quantidade (5% < x < 50%)	Elementos Traços (<5%)
Sílica ativa	Si	-	K, Ca, Al, Fe, S, Mn, Zn, Rb, Sr

Fonte: Elaborada pela autora.

Percebe-se, a partir da Tabela 20, que a sílica ativa é composta, conforme esperado, basicamente, por sílica e alguns elementos traços. De acordo com o certificado de análise do material, a SA possui teor de sílica de 95,05% e equivalente alcalino de 0,76%.

Levando-se em consideração o teor de sódio e potássio dos materiais, identificados por FRX, foi possível calcular (Equação 5) o equivalente alcalino das misturas. Os resultados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Equivalente alcalino das misturas estudadas.

Mistura	Eq. Alcalino (%)
REF	1,07
PQ	0,84
CV	1,51
RCV	1,10
MK	1,27
SQ	0,90

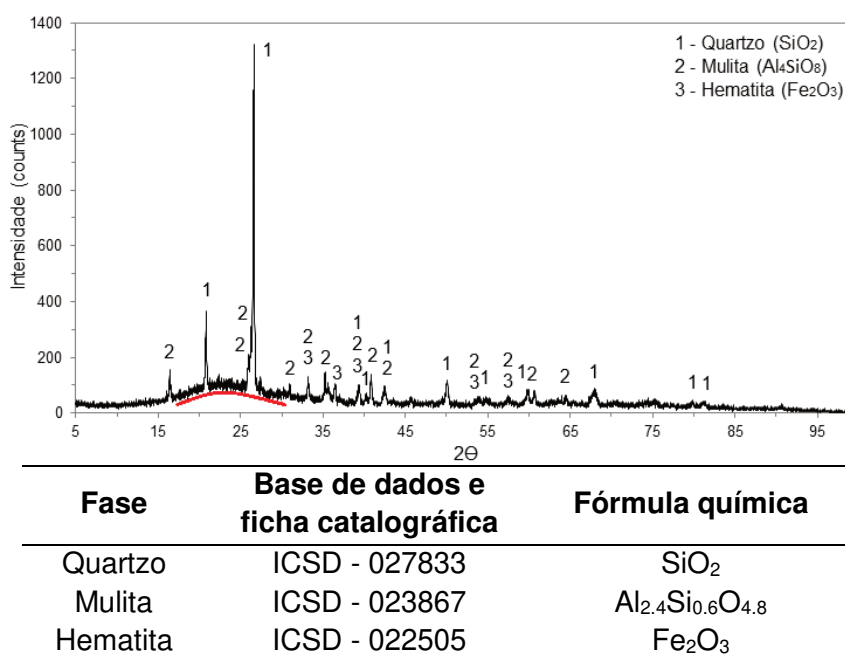
Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que o cimento apresentou equivalente alcalino de 1,07%, valor superior aos 0,6% recomendados pela ASTM C-150 (2018) quando do uso de agregados com potencial reativo. Cabe destacar ainda, que a mistura contendo CV foi a que apresentou o maior equivalente alcalino (1,51%) por conta do seu elevado teor de sódio e de potássio (Tabela 19). Os demais materiais apresentaram teor de sódio reduzido se comparados à CV.

4.1.2 Caracterização Mineralógica

A caracterização mineralógica da cinza volante está apresentada no difratograma da Figura 23.

Figura 23 – Difratograma da cinza volante



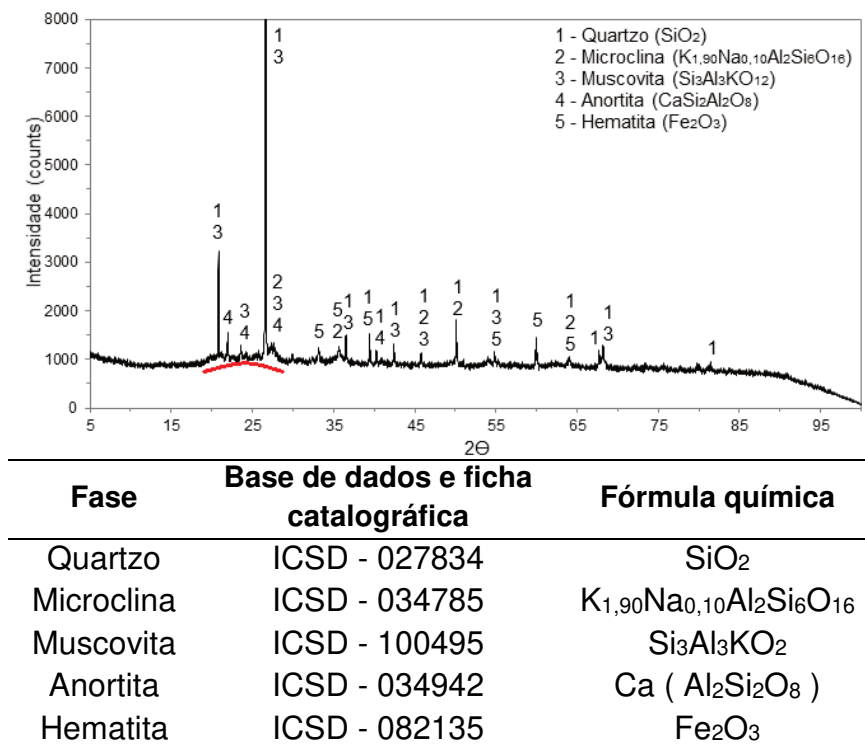
Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que existe a formação de picos cristalinos de sílica na forma de quartzo, mulita e ferro na forma de hematita, além da formação de um halo de amorfismo entre os ângulos 17 e 30 - 2θ. A presença do halo de amorfismo é característico da CV e é um indicativo da reatividade deste material.

A Figura 24 apresenta o difratograma do resíduo de cerâmica vermelha. Verifica-se a presença de picos cristalinos de quartzo, microclina, muscovita, anortita e hematita. É possível identificar um leve halo de amorfismo entre os ângulos de 20°

e $28^\circ - 2\theta$ e provavelmente este halo não se mostrou mais acentuado, devido a elevada intensidade do pico de quartzo observado no ângulo próximo de $26,5^\circ - 2\theta$.

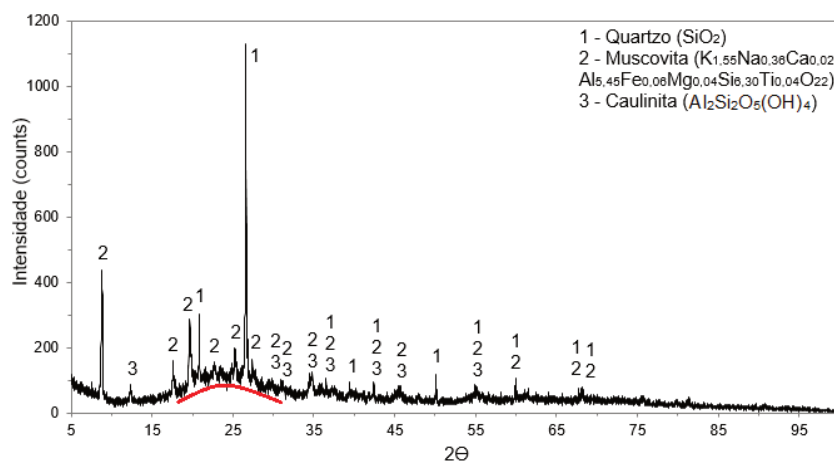
Figura 24 – Difratoograma do resíduo de cerâmica vermelha



Fonte: Elaborada pela autora.

Os minerais encontrados estão de acordo com Sebastiany (2014), que apenas não verificou a presença de anortita em suas amostras de RCV calcinadas à 700°C , e Viani et al. (2016), que registrou, além dos minerais identificados nos RCV, a presença de albita. Destaca-se ainda, que o difratograma do RCV apresentou elevado background, que é, possivelmente, resultado da interação entre o tubo de cobre do equipamento (BBHD) e o teor de ferro presente neste material, que é elevado (15,47%). O BBHD reduz consideravelmente a fluorescência causada nas amostras ricas em ferro devido à monocromatização $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$. Desta forma, o ideal seria utilizar monocromadores secundários para evitar uma relação sinal/ruído muito baixa. (NEUMANN; SCHNEIDER; ALCOVER NETO, 2010). O difratograma do metacaulim é apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Difratoograma do metacaulim



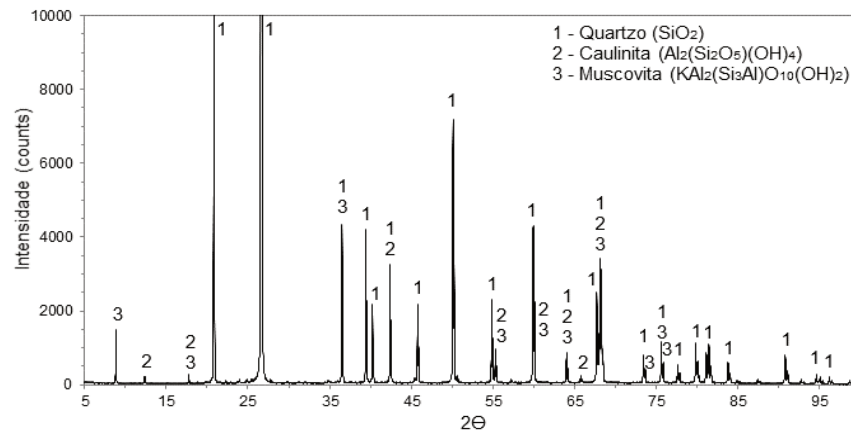
Fase	Base de dados e ficha catalográfica	Fórmula química
Quartzo	ICSD - 027833	SiO ₂
Muscovita	ICSD - 015868	K _{1,55} Na _{0,36} Ca _{0,02} Al _{5,45} Fe _{0,06} Mg _{0,04} Si _{6,30} Ti _{0,04} O ₂₂
Caulinita	ICSD - 030285	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄

Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que o metacaulim apresentou picos cristalinos de quartzo, muscovita e caulinita e um halo de amorfismo bem definido entre os ângulos aproximados de 18° e 26° - 2θ. Diferentemente de autores como Shvarzman et al. (2003) e Sebastiany (2014), não foram observados picos de anatase, provavelmente devido ao baixo teor de TiO₂ do material (0,99%), enquanto que o metacaulim dos autores supracitados apresentou teores de TiO₂ de 2% e >5%, respectivamente. Percebe-se, também, que no difratograma do metacaulim ocorrem menos picos cristalinos e picos de menor intensidade se comparado ao RCV e à CV, indicando um maior teor de amorfo presente neste material.

Na Figura 26 está representado o difratograma do pó de quartzo. Foi possível identificar picos cristalinos de alta intensidade na forma de quartzo e picos de caulinita e muscovita. Salienta-se a ausência completa de halo de amorfismo, conforme esperado, uma vez que trata-se de um material inerte, e, portanto, completamente cristalino.

Figura 26 – Difratoograma do pó de quartzo

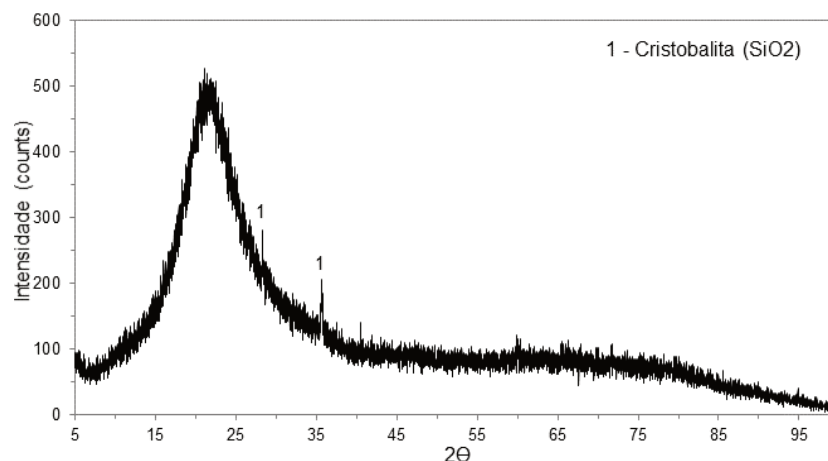


Fase	Base de dados e ficha catalográfica	Fórmula química
Quartzo	ICSD - 067121	SiO ₂
Caulinita	ICSD - 202423	[Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄]
Muscovita	ICSD - 017049	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂

Fonte: Elaborada pela autora.

A caracterização mineralógica da sílica ativa está apresentada no difratograma da Figura 27. Destaca-se a presença de apenas dois picos de sílica, na forma de cristobalita. O difratograma configura um material com características amorfas, evidenciadas pela ausência de picos, pelo descolamento da linha de base e formação de um grande halo de amorfismo nos ângulos iniciais - 2θ.

Figura 27 – Difratoograma da sílica ativa



Fase	Base de dados e ficha catalográfica	Fórmula química
Cristobalita	ICSD - 034930	SiO ₂

Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.3 Caracterização Física

Fisicamente os materiais foram caracterizados quanto a sua massa específica, granulometria e área superficial específica. A Tabela 22 apresenta os resultados de massa específica e área superficial específica BET.

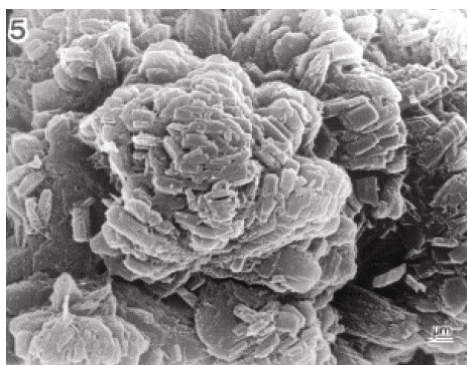
Tabela 22 – Massa específica dos materiais

Material	Cimento	CV	RCV	MK	SA	PQ	Al(OH)₃
Massa Específica (g/cm ³)	3,04	2,03	2,64	2,52	2,21	2,62	2,42
Área Superficial Específica BET (m ² /g)	1,548	2,43	31,65	22,19	17,96	1,74	172,46

Fonte: Elaborada pela autora.

Em relação à área superficial dos materiais, destaca-se que a CV apresentou valor baixo (2,43 m²/g) se comparado às argilas calcinadas. Possivelmente isso está associado ao fato da CV apresentar partículas lisas e arredondadas ou esféricas, diferentemente das argilas calcinadas, que tendem a apresentar partículas com superfícies rugosas e escamosas, o que propicia aumento da área de exposição. Embora a área superficial da CV seja consideravelmente inferior aos demais materiais, ela aumentou cerca de 5x após o processo de moagem, provavelmente devido ao aumento da rugosidade superficial, ao rompimento de algumas esferas e à redução do diâmetro de partículas.

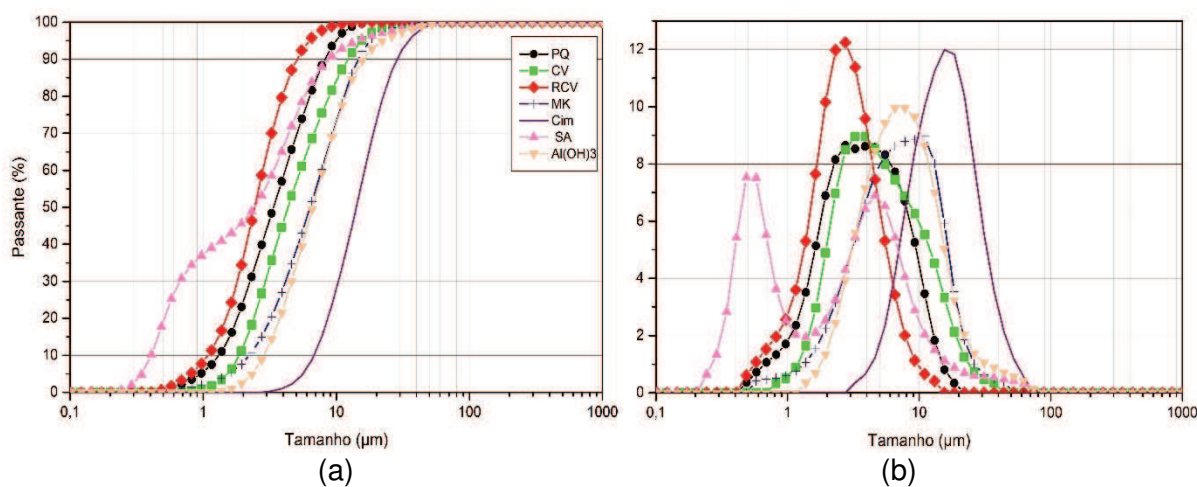
Cabe salientar que a elevada área superficial observada no Al(OH)₃ também pode estar associada a sua morfologia. A Figura 28, extraída do trabalho de Kiyohara et al. (2000), permite verificar que existe uma série de partículas aglomeradas, de diferentes tamanhos e com superfícies completamente irregulares, que justificam a elevada área superficial deste material.

Figura 28 – Morfologia do $\text{Al}(\text{OH})_3$ 

Fonte: Kiyohara et al. (2000, p. 481).

A Figura 29 apresenta os gráficos da curva de distribuição granulométrica e os histogramas, bem como a Tabela 23 apresenta os dados referentes aos diâmetros das partículas.

Figura 29 – (a) curvas e (b) histogramas da distribuição granulométrica



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 23 – Distribuição do tamanho de partículas

Característica	Cimento (μm)	CV (μm)	RCV (μm)	MK (μm)	SA (μm)	PQ (μm)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (μm)
Diâmetro < 10%	6,81	1,87	1,09	2,23	0,40	1,32	2,87
Diâmetro < 50%	14,11	4,34	2,43	6,34	2,43	3,38	6,62
Diâmetro < 95%	34,74	15,49	6,23	17,80	14,32	9,85	22,35
Diâmetro médio	15,47	5,48	2,69	7,21	3,15	3,98	7,64

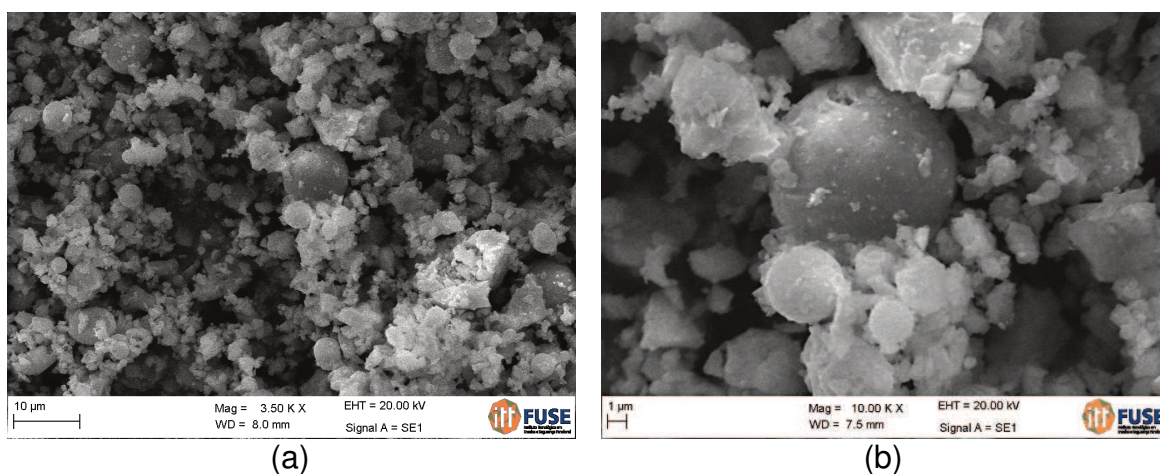
Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que após os processos e moagem, todos os materiais enquadraram-se dentro da faixa granulométrica $D_{50} = 4 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ e apresentaram configuração de curvas acumuladas de distribuição granulométrica próximas, com exceção da sílica ativa. O comportamento de distribuição da sílica ativa é típico deste material, em que parece ocorrer aglomerados de partículas, mas na verdade acredita-se que as partículas estão fundidas. As esferas da sílica ativa se fundem formando grandes cadeias que não estão, portanto, unidas apenas por tensão superficial. (DIAMOND; SAHU, 2006).

4.1.4 Caracterização Morfológica

A morfologia da CV, RCV, MK, PQ e SA estão apresentadas nas micrografias das Figura 30 à Figura 34, respectivamente.

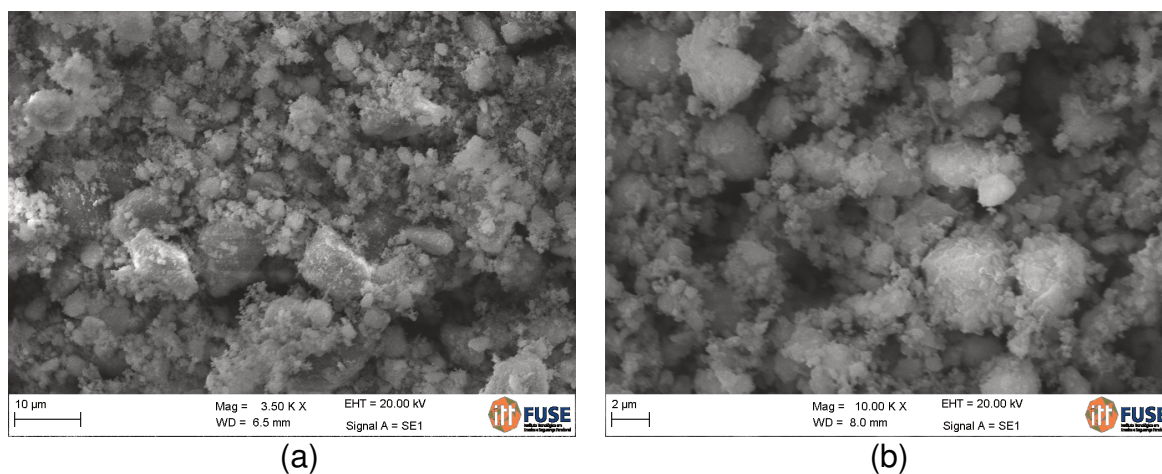
Figura 30 – MEV da CV, com ampliação de (a) 3.500x e (b) 10.000x.



Fonte: Elaborada pela autora.

Conforme esperado, observa-se que a CV apresentou partículas arredondadas e, também, partículas irregulares com superfície rugosa, associadas ao processo de moagem. As partículas irregulares e a redução do tamanho dos grãos conferem ao material maior área superficial se comparadas às partículas esféricas de superfície lisa e de maior diâmetro, o que justifica o aumento da área superficial verificado no item anterior.

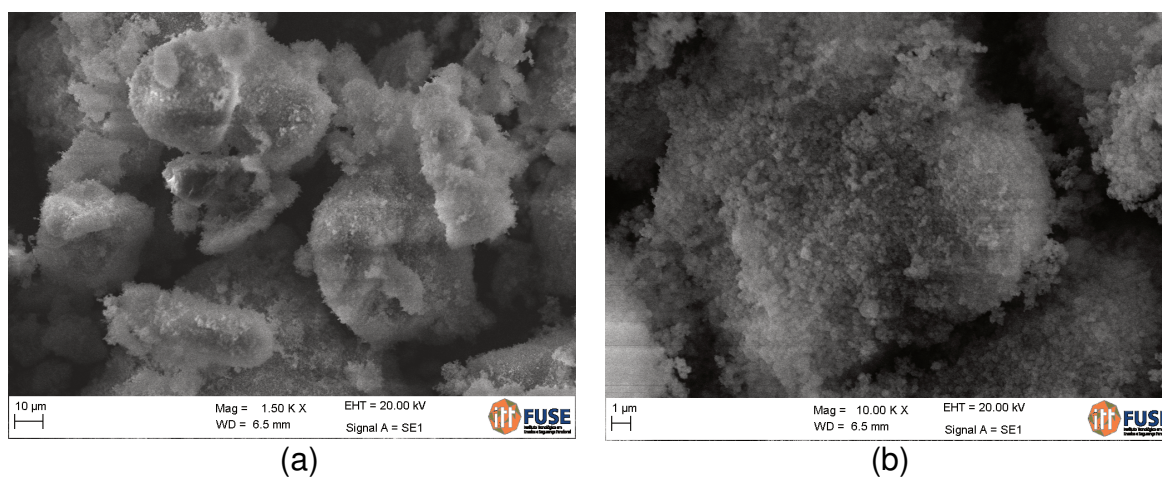
Figura 31 – MEV do RCV, com ampliação de (a) 3.500x e (b) 10.000x.



Fonte: Elaborada pela autora.

O RCV, de acordo com a Figura 31 (b), possui diversas partículas de diâmetro inferior à 2 µm, com formas angulosas e, eventualmente, arredondadas. A presença de grãos com superfícies irregulares, a ausência de partículas arredondadas de superfície lisa e o diâmetro médio de partículas reduzido justificam a elevada área superficial conferida a esse material.

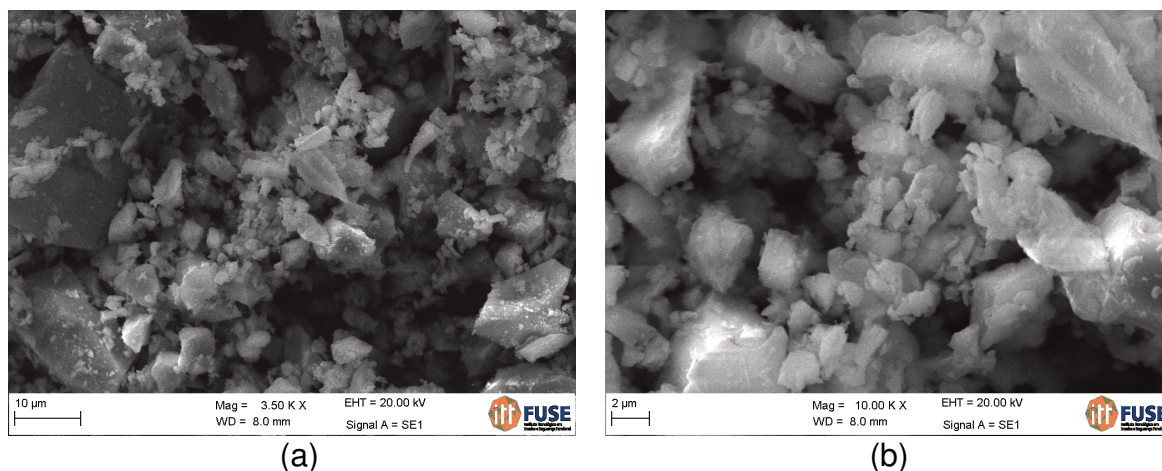
Figura 32 – MEV do MK, com ampliação de (a) 1.500x e (b) 10.000x



Fonte: Elaborada pela autora.

A partir das imagens de MEV do MK (Figura 32), observa-se que este material apresenta tanto partículas de tamanho inferior à 10 µm, quanto partículas maiores, e, ainda, a formação de aglomerados, que se assemelham a plaquetas. Destaca-se a presença de grãos de forma angulosa e arredondada com textura escamosa e a ausência de grãos de superfície lisa.

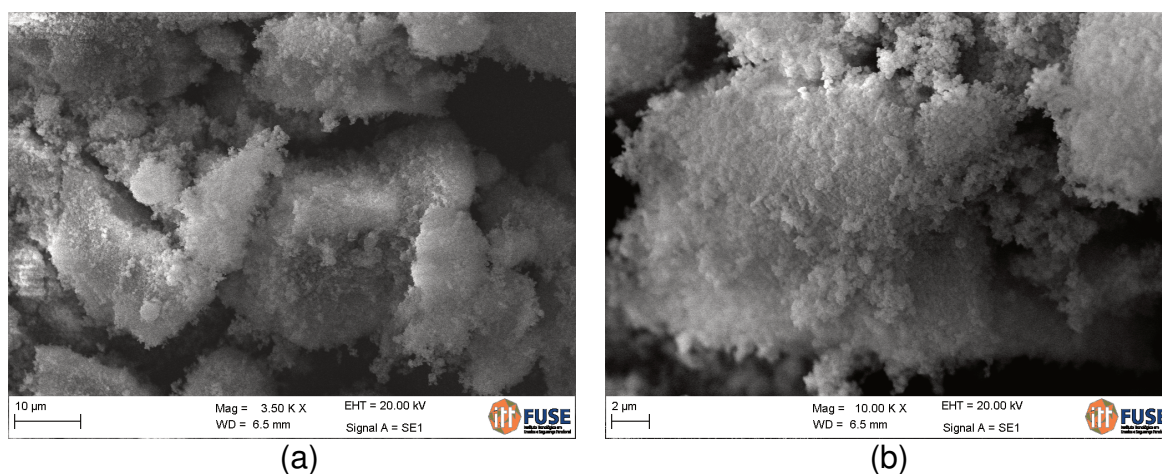
Figura 33 - MEV do PQ, com ampliação de (a) 3.500x e (b) 10.000x



Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se a partir das micrografias do PQ (Figura 33), que o mesmo apresenta, na grande maioria, partículas de forma angular e poucas partículas de forma arredondada. Se comparado aos demais materiais, nota-se que a superfície das suas partículas é menos rugosa e irregular.

Figura 34 – MEV da SA, com ampliação de (a) 3.500x e (b) 10.000x



Fonte: Elaborada pela autora.

A forma e a textura das partículas de SA são apresentadas nas imagens da Figura 34. Percebe-se partículas de diâmetro reduzido, de forma arredondada e a formação de aglomerados.

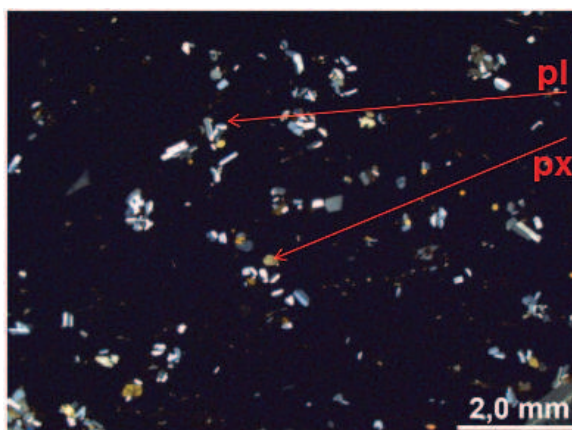
4.2 Caracterização do Agregado

4.2.1 Análise Petrográfica

A análise petrográfica identificou o agregado como pertencente ao Grupo São Bento da Formação Serra Geral e Fácies Várzea do Cedro, onde a presença de derrames vitrofíricos pretos tipo pitchstone¹, texturas de fluxo e auto brechas, fino fraturamento perlítico nas rochas, é frequente.

A rocha apresentou textura microporfirítica com microfenocristais de plagioclásio (pl) – possivelmente andesina, e clinopiroxênio (px) – possivelmente augita, imersos em matriz vítrea, conforme pode ser visto na Figura 35. A matriz vítrea compõe cerca de 80% da rocha e é rica em fraturas perlíticas e pobre em cristálitos, o que indica que não houve devitrificação.

Figura 35 – Fotomicrografia da rocha em luz polarizada cruzada, aumento de 7x

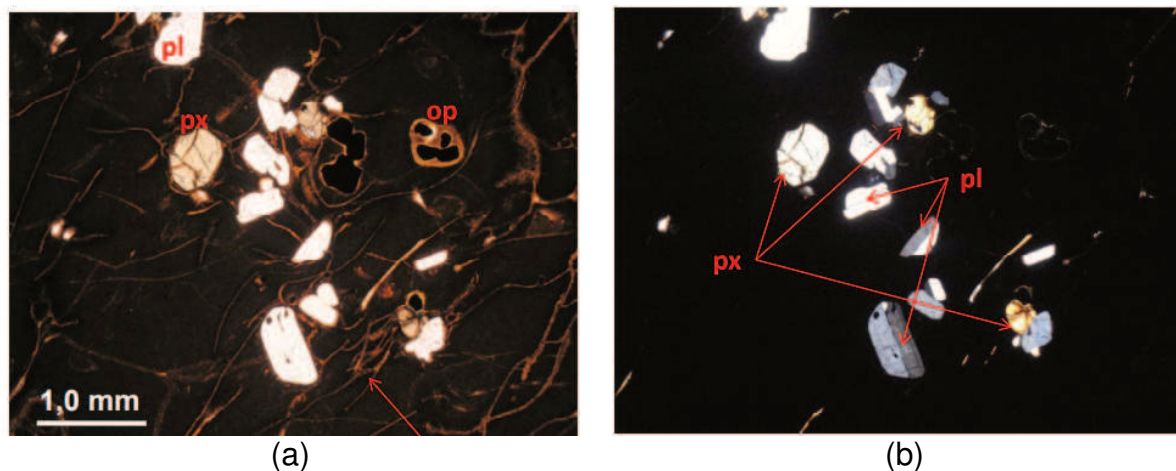


Fonte: Elaborada pela autora.

As fotomicrografias em luz polarizada plana (LN) e luz polarizada cruzada (LP), em aumento de 25x e com escala gráfica de 1,0 mm são apresentadas na Figura 36 (a) e na Figura 36 (b), respectivamente.

¹ Rocha vulcânica natural de aspecto vítreo, de composição química ácida ou intermediária. Tem brilhos fosco ou resinoso.
THORPE, O. W.; THORPE, R. S. The Distribution and Sources of Archaeological Pitchstone in Britain. **Journal of Archaeological Science**, v.11, p.1-34, 1984.

Figura 36 – Fotomicrografias da rocha, com aumento de 25x (a) LN e (b) LP.



Fonte: Elaborada pela autora.

A rocha foi classificada como uma obsidiana, formada a partir de lava e composta por aproximadamente 80% de vidro vulcânico. Possui coloração castanho escura com raras feições de devitrificação, evidenciadas pela forte presença de fraturas perlíticas. A devitrificação, segundo Broekmans (2012), consiste em um processo onde a instável estrutura do vidro pode se cristalizar para formar minerais mais estáveis, sobretudo, no caso da amostra desta pesquisa, a presença de devitrificação é rara, o que evidencia a condição amorfa deste material. Além dos microfenocristais de plagioclásio e cliropiroxênio, a rocha apresentou minerais opacos (op), que podem ser a hematita e/ou a magnetita, com forma subédrica bem definida e grãos finos inferiores à 0,5mm, imersos na matriz vítrea.

Rizaoglu (2017), ao estudar rochas vulcânicas, também encontrou plagioclásios (andesina) e clinopiroxênios como minerais primários na análise petrográfica, já os minerais secundários variaram conforme a composição química da rocha. Segundo Tiecher et al. (2012), as rochas vulcânicas ácidas têm maior potencial para serem prejudiciais às estruturas de concreto, pois a quantidade de sílica amorfa disponível é maior do que em rochas intermediárias.

A classificação da rocha (obsidiana) e seu alto teor de vidro vulcânico, que é basicamente composto por sílica e possui estrutura amorfa ou desordenada, indica a possível reação deste mineral com os álcalis do cimento. A obsidiana é considerada uma rocha vítrea, de cor escura, apresenta fraturas concoidais e pode variar sua composição de ácida à intermediária, portanto não é comum seu uso no concreto. (POOLE; SIMS, 2016). Diversos estudos sobre RAA têm sido realizados com o uso

de agregados de vidro vulcânico, principalmente devido à sua instabilidade estrutural, permitindo avaliar o potencial de mitigação de materiais cimentícios suplementares. (DIAMOND, 1976; KATAYAMA; JOHN; FUTAGAWA, 1989; KORKANÇ; TUĞRUL, 2004; MEDEIROS; FERNANDES; NUNES, 2014).

4.2.2 Caracterização Química

A caracterização química da obsidiana, obtida por análise semiquantitativa total, é apresentada, na forma de óxidos, na Tabela 24.

Tabela 24 – Composição química da obsidiana

Parâmetro	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	MnO	BaO	ZnO	SrO	P.F.
Teor (%)	63,4	12,9	8,2	2,5	3,1	1,3	0,3	4,1	1,2	0,2	0,1	< 0,10	< 0,10	2,49

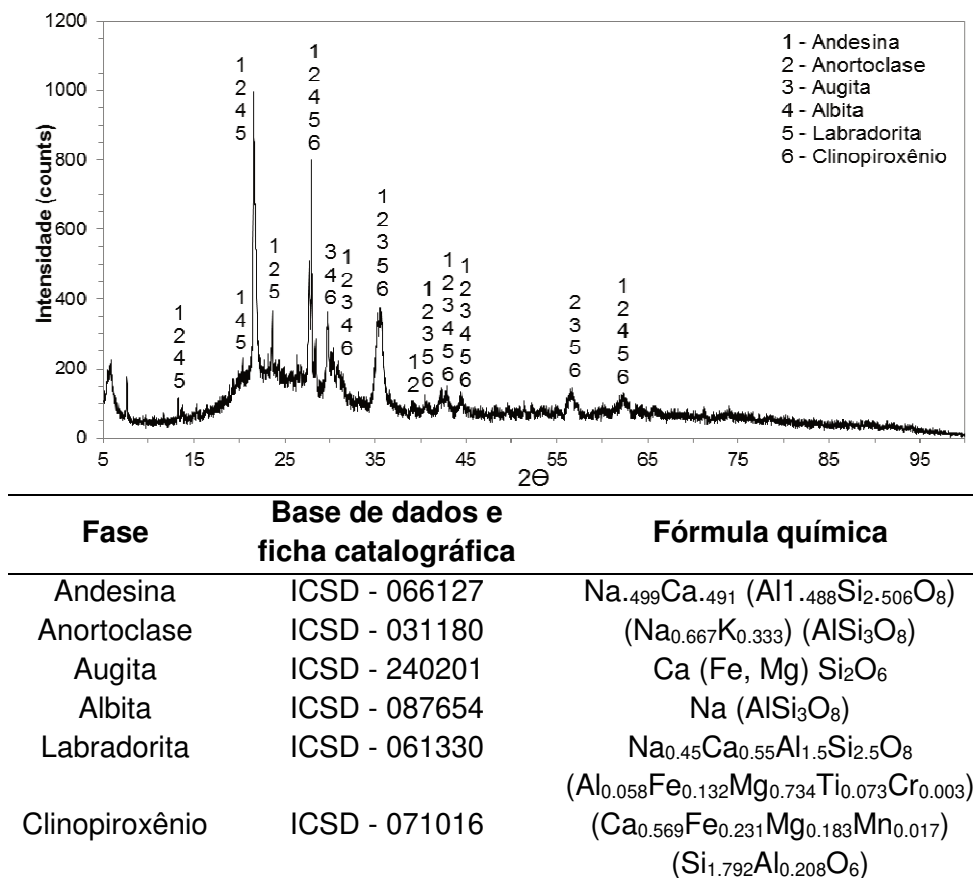
Fonte: Elaborada pela autora.

É possível verificar a presença majoritária dos óxidos de silício, alumínio e ferro, que juntos totalizam cerca de 84% do teor total de óxidos da amostra. Destaca-se ainda, o teor considerável de cálcio, sódio e potássio, além de outros elementos minoritários, com teores próximos ou inferiores à 1%. Levando-se em consideração a análise petrográfica, percebe-se que há semelhança entre os minerais identificados e os elementos quantificados por FRX. Os plagioclásios são geralmente compostos por silício, alumínio, sódio e/ou cálcio e conforme os percentuais de sódio e cálcio são classificadas como andesinas, por exemplo. Já os clinopiroxênios, como a augita, são silicatos de cálcio, sódio, magnésio, ferro e alumínio. Os opacos (hematita e magnetita) identificados na petrografia estão de acordo com o esperado, uma vez que a amostra apresentou teor de óxido férrico de 8,2%.

4.2.3 Caracterização Mineralógica

A caracterização mineralógica do agregado é apresentada no difratograma da Figura 37.

Figura 37 – Difratoograma do agregado - obsidiana



Fonte: Elaborada pela autora.

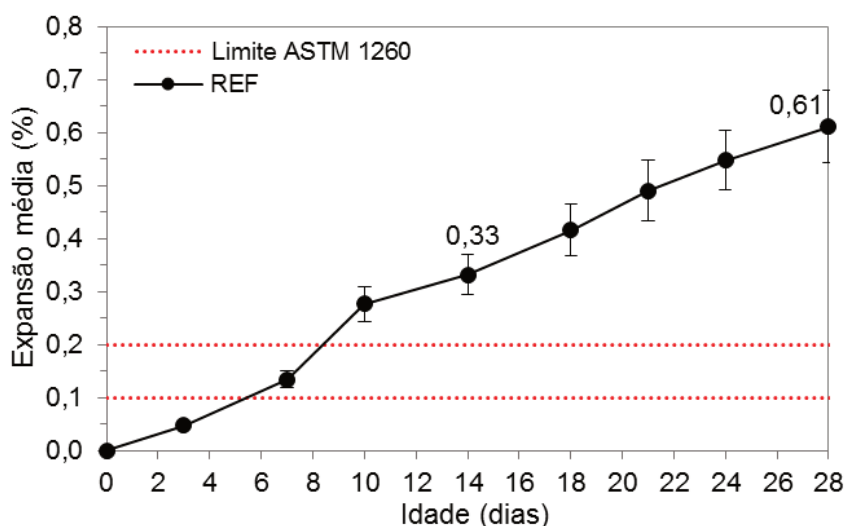
Observa-se que a amostra apresentou picos cristalinos de andesina, augita e clinopiroxênio em conformidade com os resultados da petrografia, e ainda, picos de anortoclase, albita e labradorita, que são minerais da família dos plagioclásios e típicos de rochas vulcânicas. É possível observar um halo de amorfismo com descolamento da linha de base entre os ângulos aproximados de 17 e 32 - 2θ, o que caracteriza a condição amorfa deste material. Ramos et al. (2015) estudaram rochas vulcânicas da cidade de Nova Prata/RS e observaram mineralogia semelhante à apresentada no difratograma da Figura 37, com picos de augita, clinopiroxênio, anortoclase, além de um halo amorfo entre os ângulos 20 e 30 - 2θ.

Com base nos resultados da análise petrográfica, caracterização química e mineralógica, percebe-se que há uma coerência entre os resultados obtidos, evidenciando se tratar de um agregado com potencial reativo. A reatividade da obsidiana é reforçada pela sua classificação petrográfica e composição mineralógica, e complementada pelo teor de óxido de silício (63,4%) presente, induzindo, possivelmente, a formação de uma reação álcali-sílica.

4.3 Determinação do Potencial Reativo do Agregado

O potencial reativo do agregado foi determinado pelo método acelerado das barras de argamassa, proposto pela ASTM C1260 (2014). A Figura 38 apresenta o gráfico da evolução das expansões ao longo do tempo das amostras contendo 100% de cimento (REF) e obsidiana, com cura de 48h e imersão em solução por 28 dias. Os resultados representam a média de três corpos de prova e para cada idade de leitura, são apresentadas as barras de erro.

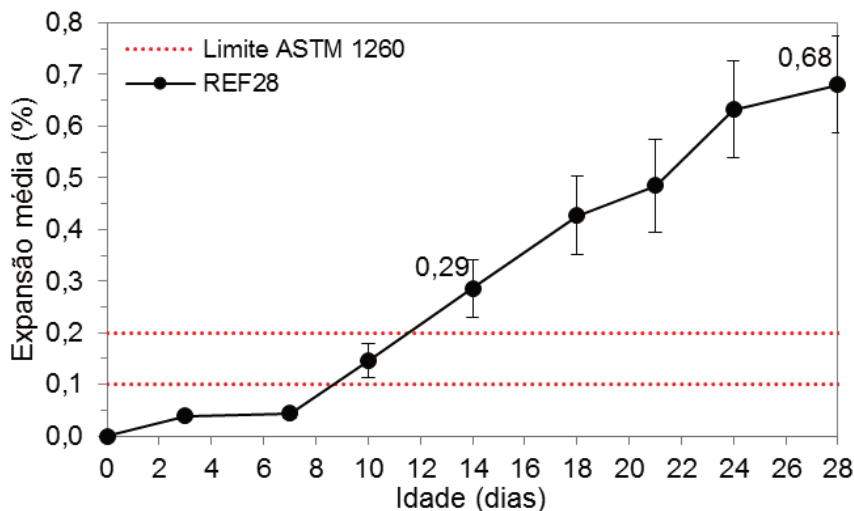
Figura 38 – Expansão média das amostras REF ao longo do tempo



Fonte: Elaborada pela autora.

Verifica-se que o agregado apresentou expansão de 0,33% aos 14 dias de imersão em solução de NaOH, ultrapassando o limite de 0,20% da ASTM C1260 (2014) e, portanto, considerado reativo. Ao final do ensaio, isto é, aos 28 dias a expansão foi de 0,61%, aproximadamente três vezes maior que o limite. É possível verificar através das barras de erro, que mesmo havendo uma variação aproximada de $\pm 0,04\%$ e $\pm 0,07\%$, aos 14 e 28 dias, respectivamente, o agregado é classificado como reativo. A Figura 39 apresenta os resultados de expansão das amostras REF28, que passaram por cura úmida de 28 dias e imersão em solução por mais 28 dias.

Figura 39 - Expansão média das amostras REF28 ao longo do tempo



Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados das amostras curadas por 28 dias foram semelhantes aos obtidos com as amostras de cura normal, porém houve maior variabilidade. Observa-se que, aos 14 dias de imersão em solução, houve expansão de 0,29% e as barras de erro indicam variabilidade de $\pm 0,06\%$. O valor observado é considerado superior ao limite da norma, evidenciando a reatividade do agregado. As expansões seguiram um crescimento linear, e, ao final do ensaio, atingiram 0,68% com variação de $\pm 0,09\%$, o que significa uma diferença de 0,02% na variação quando comparado à variabilidade das amostras REF de cura normal. Possivelmente este aumento está associado ao processo de cura de 28 dias, que promoveu uma melhor hidratação do cimento e, conseqüentemente, permitiu a formação de uma matriz cimentícia com estrutura mais densa e menos porosa. A redução do número de vazios pode acarretar em maiores valores de expansão, pois o espaço para o gel se acomodar é reduzido. No entanto, esta redução da porosidade não parece ser suficiente para evitar a difusão da solução alcalina pelos poros.

Os produtos da reação álcali-agregado são evidenciados pela formação de fissuras e microfissuras na superfície das barras de argamassa, conforme mostra a Figura 40. A formação de fissuras segue o tipo “mapeamento”, comum nos casos de RAA, que ocorrem tanto no eixo transversal, quanto no eixo longitudinal das barras. Salienta-se, ainda, que as barras foram mantidas em solução após a idade de 28 dias, no entanto, não foi possível a realização de leituras de variação dimensional, pois as barras excederam o limite do comprimento de leitura do equipamento.

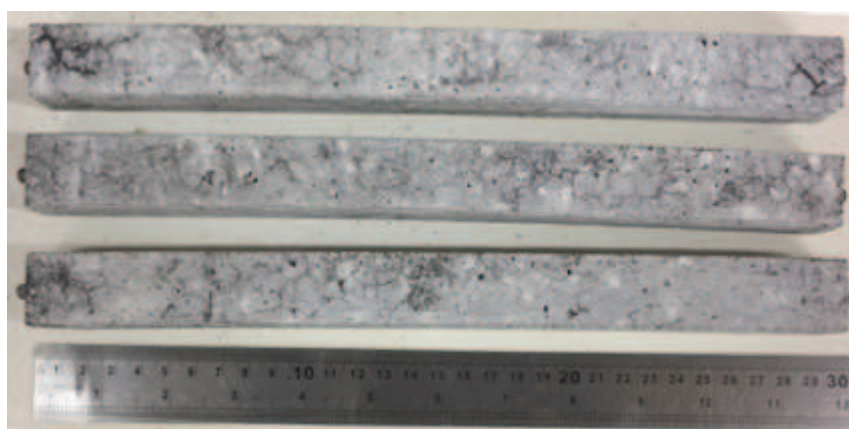
Figura 40 – Aspecto das barras de argamassa REF após o ensaio acelerado



Fonte: Registrada pela autora.

O aspecto das barras de argamassa foi o mesmo, tanto para a cura normal quanto para a cura por 28 dias. Na Figura 41 é possível verificar que as barras de argamassa apresentaram, também, pequeno grau de curvatura que está associado às reações de expansão provocadas pela formação dos produtos da RAA.

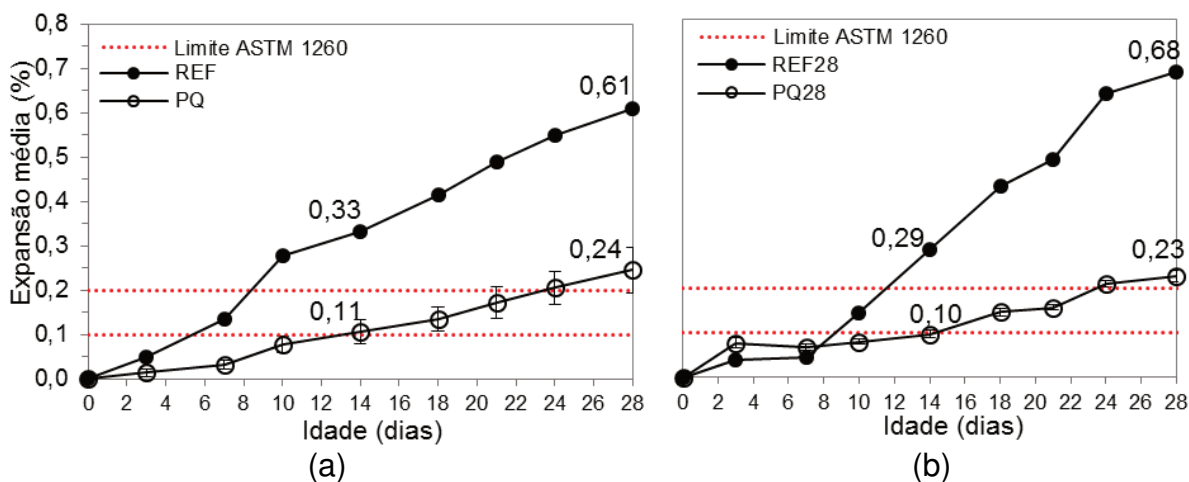
Figura 41 - Curvaturas das barras de argamassa REF após ensaio acelerado



Fonte: Registrada pela autora.

A fim de avaliar o efeito apenas da redução de consumo de cimento, quando do uso de MCS, substituiu-se 25% de cimento por pó de quartzo, que é considerado um material inerte. Os resultados das reações de expansão, ao longo do tempo, das barras com cura normal e cura por 28 dias são apresentadas na Figura 42 (a) e na Figura 42 (b), respectivamente, juntamente com os resultados das amostras REF e REF28, para fins de comparação.

Figura 42 – Expansão média ao longo do tempo das barras de argamassa com (a) cura normal e (b) cura 28 dias.



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar que as reações de expansão das barras de argamassa compostas por cimento e pó de quartzo, com cura normal e cura 28 dias, apresentaram a mesma tendência de comportamento. Aos 14 dias de imersão em solução, a amostra PQ apresentou expansão de 0,11% e a amostra PQ28 de 0,10%, permanecendo na faixa de classificação de agregados potencialmente reativos. Ao final do ensaio, verifica-se que ambas as amostras ultrapassaram o limite de 0,20%, contudo, apresentaram expansão cerca de três vezes menor em relação às amostras REF e REF28.

A redução do consumo de cimento pode reduzir as expansões da RAA em função da menor quantidade de álcalis disponíveis para reagir com os minerais reativos do agregado. Desta forma, ao substituir parte do cimento por adições minerais, além do efeito promovido por estas, existe uma redução das expansões associada à redução da quantidade de cimento. Ao empregar o pó de quartzo, deve-se atentar, também, para o aumento da porosidade, que pode permitir a acomodação dos produtos da RAA antes de promover a expansão das barras de argamassa. Ainda, é preciso considerar que o ensaio acelerado fornece uma fonte externa contínua de álcalis, não permitindo uma análise mais precisa da contribuição dos álcalis.

Embora as expansões tenham sido reduzidas em aproximadamente três vezes em relação ao REF, as barras de argamassa PQ e PQ28 apresentaram pequenas fissuras em suas superfícies, principalmente na região próxima aos pinos,

como pode ser verificado na Figura 43. É possível que isso tenha ocorrido devido ao efeito fíler promovido pelo pó de quartzo, que refinou a estrutura de poros da matriz cimentícia e limitou a acomodação dos produtos da RAA. Os parâmetros obtidos na curva acumulada da distribuição granulométrica do PQ e do cimento, indicam que esse fíler é cerca de quatro vezes menor do que o cimento, justificando o efeito fíler. Além disso, o PQ pode atuar também como nucleador, promovendo maior afastamento das partículas de cimento, que tendem a se dissolver mais facilmente e a apresentar um maior grau de reação das fases do clínquer. (ANTONI et al., 2012). Com isso, a matriz cimentícia torna-se mais densa e menos porosa, o que limita os espaços para a acomodação dos produtos da reação e leva ao aparecimento de fissuras.

Figura 43 – Aspecto das barras de argamassa PQ após o ensaio acelerado

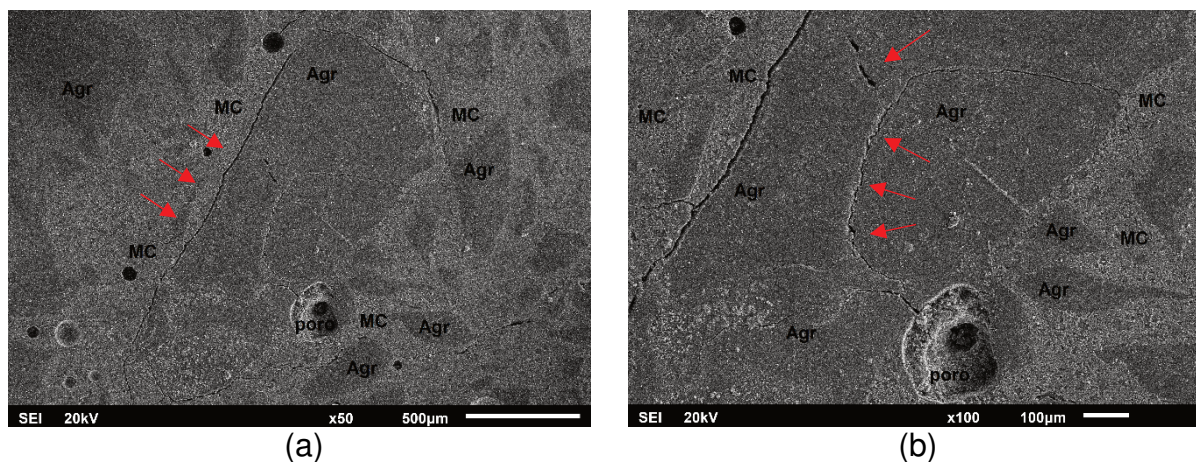


Fonte: Registrada pela autora.

4.4 Microestrutura das Argamassas de Referência

A microestrutura das barras de argamassa da amostra REF28 – que apresentou os maiores valores de expansão - após 28 dias em imersão em solução foi analisada em microscópio eletrônico de varredura. Nas amostras de seção polida, a visualização dos elementos presentes na amostra, bem como a formação de fissuras na zona de transição entre o agregado e a pasta, é evidenciada. No entanto, encontrou-se dificuldade em identificar os produtos da RAA, e, neste caso, as amostras simplesmente fraturadas permitiram esta identificação. As imagens da Figura 44 mostram o aspecto de uma amostra de seção polida, embutida em resina epóxi.

Figura 44 – MEV da amostra REF28 embutida, com ampliação de (a) 50x e (b) 100x



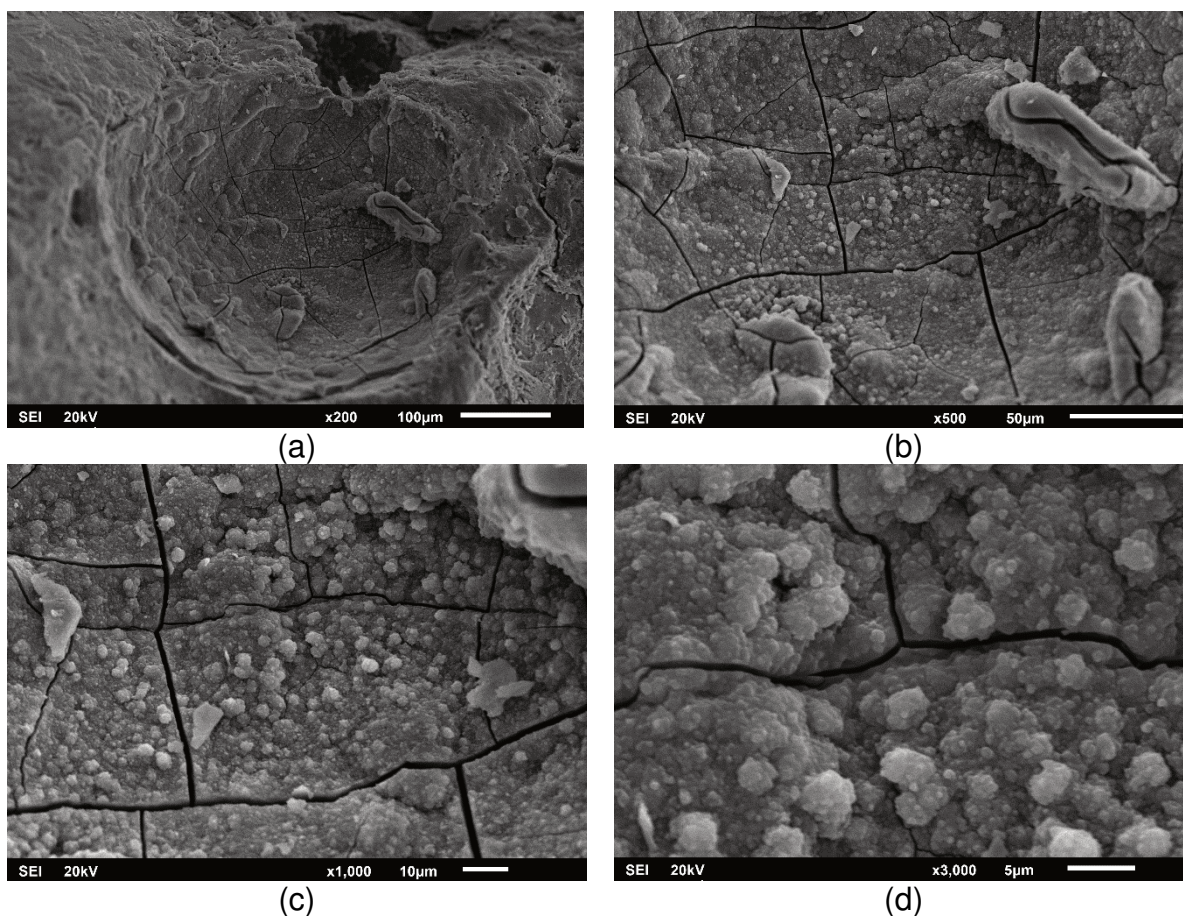
Fonte: Elaborada pela autora.

Nas imagens da Figura 44, é possível identificar regiões de cor mais escura que se referem aos agregados (Agr) e regiões de cor mais clara que se referem a matriz cimentícia (MC) e, ainda, nota-se a presença de poros nesta matriz.

A formação de fissuras manifesta-se, principalmente, na interface entre o agregado e a matriz cimentícia. Na imagem (b) percebe-se que além da interface agregado/pasta, o próprio agregado encontra-se fissurado próximo a um poro identificado na matriz cimentícia. Segundo Cruz et al. (2004), as fissuras que ocorrem no interior do agregado são comuns quando do uso do ensaio acelerado, em função das severas condições às quais as amostras são expostas, isto é, meio fortemente alcalino e altas temperaturas. Neste ensaio, por haver uma fonte contínua de álcalis, a tendência é que as fissuras iniciem e se propaguem do interior do agregado para a matriz cimentícia. Embora isso seja uma característica do ensaio acelerado e tenha ocorrido nesta amostra, salienta-se que neste estudo a formação mais intensa de fissuras ocorreu na zona de transição entre a pasta e o agregado

A microestrutura das amostras REF28 fraturadas, após o ensaio acelerado, foram analisadas a fim de verificar a presença do gel característico da RAA. Na Figura 45 são apresentadas as imagens, em diferentes ampliações, de um poro presente na matriz cimentícia. Devido à tendências de formação e deposição de produtos da RAA na zona de transição entre o agregado e a pasta, e nos poros e microporos da estrutura, coletou-se as imagens nestes locais.

Figura 45 – Poro da amostra REF28, com ampliação de (a) 200x, (b) 500x, (c) 1000x e (d) 3000x.

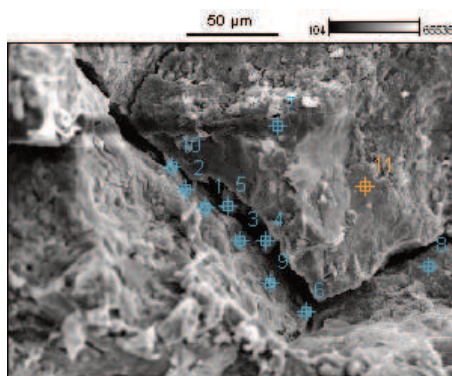


Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que o poro possui aspecto de fissuração e, aparentemente, uma camada com deposição de material, que parece ser o gel gretado. Este aspecto é comum em diversos outros poros analisados na amostra, bem como na abertura das fissuras da interface pasta/agregado. Imagens semelhantes a estas foram obtidas por Tiecher (2006), ao utilizar CP V ARI e agregado riolítico, em que foi possível visualizar finas placas cristalizadas nos poros e identificar, por meio de EDS, elementos como o cálcio, silício, sódio e potássio. Bruno (2014) também analisou a microestrutura porosa das barras de argamassa após o ensaio acelerado e observou a deposição de material nas cavidades, no entanto, devido ao baixo percentual de expansão (inferior à 0,10%) não houve a formação de gel expansivo, com exceção de uma amostra. Com auxílio do EDS, a autora constatou que mesmo o valor de expansão não tendo ultrapassado o limite da norma, houve a formação do gel característico da RAA, com relação Ca/Si inferior à 1,5.

Para verificar a presença do gel característico da RAA na amostra REF28, utilizou-se o método da espectrometria por dispersão de energia, onde analisou-se pontos das regiões fissuradas na interface pasta/agregado e na cavidade dos poros da matriz cimentícia em três locais da amostra. O número de pontos analisados foi variável em função da baixa intensidade em alguns locais da amostra, o que dificultou a contagem. A Figura 46 demonstra uma região da interface pasta/agregado obtida por MEV-EDS e a Tabela 25 apresenta a composição química dos produtos formados.

Figura 46 – Fissura com ampliação de 500x.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 25 - Composição química dos produtos encontrados nos pontos da Figura 46

Ponto (nº)/ Elemento (%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si	55,36	47,66	54,04	8,01	28,33	19,32	67,43	56,39	54,7	43,69	41,81
Ca	9,8	20,03	7,8	2,73	41,83	8,96	8,17	6,66	9,67	40,46	3,14
K	1,02	2,36	1,01	0,16	0,5			2,27	2,27	1,87	0,74
Na	11,81	2,88	11,03	3,24	5,6		3,62	12,02	5,79	3,22	4,64
Al	11,44	6,74	13,31	2,23	6,76	6,31	12,55	9,97	11,43	3,8	9,13
Fe	4,75	20,33	7,55	82,96	9,13	65,41	5,32	7,11	16,12	6,95	3,13
O	5,81		5,26	0,68	7,84		2,92	5,59			4,51
Zr											32,9
Ca/Si	0,18	0,42	0,14	0,34	1,48	0,46	0,12	0,12	0,18	0,93	0,08

Fonte: Elaborada pela autora.

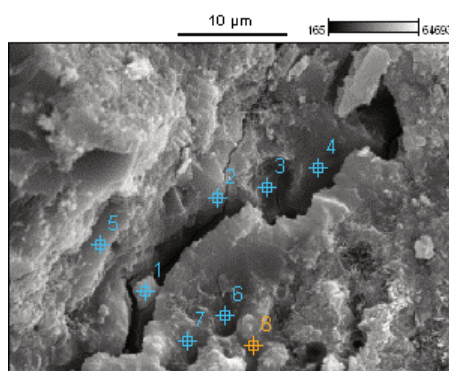
Verifica-se, a partir da composição química, que embora a relação Ca/Si tenha sido inferior à 1,5 em todos os pontos, alguns deles não caracterizam os produtos da RAA. Destaca-se os pontos 4 e 6 que apresentaram alto teor de ferro (superior à 65%), e provavelmente se referem ao agregado ou à formação de outros

compostos e não ao gel sílico-alcálico. O gel da RAA, de acordo com tipo de agregado, pode sofrer leves variações em sua composição química, contudo, é basicamente composto por sílica, cálcio, sódio e potássio (HASPARYK, 1999). Sabe-se por Wang e Gillott (1991) que a disponibilidade de íons cálcio influencia na capacidade do gel absorver água e inchar, desta forma, o cimento por conter alto teor de cálcio pode ter auxiliado na expansão do gel, atingindo os valores de expansão verificados no ensaio acelerado.

Salienta-se, ainda, que os pontos 7, 8 e 11 estão deslocados da abertura da fissura e não se referem aos produtos da RAA, mas possivelmente ao agregado presente na amostra, e da mesma forma os pontos 1, 3 e 9. Nestes seis pontos, destaca-se a forte presença do alumínio (>9%), o que leva a crer que se trata do agregado, uma vez que este apresentou teor de alumínio de 12,9% enquanto que o cimento apresenta baixa disponibilidade deste elemento. Ainda que a relação Ca/Si nestes pontos tenha sido inferior à 1,5, os valores foram muito baixos (inferiores à 0,2) o que, de acordo com o gráfico que relaciona a expansão e o teor Ca/Si de Hasparyk (1999), indicaria expansões acima de 1,4%. Visto que o maior percentual de expansão com o CPV ARI foi de 0,68% com a amostra REF28, infere-se que, de fato, apenas os pontos 2, 5 e 10 caracterizam os produtos da RAA.

A Figura 47 mostra uma fissura localizada na matriz cimentícia da amostra, em uma região próxima ao agregado e a Tabela 26 apresenta a composição química dos produtos formados.

Figura 47 - Fissura com ampliação de 1.500x



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 26 - Composição química dos produtos encontrados nos pontos da Figura 47

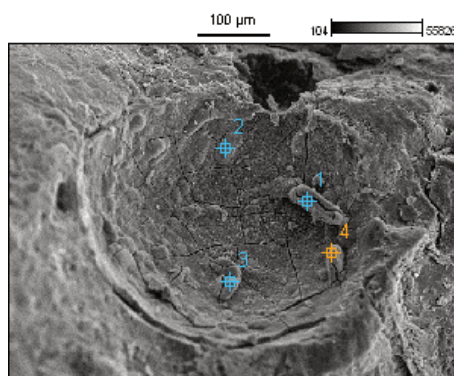
Ponto (nº)/	1	2	3	4	5	6	7	8
-------------	---	---	---	---	---	---	---	---

Elemento(%)									
Si	27,19	33,22	30,88	32,28	20,36	33,80	41,25	30,93	
Ca	56,87	45,56	52,60	50,40	64,29	49,39	45,02	67,90	
K	0,89		0,42		0,44		0,74		
Na	4,24	2,50	2,17	1,98	1,80	1,48	2,46	1,17	
Mg		5,63	3,21	1,85		3,05			
Al		9,49	6,49	6,52	3,18	6,16	4,36		
Fe		1,29	1,14	3,18	2,91	1,12			
O	10,80	2,31	3,08	3,79	7,02	5,00	6,16		
Ca/Si	2,09	1,37	1,70	1,56	3,15	1,46	1,08	2,19	

Fonte: Elaborada pela autora.

Com base na composição química dos compostos, observa-se que os pontos 1, 3, 4, 5 e 8 apresentam relação Ca/Si superior à 1,5. Estima-se, que valores de relação Ca/Si superiores à 1,5 estejam relacionados à formação dos produtos de hidratação do cimento, isto é, ao gel de C-S-H, e não ao gel expansivo da RAA. (MEHTA, MONTEIRO, 1994; PREZZI, MONTEIRO, SPOSITO, 1997; HASPARYK, 1999). Desta forma, apenas os pontos 2, 6 e 7 poderiam ser associados à formação dos produtos da RAA, porém com a predominância de relação Ca/Si elevada dos demais pontos, descarta-se esta hipótese. A imagem da Figura 48 apresenta um poro, com deposição de material e presença de gel gretado, com 4 pontos de análise. Não foi possível analisar um número maior de pontos por EDS devido à baixa corrente e intensidade para identificação dos elementos. A Tabela 27 apresenta a composição química dos produtos formados.

Figura 48 - Poro com ampliação de 200x



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 27 - Composição química dos produtos encontrados nos pontos da Figura 48

Ponto (nº)/ Elemento (%)	1	2	3	4
Si	47,95	50,4	52,65	50,52
Ca	52,05	41,14	34,97	38
Na		8,46	12,38	11,48
Ca/Si	1,08	0,82	0,66	0,75

Fonte: Elaborada pela autora.

É possível verificar a presença de gel gretado na superfície do poro e, ainda, a deposição de material no interior da sua cavidade. Conforme a identificação e quantificação dos compostos da amostra, sugere-se a formação do gel expansivo da RAA, sendo que todos os pontos, apesar da baixa intensidade, apresentaram relação Ca/Si inferior à 1,5. Segundo Prezzi, Monteiro e Sposito (1997) e Haspryk (1999) a relação Ca/Si é um parâmetro relevante na identificação e na intensidade do gel da RAA, de modo que quanto maior for esta relação, menos expansivo é o gel.

4.5 Solução dos Poros

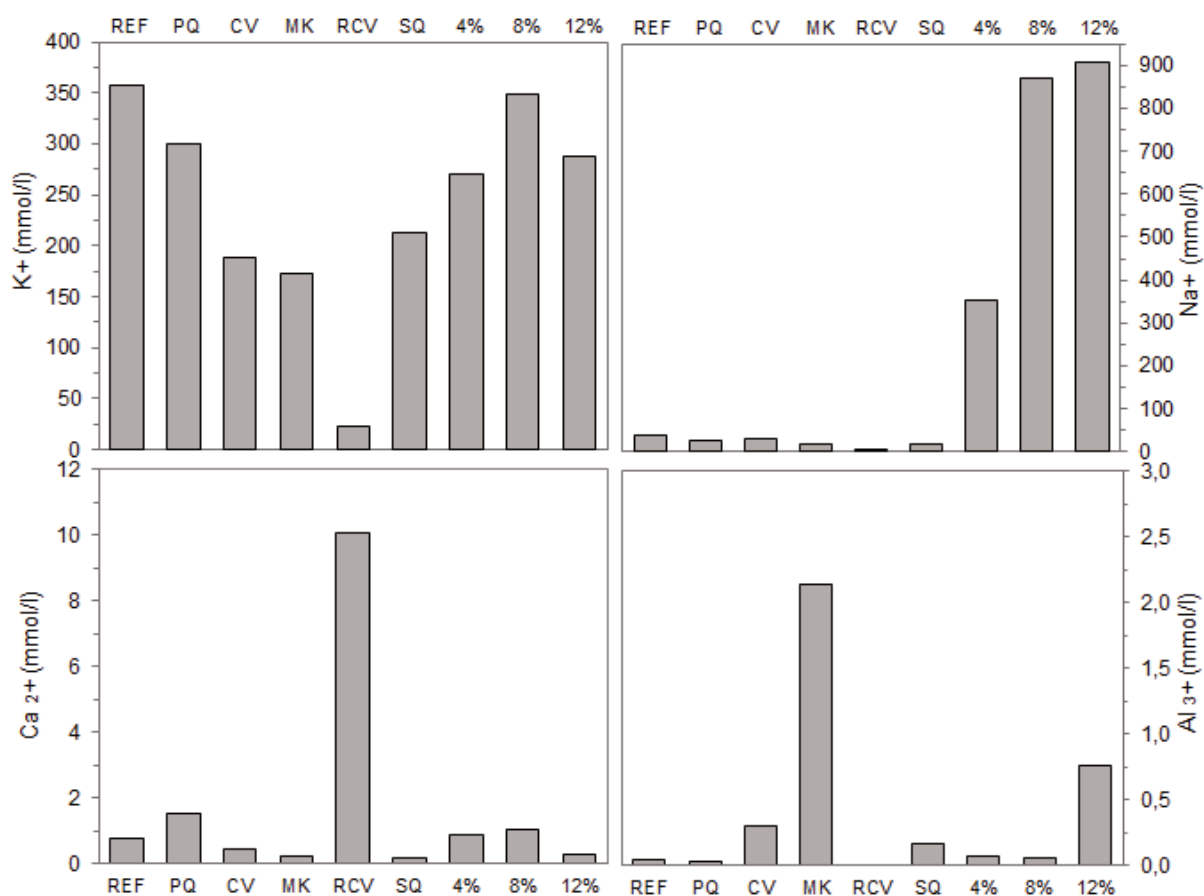
Os resultados da concentração iônica dos compostos químicos K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} presentes na solução aquosa dos poros das misturas, aos 28 dias de idade, são apresentados no gráfico da Figura 49 e na Tabela 28, onde constam ainda os valores de pH e de equivalente alcalino.

Tabela 28 – Análise da solução aquosa dos poros

	REF	PQ	CV	MK	RCV	SQ	4%	8%	12%
K^+ (mmol/l)	356,79	300,52	188,50	172,20	22,66	212,03	270,60	349,41	288,47
Na^+ (mmol/l)	37,10	26,58	28,40	16,33	5,61	17,09	351,90	868,66	906,27
Ca^{2+} (mmol/l)	0,77	1,52	0,44	0,21	10,07	0,16	0,87	1,03	0,26
Al^{3+} (mmol/l)	0,04	0,02	0,31	2,14	Nd	0,16	0,07	0,06	0,76
pH	14	14	13	13	13	13	14	14	14
NaOeq	271,9	224,3	152,44	129,6	20,5	156,6	529,9	1098,5	1096,1

Nd – Não detectado.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 49 – Concentração de íons K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} na solução dos poros

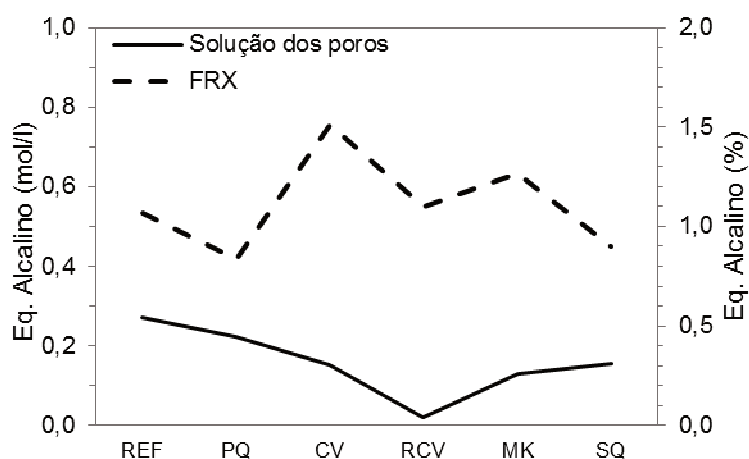
Fonte: Elaborada pela autora.

Os materiais pozolânicos, em comparação ao cimento, possuem maior teor de álcalis em sua composição química, porém, devido à sua atividade pozolânica, são capazes de se combinar com os produtos formados a partir da hidratação do cimento, reduzindo a disponibilidade de álcalis na solução dos poros. Isso pode ser verificado nos gráficos da Figura 49, onde observa-se que houve redução dos íons alcalinos da solução dos poros com a incorporação de material pozolânico. Segundo Fengyan et al. (2006), ao introduzir materiais pozolânicos em materizes cimentícias, o gel de C-S-H formado tende a apresentar menor relação Ca/Si, o que sugere uma maior ligação de íons Na^+ e K^+ à sua estrutura.

A solução dos poros de pastas com SQ, MK e CV apresentaram equivalente alcalino, em mmol/l, de 156,6, 129,6 e 152,44, respectivamente, enquanto que o RCV apresentou 20,4 mmol/l, valores inferiores aos das amostras REF e PQ. Contudo, ao introduzir 8% e 12% de $Al(OH)_3$, o equivalente alcalino das soluções, em relação ao REF, quadruplicaram. Este fato pode estar relacionado ao alto teor de

íons hidroxila incorporados, que elevam o pH da solução e favorecem a dissolução de íons alcalinos. O gráfico da Figura 50 mostra o comportamento do equivalente alcalino das misturas, calculado a partir dos resultados de FRX (totais), e o observado na solução dos poros (solúveis e não combinados).

Figura 50 – Comparação entre o teor total de álcalis e álcalis solúveis



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível verificar que a tendência de comportamento entre o equivalente alcalino calculado (FRX) e o equivalente alcalino verificado na solução dos poros das diferentes misturas não é a mesma. Analisando-se o equivalente alcalino da solução dos poros, observa-se que as amostras contendo material pozolânico apresentam valor inferior às amostras REF e PQ, enquanto que quando o equivalente alcalino é determinado pelo FRX, ocorre o inverso. Conforme já mencionado, os materiais pozolânicos possuem capacidade de formar novos produtos e incorporar álcalis, o que justifica a redução da alcalinidade na solução dos poros.

O baixo equivalente alcalino das misturas contendo RCV não é coerente com a alta concentração de íons de cálcio verificada nestas amostras. Sabe-se que o teor de álcalis disponível reduz quando ocorre a formação de gel de C-S-H de baixa relação Ca/Si. O alto teor de cálcio (10,07 mmol/l) solúvel indica que o RCV pouco reagiu com o CH para formar produtos de C-S-H e fixar mais álcalis. Por sua vez o teor de ferro, na forma de hematita, do RCV é elevado em relação aos demais materiais. Assim, acredita-se que o óxido de ferro esteja dificultando ou retardando a dissolução da sílica, da alumina e dos álcalis, e sem a dissolução destes não há combinação de cálcio.

Avaliando-se o teor de alumina em solução dos materiais pozolânicos, destaca-se que as amostras com MK apresentaram a maior concentração. É possível que isso esteja relacionado ao alto teor de alumina deste material (conforme FRX) e também à presença de caulinita, fase identificada no DRX. A caulinita possui estrutura com maior conteúdo de grupos hidroxila que, na maioria das vezes, estão localizados na borda da camada estrutural das argilas. Esses grupos aumentam o potencial de desordem por desidroxilação, favorecendo a dissolução e a reação dos íons de alumínio com os íons de cálcio fornecidos pelo cimento. (FERNANDEZ, MARINERA, SCRIVENER, 2011). Salienta-se, ainda, que as amostras de MK apresentaram a menor concentração de cálcio em solução, evidenciando a sua capacidade de formação de produtos de C-S-H.

Em relação às amostras produzidas com $\text{Al}(\text{OH})_3$, verifica-se que as mesmas, com exceção do teor de 12%, apresentaram baixa concentração de alumínio em solução, de 0,06 e 0,07%. Este fato pode ser justificado com aporte em Shafaatian (2012), que explica que uma camada bloqueadora de aluminossilicato é formada na superfície do $\text{Al}(\text{OH})_3$, o que diminui a sua taxa de dissolução. O autor sugere que determinadas espécies de silicato podem adsorver na superfície de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e promover uma barreira física contra a difusão de íons de alumínio para a solução.

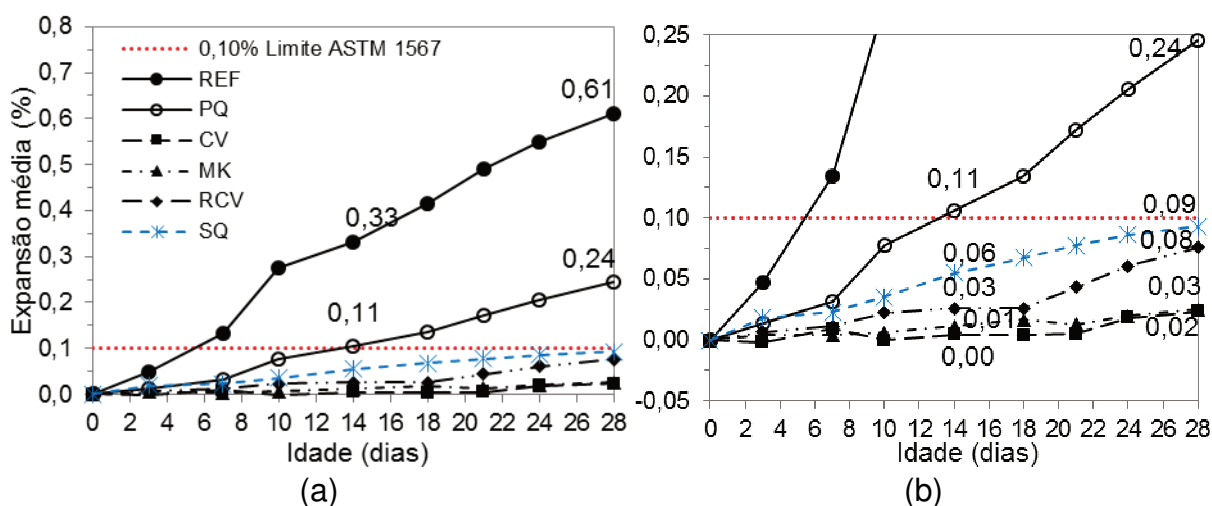
A presença de potássio e altos valores de pH levam a uma maior captação de alumínio em C-S-H e a concentrações mais elevadas de alumínio dissolvido. (L'HÔPITAL et al., 2015). Este fato pode ter contribuído para as amostras contendo MK e CV, que apresentaram 2,14 e 0,31 mmol/l de alumínio na solução dos poros e teor muito similar de potássio. Já as misturas contendo RCV, apresentaram baixo teor de potássio e, provavelmente, pouca formação de C-S-H, o que pode ter influenciado na não detecção de alumínio em solução. Além disso, Fernandez, Marinera e Scrivener (2011) salientam que as argilas ilíticas tendem a conservar a ordem de suas camadas estruturais, mesmo após completa desidroxilação, e com isso os grupos de alumínio permanecem presos entre o silicato tetraédrico, de modo a ser menos capazes de reagir e se dissolver.

4.4 Avaliação da Mitigação da RAA

A expansão média das amostras com cura de 48h, contendo os MCS e o sistema SQ ao longo do tempo, é apresentada nos gráficos da Figura 51. Os

resultados são apresentados em escala de (a) 0,0 à 0,8% e (b) -0,05 à 0,25%. Os gráficos em escala mais próxima de zero foram propostos com o intuito de melhorar a visualização das expansões, que em alguns casos se mantiveram muito próximas à este valor.

Figura 51 – Expansão média das misturas com MCS –cura de 48h



Fonte: Elaborada pela autora.

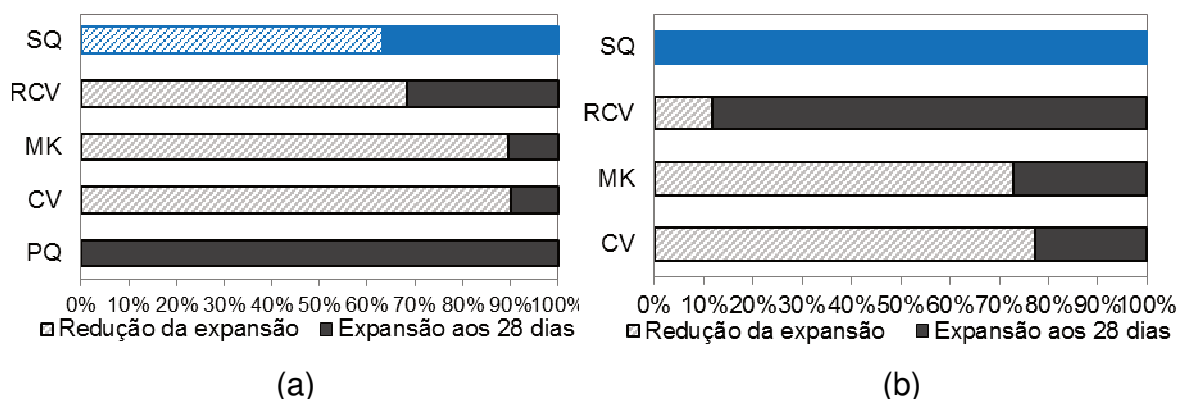
Verifica-se que todas as amostras produzidas com MCS apresentaram, aos 14 dias de imersão, expansões abaixo do limite de 0,10% da ASTM C1567 (2013). Os valores de expansão se mantiveram abaixo do limite até o final do ensaio e, portanto, pode-se considerar que estes materiais possuem potencial mitigador frente à RAA. Destaca-se que o RCV, entre os materiais estudados, foi o que apresentou o maior valor de expansão, atingindo 0,08% aos 28 dias. Embora este valor tenha se aproximado do limite de 0,10%, se comparado às amostras REF e PQ, o RCV reduziu as expansões em sete e três vezes, respectivamente.

As amostras contendo CV apresentaram os menores valores de expansão ao longo de todo ensaio. Os resultados da CV, com valores muito próximos à zero, são semelhantes aos observados por Isneini et al. (2016), ao substituir a mesma quantidade de material. Thomas (2011) salienta que o teor de CV necessário para mitigar ou reduzir as expansões leva em consideração fatores intrínsecos e extrínsecos, podendo aumentar quando o teor de cálcio e de álcalis for elevado neste material e, também, quando as condições de exposição da estrutura forem muito agressivas.

As amostras do sistema SQ também mantiveram suas expansões abaixo do limite de 0,10%, atingindo, aos 28 dias, o valor de 0,09%. Com exceção do RCV que apresentou valores de expansão muito próximos ao sistema SQ, os demais materiais propiciaram redução das expansões. Levando em consideração que o sistema SQ é composto somente por sílica ativa e pó de quartzo, pode-se constatar que existem outros elementos agindo e contribuindo na redução das expansões observadas com a CV e o MK.

O gráfico da Figura 52(a) permite visualizar a redução das expansões da CV, do MK, do RCV e do sistema SQ em comparação ao PQ e dos MCS em relação ao sistema SQ. Uma comparação entre o PQ e os MCS é estabelecida buscando-se avaliar as amostras em igualdade de consumo de cimento, o que permite identificar a contribuição dos MCS na mitigação da RAA. Neste caso, o PQ atua como um padrão secundário de referência e sugere-se que a quantidade de álcalis disponíveis para reagir é a mesma e, assim, a redução das expansões observada pode ser atribuída às características dos MCS.

Figura 52 – Redução das expansões (a) dos MCS e do sistema SQ em comparação ao PQ e (b) dos MCS em relação ao sistema SQ



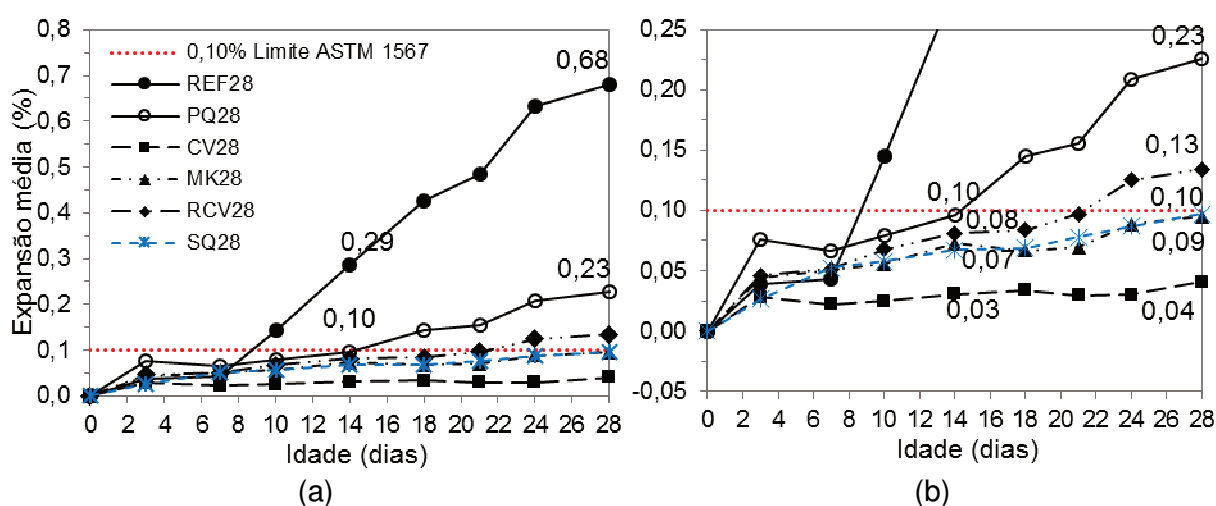
Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar na Figura 52(b) que, aos 28 dias de ensaio, os valores de expansão do SQ, do RCV, do MK e da CV foram 63%, 67%, 87% e 92% inferiores ao PQ, respectivamente. Os resultados demonstram a contribuição dos MCS na redução das expansões e evidenciam a capacidade destes materiais em mitigar a RAA, sendo, neste caso, a CV a mais eficiente, seguida do MK. Moser et al. (2010) verificaram redução de 85% das expansões com apenas 15% de substituição de cimento Portland por metacaulim, que pode estar associada ao teor de alumina presente no mesmo e à redução da concentração alcalina.

O RCV, embora tenha reduzido em 67% as expansões se comparado ao PQ, quase atingiu o limite de 0,10% da norma. Afshinnia e Poursaee (2015) também verificaram redução de cerca de 67% ao substituir 25% de cimento por RCV, no entanto, as expansões excederam o limite de 0,10%, atingindo, aos 14 dias, o valor de 0,29%. O mesmo comportamento foi observado por Turanli, Bektas e Monteiro (2003), onde houve redução das expansões, porém os valores ultrapassaram o limite da norma. Em relação ao sistema SQ as expansões da CV e do MK foram 78% e 67% inferiores, respectivamente, enquanto que o RCV apresentou redução de apenas 11%.

A Figura 53 apresenta os gráficos de expansão média ao longo do tempo das amostras pozolânicas e do sistema SQ, curadas por 28 dias antes da imersão em solução de NaOH.

Figura 53 – Expansão média das misturas com MCS - cura de 28 dias

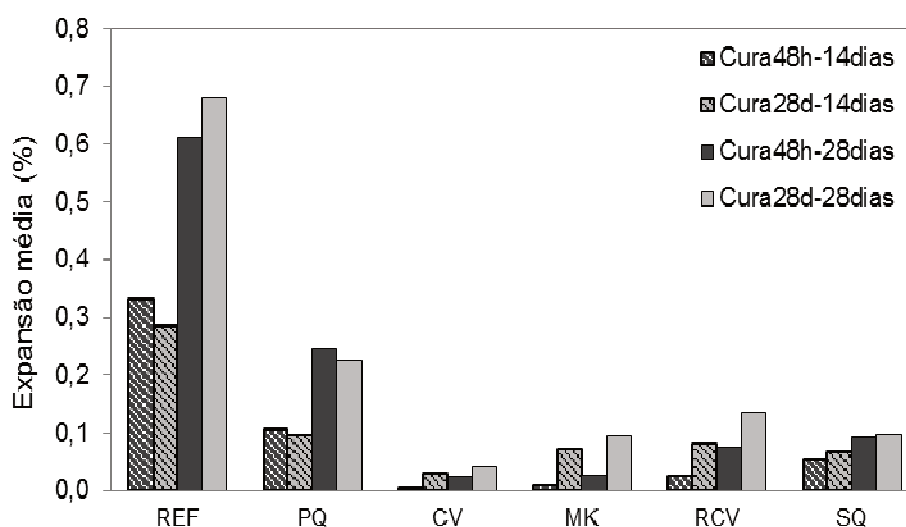


Fonte: Elaborada pela autora.

Verifica-se um crescimento linear das expansões ao longo do tempo. Aos 14 dias de ensaio, as misturas CV28, MK28 e RCV28 apresentaram expansões de 0,03%, 0,07% e 0,08%, respectivamente, permanecendo abaixo do limite normativo. A evolução da expansão da CV28 ao longo do tempo se manteve constante, e ao final do ensaio, a mesma atingiu o valor de 0,04%, enquanto que o MK28 se aproximou do limite de 0,10%, alcançando o valor de 0,09%, e o RCV28 superou o limite, atingindo o valor de 0,13%. Ao final do ensaio, as amostras do sistema SQ apresentaram expansão média de 0,10% e durante o ensaio mantiveram os valores abaixo do limite da norma.

Ao comparar o efeito da CV, do MK, do RCV e do sistema SQ com o PQ, verifica-se que, aos 28 dias de ensaio, houve redução das expansões da ordem de 83%, 61%, 43% e 57%, respectivamente. Em relação ao sistema SQ, o MK apresentou comportamento semelhante de expansão e atingiu valores muito próximos ao sistema. Já a CV destacou-se por apresentar redução das expansões de aproximadamente 60% e o RCV excedeu em 30% as expansões do sistema do sistema SQ. Deve-se considerar, ainda, que pode ter havido mudança da microestrutura das barras de argamassa com a incorporação dos materiais cimentícios suplementares, o que acarreta em uma maior ou menor porosidade e, conseqüentemente, menores ou maiores valores de expansão, respectivamente. Uma comparação entre os diferentes tempos de cura na evolução das expansões é apresentada no gráfico da Figura 54.

Figura 54 – Influência do tempo de cura nas reações de expansão



Fonte: Elaborada pela autora.

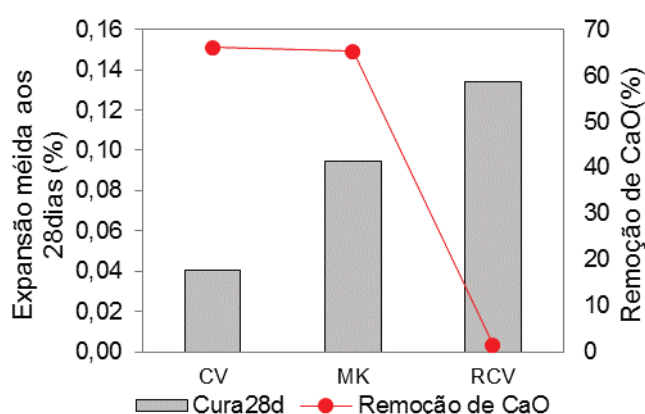
Observa-se que as expansões das amostras com cura úmida de 28 dias, com exceção do PQ, apresentaram ligeiro aumento nas expansões aos 28 dias de ensaio, porém, pode-se afirmar que o tempo de cura, neste caso, não exerceu influência significativa nas reações de expansão. A análise estatística foi realizada no Software Statistica, da StatSoft considerando um nível de significância de 5% ($p < 0,05$), implicando em um nível de 95% de confiança. Fares e Khan (2014) e Shon, Sarkar e Zollinger (2004) ao modificar o tempo de cura dos ensaios para 7 e 28 dias, respectivamente, também não verificaram diferenças significativas nas

expansões entre os tempos de cura. Fares e Khan (2014) observaram uma leve redução das expansões ao longo tempo, enquanto que Shon, Sarkar e Zollinger (2004) notaram um pequeno incremento nas expansões com a cura de 28 dias.

Com base no gráfico da Figura 54, verifica-se que a amostra REF28 apresentou, aos 14 dias de ensaio, expansões menores se comparada a amostra REF, entretanto, aos 28 dias este comportamento se inverteu. Este fato provavelmente está associado às reações de hidratação do cimento, de modo que as barras de argamassa curadas por 28 dias apresentam um maior grau de hidratação das partículas de cimento. Com isso, a matriz cimentícia torna-se mais densa e menos porosa, limitando o espaço para acomodação do gel sílico-alcalino e propiciando a formação de microfissuras.

Em relação aos materiais pozolânicos, sabe-se que para a CV e o RCV as reações com o hidróxido de cálcio ocorrem em idades mais tardias. Fernandes (2018) estudou a pozolanicidade dos materiais utilizados nesta pesquisa e verificou, pelo método de Fratini, que, aos 28 dias, a remoção de CaO da amostra de CV foi de 66,02%, do MK foi de 65,26% e o RCV apresentou-se pouco reativo, removendo apenas 1,48% de CaO. A relação entre a remoção de CaO e as reações de expansão das amostras curadas por 28 dias são demonstradas no gráfico da Figura 55.

Figura 55 – Relação entre a expansão média aos 28 dias e a remoção de CaO



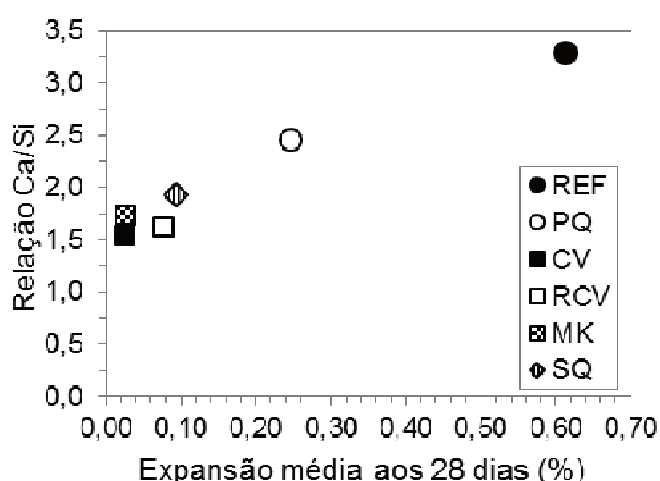
Fonte: Elaborada pela autora com base em Fernandes (2018, p. 105)

Destaca-se que o RCV, dentre os materiais cimentícios suplementares estudados, apresentou os maiores valores de expansão na idade final do ensaio e o menor percentual de remoção de CaO. Estas afirmações têm suporte também na

elevada concentração de íons cálcio verificada na solução dos poros da amostra de RCV, de 10,07 mmol/l, o que indica que este material pouco reagiu pozolanicamente. Assim, acredita-se que a disponibilidade do elevado teor de CaO do RCV tenha contribuído para a formação do gel sílico-alcálico e, conseqüentemente, das expansões. Embora a remoção de CaO tenha sido baixa, Fernandes (2018) verificou, pelo método da NBR 5752 (ABNT, 2014), que todos os materiais estudados (RCV, CV e MK) apresentaram índice de atividade pozolânica superior ao limite da NBR 12.653 (ABNT, 2014). As análises termogravimétricas TG/DTG também confirmaram o potencial pozolânico destes materiais. (FERNANDES, 2018).

Sabe-se que a composição química dos materiais pozolânicos pode influenciar na RAA, de modo a mitigar ou potencializar as reações de expansão. (CYR; RIVARD; LABRECQUE, 2009; CHAPPEX; SCRIVENER, 2013; RAJABIPOUR, et al., 2015; SAHA et al., 2018). A relação Ca/Si é um fator importante na determinação da capacidade de incorporação de álcalis e na formação dos produtos da reação. (HONG; GLASSER, 2002; MUNHOZ, 2007). Neste sentido, o gráfico da Figura 56 procurou relacionar os resultados de expansão com o fator Ca/Si, calculado com base na caracterização por FRX, das misturas estudadas.

Figura 56 – Relação entre o fator Ca/Si e as expansões aos 28 dias



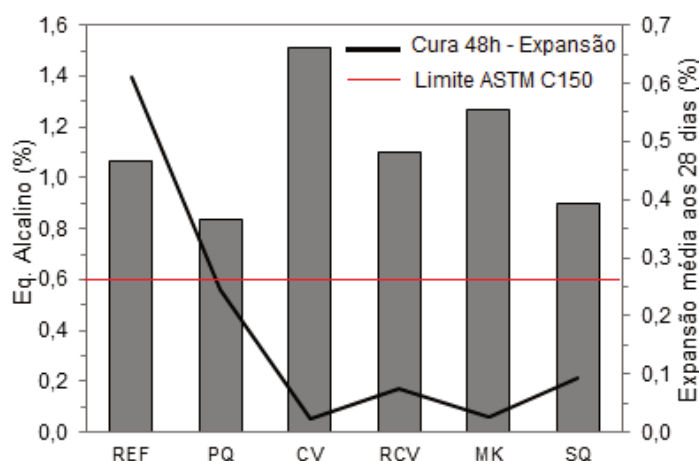
Fonte: Elaborada pela autora.

É possível verificar que existe uma relação entre as expansões e a relação Ca/Si das misturas, de modo que quanto maior o fator Ca/Si, maiores são as

reações de expansão. As amostras pozolânicas apresentaram os menores valores de relação Ca/Si, seguidas da amostra do sistema SQ e, por fim, as misturas PQ e REF. Munhoz (2007) e Cachepa (2017) também verificaram que as amostras pozolânicas apresentaram menores valores de relação Ca/Si e que existe uma tendência destas amostras induzirem a menores valores de expansão. Chatterji (1979) explica que ao introduzir materiais pozolânicos com baixo teor de cálcio, a relação Ca/Si é reduzida e, conseqüentemente, a incorporação de álcalis na estrutura de C-S-H é favorecida, reduzindo a quantidade de álcalis na solução dos poros e as reações de expansão.

O teor de álcalis do cimento ou das misturas é um parâmetro inicial para análise da ocorrência da RAA e possui limitações quando do uso com agregados potencialmente reativos. (ASTM C150, 2018). Levando em consideração o teor de sódio e potássio dos materiais, calculou-se o equivalente alcalino correspondente das misturas (Tabela 21) e o mesmo foi relacionado com as expansões médias aos 28 dias de ensaio. O resultado desta relação é apresentado no gráfico da Figura 57.

Figura 57 – Relação entre o equivalente alcalino e as reações de expansão



Fonte: Elaborada pela autora.

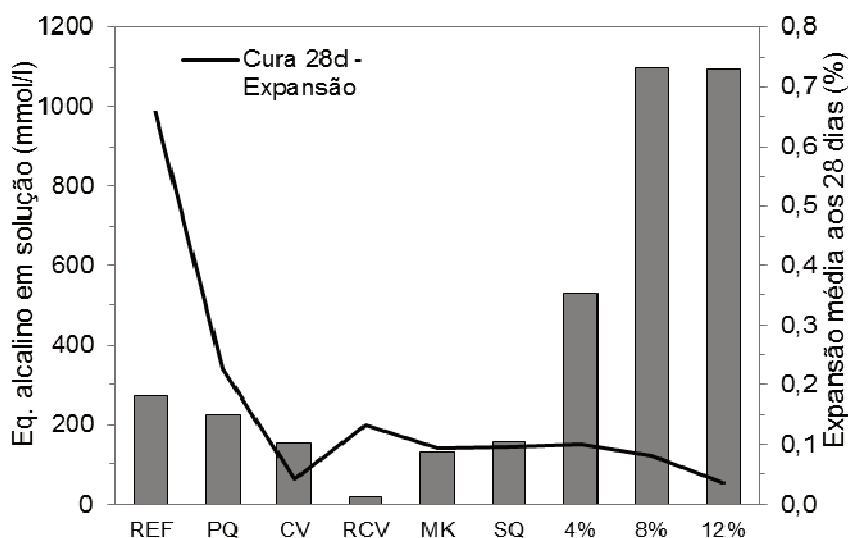
Todas as misturas apresentaram equivalente alcalino superior à 0,6%, que é o teor máximo de álcalis recomendado pela ASTM C150 (2018) para cimentos em contato com agregados reativos. Verifica-se que não há uma relação entre o equivalente alcalino e as reações de expansão, uma vez que as misturas com o maior equivalente alcalino apresentaram os menores valores de expansão média.

Resultados semelhantes foram verificados também por Tiecher (2006) e justificam-se pela adição de material pozolânico. Xu, Watt e Hudec (1995) explicam

que quando há a presença de adições minerais na mistura, ocorre uma reação não somente entre os álcalis e a sílica do agregado, mas também entre os álcalis e a sílica das adições minerais. Desta forma, Tiecher (2006) acredita que a sílica dos MCS pode reagir com os álcalis da solução dos poros antes da sílica amorfa dos agregados, reduzindo assim a disponibilidade de álcalis solúveis e a formação do gel sílico-alcálico. Apesar de válidas estas colocações, deve-se atentar que quando o método acelerado das barras de argamassa é utilizado, uma fonte externa de álcalis é continuamente fornecida, fazendo com que o conteúdo de álcalis presente no cimento ou nas misturas tenham efeitos desprezíveis ou muito pequenos na expansão.

Além do equivalente alcalino obtido a partir do ensaio de FRX, foi calculado também o equivalente alcalino com base na concentração de álcalis na solução dos poros. Este equivalente alcalino foi relacionado com os valores de expansão aos 28 dias de ensaio das misturas com cura de 28 dias e é apresentada na Figura 53, inclusive das amostras contendo 4%, 8% e 12% de alumina, que estão apresentados na sequência, na Figura 59.

Figura 58 – Equivalente alcalino na solução dos poros e expansões médias



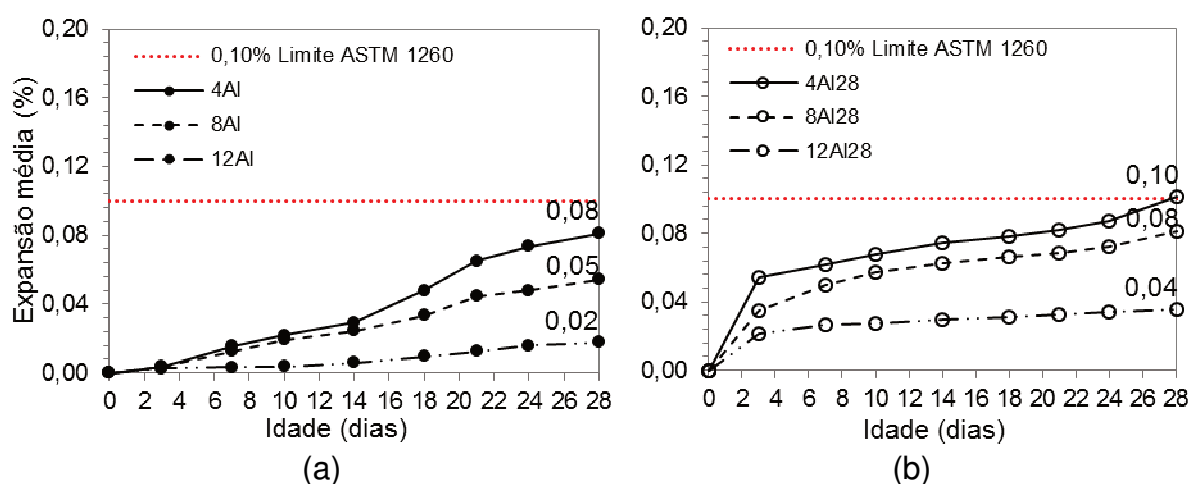
Fonte: Elaborada pela autora.

Verifica-se que, novamente, não é possível estabelecer uma relação entre o equivalente alcalino e as reações de expansão das amostras pozolânicas. Porém, é possível verificar que as misturas contendo material pozolânico apresentaram equivalente alcalino reduzido na solução dos poros, se comparadas às amostras de

REF e PQ. No entanto, o RCV, por exemplo, apresentou baixíssima concentração de álcalis na solução dos poros e, entre os materiais pozolânicos estudados, foi o que apresentou os maiores valores de expansão. As amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$ seguem o mesmo comportamento da CV e do MK, em que, à medida que o equivalente alcalino aumenta há um decréscimo nas expansões. Destaca-se, ainda, que a elevada concentração alcalina, principalmente de íons Na^+ das amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$, não interferiu no aumento das expansões.

Tendo em vista que não existe uma relação direta entre o equivalente alcalino das misturas e as reações de expansão e, ainda, que todos os materiais estudados, em diferentes níveis, apresentam potencial mitigador, acredita-se que outros elementos químicos, como a sílica, a alumina e o ferro, estejam atuando e sejam capazes de justificar o potencial de mitigação de cada material. Sabe-se por Chappex e Scrivener (2013) que a alumina exerce forte influência na mitigação da RAS, pois é capaz de inibir a dissolução da sílica reativa presente no agregado. Sendo assim, avaliou-se a incorporação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em substituição parcial ao cimento Portland, com cura normal e de 28 dias, na mitigação da RAA e os resultados são apresentados nos gráficos da Figura 59.

Figura 59 – Expansão média ao longo do tempo das amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$ (a) com cura normal e (b) cura de 28 dias.



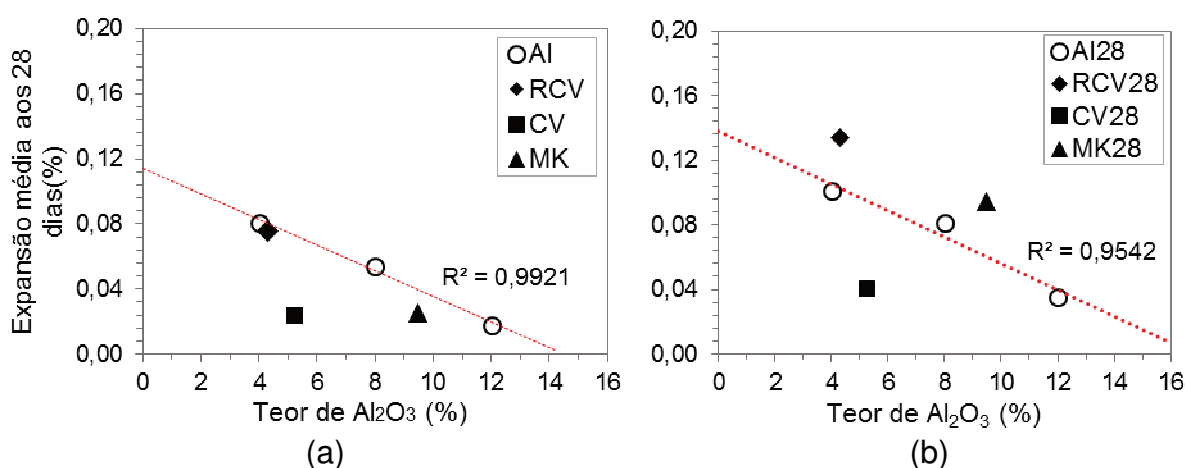
Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar que tanto as amostras com cura normal, quanto as amostras com cura de 28 dias apresentaram tendência de comportamento similar na evolução das expansões ao longo do tempo. Todas as amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresentaram redução das expansões em relação às amostras REF e PQ. Destaca-

se ainda, que todos os teores analisados mantiveram as expansões abaixo do limite normativo de 0,10%, podendo-se afirmar que quanto maior o teor de $\text{Al}(\text{OH})_3$, menores os valores de expansão observados. Houve um pequeno incremento nas expansões das amostras curadas por 28 dias, associado, provavelmente, a formação de uma matriz cimentícia mais densa e menos porosa. Além das características químicas, deve-se considerar a porosidade da matriz cimentícia, que quando é maior, permite uma maior acomodação dos produtos da RAA.

Shafaatian (2012) ao compor misturas com 15% e 20% de $\text{Al}(\text{OH})_3$ verificou que aos 14 dias de ensaio, o teor de 15% foi capaz de reduzir em 64% as expansões em relação ao referênci. O autor acredita que dois mecanismos relacionados ao alumínio estão atuando na dissolução da sílica amorfa. O primeiro deles é a formação de uma camada de aluminossilicato estável, capaz de proteger as partículas de sílica dos ataques de íons hidroxila. O segundo é que a presença de alumina em solução tende a formar uma espécie de envelopamento do agregado, através da sua adsorção na superfície de sílica. (SANG, et al. 1994; SHAFATIAN, 2012). A Figura 60 apresenta um gráfico que relaciona os valores de expansão e o teor de alumina presente nas misturas, compostas com $\text{Al}(\text{OH})_3$ e com material pozolânico, nas duas idades de cura.

Figura 60 – Relação entre o teor de Al_2O_3 dos MCS e do $\text{Al}(\text{OH})_3$ e as reações de expansão com cura (a) normal e (b) 28 dias.



Fonte: Elaborada pela autora.

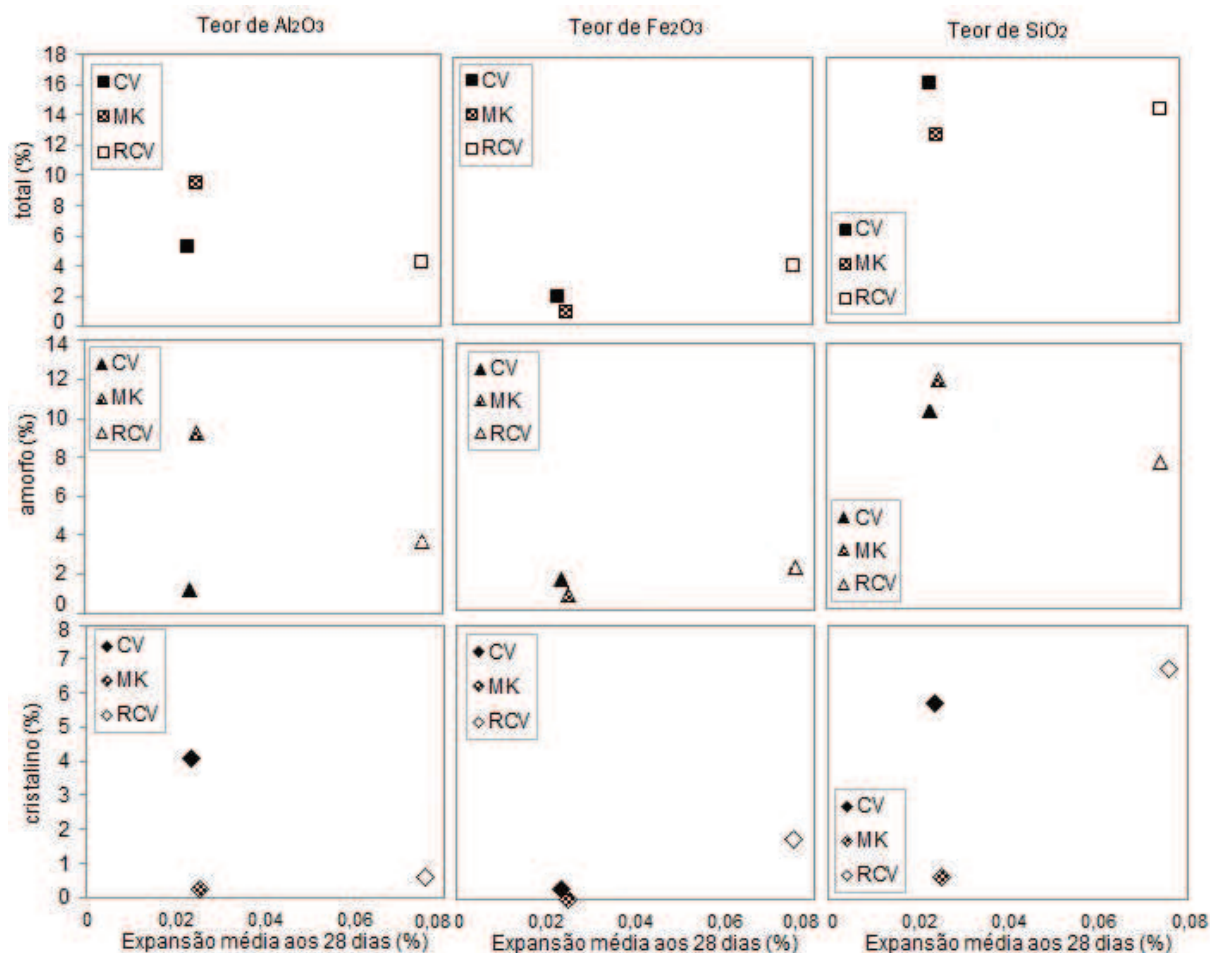
Verifica-se que existe uma boa correlação, $R^2 = 0,9921$ e $R^2 = 0,9542$, entre os resultados das amostras produzidas com $\text{Al}(\text{OH})_3$, tanto com o tempo de cura normal quanto com a cura de 28 dias. No entanto, este comportamento não se

repete na análise do teor de alumina presente nos MCS e nas reações de expansão. Observa-se que as amostras MK e RCV apresentam comportamento que se aproximam do comportamento ajustado pela linha de tendência das misturas com o Al(OH)_3 , enquanto que a menor expansão apresentada pela mistura com CV indica um comportamento que diverge desta tendência.

De maneira geral, o teor de alumina parece ser importante na mitigação da RAA, pois em soluções contendo sílica amorfa (proveniente do agregado), a concentração de Al tende a diminuir e, portanto, deve ser suficiente para garantir a mitigação da dissolução da sílica amorfa. (SHAFATIAN, 2012). No entanto, verificou-se que o MK possui praticamente o dobro de alumina da CV e as misturas que os contém apresentaram valores de expansão similares, enquanto que o RCV possui teor de alumina próximo ao da CV e apresentou as maiores expansões. Assim, pode-se inferir que somente o teor de alumina não seja um fator determinante no potencial de mitigação dos materiais. Supõe-se que a forma como os átomos de alumina estão dispostos e disponíveis é determinante na sua capacidade de incorporação nas partículas de sílica do agregado reativo e, conseqüentemente, no seu potencial de mitigação. Conforme já mencionado, além da alumina, acredita-se que a sílica e o ferro também possam influenciar nas reações de expansão.

Fernandes (2018) avaliou a influência do teor de sílica, alumina e ferro dos mesmos materiais pozolânicos estudados neste trabalho, no índice de atividade pozolânica e, para isso, determinou o teor de óxidos pozolânicos totais, cristalinos e amorfos, conforme o método proposto por Keppert et al. (2017), Singh e Subramaniam (2016a) e Singh e Subramaniam (2016b). O cálculo é baseado na mineralogia e na composição química dos materiais e retorna valores aproximados. Assim, a Figura 61 apresenta um conjunto de gráficos que relacionam o teor total, amorfo e cristalino de alumina, ferro e sílica de cada mistura com as expansões aos 28 dias de ensaio, com argamassas curadas por 48 horas.

Figura 61 – Relação entre o teor de óxidos pozolânicos e as reações de expansão



Fonte: Elaborada pela autora com base em Fernandes (2018, p. 98).

Verifica-se que os valores de expansão e os teores de alumina das misturas não apresentam correlação. Em relação ao teor de alumina total, é possível observar que a CV e o RCV estão praticamente no mesmo nível, porém as expansões de ambos são muito diferentes, com o RCV apresentando valores de expansão cerca de quatro vezes maior que a CV. Isso leva a crer que, de fato, somente o teor de alumina total não explica expansões observadas. O MK, além de apresentar o maior teor de alumina entre os materiais estudados, apresentou também a maior concentração de alumínio na solução dos poros e isso pode estar relacionado ao maior conteúdo de grupos hidroxila da caulinita, que aumentam o potencial de desordem por desidroxilação, favorecendo a dissolução de íons de alumínio. (FERNANDEZ, MARINERA, SCRIVENER, 2011). No entanto as argamassas com MK apresentaram valores expansões equivalentes às misturas com CV.

A alumina é capaz de incorporar-se nas partículas de sílica amorfa, formando uma espécie de barreira, que impede a dissolução da sílica amorfa e evita o contato da mesma com os álcalis em solução. Acredita-se que a alumina incorporada nas partículas de sílica reativa encontra-se na forma tetraédrica (AlO_4) e, a presença desta alumina implica na formação de ânions de aluminossilicatos, que devido à sua carga negativa, tendem a repelir os íons hidroxila responsáveis pela dissolução da sílica amorfa. (ILER, 1973, KONING et al., 2007; CHAPPEX, SCRIVENER, 2013).

Neste sentido, o teor de alumina cristalina presente nos materiais parece ser um parâmetro relevante. Levando-se em consideração que as amostras de CV apresentaram valores de expansão similares aos das amostras de MK e a diferença entre o teor total de alumina, identificada por FRX, de ambos é de 17%, supõe-se que não o teor total, mas o teor de alumina cristalina das amostras contendo CV esteja influenciando na obtenção de valores baixos de expansão. A partir do difratograma da CV identificou-se picos cristalinos na forma de mulita e Fernandes (2018) verificou que o teor de alumina cristalina da CV foi de aproximadamente 16%. Assim, considerando-se que a alumina incorpora na estrutura da sílica na forma tetraédrica, pressupõe-se que para assumir esta forma atômica ela precisa apresentar estrutura cristalina.

Ao analisar o teor total e cristalino de sílica de cada material e as expansões, é possível verificar que não existe uma correlação entre os valores. Em relação ao teor cristalino, este resultado era esperado, uma vez que a sílica cristalina não possui capacidade de reagir com o C-H para formar novos produtos. Já o teor de sílica amorfa apresenta boa correlação, com $R^2 = 0,8412$, porém não retrata o que tem se visto na literatura, que elevados teores de sílica amorfa tendem a potencializar as reações de expansão. O RCV, em comparação ao MK e à CV, apresentou menor teor de sílica amorfa e os maiores valores de expansão. Isso leva a crer que existem outros elementos presentes nos materiais que possam estar atenuando o efeito da sílica amorfa, além do fato do teor de sílica dos materiais não ultrapassar 65% do total de óxidos.

Sabe-se que elevados teores de sílica amorfa de partículas muito finas podem levar à formação de aglomerados. Diamond, Sahu e Thaulow (2004) e Mass, Ideker e Juenger (2007) explicam que quando ocorrem aglomerados de partículas de sílica, estas podem atuar como agregados reativos, que reagem com os álcalis presentes

na solução dos poros. No entanto, neste caso, o teor de alumina dos materiais parece se sobressair de modo a controlar a dissolução da sílica amorfa.

Em relação ao teor de ferro, destaca-se o RCV, que apresentou as maiores expansões e o maior teor de ferro cristalino, provavelmente associado à hematita identificada no ensaio de DRX. Segundo Ghorbel e Samet (2013) teores de ferro acima de 2,7% propiciam a deposição de um gel de hematita sobre a superfície da caulinita, formando uma barreira e impedindo o contato entre as suas partículas e a solução aquosa que, conseqüentemente, dificulta a formação da reação pozolânica. Esta afirmação é substanciada pela alta concentração de cálcio na solução dos poros, que sugere que o RCV pouco reagiu com o C-H para formar C-S-H secundário.

Com a redução da atividade pozolânica, além do alto teor de cálcio disponível, a mobilidade de álcalis é aumentada, propiciando a ocorrência da RAA. Ainda que o RCV não tenha apresentado fases de caulinita na DRX, Souza et al. (2005) salientam que grande parte das argilas utilizadas para a produção de cerâmica vermelha possuem, além da illita, a caulinita como fase mineral. Portanto, os maiores valores de expansão observados nas amostras contendo RCV podem estar associados ao elevado teor de ferro presente neste material (15,67%) e à elevada concentração de cálcio na solução dos poros, que indica uma deficiência na formação da reação pozolânica.

5 CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as considerações finais do trabalho, com base nos resultados obtidos a partir do programa experimental, e as sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Considerações Finais

Este trabalho teve por objetivo geral analisar os parâmetros químicos e mineralógicos de três MCS ricos em sílica e alumina, o MK, a CV e o RCV na mitigação da RAA. Com base nos resultados de expansão obtidos e levando em consideração a caracterização dos materiais e da solução dos poros das misturas, foi possível concluir que todas os MCS estudados apresentam potencial para mitigar a RAA, porém em diferentes níveis.

A **caracterização química** permitiu identificar o teor de alumina, sílica e ferro presente em cada um dos materiais. O MK, a CV e o RCV apresentaram teor de alumina de 37,96%, 20,97%, e 17,16%, respectivamente. A CV apresentou o maior percentual de sílica, 64,69%, seguida do RCV, 58,07% e, por fim, o MK com 50,83%. Em relação ao teor de ferro, o RCV apresentou o maior percentual dentre os materiais estudados, 16,03%, enquanto que a CV apresentou, aproximadamente, metade deste valor e o MK, apenas 3,22% de ferro. A partir da caracterização química dos materiais foi possível calcular o **equivalente alcalino** das misturas. A mistura contendo CV apresentou o maior equivalente alcalino, atingindo o valor de 1,51%, principalmente, devido ao seu elevado teor de sódio e de potássio em relação aos demais materiais. As amostras de referência, produzidas somente com cimento Portland, superaram o limite máximo de 0,6% de equivalente alcalino recomendado pela ASTM C150 (2018) quando do uso de agregados reativos, apresentando valor de 1,07%.

Em relação à **caracterização mineralógica**, verificou-se nos difratogramas de todos os materiais pozolânicos, a presença de área alargada com descolamento da linha de base, o que caracteriza o halo de amorfismo. A presença do halo de amorfismo indica a reatividade dos MCS. Além disso, todos os materiais apresentaram picos cristalinos de sílica na forma de quartzo e destaca-se a

presença de hematita, muscovita e anortita no RCV, mulita e hematita na CV e caulinita e muscovita no MK.

Todos os MCS passaram por processos de beneficiamento para atender o critério de dimensão de partículas de $d_{50} \pm 2\mu\text{m}$, o que acarretou na alteração das suas **propriedades físicas e morfológicas**. A redução da dimensão das partículas modificou a morfologia das mesmas, tornando-as menos lisas e mais rugosas, o que contribuiu, juntamente com a menor dimensão de partículas, para o aumento da área superficial específica dos materiais.

O **agregado reativo** adotado para a avaliação da eficiência dos materiais pozolânicos e demais sistemas na mitigação da RAA foi classificado, através da análise petrográfica, como uma obsidiana, composta basicamente por vidro vulcânico. A rocha apresenta o óxido de silício como elemento majoritário em sua composição química e a partir da caracterização mineralógica, observou-se a presença de halo de amorfismo. Através do ensaio acelerado, o agregado foi classificado como reativo, atingindo valor de expansão média de 0,61%, aos 28 dias de ensaio. A análise de MEV-EDS confirmou a presença do gel característico da RAA nas amostras contendo cimento e agregado reativo.

As amostras com PQ configuraram um **padrão secundário de referência** e permitiram verificar que a redução do consumo de cimento acarreta em menores valores de expansão. Neste caso, a redução de 25% de cimento promoveu redução de aproximadamente 60% nas reações de expansão. Portanto, ao considerar o efeito dos materiais pozolânicos na mitigação da RAA, recomenda-se levar em consideração o teor de substituição e, conseqüentemente, a quantidade de cimento retirado da mistura, que implica em uma menor quantidade de álcalis disponíveis.

A partir da análise da **solução dos poros** das misturas, foi possível verificar que ao utilizar materiais pozolânicos, ocorre redução da concentração de álcalis e da alcalinidade da solução, em comparação às misturas contendo apenas cimento Portland. No entanto, ao empregar $\text{Al}(\text{OH})_3$ houve um aumento expressivo de íons alcalinos em solução. Observou-se que as misturas contendo RCV apresentaram elevada concentração de cálcio, o que indica que este material pouco reagiu pozolanicamente. Em relação à concentração de alumínio em solução, dentre as misturas contendo os materiais pozolânicos estudados, destaca-se a do MK, que apresentou o maior teor, de 2,14 mmol/l.

Ao considerar **duas idades de cura**, 48h e 28 dias, previamente ao ensaio acelerado das barras de argamassa, constatou-se que, embora nas amostras curadas por 28 dias tenha ocorrido ligeiro aumento das expansões, o tempo de cura não exerceu influência significativa nos resultados.

A utilização dos **materiais pozolânicos sílicoaluminosos** em substituição parcial ao cimento Portland, no teor de 25%, mostrou-se eficaz na mitigação da RAA. Todos os materiais apresentaram expansões abaixo do limite normativo, de 0,10%, aos 14 dias de ensaio, porém o potencial de mitigação variou conforme o tipo de MCS empregado. Ao comparar os valores de expansão das misturas pozolânicas contendo CV, MK e RCV e os valores de expansão das amostras do padrão secundário, PQ, verifica-se redução das expansões da ordem de 92%, 87% e 67%, respectivamente. Ainda, ao comparar CV, MK e RCV com as amostras do sistema SQ, verifica-se reduções da ordem de 78%, 67% e 11%, respectivamente. Ao estabelecer uma relação com o sistema SQ, foi possível isolar o efeito da sílica e verificar que a alumina presente nos materiais parece contribuir na redução das expansões.

Diante da possível **influência da alumina** na mitigação da RAA, investigou-se o efeito da incorporação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em matrizes cimentícias e verificou-se que existe boa correlação entre os resultados de expansão e o teor de alumina empregado, de modo que quanto maior o teor de alumina, menor o valor de expansão. No entanto, este comportamento não se repete na análise do teor de alumina presente nas misturas pozolânicas, onde observa-se que as amostras contendo MK e RCV se aproximam da linha de tendência ajustada para as misturas com $\text{Al}(\text{OH})_3$, enquanto que a CV, por apresentar menores valores de expansão, diverge desta tendência.

Desta forma, ao considerar apenas o **teor** de alumina dos materiais, não é possível justificar os resultados de expansão obtidos, uma vez que o RCV apresentou teor de Al_2O_3 semelhante ao da CV e o dobro das expansões. Além disso, o MK apresentou aproximadamente o dobro da quantidade de Al_2O_3 e valores de expansão cerca de 50% inferiores, se comparado ao RCV. Assim, verifica-se que a presença de alumina é fator determinante na mitigação da RAA. No entanto, o teor de alumina parece não ser tão relevante quanto a sua estrutura mineralógica, pois, de acordo com o que têm-se visto na literatura, o que garante a inibição da dissolução da sílica reativa presente no agregado é a alumina capaz de incorporar

nas partículas de sílica. Nesta analogia, o potencial de mitigação da CV pode estar associado, entre outros fatores, ao teor de alumina cristalina presente neste material, que foi cerca de quatro vezes superior aos demais materiais.

Além disso, existem fatores que podem comprometer o efeito da alumina. Isto é, a presença de elevados teores de ferro na forma de hematita, que é o caso do RCV, podem dificultar a dissolução da alumina e, assim, a quantidade de alumina disponível em solução para combater a dissolução da sílica amorfa presente no agregado, é menor. O RCV, dentre os materiais estudados, apresentou a maior quantidade de ferro cristalino, que encontra-se, conforme verificado no ensaio de DRX, na forma de hematita. Este fato pode ter contribuído para o menor potencial de mitigação do RCV frente à RAA.

De modo geral, pode-se concluir que todos os materiais pozolânicos silicoaluminosos estudados possuem potencial para mitigar a RAA, porém em diferentes níveis. Desta forma, a disponibilidade dos elementos químicos e a cristalinidade/mineralogia destes elementos, presentes em cada material, deve ser considerada na explicação da mitigação da RAA. Além disso, deve-se atentar para a mudança da estrutura interna das barras de argamassa, isto é, o aumento ou a redução da porosidade, que influencia diretamente nos resultados de expansão.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

No decorrer do trabalho verificou-se a possibilidade de complementação de alguns resultados através de outros estudos mais específicos sobre o tema abordado. Desta forma sugere-se para trabalhos futuros:

- a) avaliar o efeito do teor de ferro presente no RCV na inibição da dissolução da sílica e da alumina na solução dos poros;
- b) avaliar a porosidade das amostras com a cura de 48h e 28 dias, antes e depois da imersão em solução de NaOH;
- c) identificar a formação de zeólitas com os diferentes tipos de MCS nas bordas do agregado, por meio de técnicas analíticas;
- d) analisar a capacidade de dissolução da alumina em soluções com diferentes alcalinidades.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S.; KAZMI, S. M. S.; MUNIR, M. J. Potential of rice husk ash for mitigating the alkali-silica reaction in mortar bars incorporating reactive aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 132, p. 61-70, 2017.
- ADORNO, C. DOS S.; MEDEIROS, M. H. F. DE; HOPPE FILHO, J.; RÉUS, G. C. Effects of the addition of red ceramic, limestone filler and rice husk ash in alkali silica reaction. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v.3, p. 1-11, 2018.
- AFSHINNIA, K.; POURSAEE, A. The potential of ground clay brick to mitigate Alkali-Silica Reaction in mortar prepared with highly reactive aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 95, p 164-170, 2015.
- AFSHINNIA, K.; RANGARAJU, P. R. Efficiency of ternary blends containing fine glass powder in mitigating alkali-silica reaction. **Construction and Building Materials**, v. 100, p. 234-245, 2015.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI). **ACI 221.1R-98**: state-of-the-art report on alkali-aggregate reactivity. Farmington Hills, Aug. 19, 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM C-150/18**: Standard specification for Portland cement. West Conshohocken, 2018.
- _____. **ASTM C-305/14**: Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency. West Conshohocken, 2014.
- _____. **ASTM C-1260/14**: Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (Mortar-Bar Method). West Conshohocken, 2014.
- _____. **ASTM C-1567/13**: Standard Test Method for Determining the Potential Alkali-Silica Reactivity of Combinations of Cementitious Materials and Aggregate (Accelerated Mortar-Bar Method). West Conshohocken, 2013.
- _____. **ASTM C-1293/15**: Standard Test Method for Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction. West Conshohocken, PA, 2015
- _____. **ASTM C-227/10**: Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method).
- _____. **ASTM C-441/17**: Standard Test Method for Effectiveness of Pozzolans or Ground Blast-Furnace Slag in Preventing Excessive Expansion of Concrete Due to the Alkali-Silica Reaction.
- ANDRADE, W. P. de. (Ed.). **Concretos massa, estrutural, projetado e compactado com rolo**: ensaios e propriedades. São Paulo: Pini, 1997.
- 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. Rio de Janeiro, 2008a.

_____. **NBR 15577-2:** Agregados – Reatividade álcali-agregado – Parte 2: Coleta, preparação e periodicidade de ensaios de amostras de agregados para concreto. Rio de Janeiro, 2008b.

_____. **NBR 15577-3:** Agregados – Reatividade álcali-agregado – Parte 3: Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto. Rio de Janeiro, 2008c.

_____. **NBR 15577-4:** Agregados – Reatividade álcali-agregado – Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. Rio de Janeiro, 2008d.

_____. **NBR 15577-5:** Agregados – Reatividade álcali-agregado – Parte 5: Determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. Rio de Janeiro, 2008e.

_____. **NBR 15577-6:** Agregados – Reatividade álcali-agregado – Parte 6: Determinação da expansão em prismas de concreto. Rio de Janeiro, 2008f.

_____. **NBR 7215:** Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **NBR 5752:** Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 12653:** Materiais pozolânicos – Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 15894:** Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta.

AMORIM, L. V.; PEREIRA, A. S. G.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Reciclagem de Rejeitos de Cerâmica Vermelha e da Construção Civil para Obtenção de Aglomerantes Alternativos. **Cerâmica Industrial**, v. 5, p. 35-46, 2000.

BEKTAS, F.; TURANLI, L.; WANG, K.; CEYLAN, H. Comparative Performance of Ground Clay Brick in Mitigation of Alkali-Silica Reaction. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 19, p. 1070-1078, 2007.

BLIGHT, G. E.; ALEXANDER, M. G. **Alkali-Aggregate Reaction and Structural Damage to Concrete:** Engineering assessment, repair and management. Taylor & Francis, Balkema, London, 2011.

BROEKMANS, M. A. T. M. Deleterious Reactions of Aggregate With Alkalis in Concrete. In: BROEKMANS, M. A. T. M. (Ed.); PÖLLMANN, H (Ed.). **Applied Mineralogy of Cement & Concrete:** Reviews in Mineralogy and Geochemistry. The mineralogical society of américa, USA, 2012, p. 279-343.

BRUNO, G. **Contribuição na caracterização de agregados comercializados na grande Natal com ênfase na reação álcali-agregado.** 2014. 117f. (Dissertação) Mestrado – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

CHANHAM, I. PAGE, C.L.; NIXON, P. J. Aspects of the pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 17, p. 839-844.

CHAPPEX, T.; SCRIVENER, K. Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1049-1054, 2012.

_____. The influence of aluminium on the dissolution of amorphous silica and its relation to alkali silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1645-1649, 2012.

_____. The Effect of Aluminum in Solution on the Dissolution of Amorphous Silica and its Relation to Cementitious Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96[2], p. 592-597, 2013.

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

COUTO, Tiago Andrade. **Reação álcali-agregado: Estudo do fenômeno em rochas silicosas**. 2008. 191 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Mestrado em Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.

CRUZ, C. J.; MANCIO, M.; SCHOMGLIN, K.; HARVEY, J.; MONTEIRO, P.; ALI, A. Accelerated Laboratory Testing for Alkali-Silica Reaction Using ASTM 1293 and Comparison with ASTM 1260. Draft report prepared for the California Department of Transportation. **Pavement Research Center**, Institute of Transportation Studies, University of California, Berkeley. 2004.

CYR, M.; RIVARD, P.; LABRECQUE, F. Reduction of ASR-expansion using powders ground from various sources of reactive aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, p. 438-446, 2009.

DAL MOLIN, D. C. C. Técnicas Experimentais para o Estudo da Microestrutura. In: ISAIA, Geraldo Cechella. (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007. p. 408-409.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições Minerais. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 1 ed. 2011. v. 1, cap. 8, p. 261-309.

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

DESCHENES JR., R. A.; HALE, W. M. Alkali-Silica Reaction in Concrete with Previously Inert Aggregates. **Journal of Performance of Constructed Facilities**, 2016.

DETWILER, R. The Role of Fly Ash Composition in REducing Alkali-Silica Reaction. **Research & Development Information**, Portland Cement Association, 1997.

DIAMOND, S. A review of alkali-silica reaction and expansion mechanisms - reactive aggregates. **Cement and Concrete Research**, v. 6, p. 549-560, 1976.

DIAMOND, S.; SAHU, S. Densified silica fume: particle sizes and dispersion in concrete. **Materials and Structures**, v. 39, p. 849–859, 2006.

DIAMOND, S.; SAHU, S.; THAULOW, N. Reaction products of densified silica fume agglomerates in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1625-1632, 2004.

DUCHESNE J.; BERUBE, M. A. The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: another look at the reaction mechanisms part 2: pore solution chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 2, p. 221-230, 1994.

DUNANT, C. F.; SCRIVENER, K. L. Effects of aggregate size on alkali–silica-reaction induced expansion. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 745-751, 2012.

FARES, G.; KHAN, M. I. The effect of curing time on the ASR expansion of different HPC Composites. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 124-132, 2014.

FENGYAN, W.; XIANGHUI, L.; YINONG, L. V.; ZHONGZI, X. Effect of Pozzolanic Reaction Products on Alkali-silica Reaction. **Journal of Wuhan University of Technology**, v. 21, 2006.

FERNANDES, A. J. M. M. **Influência do teor de sílica e alumina no comportamento pozolânico de materiais cimentícios suplementares**. 2018. 167f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2018.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 113–122, 2011.

FURNAS, Equipe de. Laboratório de concreto. In: ANDRADE, W. P. de. (Ed.). **Concretos massa, estrutural, projetado e compactado com rolo: ensaios e propriedades**. São Paulo: Pini, 1997.

GARCIA, E.; CABRAL JR, M.; QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. F. Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV): Uma Alternativa como Material Pozolânico. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 31-38, 2014.

GHORBEL. H.; SAMET, B.. Effect of iron on pozzolanic activity of kaolin. **Construction and Building Materials**, v. 44, p.185–191, 2013.

GIACCIO, G.; BOSSIO, M. E.; TORRIJOS, M. C.; ZERBINO, R. Contribution of fiber reinforcement in concrete affected by alkali–silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 310-317, 2015.

GLASSER, F. P. Chemistry of the alkali-aggregate reaction. In: SWAMY, R. N. (Ed.). **The alkali-silica reaction in concrete**. Glasgow: Blackie and Son, 1992. p. 30-52.

GONÇALVES JP, TAVARES LM, TOLEDO FILHO RD, FAIRBAIRN EMR. Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick. **Construction and Building Materials**, v.23, p.1971–1979, 2009.

GUILLANTE, P.; DAUDT, J. C. M.; GIL, L.; KULAKOWSKI, M. P. Efeito do emprego de aditivo superplastificante e pozolanas na reação álcali-agregado. In: 59^o Congresso Brasileiro do Concreto, 2017, Bento Gonçalves. **Anais...** São Paulo, IBRACON, 2017.

GRATTAN-BELLEW, P. E.; BEAUDOIN, J. J.; VALLE, V. G. Effect of aggregate particle size and composition on expansion of mortar bars due to delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 8, p.1147-1156, 1998.

HAMILTON, K. E.; COKER, E. N.; SACCO JR, A.; DIXON, A. G.; THOMPSON, R. W. The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX. **Zeolites**, v. 13, p. 645-653, 1993.

HASPARYK, N. P. **Investigação dos mecanismos da reação álcali-agregado - efeito da cinza de casca de arroz e da sílica ativa**. 1999. 257 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 1999.

_____. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. 2005. 326 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

_____. Reação álcali-agregado no concreto. In: ISAIA, Geraldo Cechella. (Org.). **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 933-1002.

HE, C.; OSBZCKB, B.; MAKOVICKY, E. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects. **Cement and Concrete Research**, v. 25. n. 8, p. 1691-1702,1995.

HERNÁNDEZ-CRUZ, D.; HARGIS, C. W.; DOMINOWSKI, J.; RADLES, M. J.; MONTEIRO, P. J. M. Fiber reinforced mortar affected by alkali-silica reaction: A study by synchrotron microtomography. **Cement and Concrete Composites**, v. 68, p. 123-130, 2016.

HONG, S. Y.; GLASSER, F. P. Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels Part II. Role of alumina. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1101-1111, 2002.

ILER, R. K. Effect of Adsorbed Alumina on the Solubility of Amorphous Silica in Water, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 43, p. 399–408, 1973.

ISNEINI, M.; SAGAWA, Y; HAMADA, H.; YAMAMOTO, D. An Experimental Study on Mitigating Alkali Silica Reaction by Using Fly Ash (FA) in Combination with Silica Fume and Expanded Perlite Powder (EPP). **MATEC Web of Conferences**, v. 47, 2016.

KATAYAMA T.; JOHN, S. T. DA, FUTAGAWA, T. The petrographic comparison of some volcanic rocks from Japan and New Zealand - potential reactivity related to

interstitial glass and silica minerals. In: **Procs 8th ICAAR**. Okada K, Nishibayashi S, Kawamura M (eds) Kyoto, Japan, p. 537-542, 1989.

KAWABATA, Y.; YAMADA, K. The mechanism of limited inhibition by fly ash on expansion due to alkali–silica reaction at the pessimum proportion. **Cement and Concrete Research**, v. 92, p. 1-15, 2017.

KAWAMURA M.; TAKEMOTO, K. Correlation between pore solution composition and alkali silica expansion in mortars containing various fly ashes and blastfurnace slags. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 10, n. 4, p. 215-223, 1988

KAZMIERCZAK, C. S. Produtos de cerâmica vermelha. In: ISAIA, Geraldo Cechella. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. São Paulo: IBRACON, 2010. p. 565-588.

KEPERT, M.; URBANOVÁ, M.; BRUS, J.; CÁCHOVÁ, M.; FORT, J.; TRNÍK, A.; SCHEINHERROVÁ, L.; ZÁLESKÁ, M.; CERNY, R. Rational design of cement composites containing pozzolanic additions. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 411-418, 2017.

KIM, T.; OLEK, J.; JEONG, H. Alkali–silica reaction: Kinetics of chemistry of pore solution and calcium hydroxide content in cementitious system. **Cement and Concrete Research**, v. 71, p. 36-45, 2015.

KNUDSEN, T.; THAULOW, N. Quantitative Microanalyses of Alkali–Silica Gel in Concrete, **Cement and Concrete Research**, v.5, p.443–54, 1975.

KONING, E.; GEHLEN, M.; FLANK, A. M.; CALAS, G.; EPPING, E. Rapid Post-Mortem Incorporation of Aluminum in Diatom Frustules: Evidence From Chemical and Structural Analyses,” **Marine Chemistry**, v.106, p. 208 –22, 2007.

KORKANC, M.; TUGRUL A. Evaluation of selected basalts from the point of alkali–silica reactivity. **Cement and Concrete Research**, v.35, p. 505– 512, 2005.

KOSMATKA, S. H.; KERKHOFF, B.; PANARESE, W. C. Fly Ash, Slag, Silica Fume, and Natural Pozzolans. In: **Design and Control of Concrete Mixtures**. EB001, 14 ed., Illinois, Portland Cement Association, Skokie, USA: 2003.

KRONEMANN, J.; HUENGER, K. J. Aggregate Reactivity and the Efficiency of Supplementary Cementing Materials. **American Concrete Institute** – Special Publication, v. 303, p. 355-370, 2015.

KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostas com adição de sílica ativa**. 2002. 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2002.

LACERDA, C. S. **Estudo da influência da substituição de cimento Portland por metacaulim em concretos**. 2005. 230f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

LEEMANN, A.; LOTHENBACH, B.; THALMANN, C. Influence of superplasticizers on pore solution composition and on expansion of concrete due to alkali-silica reaction. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 344–350, 2011.

LINDGARD, J.; ANDIÇ-ÇAKIR, O.; FERNANDES, I.; RONNING, T. F.; THOMAS, M. D. A. Alkali-silica reactions (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 223-243, 2012.

L'HÔPITAL, E. L.; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; KULIK, D. SCRIVENER, K. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 75, p. 91–103, 2015.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v. 53, p. 319-324, 2007.

MASS, A. J.; IDEKER, J. H.; JUENGER, M. C. G. Alkali silica reactivity of agglomerated silica fume. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 166-174, 2007.

MEDEIROS, S.; FERNANDES, I.; NUNES, J. C. Alkali-silica reactions with volcanic aggregates in Santa Maria Island, Azores. **Comunicações Geológicas**, v. 101, p. 1133-1136, 2014.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON, 2008.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Análise Síntese da Transformação Mineral no Brasil**. Relatório técnico 79. Projeto de assistência técnica ao setor de energia, 203f, 2009.

MONTEIRO, P. J. M.; SHOMGLIN, T.; WENK, H. R.; HASPARYK, N. P. Effect of Aggregate Deformation on Alkali-Silica Reaction. **ACI Materials Journal**. v. 98, p. 179-183, 2001.

MOSER, R. D.; JAYAPALAN, A. R.; GARAS, V. Y.; KURTIS, K. E. Assessment of binary and ternary blends of metakaolin and Class C fly ash for alkali-silica reaction mitigation in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1664-1672, 2010.

MULTON, S.; CYR, M.; DELLIER, A.; LEKLOU, N. PETIT, L. Coupled effects of aggregate size and alkali content on ASR expansion. **Cement and Concrete Research**, v.38, p. 350-359, 2008.

MULTON, S. TOUTLEMONDE, F. Effect of moisture conditions and transfers on alkali silica reaction damaged structures. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 924-934, 2010.

MUNHOZ, F. A. C. **Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcali-silica e álcali-silicato**. 2007. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

MURAT, M.; AMOKRANE, A.; BASTIDE, J. P.; MONTANARO, L. Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth. **Clay Minerals**, v. 27, p. 119-130, 1992.

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C.L.; ALCOVER NETO, A. Caracterização tecnológica de minérios. In: **Tratamento de minérios**, 5. Ed, p.85-137, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

NIXON, P.; PAGE, C. Pore Solution Chemistry and Alkali Aggregate Reaction. Concrete Durability – Katharine and Bryant Mather International Conference, Detroit, ACI SP 100-94, v. 2, p. 1833-1862, 1987.

PABALAN, R. T.; BERTETTI, P. Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites. **Center for Nuclear Waste Regulatory Analyses**, Southwest Research Institute, San Antonio, Texas, 2001.

PINTO, C. de S. Curso básico de mecânica dos solos: em 16 aulas. São Paulo: **Oficina de Textos**, 2000.

POYET, S. **Etude de la degradation des ouvrages en beton atteints par la reaction alcali-silice - approche experimentale et modelisation numerique des degradations dans un environnement hydro-chemo-mecanique variable**. Materiaux. Universite de Marne la Vallee, Français, 2003.

PONTES, J. M. P. N. **Reatividade de Pozolanas para Argamassas e Betões**. 2011. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

POOLE, A. B. Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. In: SWAMY R. N. (Ed.) **The alkali-silica reaction in concrete**. Glasgow: Blackie and Son, London, 1992. p. 1-28.

POOLE, A. B.; SIMS, I. Glossary of minerals. In: POOLE, A. B.; SIMS, I. **Concrete Petrography: A Handbook of Investigative Techniques**. Boca Raton: CRC Press, 2016, p. 695-780.

POWERS, T. C.; STEINOUR, H. H. An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction: Pt2.- A Hypothesis Concerning Safe and Unsafe Reactions With Reactive Silica in Concrete,” **Journal of the American Concrete Institute**, v. 51, p. 785–812, 1955.

POYET, S. **Etude de la degradation des ouvrages en beton atteints par la reaction alcali-silice - approche experimentale et modelisation numerique des degradations dans un environnement hydro-chemo-mecanique variable**. Materiaux. Universite de Marne la Vallee, Français, 2003.

PREZZI, M.; MONTEIRO, P. J. M.; SPOSITO, G. The alkali sílica reaction, part. I: use of the Double-layer theory to explain the behavior of reaction-product gels. **ACI Materials Journal**, Farmington Hills, v. 94, n. 1, p. 10-16, 1997.

PRISZKULNIK, S. Inspeção e Diagnóstico de Estruturas de Concreto com Problemas de Reação Álcali-Agregado. In: ISAIA, Geraldo Cechella. (Org.). **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. p. 1017-1070.

RAJABIPOUR, F.; GIANNINI, E.; DUNANT, C.; IDEKER, J. H.; THOMAS, M. D. A. Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 130-146, 2015.

RAMOS, C. G.; QUEROL, X.; OLIVEIRA, M. L.S.; PIRES, K.; KAUTZMANN, R. M.; OLIVEIRA, L. F.S. A preliminary evaluation of volcanic rock powder for application in agriculture as soil a remineralizer. **Science of the Total Environment**, v. 512-513, p. 371-380, 2015.

RAMLOCHAN, T.; THOMAS, M.; GRUBER, K. A. The effect of metakaolin on alkali±silica reaction in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 339-344, 2000.

RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 42-46, 2010.

RIZAOĞLU, T. Alkali-Silica Reaction Potential of Arc-related Volcanic Rocks from the Göksun Ophiolite (Kahramanmaraş-Turkey). **AKU J. Sci. Eng.**, v. 17, p. 247-256, 2017.

ROJAS, M. I. S.; FRIAS, M.; RODRIGUEZ, O.; RIVERA, J. Durability of blended cement pastes containing ceramic waste as a pozzolanic addition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, p. 1543-1551, 2014.

SAGOE-CRENTSIL, K., WENG, L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. **Journal of Material Science**, v. 42, p. 3007-3014, 2007.

SANCHEZ, L. F. M. **Contribuição ao estudo dos métodos de ensaio na avaliação das reações álcali-agregados em concretos**. 2002. 170 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Mestrado em Engenharia Civil da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SANG, J.; JAKUBIK, R. F.; BARKATT, A. The interaction of solutes with silicate glass and its effect on dissolution rates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 167, p. 158-171, 1994.

SCRIVENER, K. L. Options for the future of cement. **The Indian Concrete Journal**, v. 88, ed. 7, p. 11-21, 2014.

SEBASTIANY, Lucas Deivid. **Avaliação de métodos de determinação do potencial pozolânico de resíduos da indústria de cerâmica vermelha**. 2014. 131

f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2014.

SEVERO, C.G.S.; COSTA, D. L.; BEZERRA, I. M. T.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.8.2, p.55–67, 2013.

SHAFATIAN, S. M. H. **Innovative methods to mitigate alkali-silica reaction in concrete materials containing recycled glass aggregates**. 2012. Dissertation in Civil and Environmental Engineering, Doctor of Philosophy. The Pennsylvania State University, College of Engineering, 2012.

SHEHATA, M. H.; THOMAS, M. D. A. The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to álcali-silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1063-1072, 2000.

SHOMGLIN, K.; MONTEIRO, P.; HARVEY, J. Accelerated Laboratory Testing for High Early Strength Concrete for Alkali Aggregate Reaction. Draft report prepared for the California Department of Transportation. **Pavement Research Center**, Institute of Transportation Studies, University of California, Berkeley. 2001.

SHVARZMAN, A.; KOVLER, K.; GRADER, G. S.; SHTER, G. E. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cement and Concrete Research**, v.33, p. 405–416, 2003.

SILVA, P. N. **Reação álcali-agregado nas usinas hidroelétricas do complexo Paulo Afonso/ CHESF**. 2007. 220 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SILVEIRA, A. A. **Contribuição ao estudo do efeito da incorporação de cinza de casca de arroz em concretos submetidos à reação álcali-agregado**. 2007. 226 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2007.

SINGH, G. V. P. B.; SUBRAMANIAM, K. V. L. Quantitative XRD study of amorphous phase in alkali activated low calcium siliceous fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 139–147, 2016a.

SINGH, G. V. P. B.; SUBRAMANIAM, K. V. L. Quantitative XRD Analysis of Binary Blends of Siliceous Fly Ash and Hydrated **Cement**. **J. Mater. Civ. Eng.**, v. 28(8), p. 04016042-1 - 04016042-7, 2016b.

SOUZA, G. P.; SOUSA, S. J. G.; TERRONES, L. A. H.; HOLANDA, J. N. F. Mineralogical analysis of Brazilian ceramic sedimentary clays used in red ceramic. **Cerâmica**, v. 51, n. 320, p. 382-387, 2005

STARK, D. The Moisture Condition of Field Concrete Exhibiting Alkali-Silica Reactivity. **Concrete Durability**, p. 973-986, 1991.

STONE, W. E. E.; EL SHAFEI, G. M. S.; SANZ, J.; SELIM, S. A. Association of Soluble Aluminum Ionic Species With a Silica-gel Surface: A Solid-State NMR Study," **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 10127–10132, 1993.

TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland**. 2006. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho (UNESP), São Paulo, 2006.

THOMAS, M. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1224-1231, 2011.

THOMAS, M.D.D.; FOURNIER, B.; FOLLIARD, K. J. **Alkali-Aggregate Reactivity (AAR) Facts Book**. 211p. Washington, DC, 2013.

TIECHER, F.; DAL MOLIN, D. C. C.; GOMES, M. E. B.; HASPARYK, N. P.; MONTEIRO, P. J. M. Influence of mesostasis in volcanic rocks on the alkali-aggregate reaction. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, p. 1130–1140, 2012.

TIECHER, F., GOMES, M. E. B, DAL MOLIN, D. C. C., HASPARYK, N. P., MONTEIRO, P. J. M. Relationship between Degree of Deformation in Quartz and Silica Dissolution for the Development of Alkali-Silica Reaction in Concrete. **Materials**, v. 10, 1022 p. 1-17, 2017.

TIECHER, F. **Reação álcali-agregado: avaliação do comportamento de agregados do sul do Brasil quando se altera o cimento utilizado**. 2006. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2006.

TUNG, W. S.; KUPERMAN, S. C.; MELO, I. A.; DARDIS, C. R.; AUGUSTINIS, J. A.; OHARA, M. T. A SABESP e a reação álcali agregado. In: II SIMPÓSIO SOBRE REATIVIDADE ÁLCALI-AGREGADO EM ESTRUTURAS DE CONCRETO, 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CBGB/IBRACON, 2006. 1 CD-ROM

VALDUGA, L. **Reação álcali-agregado – mapeamento de agregados reativos do estado de São Paulo**. 2002. 213 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

VAYGHAN, A. G.; WRIGHT, J. R.; RAJABIPOUR, F. An extended chemical index model to predict the fly ash dosage necessary for mitigating alkali–silica reaction in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 82, p. 1-10, 2016.

VENKATANARAYANAN, H. K.; RANGARAJU, P. R. Decoupling the effects of chemical composition and fineness of fly ash in mitigating alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Composites**, v. 43, p. 54-68, 2013.

VERONELLI, D. J. E. Durabilidad de los hormigones: Reacción árido-álcalis. In **Materiales de Construcción**, v. 28, 1978. p. 5-33.

VIANI, A.; SOTIRIADIS, K.; LENB, A.; ŠAŠEK, P.; ŠEVČÍK, R. Assessment of firing conditions in old fired-clay bricks: The contribution of X-ray powder diffraction with the Rietveld method and small angle neutron scattering. **Materials Characterization**, v. 166, p. 33-43, 2016.

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

WARNER, S. J. **The Role of Alumina in the Mitigation of Alkali-Silica Reaction**. 2012. Master of Science in Civil Engineering, Oregon State University, 2012.

XU, G. J. Z.; WATT, D. F.; HUDEC, P. P. Effectiveness of mineral admixture in reducing ASR expansion. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n.6, p. 1225-1236, 1995.

ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. 1989. 179f. Dissertação (Mestrado), Insitute de geociências – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

APÊNDICE A – BENEFICIAMENTO DOS MATERIAIS POZOLÂNICOS

Resíduo de cerâmica vermelha

Inicialmente, o resíduo foi submetido a um britador de mandíbulas, no Laboratório de Construção Civil (LCC) da Unisinos. Depois de britados, os fragmentos de cerâmica foram inseridos ao primeiro processo de moagem em um moinho de rolos, no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da Unisinos, com distância entre rolos de 3 mm.

Após este processo, o mesmo passou por uma moagem em moinho de bolas do tipo Bond SONNEX, utilizando-se 10kg de material, 45kg de esferas de aço, por um período de 11h00 – 40 mil rotações, apresentando D_{50} de 28,09 μm . Assim, para reduzir o diâmetro médio de partículas, a cerâmica vermelha passou por outro processo de moagem, mais refinado. Esta moagem foi realizada com o auxílio de um moinho de bolas excêntrico, introduzindo-se 200g de material, 20 esferas, por um período de 3h00. Este método de moagem possibilitou a obtenção de um D_{50} inferior ao inicial.

Metacaulim

Primeiramente o material apresentou D_{50} de 9,78 μm e desta forma, passou por diversos processos de moagem, sendo o mais eficiente o processo que contemplou as seguintes etapas: 1h30 de moagem em moinho de bolas horizontal, com 5kg de esferas de porcelana e 3kg de material, e uma segunda moagem utilizando 3kg de esferas e 1,5kg de material, por mais 1h30.

Cinza volante

A CV passou por um processo de moagem para que apresentasse valor dentro da faixa granulométrica estabelecida. Sendo assim, inicialmente passou por moagem de 1h30 em moinho de bolas horizontal contendo 5kg de esferas de porcelana e 3kg de material. A segunda etapa de moagem foi realizada em moinho de bolas excêntrico utilizando-se 200g de material e 20 esferas de porcelana, por um período de 3h00.

A Tabela 29 apresenta um quadro resumo dos processos de moagem e o D_{50} inicial e final de cada material.

Tabela 29 – Resumo dos processos de moagem dos materiais

Material	D ₅₀ inicial (µm)	Moagem	Tempo (h)	Material (kg)	Esferas (kg)	D ₅₀ final (µm)
REF	14,11	-	-	-	-	14,11
RCV	28,09	Moinho de bolas tipo Bond	11	10	45	2,43
		Moinho de bolas excêntrico	3	0,2	0,35	
MK	9,78	Moinho de bolas horizontal	1,5	3	5	6,34
		Moinho de bolas horizontal	1,5	1,5	3	
CV	71,48	Moinho de bolas horizontal	1,5	3	5	4,34
		Moinho de bolas excêntrico	-	0,2	0,35	
SA	2,43	-	-	-	-	2,43
PQ	3,38	-	-	-	-	3,38
Al(OH) ₃	6,62	-	-	-	-	6,62

Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE B – CONDIÇÕES DE ENSAIO PARA GRANULOMETRIA A LASER

Os parâmetros considerados para cada material na análise por granulometria a laser são apresentados na Tabela 30.


Tabela 30 – Condições de ensaio para granulometria a laser.

	Cimento	CV	MK	RCV	S.A	PQ
Índice de refração (IR)	1,98	1,81	1,60	1,81	1,46	1,46
Tipo de análise	Via úmida	Via úmida	Via úmida	Via úmida	Via úmida	Via úmida
Tipo de solvente	Xilol	HexNa*	HexNa*	HexNa*	HexNa*	HexNa*
IR do solvente	1,49	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48
Ultrassom Externo (USE)	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Potência/tempo (USE)	100W/ 120s	100W/ 300s	100W/ 300s	100W/ 300s	100W/ 20min	-
Ultrassom Interno (USI)	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Potência/tempo (USI)	-	40W/ 1140s	40W/ 1260s	40W/ 960s	40W/ 60s	40W/ 1080s

*HexNa - Hexametáfosfato de Sódio (NaPO_3)₆

Fonte: Elaborada pela autora

ANEXO A – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO $Al(OH)_3$

	FGQ 050- CERTIFICADO DE ANÁLISE	CNPJ: 68.210.657/0001-17 Rua Gema nº 300-314; Jd. Campanário, Diadema SP; CEP: 09930-290 Fone. FAX. 55(11)4091-7300
		<p style="text-align: center;"><u>DOCUMENTO CONTROLADO</u></p>

Nome	HIDROXIDO DE ALUMINIO P.A.	CAS	21645-51-2
Formula Molecular	$Al(OH)_3$	Código	1695
PM	78,00	Lote	91726
Conteúdo	250g	Fabricação	Agosto de 2017
		Validade	Agosto de 2021

Item Analisado	Especificação	Resultado	Método
Teor (Al_2O_3)	Min. 50%	58,91 %	
Alcalis (como Na)	Máx. 0,15%	< 0,15%	

P/ USO EXCLUSIVO EM LABORATÓRIO E FINS INDUSTRIAIS

Observações Gerais:

Data: 21/08/2017 12:59

Nélio Rubens de Almeida
 Químico Responsável
 CRQ: 04414139 – 4ª Região

