



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

KELVYA MARIA DE VASCONCELOS MOREIRA

MITIGAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS COM O
USO DE CINZA VOLANTE E DE ESCÓRIA GRANULADA DE ALTO FORNO DO
COMPLEXO INDUSTRIAL E PORTUÁRIO DO PECÉM (CEARÁ)

FORTALEZA-CE

2021

KELVYA MARIA DE VASCONCELOS MOREIRA

MITIGAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS COM O
USO DE CINZA VOLANTE E DE ESCÓRIA GRANULADA DE ALTO FORNO DO
COMPLEXO INDUSTRIAL E PORTUÁRIO DO PECÉM (CEARÁ)

Tese apresentada a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ênio Pontes de Deus
Coorientador: Prof. Dr. Antônio Eduardo
Bezerra Cabral

FORTALEZA-CE

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M837m Moreira, Kelvya Maria de Vasconcelos.
Mitigação da reação álcali-silica em compósitos cimentícios com o uso de cinza volante e de escória granulada de alto forno do Complexo Industrial e Portuário do Pecém (Ceará) / Kelvya Maria de Vasconcelos Moreira. – 2021.
152 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Ênio Pontes de Deus.
Coorientação: Prof. Dr. Antônio Eduardo Bezerra Cabral.
1. degradação de estruturas. 2. reação álcali-silica. 3. mitigação. 4. cinza volante. 5. escória granulada de alto forno. I. Título.

CDD 620.11

KELVYA MARIA DE VASCONCELOS MOREIRA

MITIGAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS COM O
USO DE CINZA VOLANTE E DE ESCÓRIA GRANULADA DE ALTO FORNO DO
COMPLEXO INDUSTRIAL E PORTUÁRIO DO PECÉM (CEARÁ)

Tese apresentada a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais.

Aprovada em: 18/06/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ênio Pontes de Deus (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antônio Eduardo Bezerra Cabral (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Normando Perazzo Barbosa
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Prof. Dr. Gibson Rocha Meira
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB)

Aos meus filhos amados, Benício Luiz e Miguel Bento, que foram minha força motriz para continuar esta jornada desafiadora, mas fortalecedora.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me conceder equilíbrio espiritual e determinação para prosseguir nesta jornada.

Aos meus amados pais, Moreira e Enedina, por me apoiarem incondicionalmente e tornarem possível a concretização de mais uma etapa acadêmica.

À minha querida avó, Maria Inês, que sempre reza por minha proteção.

Aos meus irmãos, Francielery e Ana Kécya, por torcerem pela irmã caçula.

Aos meus sobrinhos, Vítor, Arthur, Sofia e Yago por me proporcionarem momentos de descontração maravilhosos.

Ao meu companheiro de vida, Kemmison Luiz, pelo apoio, carinho, dedicação e paciência.

Aos professores Dr. Ênio Pontes (orientador) e Dr. Eduardo Cabral (coorientador) pelo aprendizado, confiança e compreensão nas mudanças ocorridas durante esta jornada. Não foram poucas.

Aos professores participantes da banca examinadora por dedicarem seus valiosos tempos na colaboração e sugestão de melhorias.

Aos professores do Programa, em geral, por me proporcionarem enriquecimento intelectual. Quanto aprendizado alcançado!

Aos meus estimados amigos de estudos do doutorado, Luiz Flávio e Ticiane, pelo incentivo, carinho e companhias prazerosas.

Ao Prof. Dr. Eduardo Cabral pela liberação do Laboratório de Materiais de Construção da UFC para desenvolvimento do trabalho de pesquisa.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki pela liberação dos ensaios de fluorescência de raios X e difração de raios X no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da UFC.

Ao bolsista Paulo Vítor Gomes pela ajuda direta nos ensaios realizados no Laboratório de Materiais de Construção.

À Central Analítica da UFC, na pessoa da funcionária Anupama Ghosh, pela ajuda na realização do ensaio de microscopia eletrônica de varredura, mesmo diante das limitações impostas pela crise na saúde pública (pandemia).

Ao físico Édipo Silva pelo apoio no tratamento dos dados do ensaio de difração de raios X.

À minha ex-aluna e hoje companheira de profissão, Lilian Brasileiro, pelo fornecimento de insumo e apoio nos ensaios tecnológicos.

Às funcionárias da Companhia Industrial de Cimento Apodi S/A, Cláudia Zanetti e Thaís Fortes, pela pronta ajuda na liberação de insumos e informações técnicas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da UFC pela oportunidade concedida.

Enfim, a todos que colaboraram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.
Não sou o que deveria ser, mas, Graças a Deus, não sou o que era antes. (KING, s.d)

RESUMO

A reação álcali-sílica (RAS) em compósitos cimentícios (argamassas e concretos) se manifesta pela associação química da solução contida nos poros da matriz, fortemente básica e rica em álcalis, e de fases reativas de certos agregados. Para que o processo desencadeie são necessárias, ainda, alta umidade relativa e alta concentração de álcalis totais. A RAS é uma das formas de reação álcali-agregado (RAA) com maior ocorrência mundial. As degradações decorrentes desta reação envolvem expansão, fissuração, exsudação e queda do desempenho mecânico da estrutura. No Brasil, os estudos mais aprofundados iniciaram após o colapso de um edifício na cidade do Recife (PE), em 2004, culminando na perda de vidas humanas. Embora a RAA não tenha sido a causa principal do colapso, ela agravou o problema e serviu de alerta aos profissionais. Em Fortaleza (CE) também já foram identificados blocos de fundações de edifícios com a ocorrência desta reação. Alguns estudos têm mostrado que o uso de adições minerais, também denominadas de materiais cimentícios suplementares (MCS), pode conduzir à diminuição, quiçá à eliminação, desta manifestação patológica. Portanto, o estudo visou a incorporação de MCS regionais, como a cinza volante e a escória granulada de alto forno do Complexo Industrial e Portuário do Pecém, Ceará, em compósitos cimentícios para avaliar a capacidade de mitigação da expansão por RAS considerando a incorporação dos MCS durante a produção dos compósitos cimentícios e durante a fabricação de diversos tipos de cimentos Portland. Para tal, foram analisadas as propriedades físicas, químicas, mineralógicas e microestruturais dos MCS e do agregado miúdo potencialmente reativo; produzidas barras de argamassas para avaliar a taxa de mitigação da expansão por RAS pelo método acelerado e identificar a formação de possíveis géis da reação, fissuras e empenamentos; e realizados ensaios químicos, mineralógicos e microestruturais em amostras das argamassas endurecidas contendo possíveis géis da RAS. Adicionalmente foi realizada uma análise estatística para identificar a influência da relação CaO/SiO_2 e da alumina na taxa de mitigação da expansão. Os MCS foram incorporados como substituição parcial ao cimento padrão nas porcentagens de 15%, 30% e 50% para a cinza volante e 35%, 45% e 55% para a escória granulada de alto forno. Também foram analisados diferentes tipos de cimentos Portland disponíveis na microrregião de Fortaleza, Ceará, de diferentes fabricantes, que contêm tais MCS em suas composições: CP II-Z-32-RS, CP II-E-32-RS, CP III-40-RS e CP IV-32-RS. Os resultados indicaram uma avaliação positiva na mitigação do desenvolvimento da RAS pelo uso dos MCS regionais, seja considerando a incorporação durante a fabricação de cimentos comerciais ou durante a produção das argamassas. Tendo em vista que a

produção destes subprodutos industriais supera a vazão atualmente dada e que há uma preocupação do meio técnico com a gravidade desta manifestação patológica, tais resultados são bons indicadores de uso alternativo na própria cadeia da construção civil de Fortaleza, Ceará.

Palavras-chave: Degradação de estruturas. Reação álcali-sílica. Mitigação. Cinza volante. Escória granulada de alto forno.

ABSTRACT

The alkali-silica reaction (ASR) in cementitious composites (mortars and concrete) is manifested by the chemical association of the matrix pores solution, which is strongly basic and rich in alkalis, and the reactive phases of certain aggregates. In order for the process to start, high relative humidity and a high concentration of total alkalis are required. ASR is one of the most common forms of alkali-aggregate reaction (AAR) in the world. The degradation resulting from this reaction involves expansion, cracking, exudation and decreased mechanical performance of the structure. In Brazil, the most advanced studies started after the building collapse in the city of Recife (PE), in 2004, culminating in the loss of human lives. Although AAR was not the main cause of the collapse, it aggravated the problem and served as a warning to professionals. Building foundation blocks have already been identified in Fortaleza (CE) with the occurrence of this reaction. Some studies have shown that the use of mineral additions, also called supplementary cementitious materials (SCM), can reduce or eliminate this pathological manifestation. Therefore, the study aimed at incorporating regional SCM, such as fly ash and granulated blast furnace slag from the Pecém Industrial and Port Complex, Ceará, in cementitious composites to assess the ASR mitigation capacity considering the incorporation of SCM during the cementitious composites production and during the manufacture of various types of Portland cements. The physical, chemical, mineralogical and microstructural properties of the SCM and the potentially reactive fine aggregate were analyzed. Mortar bars were produced to assess the ASR mitigation rate by the accelerated method and to identify the formation of possible reaction gels, cracks and warps. Chemical, mineralogical and microstructural tests were carried out on hardened mortars samples containing possible gels from ASR. Additionally, a statistical analysis was carried out to identify the influence of the CaO/SiO₂ ratio and alumina on the expansion mitigation rate. The incorporation of SCM occurred as a partial replacement to standard cement in the percentages of 15%, 30% and 50% for fly ash and 35%, 45% and 55% for granulated blast furnace slag. Different types of Portland cements that contain such SCM in their compositions, from different manufacturers, available in the micro region of Fortaleza, Ceará, were also analyzed: CP II-Z-32-RS, CP II-E-32-RS, CP III-40 -RS and CP IV-32-RS. The results indicated a positive evaluation in the ASR development mitigation by the use of regional SCM, considering the incorporation during the commercial cement manufacture or during the mortars production. Considering that the production of these industrial by-products exceeds the flow currently given and that there is a concern of the technical environment with

the seriousness of this pathological manifestation, such results are good indicators of alternative use in the civil construction chain of Fortaleza, Ceará.

Keywords: Degradation of structures. Alkali-silica reaction. Mitigation. Fly ash. Granulated blast furnace slag. Pecém.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fotomicrografias ópticas de amostras de argamassas de cimento Portland com o desenvolvimento da RAA ao redor do agregado em (a) e (b)	30
Figura 2 - Condições necessárias para desencadear a reação álcali-agregado e fatores envolvidos	34
Figura 3 - Mecanismo da reação álcali-sílica no concreto	35
Figura 4 - Sequência de etapas no processo da RAS obtido do sistema reagente (mistura de α -cristobalita, Ca(OH)_2 e solução de KOH a 55°C)	36
Figura 5 - Efeito do teor de álcalis do concreto na expansão devido a RAS	41
Figura 6 - Estruturas danificadas pela RAS: (a) pilar de ponte e (b) pavimento de concreto	42
Figura 7 - Padrão de fissuras no interior do concreto em (a) e gel no entorno do agregado graúdo em (b) devido a RAS	43
Figura 8 - Empolamentos na superfície do concreto afetado pela RAS causados por partículas de areia	44
Figura 9 - MEV do produto de reação na superfície do agregado na presença de Al(OH)_3	49
Figura 10 - Correlação entre a expansão devido a RAS e a razão CaO/SiO_2 da cinza volante	53
Figura 11 - Efeito de cinzas volantes com (a) baixo e (b) alto teor de cálcio na expansão devido à RAS	54
Figura 12 - Curva granulométrica da cinza volante	60
Figura 13 - Difratoograma da cinza volante	61
Figura 14 - Fotomicrografia obtida por MEV da cinza volante: (a) 2500x e (b) 10000x ..	62
Figura 15 - Curva granulométrica da escória granulada de alto forno	64
Figura 16 - Difratoograma da escória granulada de alto forno	65
Figura 17 - Difratoograma do agregado miúdo reciclado de vidro	67
Figura 18 - Frações granulométricas do agregado miúdo reciclado de vidro	68
Figura 19 - Fluxograma das atividades	69
Figura 20 - Equipamentos utilizados para o ensaio de determinação da expansão em barras de argamassa: (a) banho termorregulador e (b) pórtico metálico com relógio comparador	71

Figura 21 - Classificação do grau de reatividade do AMRv em função da expansão aos 30 dias pelo método acelerado das barras de argamassa	73
Figura 22 - Avaliação da expansão das argamassas aos 30 dias com base no coeficiente de variação	76
Figura 23 - Evolução da expansão das argamassas compostas por cinza volante	77
Figura 24 - Evolução da expansão das argamassas compostas por escória granulada de alto forno	78
Figura 25 - Evolução da expansão das argamassas compostas pelos cimentos Portland inibidores	79
Figura 26 - Evidência de manifestação externa da RAS em barra da argamassa A_{ref}	82
Figura 27 - Evidência de manifestação externa da RAS em barra da argamassa A_{15c}	82
Figura 28 - Evidência de manifestação externa da RAS em barra da argamassa A_{55e}	82
Figura 29 - Comparação da concentração de óxidos entre as argamassas	84
Figura 30 - Concentração de álcalis totais em Na_2O_{eq} nas argamassas	87
Figura 31 - Difratoograma da argamassa A_{ref}	88
Figura 32 - Difratoograma da argamassa A_{30c}	89
Figura 33 - Difratoograma da argamassa A_{55e}	90
Figura 34 - Difratoograma da argamassa $A_{CP-II-E(a)}$	90
Figura 35 - Difratoograma da argamassa $A_{CP-III(a)}$	91
Figura 36 - Difratoograma da argamassa $A_{CP-II-Z(a)}$	92
Figura 37 - Difratoograma da argamassa $A_{CP-IV(a)}$	92
Figura 38 - Fotomicrografia da argamassa A_{ref}	93
Figura 39 - Fotomicrografia da argamassa A_{30c}	94
Figura 40 - Fotomicrografia da argamassa A_{55e}	95
Figura 41 - Fotomicrografia da argamassa $A_{CP-II-E(a)}$	95
Figura 42 - Fotomicrografia da argamassa $A_{CP-III(a)}$	96
Figura 43 - Fotomicrografia da argamassa $A_{CP-II-Z(a)}$	96
Figura 44 - Fotomicrografia da argamassa $A_{CP-IV(a)}$	97
Figura 45 - Possíveis estruturas 2D e 3D para vidros silicatos	98
Figura 46 - Influência da porcentagem de cinza volante na redução da expansão por RAS aos 30 dias	103
Figura 47 - Influência da porcentagem de escória granulada de alto forno na redução da expansão por RAS aos 30 dias	104

Figura 48 - Efeito isolado da relação CaO/SiO_2 (C/S) na redução da expansão por RAS aos 30 dias para as argamassas contendo cinza volante	106
Figura 49 - Efeito isolado do teor de alumina (Al) na redução da expansão por RAS aos 30 dias para as argamassas contendo cinza volante	106
Figura 50 - Efeito isolado da relação CaO/SiO_2 (C/S) na redução da expansão por RAS aos 30 dias para as argamassas contendo escória granulada de alto forno	107
Figura 51 - Efeito isolado do teor de alumina (Al) na redução da expansão por RAS aos 30 dias para as argamassas contendo escória granulada de alto forno	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Minerais e rochas suscetíveis à reação álcali-agregado	38
Tabela 2 -	Tipo e teor de material cimentício suplementar incorporado aos diferentes tipos de cimentos Portland e limite de composição estabelecido pela ABNT NBR 16697:2018	59
Tabela 3 -	Composição química pela fluorescência de raios X da cinza volante	60
Tabela 4 -	Composição química pela fluorescência de raios X da escória granulada de alto forno	64
Tabela 5 -	Composição química pela fluorescência de raios X do agregado miúdo reciclado de vidro	67
Tabela 6 -	Classificação do grau de reatividade do agregado	68
Tabela 7 -	Granulometria requerida para o agregado miúdo	68
Tabela 8 -	Resumo das argamassas produzidas	70
Tabela 9 -	Expansões médias das 3 barras de cada argamassa ao longo dos 30 dias de ensaio	74
Tabela 10 -	Coefficientes de variação das expansões médias das argamassas aos 30 dias .	76
Tabela 11 -	Redução da expansão média das argamassas compostas por cinza volante e escória granulada de alto forno em relação ao cimento padrão	79
Tabela 12 -	Redução da expansão média das argamassas compostas pelos cimentos Portland inibidores em relação ao cimento padrão	81
Tabela 13 -	Composição química pela fluorescência de raios X das argamassas (%)	84
Tabela 14 -	Relação CaO/SiO_2 das argamassas e diferença (Δ) entre as argamassas contendo MCS e a referencial	86
Tabela 15 -	Dados químicos via EDS das argamassas	99
Tabela 16 -	Análise de variância dos resultados de redução média da expansão por RAS aos 30 dias	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	American Concrete Institute
AMRv	Agregado Miúdo Reciclado de vidro
A-S-H	Silicato Alcalino Hidratado
ASR	<i>Alkali-Silica Reaction</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C-A-S-H	Silicato de Cálcio Alcalino Hidratado
CB	Comitê Brasileiro
CIPP	Complexo Industrial e Portuário do Pecém
CP	Cimento Portland
CREA	Conselho Regional de Engenharia e Agronomia
CSA	<i>Canadian Standards Association</i>
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
CV	Cinza Volante
DEF	<i>Delayed Ettringite Formation</i>
DNER	Departamento Nacional de Estradas e Rodagens
DP	Desvio Padrão
DRM	Desvio Relativo Máximo
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EGAF	Escória Granulada de Alto Forno
EUA	Estados Unidos da América
FGD	Resíduo da dessulfuração
ISO	<i>International Standard Organization</i>
MCS	Material Cimentício Suplementar
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira Registrada
RAA	Reação Álcali-Agregado
RAC	Reação Álcali-Carbonato
RAS	Reação Álcali-Sílica
SCM	<i>Supplementary Cementitious Materials</i>

UFC	Universidade Federal do Ceará
UHE	Usina Hidrelétrica
USP	Universidade de São Paulo
UTE	Usina Termelétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Justificativa	22
<i>1.1.1</i>	<i>Alterações nas propriedades mecânicas e danos estruturais provocados pela reação álcali-sílica</i>	22
<i>1.1.2</i>	<i>A grande produção de MCS no Complexo Industrial e Portuário do Pecém</i>	24
1.2	Objetivos	25
<i>1.2.1</i>	<i>Objetivo geral</i>	25
<i>1.2.2</i>	<i>Objetivos específicos</i>	25
1.3	Limitações	26
1.4	Estrutura de apresentação da pesquisa	26
2	REVISÃO DA LITERATURA	28
2.1	Reações expansivas de origem endógena em compósitos cimentícios	28
<i>2.1.1</i>	<i>Etringita tardia ou Delayed Ettringite Formation (DEF)</i>	28
<i>2.1.2</i>	<i>Reação Álcali-Agregado (RAA)</i>	29
2.2	O estudo da reação álcali-agregado no Brasil	31
2.3	Mecanismo de ocorrência da reação álcali-sílica	33
<i>2.3.1</i>	<i>Condicionantes para a ocorrência da reação</i>	33
<i>2.3.2</i>	<i>Reações químicas que envolvem o fenômeno</i>	34
<i>2.3.3</i>	<i>Composição do produto da RAS</i>	37
<i>2.3.4</i>	<i>Contribuição dos condicionantes para a ocorrência da RAS</i>	38
2.4	Diagnóstico da ocorrência da reação álcali-sílica	42
2.5	Consequências da reação álcali-sílica nas estruturas de concreto	44
2.6	Medidas de proteção contra a reação álcali-sílica	46
<i>2.6.1</i>	<i>Inibidores químicos</i>	46
<i>2.6.2</i>	<i>Materiais cimentícios suplementares</i>	48
2.7	Pormenores sobre o mecanismo de proteção oferecido pelos MCS	51
<i>2.7.1</i>	<i>A influência da cinza volante</i>	52
<i>2.7.2</i>	<i>A influência da escória granulada de alto forno</i>	55
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	57
3.1	Caracterização dos materiais	57
<i>3.1.1</i>	<i>Cimento padrão</i>	57

3.1.2	<i>Cimentos Portland</i>	58
3.1.3	<i>Materiais Cimentícios Suplementares (MCS)</i>	59
3.1.4	<i>Agregados</i>	66
3.1.5	<i>Água de amassamento</i>	69
3.2	Método de pesquisa	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	Reatividade do agregado	73
4.2	Expansão acelerada em barras de argamassa	74
4.3	Inspeção visual nas barras de argamassa	81
4.4	Fluorescência de raios X	83
4.5	Difração de raios X	87
4.6	Microscopia eletrônica de varredura	93
4.7	Espectroscopia por energia dispersiva	98
4.8	Análise estatística da influência da relação CaO/SiO₂ (C/S) e da alumina (Al) na mitigação da expansão por RAS	102
4.8.1	<i>Influência da porcentagem de MCS na mitigação da expansão por RAS</i>	103
4.8.2	<i>Análise de variância da influência dos óxidos na mitigação da expansão por RAS</i>	105
4.8.3	<i>Efeito isolado dos óxidos na mitigação da expansão por RAS</i>	105
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	111
	REFERÊNCIAS	113
	APÊNDICE A - RESULTADOS INDIVIDUAIS DE EXPANSÃO DAS BARRAS DE ARGAMASSAS EM %	123
	APÊNDICE B - FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA A_{ref}	130
	APÊNDICE C - FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA A_{30c}	131
	APÊNDICE D - FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA A_{55e}	132
	APÊNDICE E - FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA A_{CP-II-E(a)}	133
	APÊNDICE F - FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA A_{CP-III(a)}	134
	APÊNDICE G - FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA A_{CP-II-Z(a)}	135
	APÊNDICE H - FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA A_{CP-IV(a)}	136
	APÊNDICE I - ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA A_{ref}	137
	APÊNDICE J - ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA A_{30c}	138

APÊNDICE K - ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA A_{55e}	139
APÊNDICE L - ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA A_{CP-II-E(a)}	140
APÊNDICE M - ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA A_{CP-III(a)}	141
APÊNDICE N - ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA A_{CP-II-Z(a)}	142
APÊNDICE O - ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA A_{CP-IV(a)}	143
ANEXO A - FLUXOGRAMA DE AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE MATERIAIS INIBIDORES EM MITIGAR A EXPANSÃO DEVIDA A RAS	144
ANEXO B - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DO CIMENTO PORTLAND CP V-ARI DA ABCP	145
ANEXO C - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DO CIMENTO PORTLAND CP II-Z-32-RS – EMPRESA A	146
ANEXO D - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DO CIMENTO PORTLAND CP II-E-32-RS – EMPRESA A	147
ANEXO E - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DO CIMENTO PORTLAND CP II-E-32 – EMPRESA B	148
ANEXO F - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DO CIMENTO PORTLAND CP III-40-RS – EMPRESA A	149
ANEXO G -CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DO CIMENTO PORTLAND CP IV-32-RS – EMPRESA A	150

1 INTRODUÇÃO

A reação álcali-agregado (RAA) é um tipo de manifestação patológica endógena de gravidade elevada que pode ocorrer em compósitos cimentícios submetidos a determinadas condições químicas, de temperatura e de umidade. Basicamente, ela se desenvolve entre os constituintes reativos dos agregados e íons alcalinos e hidroxilas presentes na solução intersticial da pasta de cimento. O produto da reação é um gel geralmente expansivo que passa a ocupar os poros do compósito cimentício.

Mehta e Monteiro (2014) explicam que, dependendo do grau de desordem na estrutura do cristal do agregado, da porosidade e da dimensão da partícula, géis silicatos alcalinos de composição química variada se formam na presença de hidroxila e íons alcalinos. A forma de ataque no compósito cimentício envolve despolimerização ou quebra da estrutura de sílica¹ do agregado por íons hidroxila seguido pela adsorção dos íons metálico-alcalinos nas superfícies recém-criadas dos produtos da reação. Quando este gel entra em contato com a água, expande-se pela absorção de grande quantidade de água por osmose. Se o grau de restrição no sistema é baixo, a pressão hidráulica desenvolvida pode ser suficiente para causar expansão e fissuração das partículas do agregado afetado, e também da matriz da pasta de cimento em torno do agregado.

Então, para a ocorrência da RAA são necessárias três condições: elevado teor de álcalis (notadamente sódio e potássio), que pode ser fornecido pelo cimento (fonte principal), aditivos químicos, água de mistura, adições minerais (como a cal hidratada), ou por fontes externas, como as águas industriais, as águas marinhas e os tratamentos eletroquímicos em estruturas de concreto armado; agregado potencialmente reativo, caracterizado como aquele que possui fases mineralógicas, em geral silicosas, sensíveis ao meio alcalino, como opala, tridimita, cristobalita, vidro vulcânico, calcedônia, entre outros minerais; e elevada umidade (cerca de 80% a 85%) para permitir a migração dos íons e espécies reativas, além de atuar já no produto da reação formado provocando expansões.

Existem três tipos de RAA: reação álcali-carbonato (RAC), que ocorre entre os hidróxidos alcalinos e certos agregados calcários dolomíticos; reação álcali-sílica (RAS), que ocorre entre os hidróxidos alcalinos e certos agregados silicosos, quando constituídos de sílica amorfa, mal cristalizada ou microcristalina; e reação álcali-silicato, considerada, atualmente,

¹ No caso de rochas sedimentares compostas de minerais argilosos como filitos, grauvacas e argilitos, a esfoliação da estrutura lamelar devida ao ataque de íons hidroxila e adsorção de água é a principal causa de expansão. No caso de partículas densas de vidro e chert (flint), bordas de reação se formam em torno das partículas com fissuração progressiva e descamamento tipo anel de cebola (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

como um tipo lento de reação álcali-sílica, cuja diferença principal entre as reações está no fato dos agregados reativos da reação álcali-silicato não serem formados de sílica livre, mas de silicatos variados (filossilicatos ou tectossilicatos, são ou alterados) (HASPARYK, 2011; OLLIVIER; VICHOT, 2014; ABNT NBR 15577-1:2018).

Dentre os três tipos de RAA mencionados, tem-se que a RAS é a mais estudada pelo meio científico dada a sua maior ocorrência a nível mundial, sua complexidade e gravidade. Portanto, o presente estudo foca na análise da reação álcali-sílica.

Quanto à ocorrência da RAS, era de entendimento do meio técnico que as obras mais suscetíveis seriam aquelas de grande volume de compósito cimentício, notadamente o concreto, e que tivessem mais acesso à elevada umidade, proveniente do próprio meio interno ou externo, tais como barragens, pilares de pontes, usinas hidrelétricas e bases de geradores de usinas de energia eólica; no entanto, atualmente, já se tem histórico de graves casos de ocorrência da RAS em estruturas menores, como pavimentos e fundações de edifícios comerciais e residenciais.

O que se tem observado, em nível de Brasil, é que o número de casos identificados de RAS nas estruturas de concreto tem aumentado, decorrente da maior compreensão da manifestação patológica em si pela comunidade científica e/ou pela maior preocupação do setor pericial/diagnóstico com as consequências. Além disso, lamentavelmente, quando os casos são identificados nas estruturas em serviço, em geral, elas já se encontram em avançado desenvolvimento da reação, o que dificulta o tratamento.

Dentre as medidas mitigadoras da RAS que se tem estudado estão: o uso de produtos químicos à base de lítio, como o nitrato de lítio (LiNO_3); e o uso de materiais cimentícios suplementares (MCS) como aglomerantes em adição ou em substituição parcial ao cimento Portland, como a sílica ativa, o metacaulim, a cinza volante, a escória de alto forno e o próprio agregado reativo finamente moído. Alguns destes materiais mitigadores se mostraram eficientes na proposta de evitar a RAS, e não apenas de reduzir o desenvolvimento da reação.

O fato é que a medida de mitigação pelo uso de MCS ainda é a mais difundida pelo meio técnico, uma vez que não se tem dados precisos da ocorrência de reações secundárias nos compósitos a longo prazo quando se usa os produtos à base de lítio.

Sabe-se que, para alcançar a proposta de inibição ou mitigação da expansão ocasionada pela RAS, de maneira geral, os MCS atuam: (1) na diluição dos álcalis; (2) na maior retenção dos álcalis na estrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H); (3) na redução

da permeabilidade do compósito cimentício; e (4) na redução do pH da solução do poro (RIBEIRO, 2018).

1.1 Justificativa

1.1.1 Alterações nas propriedades mecânicas e danos estruturais provocados pela reação álcali-sílica

A reação álcali-agregado (RAA) é uma das reações químicas mais danosas para edificações e obras de arte em geral, sendo que a reação álcali-sílica (RAS) é o tipo de RAA que tem maior ocorrência devido a maior disponibilidade de agregados que contêm os minerais reativos que a provocam.

Gorga (2018) e Gameleira (2019) afirmam que a deterioração das propriedades mecânicas do concreto sujeito à RAS está diretamente relacionada com o nível de expansão, o tipo e a natureza do agregado e a resistência à compressão do concreto. Zambotto (2014) realizou estudos em pavimentos de concreto nos pátios das aeronaves do Aeroporto Internacional de São Paulo (Guarulhos) e na pista experimental da Universidade de São Paulo (USP) para reconhecimento de alterações mecânico-estruturais ocasionadas pela RAS chegando aos valores de redução de 20 % na resistência à compressão e de 50 % no módulo de elasticidade. Marzouk e Langdon (2003) já haviam apresentado resultados similares quando estudaram concretos convencionais e de alta resistência submetidos ao fenômeno, indicando que o módulo de elasticidade é a propriedade mais afetada por ser a mais suscetível às alterações da microestrutura do concreto.

Sanchez *et al* (2017) analisaram a influência da RAS nas propriedades de concretos convencionais (25 a 45 MPa) com níveis de expansão variando de 0,05 a 0,30 % e constataram que, para expansões de até 0,20 % ($\pm 0,01$ %), as reduções nas propriedades mecânicas do concreto poderiam alcançar valores de 13 a 25 % para resistência à compressão, 45 a 70 % para resistência à tração e 35 a 60 % para o módulo de elasticidade. Ainda segundo os autores, a resistência à compressão seria mais afetada em níveis de expansão moderada a alta ($\geq 0,11$ %), pois neste patamar de expansão o gel da RAS se estende do interior das partículas dos agregados à pasta de cimento hidratado.

Yurtdas *et al* (2013) realizaram investigações experimentais em argamassas contendo agregados inócuos e reativos e armazenadas em ambiente controlado com temperatura de 60 °C e umidade relativa de 95 % para o desenvolvimento da RAS. Por um

período de 100 dias foi realizado o monitoramento da expansão e, ao final, realizados ensaios de compressão triaxial com diferentes pressões de confinamento (0, 5, 15 MPa), ensaios de flexão, medições de porosidade e permeabilidade e análises microestruturais. Os autores verificaram um aumento da resistência à compressão mais significativo na argamassa reativa do que na não reativa. Este fato foi atribuído principalmente à microestrutura mais compacta na zona de transição intersticial para as argamassas reativas, com base nas análises microestruturais, comparadas com a argamassa não reativa. No entanto, a RAS induziu a uma diminuição da resistência à flexão, que está diretamente relacionada à resistência à tração, assim como a diminuição do módulo de elasticidade e do coeficiente de Poisson nas argamassas reativas. Para os autores, esses resultados indicam que a resistência à tração e as propriedades elásticas são mais significativamente afetadas pela microfissura relacionada à expansão por RAS do que a resistência à compressão.

Multon e Toutlemonde (2010) analisaram os efeitos do aumento tardio da umidade em vigas já danificadas pela RAS e identificaram que, mesmo após cessarem as reações por falta de umidade, novas expansões no concreto podem ocorrer se a expansão máxima potencial ainda não tenha sido alcançada.

No que diz respeito à obras de arte afetadas pela RAA, Almeida (2015) faz um panorama mundial e cita alguns casos emblemáticos, como a barragem Parker (EUA), a barragem Val de la Mare (Reino Unido), a barragem Sandouping (China), a barragem de Chambon (França), as barragens Beauharnois, Mactaquac e de La Tuque (Canadá), trechos da via urbana de Johannesburg (África do Sul) e da via expressa Hanshin (Japão).

No Brasil, embora os casos de RAA tenham sido identificados em obras importantes há um certo tempo, pode-se dizer que os estudos mais aprofundados ocorreram no início dos anos 2000 quando o reconhecimento de danos por RAA começou a aumentar. Tem-se como alguns exemplos: a Usina Hidrelétrica (UHE) de Furnas (MG), em que as primeiras observações ocorreram em 1976; as 5 UHE do Complexo Paulo Afonso (região Nordeste), sendo que a primeira usina a ser diagnosticada foi a UHE Apolônio Sales (Moxotó) no início dos anos 80; a UHE Jaguari (São Paulo), em que o fenômeno foi identificado em 1992; a UHE Jaguara (São Paulo), em que a RAS foi identificada na barragem em meados de 1996; e a Usina Termelétrica (UTE) de Piratininga (São Paulo), cuja descoberta do fenômeno ocorreu em 2002 (BRAUN, 2006; COUTO, 2008; SILVA; KUPEIMAN, 2008; ZUCH, 2008; CARNEIRO *et al*, 2016).

Os danos ocasionados nas UHE e UTE variam entre fissurações, deslocamentos de peças estruturais e até rompimentos. Na UHE Paulo Afonso II, por exemplo, pilares que

sustentavam trilhos de cabeamento na casa de força romperam à compressão devido à expansão do concreto massa que envolvia as turbinas. Na UHE de Furnas foram identificadas fissurações nos pilares dos vertedouros, nos blocos de ancoragem dos condutos forçados e na casa de força, bem como desnivelamento do coroamento entre o muro central e os blocos adjacentes. Na UHE Jaguari, os blocos de fundação e pilares da passarela metálica de acesso à tomada d'água apresentaram fissuração acentuada com aberturas entre 1 mm e 4 mm, o que comprometia a resistência, a elasticidade e, portanto, a durabilidade do concreto (BRAUN, 2006; COUTO, 2008; SILVA; KUPEIMAN, 2008; ZUCH, 2008; CARNEIRO *et al*, 2016).

Diante deste cenário, reconhece-se a complexidade dos danos provocados por esta manifestação patológica e a fragilidade das estruturas à ocorrência do fenômeno.

1.1.2 A grande produção de MCS no Complexo Industrial e Portuário do Pecém

O Complexo Industrial e Portuário do Pecém (CIPP) está localizado entre os municípios de Caucaia e São Gonçalo do Amarante, a 60 quilômetros de Fortaleza, capital do Estado do Ceará, ocupando uma área total de cerca de 13.337 hectares (<https://www.complexodopecem.com.br/>).

Um dos quatro setores do CIPP, zoneado pelo plano diretor, é composto por duas usinas termelétricas, sendo uma de carvão mineral e outra de gás, e uma indústria siderúrgica. Os subprodutos destas indústrias caracterizam o CIPP como um grande produtor de dois tipos de materiais cimentícios suplementares: a cinza volante, subproduto da usina termelétrica à carvão mineral; e a escória granulada de alto forno, subproduto da indústria siderúrgica.

Ainda que haja um escoamento destes subprodutos para serem matérias-primas de outros tipos de indústrias, como a cimenteira, a produção excede a vazão dada a eles, especialmente para a cinza volante, fazendo com que grande quantidade destes materiais fique depositada por longos períodos em tanques de armazenamento.

Por exemplo, Silva (2017) relata que cerca de 474.500 ton/ano de cinzas totais são produzidas pelas usinas termelétricas do Pecém, quando estão em regime de operação plena, sendo 69.350 ton/ano de cinza de fundo (cinza pesada), 328.500 ton/ano de cinza volante e 76.650 ton/ano de FGD (resíduo da dessulfuração). Vê-se que cerca de 69 % do subproduto total gerado é caracterizado como cinza volante, um material com reconhecidas aplicações na construção civil. E do total de cinzas produzidas, estima-se que apenas cerca de 34% é destinado à cimenteiras da região.

Segundo informações diretas de funcionários da Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP), a geração da escória granulada de alto forno no ano de 2020 foi cerca de 800.000 toneladas, sendo possível escoar toda esta produção para as cimenteiras da região.

Entende-se, portanto, que a disponibilidade regional destes MCS viabiliza a proposição de incorporação destes em estruturas de concreto em que a garantia de desempenho e durabilidade são precípuas, como em bases de geradores eólicos, pavimentos ou fundações de edifícios, quando se faz uso de agregado reativo.

Assim, sob o ponto de vista de logística industrial e de passivo ambiental, a reinserção destes subprodutos numa nova cadeia produtiva já se justifica. Se somar-se a isso a possibilidade de melhoria nas características intrínsecas do concreto, tem-se a garantia do uso nobre destes subprodutos.

Portanto, a presente pesquisa visa verificar o potencial de mitigação da reação álcali-sílica em compósitos cimentícios alcançado com o uso dos materiais cimentícios suplementares cinza volante e escória granulada de alto forno provenientes do Complexo Industrial e Portuário do Pecém, Ceará, com o propósito de garantir a vida útil requerida para as grandes estruturas de concreto da região de Fortaleza, Ceará, além de possibilitar mais uma opção de escoamento destes materiais como matéria-prima para outra indústria, a da construção civil.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Analisar a incorporação da cinza volante e da escória granulada de alto forno provenientes do Complexo Industrial e Portuário do Pecém, Ceará, como materiais cimentícios suplementares regionais em duas situações: como substituição parcial ao cimento padrão e durante a fabricação de diferentes tipos de cimentos Portland, de diferentes fabricantes, visando a mitigação da reação álcali-sílica.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliação da expansão a curto prazo em barras de argamassa compostas por agregado potencialmente reativo e materiais cimentícios suplementares, conforme a ABNT NBR 15577-5:2018;

- Análises química, mineralógica e microestrutural de amostras de possível produto da reação contido nas barras de argamassas;
- Análise estatística para determinação da influência da relação CaO/SiO_2 e da alumina na mitigação da expansão por RAS.

1.3 Limitações

O trabalho de pesquisa desenvolvido possui como limitações os seguintes fatores:

a) Os materiais utilizados (convencionais e reciclados) possuem características particulares. Para efeito de comparação em próximos estudos, deve-se atentar para a origem do material e a composição adotada;

b) Algumas características analisadas dos materiais cimentícios suplementares podem sofrer oscilações caso haja alguma modificação no processo de produção nas termelétricas e siderúrgicas;

c) Os teores de materiais cimentícios suplementares incorporados nos cimentos Portland dos fabricantes analisados podem sofrer alterações a critério das fábricas; portanto os resultados apresentados também podem sofrer variações;

d) O método acelerado utilizado para determinação da expansão pela reação álcali-sílica em barras de argamassa foi o proposto pela ABNT NBR 15577:2018. Futuras comparações devem atentar para este fato.

1.4 Estrutura de apresentação da pesquisa

O capítulo 1 apresenta uma breve introdução ao estudo da reação álcali-agregado, citando o seu modo de ação, os tipos de reação e as medidas mitigadoras da reação álcali-sílica, em específico, já estudadas, além da justificativa pautada nos danos estruturais e no passivo ambiental, finalizando com os objetivos e as limitações da pesquisa.

O capítulo 2 versa sobre a revisão da literatura, nacional e internacional, que aborda a temática da pesquisa. Dentre os pontos explanados destacam-se o estudo da reação álcali-agregado no Brasil, o mecanismo de ocorrência da reação álcali-sílica amíúde, as formas de proteção e/ou mitigação da reação, com ênfase nos materiais cimentícios suplementares.

O capítulo 3 expõe o programa experimental do estudo, sendo apresentadas as características dos materiais utilizados na produção das barras de argamassas, os tipos de

argamassas produzidas, o método acelerado para determinação da expansão nas barras e os ensaios para análise química, mineralógica e microestrutural das amostras de gel da RAS retiradas das barras. Adicionalmente, o capítulo também informa a análise estatística realizada para determinar a influência da relação CaO/SiO_2 e da alumina na mitigação da expansão por RAS.

O capítulo 4 mostra o grau de reatividade do agregado miúdo reciclado de vidro utilizado na produção das argamassas e os resultados obtidos dos ensaios com os diferentes tipos de argamassas, notadamente a determinação da expansão, a inspeção visual das barras, a fluorescência de raios X, a difração de raios X, a microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de raios X por dispersão de energia, finalizando com a análise estatística.

O capítulo 5 traz as considerações finais obtidas do estudo, detalhadas por ensaio, e sugestões para futuras pesquisas.

Ao final, estão elencadas as referências bibliográficas diretas usadas na pesquisa; os apêndices, contendo as expansões individuais de todas as argamassas ao longo dos 30 dias, as fotomicrografias adicionais obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura bem como os espectros para as amostras das argamassas; e os anexos, contendo o fluxograma proposto pela ABNT NBR 15577-1:2018 para avaliação da eficiência de materiais inibidores em mitigar a expansão devida a RAS, além das características técnicas dos cimentos Portland estudados, fornecidas pelas indústrias.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Reações expansivas de origem endógena em compósitos cimentícios

Basicamente existem três tipos principais de reações que ocorrem internamente em compósitos cimentícios sem contribuição de agentes agressivos externos: formação de etringita tardia, reação álcali-agregado e formação de taumasita.

Nesta revisão será dado enfoque breve à etringita tardia e mais pormenorizado à reação álcali-agregado por se tratarem de reações mais extensivamente estudadas e, por vezes, confundidas quanto à ocorrência.

2.1.1 Etringita tardia ou *Delayed Ettringite Formation (DEF)*

A formação de etringita tardia, ou *Delayed Ettringite Formation (DEF)*, está relacionada com a recristalização do mineral etringita em materiais cimentícios já endurecidos quando, sob condições propícias de temperatura, umidade e alcalinidade, são disponibilizados sulfatos, aluminatos e água em concentrações adequadas para promover as reações.

Lembrando que a etringita primária é formada quando o cimento é disperso em água. Neste momento o sulfato de cálcio e os compostos de cálcio de alta temperatura começam a entrar em solução e a fase líquida se torna rapidamente saturada com várias espécies de íons. Como resultado da interação entre cálcio, sulfato, aluminato e íons hidroxilas, e dentro de poucos minutos da hidratação do cimento, começam a aparecer cristais aciculares de trissulfoaluminato de cálcio hidratado, característicos da etringita (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Já a DEF se trata de uma reação sulfática de origem interna, que pode ocorrer no interior do concreto endurecido, sem aporte de sulfatos externos. Ela é consequência de uma elevação inicial de temperatura do concreto, superior a aproximadamente 65°C, devida a um tratamento térmico inadequado à composição do concreto (como ocorre na pré-fabricação) ou a uma exotermia natural do material. Esta forma de ataque sulfático, na qual as consequências podem se manifestar após meses ou anos, pode provocar expansão e fissuração do material se o concreto for submetido a um ambiente úmido (OLLIVER; VICHOT, 2014).

Em certos casos, a DEF é associada a outros mecanismos de degradação, como gelo-degelo e reação álcali-agregado.

Hobbs (1999) estudou a ocorrência de expansão sem restrições em prismas de argamassa (relação água/cimento de 0,50) produzidos com 19 tipos de cimentos, após 1400 a 1800 dias de produção. Os prismas foram submetidos à pré-cura por 2 ou 4 horas a 20°C antes da elevação da temperatura para 65°C, 70°C, 85°C, 95°C ou 100°C. O tempo máximo em que os prismas permaneceram no pico da temperatura foi de 16 horas. Ele observou que nenhuma das argamassas submetidas a um pico de temperatura de 65°C durante 16 horas expandiram devido a DEF. No entanto, todas essas argamassas foram suscetíveis à expansão tardia quando submetidas à cura térmica precoce a 100°C por apenas 3 horas. O autor concluiu que as argamassas submetidas à cura a 85°C por 16 horas tiveram expansões similares às argamassas com cura ao calor a 100°C por 3 horas.

No Brasil, são raros os relatos de deterioração de estruturas de concreto atribuída à DEF (TORRES; ANDRADE, 2016). Hasparyk, Kuperman e Torres (2012) comentam que a causa de deterioração das estruturas normalmente é atribuída a apenas um fator, como por exemplo, a reação álcali-agregado (RAA), ou a um ataque por sulfatos ou mesmo à corrosão. No entanto, os autores enfatizam que, atualmente, resultados de investigações mais apuradas têm mostrado o potencial de deterioração de estruturas de concreto a partir de ataques combinados, como o de RAA e DEF, por exemplo. Os sintomas de DEF são, em geral, semelhantes aos da RAA, com a presença de fissuras, podendo ser mapeadas e preenchidas.

2.1.2 Reação Álcali-Agregado (RAA)

A definição genérica de reação álcali-agregado dada pelo *American Concrete Institute* (ACI) é a que segue: “reação química em argamassa ou concreto entre os álcalis (sódio e potássio) do cimento Portland ou outras fontes e certos constituintes de alguns agregados; sob certas condições, pode resultar uma expansão deletéria do concreto ou argamassa.” (ACI, 2000).

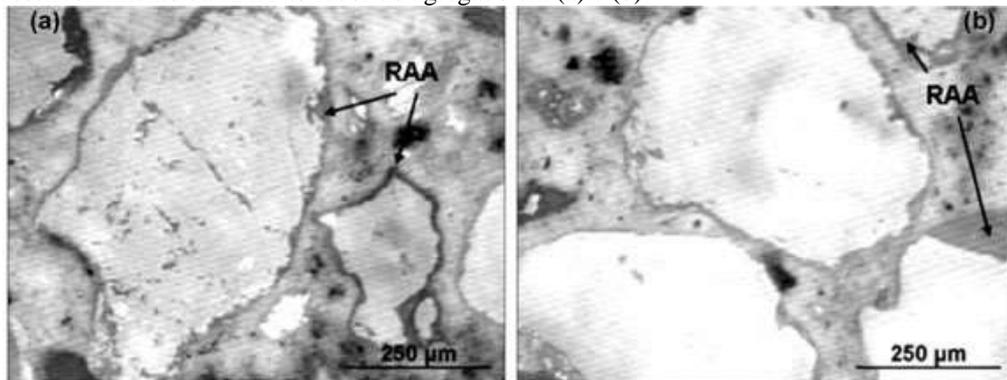
Fournier e Bérubé (2000) explicam que a reação álcali-agregado pode induzir a danos prematuros e perda de servicibilidade de estruturas de concreto afetadas por ela. Os primeiros problemas relatados como decorrentes de RAA foram identificados por volta de 1940, na Califórnia, por Stanton². Desde então, a RAA tem sido reconhecida em mais de 50

² Thomas E. Stanton foi o primeiro a apresentar uma explicação abrangente para os danos que ocorriam no sistema California Highway no final da década de 1930. Ele propôs que a deterioração era causada pela expansão de um gel gerado pela sílica reativa do agregado e os álcalis do cimento. Sua explicação causou um choque na indústria do cimento Portland. A princípio, os fabricantes de cimento tentaram defender seus produtos, mas as evidências de muitas estruturas rodoviárias e grandes barragens de concreto deterioradas

países. Mas os autores alertam sobre a possibilidade de grande número de casos relacionados com a RAA poderem, na verdade, ser decorrentes de outras causas, como a DEF.

As expansões deletérias decorrentes da RAA, portanto, podem ocorrer no concreto quando minerais reativos suscetíveis estão presentes no agregado. Estes minerais podem começar a se dissolver na solução altamente alcalina do poro dentro do concreto e depois reagir com o sódio, o potássio e outros íons em solução. Os produtos destas reações, então, combinam-se com a água e podem produzir pressões suficientes para induzir efeitos deletérios no concreto, como fissuras, trincas e expansão geral (ACI, 2010). A Figura 1 ilustra fotomicrografias ópticas de amostras de argamassas de cimento Portland com o desenvolvimento da RAA ao redor do agregado.

Figura 1 - Fotomicrografias ópticas de amostras de argamassas de cimento Portland com o desenvolvimento da RAA ao redor do agregado em (a) e (b).



(a)

(b)

Fonte: Ribeiro *et al* (2012).

Tendo em vista a necessidade de aporte de água para o desencadeamento da RAA, as obras mais suscetíveis à ocorrência do fenômeno seriam fundações de edifícios, bases de geradores eólicos, pontes e viadutos, obras portuárias, centrais termelétricas, obras hidráulicas, barragens, centrais hidrelétricas e túneis.

A abordagem relacionada aos materiais para prevenir esses efeitos deletérios das expansões envolve quatro possibilidades, que podem ser adotadas isoladamente ou em combinação: o uso de agregados não reativos; a limitação do conteúdo alcalino na mistura de concreto; o uso de pozolanas adequadas quanto ao tipo e quantidade; e o uso de aditivos contendo lítio (ACI, 2010).

forçaram a comunidade técnica e os produtores de cimento a desenvolver métodos e materiais para impedir a reação em estruturas de concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.2 O estudo da reação álcali-agregado no Brasil

O primeiro estudo publicado no Brasil sobre reação álcali-agregado foi desenvolvido por Gitahy, em 1963, quando investigava os agregados disponíveis para a construção da Barragem de Jupuíá, em Três Lagoas (MS). Após ensaios laboratoriais foi verificada a presença de materiais reativos. Em vista da impossibilidade de utilização de outros tipos de agregados foram propostas duas medidas preventivas: limitação do teor de álcalis do cimento e emprego de até 35 % de pozolanas em substituição ao cimento (KUPERMAN *et al.*, 2005; PAULON, 1981 *apud* HASPARYK, 2011).

Como a primeira medida traria vários inconvenientes relacionados com a fabricação do cimento, tais como a não garantia do baixo teor de álcalis em todo o cimento a ser fornecido, além de já se ter conhecimento da ocorrência de casos de RAA em outros países mesmo com cimentos de baixo teor de álcalis, optou-se pelo uso da pozolana (KUPERMAN *et al.*, 2005).

Ainda nas décadas de 1960 e 1970 foi diagnosticada a ocorrência do fenômeno em três barragens: Peti (MG), Moxotó (AL) e Pedras (CE). Especificamente no Nordeste, pelo menos cinco barragens do sistema hidrelétrico do Rio São Francisco apresentaram comportamento semelhante (Moxotó, Paulo Afonso I, II, III e IV), além de duas barragens dos sistemas de abastecimento d'água das Regiões Metropolitanas do Recife (Tapacurá) e de Salvador (Joanes II) (OLIVEIRA GOMES, 2008).

Mesmo diante de tais descobertas, em 1986 eram poucos os trabalhos publicados em nível nacional relativos à RAA e o que se tinha ainda era muito limitado em termos de estudos. Ao longo do tempo verificou-se um aumento progressivo dos casos brasileiros envolvendo estruturas de concreto afetadas (KIHARA; SCANDIUZZI, 1993 *apud* HASPARYK, 2011).

Em 14 de outubro de 2004, o colapso do Edifício Areia Branca, localizado na zona sul da Região Metropolitana do Recife (PE), provocou a morte de 4 pessoas e gerou uma movimentação do meio técnico para identificar as causas do ocorrido. Ainda que muitos tenham especulado como causa principal o fenômeno da RAA, no laudo emitido pelo Conselho Regional de Engenharia e Agronomia (CREA) de Pernambuco consta a grande incidência de vícios construtivos durante a execução da obra. No entanto, é consenso que o problema foi agravado pela ocorrência da RAA. Este fato gerou um alerta em moradores que decidiram por efetuar vistorias nas fundações de obras prediais das Regiões Metropolitanas de Olinda e Recife (PE), tendo como resultado a constatação de cerca de 20 edifícios comerciais

e residenciais com suas fundações comprometidas pela reação álcali-agregado (FIGUEIRÔA; ANDRADE, 2007).

Após este fato lamentável, em 2005, profissionais e especialistas de diversas áreas se uniram para a implantação de uma comissão de estudos e discussões para a elaboração de norma técnica brasileira relativa ao tema e outras publicações com base em documentos de instituições de pesquisa internacionais a fim de nortear melhor o meio técnico brasileiro acerca do problema. Criou-se, então, o Comitê Brasileiro CB18 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Após muito estudo e discussão, a norma ABNT NBR 15577 foi publicada em 2008, sendo composta por 6 partes integradas. De lá até os dias atuais, mais estudos e pesquisas foram sendo desenvolvidos para melhor compreensão do fenômeno em nível de Brasil (considerando a matéria-prima brasileira) culminando na necessidade de readequação da referida norma e publicação de uma segunda edição recentemente, em julho de 2018, sendo, agora, composta por 7 partes integradas.

A nova ABNT NBR 15577-1:2018 define reação álcali-agregado como segue:

Reação química que ocorre em argamassas ou concretos envolvendo os íons hidroxila (OH⁻) associados com os componentes alcalinos sódio e potássio, provenientes do cimento Portland ou outras fontes, com certas fases minerais que podem estar presentes em agregados graúdos ou miúdos, que, sob certas condições, pode causar expansão deletéria do concreto ou argamassa.

A referida norma informa, ainda, que há dois tipos principais de RAA: a reação álcali-sílica e a reação álcali-carbonato. A chamada reação álcali-silicato é reconhecida, atualmente, como um tipo lento de reação álcali-sílica.

Por reação álcali-sílica (RAS), a ABNT NBR 15577-1:2018 entende como sendo

reação entre hidróxidos alcalinos, provenientes do cimento Portland ou outras fontes com certas rochas silicosas ou minerais silicosos, como opalas, cherts, quartzo microcristalino, quartzo deformado, vidro vulcânico, vidros reciclados e outras, presentes em alguns agregados, que gera, como produto da reação, gel álcali-sílica, que pode causar expansão anormal e fissuração do concreto em serviço.

Ollivier e Vichot (2014) explicam que a diferença entre a reação álcali-silicato e a RAS reside no fato de que os agregados reativos da primeira reação não são formados de sílica livre, mas de silicatos variados (filossilicatos ou tectossilicatos, são ou alternados). Quanto aos produtos da reação, admite-se que eles são semelhantes aos que aparecem na RAS, contudo, não se observa a produção de gel silicoso.

E por reação álcali-carbonato (RAC), a ABNT NBR 15577-1:2018 define como

reação entre hidróxidos alcalinos, provenientes do cimento Portland ou outras fontes, e certos agregados calcários dolomíticos argilosos, acompanhada de

desdolomitização, que, sob certas condições, pode causar expansão deletéria do concreto ou argamassa. A reação dos agregados carbonáticos que resulta somente em desdolomitização, sem expansão deletéria, não é chamada de reação álcali-carbonato.

Hasparyk (2011) informa que, na reação do tipo álcali-carbonato, a desdolomitização gera fissurações e enfraquecimento da zona de transição entre a pasta e o agregado, sem formar gel. E que, no Brasil, ainda não existem casos oficiais divulgados de ocorrência da reação em obras, ainda que alguns estudos em laboratório, como de Silveira (2006), tenham identificado o fenômeno em concretos, inclusive com interação simultânea com a RAS. No mais, caso seja identificado que o agregado é reativo para RAC, este não deve ser usado para produção de concreto, a menos que haja um método comprovadamente eficaz para a mitigação, sendo que as pozolanas não são capazes de garantir a inibição deste tipo de reação.

Dada a falta de casos relatados no Brasil de RAC em estruturas de concreto, a norma ABNT NBR 15577-1:2018 não aborda tal reação e recomenda que a avaliação e a prevenção da reatividade de agregados supostamente suscetíveis a RAC sejam feitas conforme as normas internacionais CSA A23.2-14A, CSA A23.2-26A e ASTM C 1778.

Já a RAS é a mais difundida em todo o meio técnico a nível nacional e internacional, sendo relatada como a mais perigosa para as estruturas de concreto. Assim, este trabalho também se voltará mais ao entendimento deste tipo de reação.

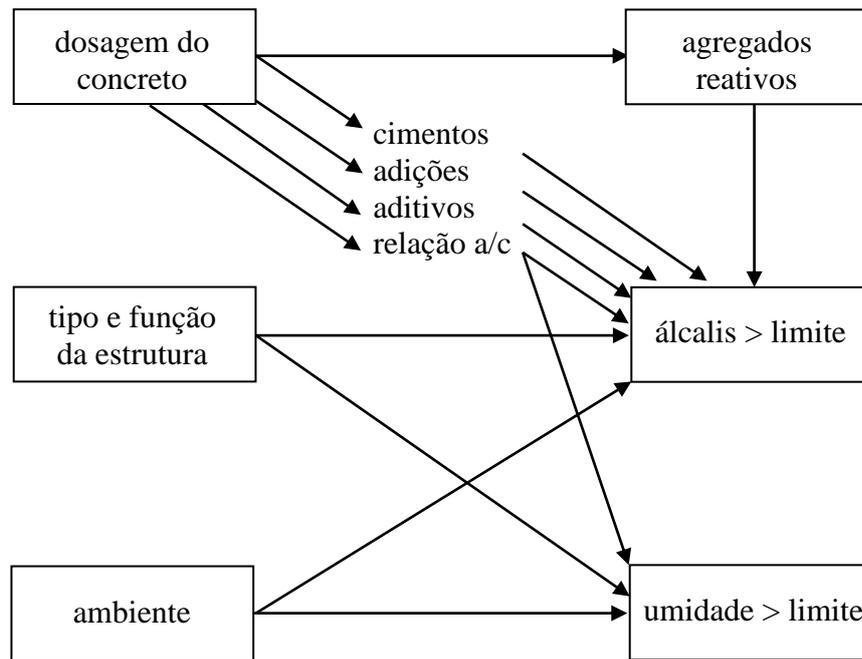
2.3 Mecanismo de ocorrência da reação álcali-sílica

2.3.1 Condicionantes para a ocorrência da reação

Atualmente, é incontestável que a reação álcali-agregado não se desenvolve em um concreto se três condições não forem satisfeitas: a presença do agregado reativo, uma forte concentração de álcalis na solução intersticial do compósito criando um pH elevado e uma taxa de umidade suficientemente elevada. Esses fatores de primeira ordem são dependentes, como está esquematizado na Figura 2, (OLLIVIER; VICHOT, 2014):

- da dosagem do concreto;
- do tipo e da função da estrutura em que esse concreto é aplicado;
- das condições ambientais.

Figura 2 - Condições necessárias para desencadear a reação álcali-agregado e os fatores envolvidos.

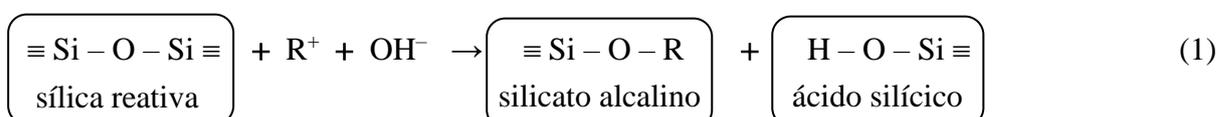


Fonte: Ollivier; Vichot (2014).

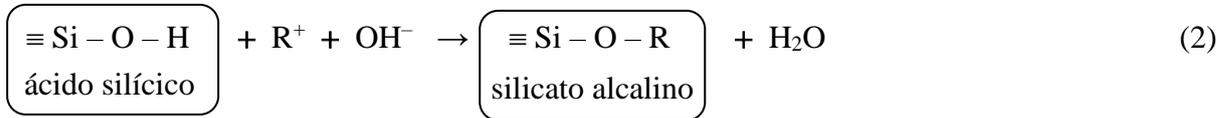
2.3.2 Reações químicas que envolvem o fenômeno

No que diz respeito à reação álcali-sílica (RAS), seu mecanismo de ocorrência é complicado e consiste em vários estágios. No entanto, Glasser e Kataoka (1981 *apud* PAN *et al.*, 2012) propuseram uma descrição simplificada em duas etapas (Figura 3). Primeiro ocorre a reação entre os íons hidroxila (OH^-), presentes na solução dos poros do concreto, e a sílica reativa do agregado. É importante destacar que, num primeiro momento, os álcalis (Na^+ e K^+) contribuem para o aumento da concentração de íons hidroxila na solução e, em seguida, na formação do gel expansivo. A presença de álcalis influencia na reatividade do agregado e na extensão da reação, uma vez que quanto mais álcalis estiver disponível, maior será a concentração de OH^- na solução dos poros e, conseqüentemente, mais sílica será dissolvida (RIBEIRO, 2018).

Os íons hidroxila, portanto, ao reagirem com as fases reativas do agregado, promovem a ruptura das redes de siloxano ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) para produzir silicato alcalino e ácido silícico, como na Equação 1:



R^+ significa um íon alcalino como os íons de sódio e potássio (Na^+ e K^+). O ácido silícico fraco produzido imediatamente reage com mais íons hidroxila, tal como esquematizado na Equação 2:



O silicato alcalino, também chamado de gel de silicato alcalino, resultante de (1) e (2) é amorfo e higroscópico. A segunda etapa, então, é a expansão deste gel por absorção de água livre, como na Equação 3, onde n é o número de hidratação.

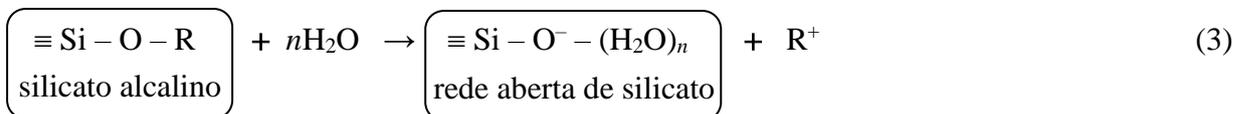
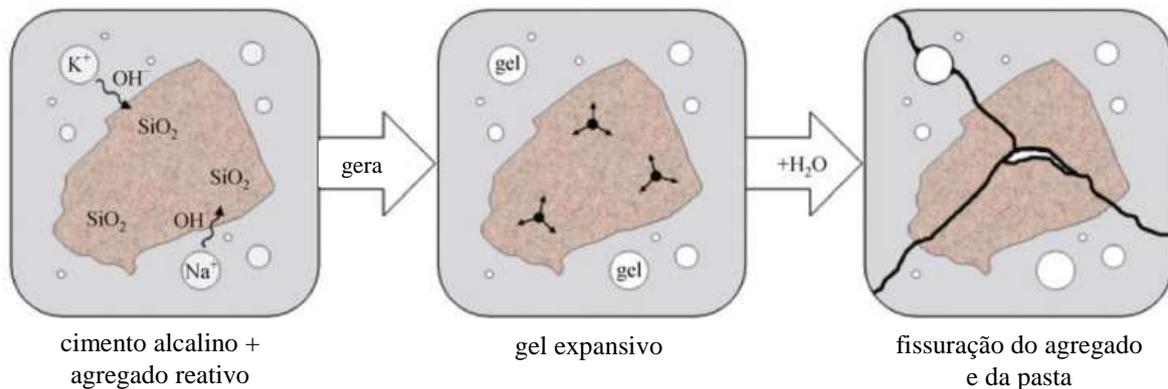


Figura 3 - Mecanismo da reação álcali-silica no concreto.



Fonte: Adaptado de PAN *et al* (2012).

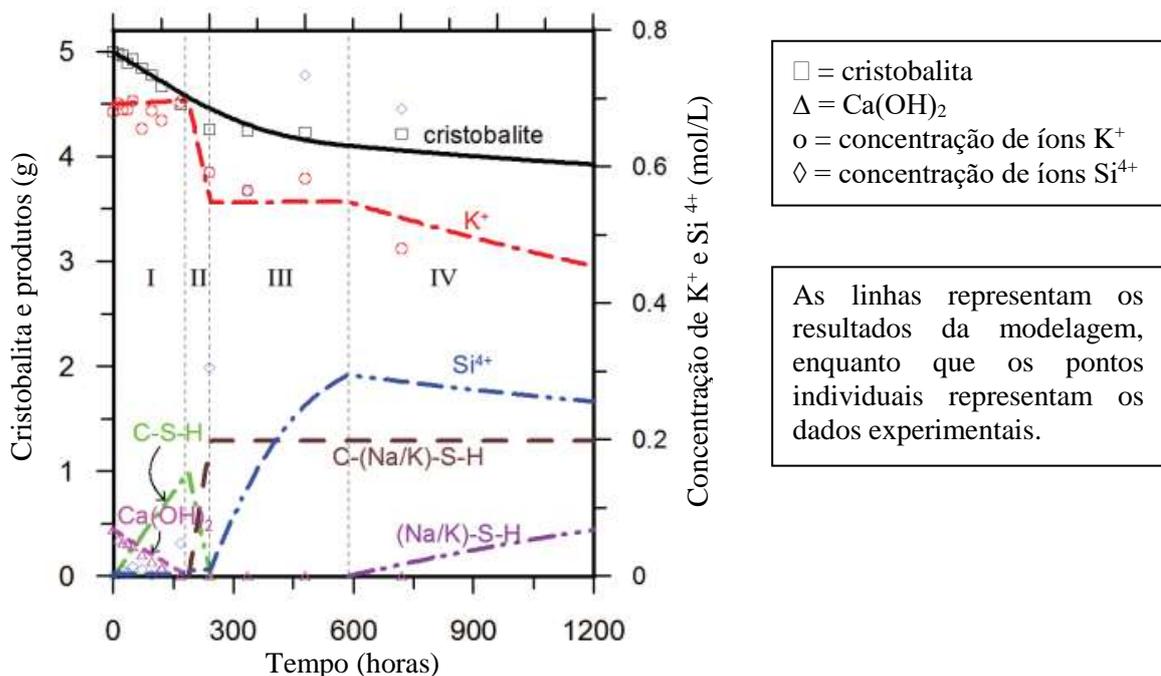
Virmani e Faridazar (2014), por sua vez, realizaram uma série de experimentos usando o mineral de sílica cristobalita para representar o componente silicoso do agregado propenso à RAS, pois ele é conhecido pela sua reatividade. Os autores expuseram o mineral a uma mistura aquosa de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e três tipos diferentes de soluções de hidróxido alcalino (0,7 M de hidróxido de potássio (KOH), 0,7 M de hidróxido de sódio (NaOH) e 0,35 M de KOH + 0,35 M de NaOH) representando aproximadamente a solução de poros de um concreto reativo. Cada teste foi realizado em três diferentes temperaturas ($38^\circ C$, $55^\circ C$ e $80^\circ C$).

Este estudo identificou uma sequência distinta de etapas químicas associadas ao mecanismo da RAS. Estas etapas estão marcadas como I a IV na Figura 4: (I) a formação de

silicato de cálcio hidratado (C-S-H); (II) a formação de silicato de cálcio hidratado de alta alcalinidade e baixo cálcio (C-(Na/K)-S-H); (III) o aumento da concentração de íons de sílica na solução; e (IV) a formação de géis de RAS ((Na/K)-S-H).

Com base nessa sequência, o mecanismo geral da RAS começa com a dissolução da sílica, que, uma vez em solução, reage rapidamente com os íons Ca^{2+} disponíveis para produzir C-S-H. Durante este período (etapa I), as concentrações de íons alcalinos e os valores de pH permanecem mais ou menos constantes, mas as quantidades de sílica reativa restante e Ca(OH)_2 diminuem significativamente. Uma vez que o Ca(OH)_2 no sistema reagente é exaurido, o processo de remover a sílica dissolvida da solução também cessa (ou diminui significativamente), levando a um aumento na concentração de íons Si^{4+} . Esses íons Si^{4+} dissolvidos podem reagir ainda mais com o C-S-H previamente formado, gerando C-(Na/K)-S-H polimerizado (amorfo) com um valor reduzido (em comparação ao gel C-S-H típico) da relação molar Ca/Si (etapa II). Após a formação deste gel C-(Na/K)-S-H amorfo e polimerizado, a taxa de alteração na concentração de álcalis diminui, mas a concentração de íons Si^{4+} continua a aumentar até um certo ponto (máximo) (etapa III). Após esta ação, uma diminuição nas concentrações de Si^{4+} e íons alcalinos pode ser observada. Acredita-se que o ponto em que as concentrações dos íons Si^{4+} e íons alcalinos começam a diminuir coincide com o início da RAS (etapa IV).

Figura 4 - Sequência de etapas no mecanismo da RAS obtido do sistema reagente (mistura de α -cristobalita, Ca(OH)_2 e solução de KOH a 55 °C).



Fonte: Virmani; Faridazar (2014).

2.3.3 Composição do produto da RAS

Como produto final da RAS tem-se um gel concentrado nos poros do concreto ou na superfície das partículas do agregado, denominado gel de silicato alcalino hidratado e designado por (Na/K)-S-H na Figura 4 (ou A-S-H por alguns autores), cuja composição química é incerta e variável, uma vez que depende da concentração dos reagentes, da composição da solução dos poros e da fase reativa presente no agregado.

Helmuth e Stark (1992) estudaram as composições do gel da reação álcali-sílica em detalhes e concluíram que elas podem ser consideradas como misturas de dois componentes contendo proporções variáveis de componentes silicato de cálcio alcalino e silicato alcalino com composições quase fixas. Tais autores afirmaram que o elemento final de silicato alcalino (A-S-H) tem uma composição de 17 %, em peso, de $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ e 83 % de SiO_2 , e o elemento final de silicato de cálcio alcalino (C-A-S-H) tem uma composição de aproximadamente 6,6 % $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, 52,6 % CaO e 40 % SiO_2 .

Em contraste, em um estudo sobre RAS em argamassas feitas com cimento com alta concentração de álcalis e areia natural contendo opala, Diamond (2000) concluiu que o gel da RAS não tem nem baixa nem alta concentração de cálcio, mas sim que varia de um grão para outro. Ele relatou que as composições dos grãos, individualmente, abrangem quase toda a gama de composições de gel conhecidas (já estudadas) e concluiu que o gel da RAS tem uma composição química complexa e altamente variável e que o modelo composicional proposto por Helmuth e Stark (1992) pode ser útil, mas não universal.

Hou, Struble e Kirkpatrick (2004) fizeram investigações experimentais das reações entre a sílica, a solução de hidróxido alcalino e o hidróxido de cálcio que mostraram que o gel de silicato alcalino hidratado (A-S-H) comparável àquele formado pela RAS no concreto não se forma quando a portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ou o C-S-H rico em cálcio e pobre em sílica da pasta de cimento Portland normal está disponível para reagir com a sílica. Sob essas condições, eles observaram a formação de C-S-H adicional pela reação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com a sílica dissolvida ou a polimerização progressiva do C-S-H. Os autores concluíram, também, que o íon Ca^{2+} é essencial para a formação significativa de expansão relacionada com o gel de A-S-H.

2.3.4 Contribuição dos condicionantes para a ocorrência da RAS

A) Agregados reativos

A potencialidade reativa dos agregados é medida pela quantidade de fases reativas presentes, geralmente silicosas. Thomas (2011) explica que a sílica é um material que se dissolve em condições extremamente alcalinas. Sob condições ambientes, grãos finos amorfos de sílica dissolvem mais facilmente em solventes de alto pH do que o quartzo cristalino.

Com base na análise petrográfica da rocha pode-se classificar o agregado como potencialmente inócuo ou potencialmente reativo. A ABNT NBR 15577-3:2018 apresenta uma relação de rochas e minerais suscetíveis ao desenvolvimento de reação com os álcalis (Tabela 1) e estabelece os valores máximos aceitáveis de uma ou mais fases reativas para classificar um agregado como potencialmente inócuo: 5% de quartzo microgranular ou deformado, 3% de calcedônia, 1% de tridimita ou cristobalita, 3% de vidro vulcânico e 0,5% de opala.

Tabela 1 - Minerais e rochas suscetíveis à reação álcali-agregado.

Minerais reativos, com cristalinidade baixa ou sílica metaestável e vidros vulcânicos		
Material reativo	Rochas de ocorrência	
	Rochas sedimentares	Rochas vulcânicas
Opala, tridimita ou cristobalita, vidro vulcânico ácido, intermediário ou básico.	Rochas sedimentares contendo opala, como folhelho, arenito, rochas silicificadas, alguns cherts e flints e diatomito.	Rochas vulcânicas com vidro ou vitrofíricas: rochas ácidas, intermediárias ou básicas como riolito, dacito, latito, andesito, tufo, perlita, obsidiana e todas as variedades contendo uma matriz vítrea, além de alguns basaltos.
Rochas potencialmente reativas contendo quartzo		
Material reativo	Tipos de rocha	
Calcedônia, quartzo micro e criptocristalino. Quartzo macrogranular fraturado, e/ou deformado, podendo conter agregados de quartzo microcristalino no contato do grão (textura <i>mortar</i>).	Chert, veio de quartzo, quartzo arenito, arenito quartzoso, calcário silicoso e calcário com quartzo microgranular disperso. Rochas vulcânicas com vidro devitrificado micro ou criptocristalino. Outras rochas que contenham quartzo deformado, microcristalino ou criptocristalino, tais como: Rochas ígneas: granito, granodiorito e charnockito (desde que apresentem feições e fases indicativas de reatividade); Rochas sedimentares: grauvaca, siltito, argilito, folhelho, calcário silicoso e arcóseo; Rochas metamórficas: gnaiss, quartzo-mica xisto, quartzito, filito, ardósia, rochas miloníticas e cataclásticas.	

Fonte: ABNT NBR 15577-3:2018.

Mehta e Monteiro (2014) informam que a maioria dos casos relatados de expansão e fissuração do concreto nos quais se atribui à RAA está associada a partículas de agregado reativas na granulometria da areia, especialmente na faixa de 1 a 5 mm. Para os autores, não há explicações satisfatórias para essas observações por causa da interação simultânea de muitos fatores externos; no entanto, uma menor tendência de adsorção da água dos géis sílico-alcálicos com uma maior relação sílica/álcalis e o alívio da pressão hidráulica na superfície da partícula reativa quando seu tamanho é muito pequeno podem explicar parcialmente essas observações.

Ribeiro (2018) corrobora que este entendimento e ainda afirma que estas partículas de areia podem resultar em expansão após um ou dois meses, ao passo que as partículas maiores (agregado graúdo) somente provocariam expansão após vários meses.

B) Álcalis

No que diz respeito à fonte de álcalis para promover a RAA tem-se que o principal aporte vem do cimento Portland, uma vez que o sódio e o potássio estão presentes na composição do clínquer em quantidade significativa, sendo o potássio mais comum do que o sódio (MEHTA; MONTEIRO, 2014). No entanto podem existir outras fontes internas, como os aditivos químicos, as adições minerais, a água de mistura e o próprio agregado. Um exemplo de fonte externa de álcalis seria a umidade ou água alcalina proveniente de fonte industrial ou marinha para o interior do concreto.

Berra, Mangialardi e Paolini (2018) corroboram com esta afirmação quando explicam que a maioria dos álcalis está disponível no concreto desde a fase de construção das estruturas e vem principalmente do cimento, com eventuais contribuições mínimas da água da mistura e das misturas químicas. Entretanto, o aumento da concentração alcalina no concreto pode surgir durante a vida útil das estruturas quando agregados com minerais alcalinos (vidros vulcânicos, feldspatos, micas, minerais de argila, nefelina e zeólitas) liberam seus álcalis na solução do poro de concreto por um longo tempo.

O fato é que os álcalis do cimento podem ser divididos em duas categorias: álcalis solúveis e álcalis insolúveis. A primeira categoria é encontrada nos sulfatos e a segunda, nas fases sólidas do clínquer (silicatos e aluminatos). Durante a hidratação do cimento, o fornecimento dos álcalis para a solução ocorre de forma mais rápida, sendo provenientes dos sulfatos. Os demais, incorporados nos grãos do clínquer, só ficam disponíveis na medida em que se processa a hidratação, de forma mais lenta. Independente da fonte dos álcalis, uma vez

que a RAA ocorre lentamente, todos os álcalis existentes poderão participar da reação (HASPARYK, 2011).

O teor de álcalis no cimento é expresso como óxido de sódio solúvel em ácido equivalente, o Na_2O equivalente (Na_2Oeq), e calculado como na Equação 4:

$$\text{Na}_2\text{Oeq} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O} \quad (4)$$

Pode-se expressar o equivalente alcalino em kg de $\text{Na}_2\text{Oeq}/\text{m}^3$ de concreto ou como porcentagem (%) da massa de cimento.

Tendo em vista que o cimento Portland é o maior responsável pelo aporte de álcalis no concreto, por muito tempo vários estudiosos utilizaram apenas o equivalente alcalino do cimento como norteador da capacidade de desenvolvimento da RAA.

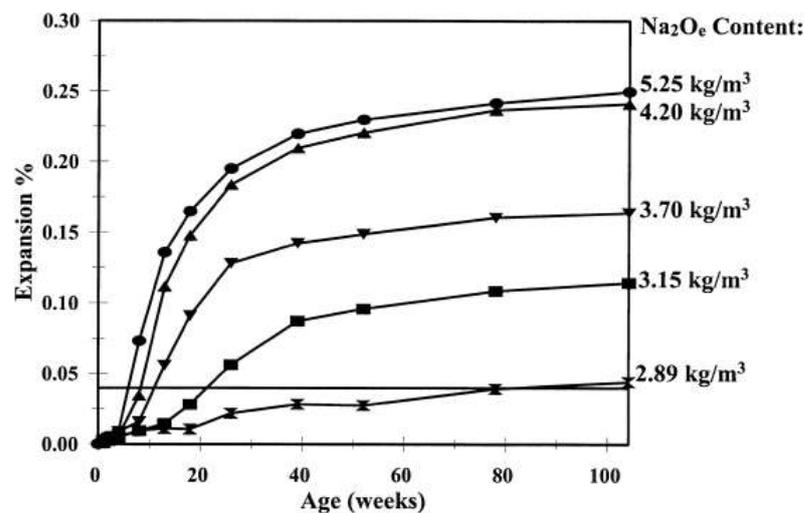
Recomendava-se o emprego de cimento contendo, no máximo, 0,6 % de Na_2Oeq e uma dosagem em cimento que limitasse a quantidade de álcalis em $3 \text{ kg}/\text{m}^3$ de concreto, fazendo-se referência a um cimento com baixo teor de álcalis, com o intuito de se evitar a RAA. Porém, passou-se a compreender que apenas a limitação desse teor não era suficiente para garantir expansões mínimas e abaixo dos limites para causar deterioração no concreto, pois outras fontes de álcalis podem existir, além de outros fatores influentes. Desta forma, esse parâmetro único e exclusivamente passou a ser desconsiderado ao longo dos anos (HASPARYK, 2011; OLLIVIER, VICHOT, 2014).

Atualmente, calcula-se o teor de álcalis ativos do concreto suscetíveis de serem fornecidos por todos os componentes do concreto (fonte interna) e pelo meio ambiente (fonte externa). Nem todos os álcalis participam da reação porque uma parte pode permanecer retida na rede cristalina. Chama-se de álcalis ativos aqueles que podem entrar em solução. Para cada constituinte do concreto, calcula-se o teor de álcalis ativos A , sendo $A = m \times a$, onde a representa os álcalis totais e m um coeficiente compreendido entre 0 e 1. Os valores a serem adotados para m são: $m = 0,5$ para escória; $m = 0,5$ para fino calcário; $m = 0,17$ para cinza volante; $m = 1$ para clínquer e $m = 1$ para gipsita. Para os agregados, o valor de m deve ser determinado experimentalmente (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

Mehta e Monteiro (2014) relatam que investigações na Alemanha e Inglaterra mostraram que, se o teor total de álcalis do concreto de todas as fontes se encontrar abaixo de $3 \text{ kg}/\text{m}^3$, não ocorrerá a expansão deletéria. Rivard *et al* (2007) explicam que este limite é aceito quando se usa agregados muito reativos, mas que alguns autores (HOBBS, 2000; NIXON, BLACKWELL, 2000 *apud* RIVARD, 2007) sugeriram que um limite de cerca de

5 kg de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}/\text{m}^3$ de concreto seria aceitável quando se usa agregado com baixa reatividade, embora este valor seja bastante alto e raramente encontrado em estruturas em serviço. No entanto, Ollivier e Vichot (2014) alertam que mesmo o teor de $3 \text{ kg}/\text{m}^3$ se mostrou muito elevado em alguns casos, sendo mais utilizada, atualmente, uma abordagem de desempenho baseada em ensaios de expansão. Assim, Shehata e Thomas (2000) produziram 5 concretos com diferentes teores totais de álcalis (5,25; 4,20; 3,70; 3,15 e $2,89 \text{ kg}/\text{m}^3$) compostos por um calcário silicoso reativo como agregado graúdo e uma areia natural não-reativa em todas as misturas e realizaram ensaios de expansão em prismas após 2 anos. Os autores identificaram que a expansão de todas as cinco misturas de concreto excedeu 0,04 % após dois anos (Figura 5), embora a taxa de expansão e a magnitude da expansão final estejam claramente dependentes do teor de álcalis do concreto.

Figura 5 - Efeito do teor de álcalis do concreto na expansão devido a RAS.



Fonte: Shehata e Thomas (2000).

A ABNT NBR 15577-1:2018 estabelece algumas medidas de mitigação da expansão devido a RAS que abrangem a limitação de álcalis no concreto e/ou o uso de materiais inibidores adequados, a depender da classe de severidade da ocorrência da reação em estruturas em serviço. Dentre as medidas, a norma limita o teor de álcalis do concreto a valores menores que $2,4 \text{ kg}/\text{m}^3$.

C) Umidade

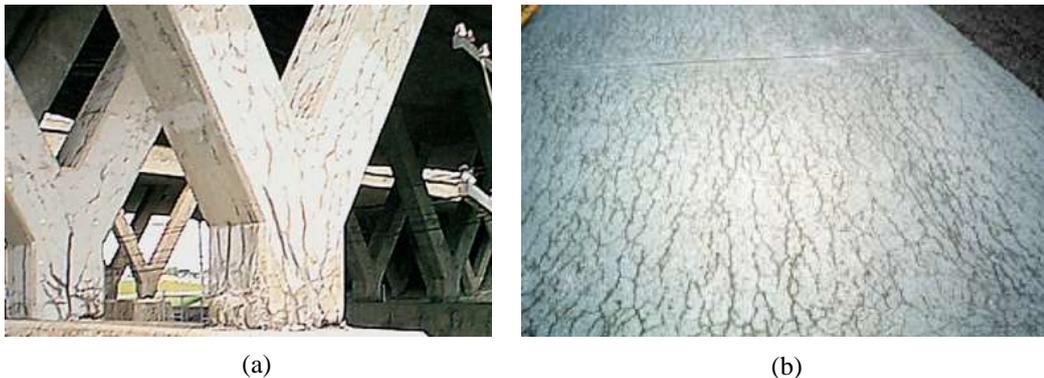
A terceira condição para a ocorrência da RAA é a elevada taxa de umidade no compósito cimentício alcançada pela própria água de mistura ou pela umidade relativa do ambiente. Ela desempenha duas funções na reação álcali-agregado: (1) facilita a ionização e garante o transporte dos íons hidroxila e dos cátions alcalinos; (2) é absorvida pelo gel de silicato alcalino (produto final da reação) e promove expansões.

Admite-se que o limite crítico de umidade interna do concreto capaz de desencadear e manter a RAA esteja acima de 80% a 85%. A expansão varia diretamente com a umidade relativa do concreto: para valores inferiores a 70 %, a expansão será relativamente baixa, e para valores acima de 80 %, aumentará exponencialmente. Assim, mesmo com a presença do gel (portanto com a reação já desencadeada), caso não haja umidade suficiente disponível, a expansão poderá ser baixa e as fissurações poderão não ocorrer (HASPARYK, 2011; OLLIVIER, VICHOT, 2014; MEHTA, MONTEIRO, 2014; RIBEIRO, 2018).

2.4 Diagnóstico da ocorrência da reação álcali-sílica

Visualmente, na fase de diagnóstico, as evidências da RAS ou danos podem ser buscados nas estruturas de concreto, principalmente, por meio da incidência de uma ou mais características, como: fissuração em forma de mapa em concretos sem armadura, fissuração orientada em concreto armado, exsudação de gel na superfície do concreto, manchas superficiais, microfissuras com descoloração visível ao longo de suas bordas, deslocamentos com deslocamentos entre a pasta e o agregado provocando perda de aderência na zona e expansão visível do concreto (Figura 6) (HASPARYK, 2011).

Figura 6 - Estruturas danificadas pela RAS: (a) pilar de ponte e (b) pavimento de concreto.

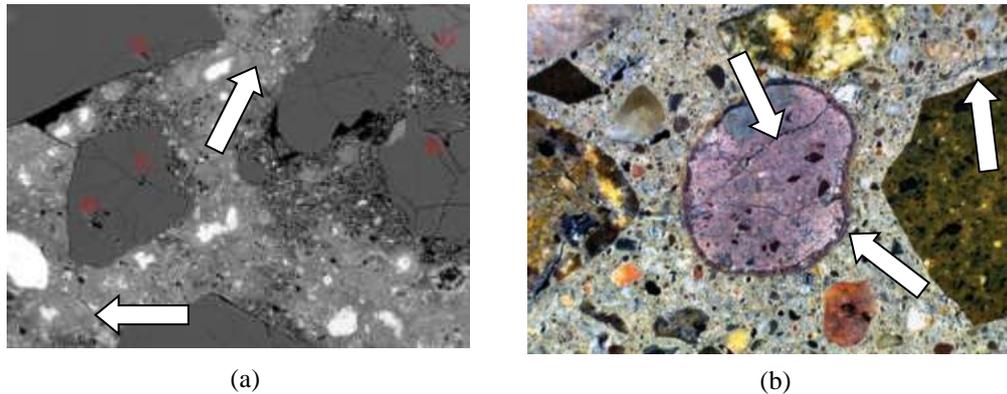


Fonte: Farny; Kerkhoff (2007).

Sobre a rede de fissuras provocada pela RAS no concreto, Farny e Kerkhoff (2007) afirmam que uma inspeção visual deve observar a localização, o comprimento, a largura, a profundidade aparente e a continuidade das fissuras e rachaduras, e se elas atravessam ou circundam o agregado. Quaisquer outras associações com direções de tensão, reforço, condições de restrição ou descolorações também devem ser feitas para descrever com precisão as fissuras e rachaduras.

Os agregados graúdos afetados geralmente exibem fratura interna, com fissuras se estendendo até a matriz de concreto circundante. Se apenas o agregado miúdo estiver reagindo, as fissuras podem se formar na matriz sem afetar as partículas de agregado graúdo. O gel pode estar presente em fendas e vazios e também pode estar presente na área entorno das bordas das partículas de agregados. Uma rede de fissuras internas conectando partículas de agregados reagidas é uma forte indicação de que a RAS é responsável pela quebra (Figura 7) (FARNY; KERKHOFF, 2007).

Figura 7 - Padrão de fissuras no interior do concreto em (a) e gel no entorno do agregado graúdo em (b) devido a RAS.



Fonte: Pan *et al.* (2012) e Farny; Kerkhoff (2007).

A RAS também pode provocar empolamento na superfície do concreto. Tais deformações ocorrem para aliviar a pressão criada pelo gel formado logo abaixo da superfície do concreto e a presença do gel no local é uma forte indicação de RAS. Um empolamento causado por partícula do tamanho de areia pode ser menor do que 25 mm (Figura 8) (FARNY; KERKHOFF, 2007).

Figura 8 - Empolamentos na superfície do concreto afetado pela RAS causados por partículas de areia.



Partícula de agregado fissurado pode ser encontrada no fundo da cavidade provocada pelo empolamento.

Fonte: Farny; Kerkhoff (2007).

Sobre a microestrutura do gel da RAS, Pan *et al* (2012) comentam que análises petrográficas e microscopia eletrônica de varredura (MEV) são algumas das técnicas utilizadas para uma investigação experimental desta microestrutura e do início e propagação de fissuras no concreto. Segundo eles, há também uma abordagem alternativa pelo modelo mesoscópico em método numérico. Esses modelos mesoscópicos levam em consideração a multifase dos agregados, a pasta de cimento, os vazios e o gel da RAS; portanto, a anisotropia pode ser explicitamente representada no concreto. Nos modelos mesoscópicos existentes, a expansão da RAS é simplesmente tratada como uma expansão equivalente de partículas de agregados ou dilatação de géis distribuídos aleatoriamente nos agregados.

2.5 Consequências da reação álcali-silica nas estruturas de concreto

Dentre as várias consequências da RAS têm-se as expansões do concreto a partir da formação de produtos na presença de umidade, fissurações e reflexos negativos nas suas propriedades. O módulo de elasticidade é um dos afetados, podendo ser reduzido com o passar do tempo em função do intenso quadro de fissuração produzido pelas expansões. Também, as resistências à tração e à compressão podem ser afetadas, embora, dependendo do estágio da reação e das características do concreto, a resistência à compressão possa ter ganhos devido a formação de produtos nos poros do concreto, criando um falso resultado (HASPARYK, 2005). A fissuração decorrente da expansão do concreto também pode provocar deslocamentos e movimentação de estruturas. Assim, o desempenho e a durabilidade de estruturas podem ser seriamente afetados a depender do estágio de ocorrência da RAS.

Especialmente sobre a reação álcali-sílica, Farny e Kerkhoff (2007) alertam que a expansão prejudicial não ocorre sem o produto da reação (gel); mas o produto da reação pode ocorrer sem a expansão prejudicial da RAS. Como o gel já foi observado em concreto não danificado, de boa qualidade, e a presença dele não indica necessariamente que a RAS destrutiva está ocorrendo, uma relação de causa e efeito deve vincular a presença de produtos da reação à expansão prejudicial.

Embora a reação dificilmente seja relatada como causa primária de colapso de estruturas, sabe-se que a fissuração decorrente dela pode favorecer outros processos de deterioração no concreto armado, como a carbonatação e a corrosão de armaduras.

Estudos realizados por Swamy e Al-Asali (1989) em corpos de prova de concreto com expansão livre contendo agregados altamente reativos mostraram perdas de 40 % a 60 % na resistência à compressão, 65 % a 80 % na resistência à tração, e 60 % a 80 % no módulo de elasticidade.

Gautam *et al* (2015) investigaram o efeito do estado de tensão multiaxial na expansão e degradação das propriedades mecânicas do concreto afetado pela RAS. Os autores produziram cubos de concreto com agregados reativos e os submeteu a tensões uniaxiais e biaxiais. Os cubos passaram por processo de cura dentro de uma câmara de aceleração mantida a 50 °C e 100 % de umidade relativa e foram testados quanto à degradação das propriedades mecânicas. A resistência à ruptura foi vista como a propriedade mais sensível à RAS, com uma perda de 50 %; e o módulo de elasticidade estático reduziu em 20 %. Percebeu-se, ainda, que, na direção onde a tensão era aplicada foi observada uma redução significativa na expansão, com transferência desta expansão para as direções com baixa tensão.

O relatório do *American Concrete Institute* (ACI, 1998) sobre a reatividade álcali-agregado já explicitava que em um elemento de concreto não reforçado e não confinado, como uma laje ou viga de concreto, o maior grau de deformação do concreto decorrente da expansão provocada pela RAS ocorrerá na direção de menor restrição.

Por outro lado, em estruturas de concreto confinadas, a queda de desempenho provocada pela RAS é menor. Multon e Toutlemonde (2006) identificaram este efeito redutor do confinamento na expansão da RAS por meio de testes triaxiais realizados em amostras de concreto reativo que apresentaram diminuição na evolução da reação e na formação de gel. Tais autores afirmaram que há uma transferência de expansão ao longo das direções que são menos comprimidas. Estudo semelhante também foi desenvolvido por Ferreira, Farage e Barbosa (2013) que corroboram com o exposto e indicam que as fissuras (decorrentes da

expansão) evoluem mais rapidamente nas superfícies da estrutura, onde a reação evolui livremente.

2.6 Medidas de proteção contra a reação álcali-silica

Como mencionado anteriormente, levando em consideração o mecanismo de ocorrência da RAS, entende-se que a prevenção ou controle da expansão prejudicial envolve a adoção de quatro medidas isoladas ou em conjunto: (1) evitar o uso de agregado reativo, o que nem sempre é possível devido a disponibilidade de material na região; (2) usar cimento de baixo teor alcalino, que por vezes pode não estar disponível pela cimenteira dado o fluxo de produção; ou, quando se usa agregados que liberam álcalis, mesmo com o uso de cimento de baixo teor alcalino não se consegue impedir a expansão a longo prazo; (3) usar um produto químico (inibidor químico), que, por decisão estratégica, pode não ser uma opção rentável; ou (4) substituir parcialmente o cimento de alto teor alcalino, caso seja o único disponível, por material cimentício suplementar (MCS), que carecerá de conhecimento preciso do teor de substituição capaz de garantir um teor de álcalis ativo total aceitável. Verifica-se, portanto, que todas as medidas são plausíveis, mas possuem suas limitações, seja estratégica, econômica ou mesmo quanto à eficácia.

2.6.1 Inibidores químicos

Estudiosos como Mac Coy e Caldwell (s.d. *apud* OLLIVIER; VICHOT, 2014), ainda em 1951, analisaram uma série de produtos que pudessem inibir os efeitos da RAS e concluíram que os sais de lítio seriam os mais eficientes, tanto na prevenção quanto no tratamento.

Stokes, Wang e Diamond (1997) estudaram vários sais de lítio e defenderam que o nitrato de lítio (LiNO_3) apresentou maiores vantagens, pois, por exemplo, não é capaz de aumentar a expansão em caso de subdosagem, como ocorre com o LiOH e o LiCO_3 ; nem apresenta perigo de manipulação, como ocorre com o LiOH , dado seu pH quase neutro.

Tremblay *et al* (2010) queriam identificar quais mecanismos poderiam explicar melhor a efetividade do LiNO_3 contra a RAS especificamente e, para isso, fizeram uma série de experimentos em pastas de cimentos, concretos feitos com uma variedade de agregados reativos, amostras de compósitos feitos de pasta de cimento e partículas de agregados reativos, e uma variedade de agregados naturais com fases minerais reativas imersos em

várias soluções contendo lítio. De todos os mecanismos considerados, tais como uma possível redução do pH da solução do poro; ou uma formação prévia de um produto de reação Si-Li (gel de Si-Li) sobre os grãos de sílica reativa ou partículas dos agregados reativos que atuasse como uma barreira física contra a reação principal; ou, ainda, um aumento da solubilidade da sílica que, assim, permaneceria em solução sem formar um gel expansivo (gel da RAS); aquele mecanismo que se mostrou mais coerente para os autores foi o aumento da estabilidade química da sílica reativa contida na solução do poro. Este mecanismo foi fortemente apoiado pelos fatos de que: (1) um gel amorfo contendo Na, K e Si, e provavelmente também Li (indetectável pelo MEV), foi o único tipo de produto de reação observado em amostras de concreto que incorporaram LiNO_3 e uma variedade de agregados reativos naturais; (2) este gel estava parecendo exatamente com o gel clássico da RAS e sua abundância era algo proporcional à expansão obtida para o concreto; por exemplo, para todos os concretos feitos com LiNO_3 e que não mostraram expansão ou ela foi limitada, nenhum ou apenas vestígios do gel da reação foram observados; e (3) os materiais mais reativos testados, incluindo 8 agregados reativos naturais testados, dissolveram-se muito menos em soluções de $\text{NaOH} + \text{LiNO}_3$ (e LiOH) do que em uma solução de controle de NaOH .

Para Hasparyk (2005) e Schneider *et al* (2008), o lítio é capaz de modificar as características físico-químicas, cristalográficas e estruturais em nível atômico dos produtos da reação álcali-sílica, produzindo compostos com a incorporação de lítio com menor capacidade de expandir, de acordo com estudos por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e ressonância nuclear magnética.

Lawrence e Vivian (1961 *apud* KIM; OLEK, 2016) acreditavam que a dissolução da sílica reativa dependia fortemente do tipo de hidróxidos alcalinos (ou seja, NaOH , KOH ou LiOH) presentes no sistema. Tais autores afirmavam que a taxa de dissolução da sílica foi a menor para LiOH e a mais alta para KOH . Wijnen *et al* (1989) também encontraram padrões similares para a dissolução da sílica reativa e sugeriram que a taxa de dissolução diminui com o aumento do raio iônico das espécies alcalinas.

Kim e Olek (2016) investigaram quais etapas químicas do processo da RAS são afetadas pela presença de íons Li^+ na solução de poros. Eles identificaram que, durante os estágios iniciais da exposição, os íons OH^- presentes na solução do poro continuam a atacar a ligação de siloxano do mineral sílica e a produzir grupos de silanol; no entanto, a presença de LiNO_3 impede a dissolução adicional destes grupos (silanol). Em contraste, na ausência de LiNO_3 no sistema, estes grupos de silanol não são preservados, sendo ainda mais deteriorados pelo ataque contínuo de íons OH^- presentes na solução levando ao aumento da concentração

de Si. Os autores também observaram que a adição de íons Li^+ previne a redução completa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, diferentemente do que ocorreu no sistema reativo sem LiNO_3 .

2.6.2 Materiais cimentícios suplementares

Sob o aspecto da proteção oferecida pelos materiais finos, sabe-se que estes devem possuir, essencialmente, atividade pozolânica para terem sua eficácia garantida. Tal fato explica porque são comumente denominados de materiais cimentícios suplementares (MCS) pelos pesquisadores.

Ollivier e Vichot (2014) afirmam que os diferentes mecanismos propostos para explicar o papel preventivo dos MCS são quase todos decorrentes de uma observação feita há muito tempo: a atividade preventiva é simultânea a uma atividade pozolânica.

Como exemplo de MCS já estudados com fins de inibir a RAS tem-se a sílica ativa, a cinza volante, o metacaulim, a escória de alto forno, o tijolo moído, a pozolana natural de origem vulcânica e até os finos obtidos pela moagem do próprio agregado reativo. A eficácia de cada tipo de MCS dependerá de características particulares, como finura, composição química e mineralógica e teor de álcalis. Tais características atreladas ao conhecimento da potencialidade reativa do agregado irão definir o teor ótimo de substituição do cimento Portland.

Com base nisso, a título de exemplo, Ollivier e Vichot (2014) sugerem que a cinza volante, sobretudo aquela de composição sílico-aluminosa e de boa qualidade, deve apresentar teor de álcalis inferior a 2 % ou 3 % em $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ e teor empregado na dosagem de, ao menos, 30 % para que auxilie na prevenção da reação álcali-sílica. Já Fournier e Bérubé (2000), em investigações de laboratório, encontraram teores ótimos de 20 a 30 % para pozolanas naturais, 30 a 35 % para cinzas volantes com conteúdo baixo a moderado de cálcio (< 20 % de CaO) e baixo teor de álcalis (< 4,5 % de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$), 50 % para escória granulada de alto forno e 10 a 12 % para fumo de sílica.

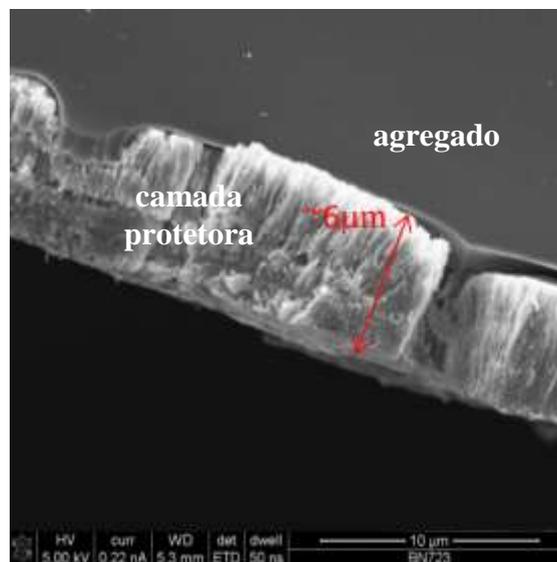
Chen, Soles e Malhotra (1993) investigaram um total de 15 tipos de MCS, entre cinza volante, escória granulada de alto forno, fumo de sílica condensado e pozolana natural, disponíveis no Canadá, e identificaram que nem todos foram úteis na supressão da expansão prejudicial provocada pela RAS, mas que as características desejáveis dos MCS para reduzir a expansão, reveladas pela análise por regressão linear múltipla, foram: (1) alta concentração total de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; (2) dimensão das partículas menor do que 45 μm ; e (3) baixo teor alcalino.

Há estudos indicando que a presença de alumina (Al_2O_3) nos MCS contribui de alguma maneira para evitar a liberação de álcalis para a solução de poros. Hong e Glasser (1999, 2002) acreditam que a alumina contribui para a fixação dos álcalis no C-S-H e redução da alcalinidade da solução dos poros.

Já autores como Chappex e Scrivener (2012a, 2012b) acreditam que este efeito sugerido por Hong e Glasser (1999, 2002) é extremamente pequeno e que a contribuição da alumina deve-se por sua atuação diretamente nas fases reativas dos agregados, em que o alumínio presente na solução de poros será capaz de inibir a dissolução da sílica amorfa dos agregados reativos.

Shafaatian (2012) avaliou o impacto do alumínio na RAS usando hidróxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_3$] como uma mistura na argamassa e efetuou estudos microestruturais. O autor identificou que a adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ criou uma camada de aluminossilicato com espessura entre 6 e 7 μm ao redor da superfície do agregado (Figura 9) que o protegia da dissolução pelos íons hidroxila, acarretando em redução da expansão.

Figura 9 - MEV do produto da RAS na superfície do agregado na presença de $\text{Al}(\text{OH})_3$.



Fonte: Shafaatian (2012).

Mahyar, Erdogan e Tokyay (2018) afirmam que os MCS podem mitigar a RAS reduzindo os álcalis do cimento, reagindo com os produtos de hidratação do cimento para reduzir a permeabilidade, por ligação dos álcalis, etc.

Mas para Leeman *et al* (2015), apesar do recente progresso na compreensão dos mecanismos que permitem o MCS contendo alumínio (como o metacaulim) e a adição de

LiNO_3 limitarem a extensão da RAS em argamassas e concreto, algumas lacunas ainda permanecem, como o efeito do MCS contendo alumínio nos produtos da RAS formados e a influência das características dos agregados na eficácia do LiNO_3 . Em seus estudos, os autores identificaram que a quantidade de alumínio presente na solução do poro só é capaz de retardar a dissolução do SiO_2 , mas não alterar a morfologia, estrutura e composição dos produtos da reação; já o LiNO_3 pode suprimir a RAS formando produtos densos que protegem os minerais reativos da reação posterior, mas sua eficácia diminui com o aumento da área específica dos minerais reativos nos agregados.

Ainda assim, Chen, Soles e Malhotra (1993) defendem o uso de MCS como a melhor medida na mitigação da RAS dentre as quatro possíveis devido a grande disponibilidade destes materiais atrelada à necessidade das indústrias produtoras darem um descarte legal, em termos de leis, normas e decretos.

Em nível de Brasil, a norma ABNT NBR 15577-1:2018 menciona, como medidas de mitigação da expansão devida a RAS, a limitação de álcalis no concreto e o uso de materiais cimentícios inibidores. Dependendo do risco associado à ocorrência da reação e da importância da estrutura, a norma limita o teor de álcalis total a valores menores que 2,4 kg de Na_2O eq/ m^3 . Dentre os materiais cimentícios inibidores sugeridos pela norma estão os cimentos Portland CP II-E e CP III, constituídos de teores distintos de escória granulada de alto forno; CP II-Z e CP IV, constituídos de teores distintos de materiais pozolânicos; além da sílica ativa, metacaulim ou outros materiais pozolânicos em combinação com qualquer tipo de cimento Portland. Importante destacar que a norma não sugere o uso de produto à base de lítio como material inibidor da RAS.

A referida norma brasileira destaca, ainda, que a eficiência dos materiais cimentícios deve ser comprovada pelo método acelerado em barras de argamassa, conforme a ABNT NBR 15577-5:2018, cujo resultado do ensaio deve ser menor do que 0,19 % aos 30 dias; ou pelo método dos prismas de concreto, conforme a ABNT NBR 15577-6:2018, cujo resultado do ensaio deve ser menor do que 0,04 % em dois anos. A depender do grau de reatividade dos agregados, os cimentos Portland inibidores sozinhos podem não ser suficientes para se chegar a estes níveis de mitigação da expansão; neste caso, pode-se utilizá-los em combinação com outros materiais inibidores, fazendo a análise dos teores de combinação para se chegar à comprovação da sua eficiência quanto à capacidade de inibir as expansões deletérias.

O Anexo A apresenta o fluxograma de avaliação da eficiência de materiais inibidores em mitigar a expansão devida a RAS proposto pela ABNT NBR 15577-1:2018.

2.7 Pormenores sobre o mecanismo de proteção oferecido pelos MCS

Uma vez que são essencialmente materiais pozolânicos³, os finos minerais introduzidos nos compósitos cimentícios (argamassas e concretos) para mitigação da expansão por RAS modificam: (1) o teor de portlandita; (2) a relação Ca/Si do produto de hidratação C-S-H, que aumenta a fixação dos álcalis; e (3) a microestrutura da pasta endurecida, que se torna mais compacta, com consequências tanto sobre a sua permeabilidade quanto sobre o seu desempenho mecânico. Adicionalmente, os MCS podem (4) acarretar um efeito de diluição dos álcalis quando usados em substituição parcial ao cimento Portland (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

A presença da portlandita, Ca(OH)_2 , é considerada como um fator importante que influencia a expansão devido à RAS. O próprio gel de silicato de metal alcalino não é capaz de produzir uma pressão de expansão elevada. No entanto, a presença de cálcio cria condições que promovem a síntese de um gel denso, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que está presente na zona externa da reação e atua como uma membrana semipermeável, permitindo o acesso de novas porções de água, dos íons Na^+/K^+ e OH^- para o local da reação, mas restringindo a remoção dos produtos da reação pela zona de transição intersticial, aumentando assim a pressão entre o agregado suscetível a álcalis e a pasta de cimento. Essa pressão pode atingir 20 MPa resultando em microfissuras e degradação progressiva do concreto. Além disso, os álcalis que são liberados no final desta reação participam da deterioração das camadas mais profundas dos grãos dos agregados suscetíveis a álcalis. Isto pode explicar o efeito destrutivo mais severo em caso de quantidades excessivas dos íons Na^+/K^+ e Ca^{2+} em comparação com os íons Na^+/K^+ apenas (KRIVENKO *et al*, 2014).

Pesquisadores como Kim, Olek e Jeong (2015), Šachlová, Příkryl e Pertold (2010) e Wang e Gillott (1991) concordam que a presença de cálcio parece ser essencial para a expansão da RAS. Eles relatam o papel do cálcio na formação de uma variedade estável (não solúvel) de gel da RAS, sugerindo que, na ausência de cálcio, os minerais de sílica simplesmente se dissolvem e permanecem na solução. Geralmente, o teor de cálcio no gel da RAS aumenta com a idade e os géis encontrados na pasta têm maior conteúdo de cálcio do que aqueles encontrados dentro das partículas reativas de agregado.

³ É importante destacar que vários estudos já foram desenvolvidos com o uso da escória granulada de alto forno, uma adição mineral classificada como cimentante (ou hidráulico latente), e não pozolânica, como material cimentício suplementar para mitigação da reação álcali-sílica obtendo resultados satisfatórios.

A introdução dos MCS na dosagem de uma pasta de cimento Portland reduz a relação Ca/Si do C-S-H causando um importante aumento da quantidade de álcalis que esses hidratos podem fixar no interior de sua estrutura. Por exemplo, sem os MCS, os valores da relação Ca/Si ficam, geralmente, entre 1,5 e 2,0; para pastas com idade de quatro anos, em que 40 % do cimento Portland foi substituído por cinzas volantes, o valor dessa relação diminuiu para cerca de 1,0. Pode-se, então, dizer que os MCS formam C-S-H “pozolânicos” que extraem quantidades maiores de álcalis da solução intersticial, diminuindo, portanto, sua alcalinidade e reduzindo, assim, sua agressividade frente aos agregados reativos (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

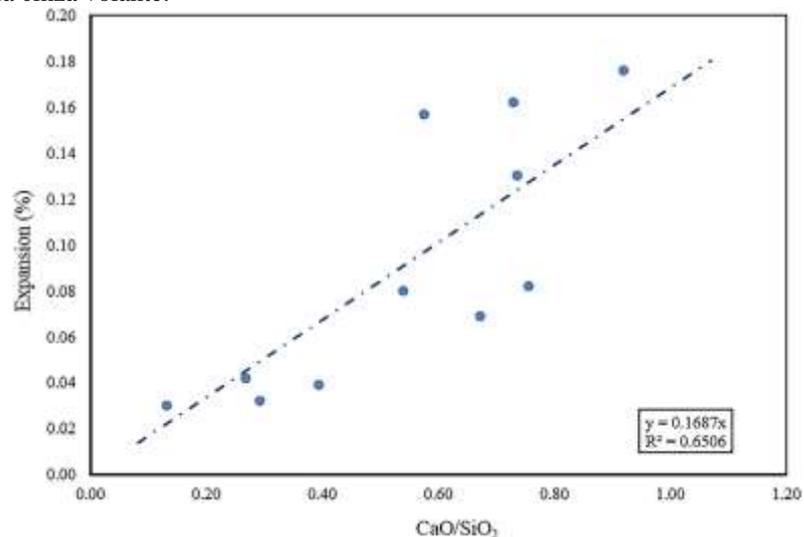
Sobre o efeito de diluição dos álcalis alcançado pelos MCS, Ribeiro (2018) destaca que, uma vez que o clínquer Portland é a principal fonte de álcalis do cimento e que a concentração de álcalis é um dos fatores necessários para a ocorrência da RAS, diminuir sua concentração na mistura é uma das medidas de inibição da reação. Assim, substituindo parte do cimento pelo fino mineral, espera-se que haja redução da quantidade de álcalis disponível, uma vez que o fino mineral ativo apresenta menor concentração de álcalis na sua composição em comparação à concentração observada no cimento. Mehta e Monteiro (2014) também lembram que os álcalis presentes em escórias e pozolanas naturais são insolúveis em ácido e, provavelmente, não estarão disponíveis para reagir com o agregado. Ollivier e Vichot (2014) também afirmam que os MCS agem como diluentes, uma vez que liberam mais dificilmente seus álcalis do que o cimento, fazendo com que a solução intersticial, de alcalinidade reduzida, seja, então, menos agressiva. Porém, tais autores alertam que este efeito de diluição dos álcalis possibilitada pelos finos minerais só é aplicável nos casos em que o MCS é utilizado em substituição ao cimento e em que o teor de álcalis mobilizáveis do MCS seja inferior ao do cimento. Para eles, há uma dificuldade de se explicar o papel da diluição dos álcalis quando isolado do contexto químico como um todo, em particular da noção de teor péssimo.

2.7.1 A influência da cinza volante

A literatura indica que a cinza volante (CV) foi um dos primeiros MCS a ser explorado na tentativa de mitigar a expansão por RAS. Saha *et al* (2018) sugerem que a cinza volante com baixo teor de álcalis, alto teor de sílica amorfa e baixo teor de cálcio seja a mais efetiva na mitigação. A presença de alta concentração de sílica amorfa consome a portlandita da solução dos poros para a produção do silicato de cálcio hidratado adicional, causando a

redução da alcalinidade da solução do poro garantida pela portlandita. Além disso, a sílica amorfa reduz a porosidade do compósito cimentício pela formação do produto da reação pozolânica, tendo, como resultado, menos vazios disponíveis para acumular o gel viscoso da RAS. Shehata e Thomas (2000) corroboram com tais afirmativas, indicando que, em geral, a expansão aumenta à medida que o teor de cálcio ou álcalis da cinza volante aumenta ou o seu teor de sílica diminui. Tais autores também identificaram que as expansões não dependem apenas do teor de cálcio da cinza volante, mas também da proporção entre óxido de cálcio e sílica (CaO/SiO_2), sendo que maiores razões CaO/SiO_2 resultam em maiores expansões, como pode ser observado pela Figura 10.

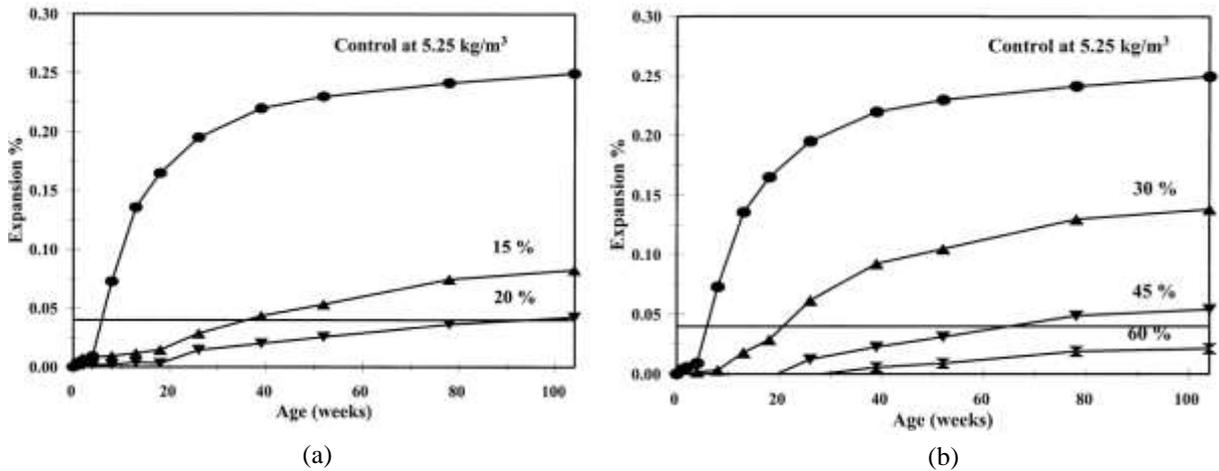
Figura 10 - Correlação entre a expansão devido a RAS e a razão CaO/SiO_2 da cinza volante.



Fonte: Shehata e Thomas (2000).

Ao analisarem o efeito do uso de cinzas volantes com o mesmo teor de álcalis, porém com teor de cálcio distintos, Shehata e Thomas (2000) identificaram que as porcentagens de substituição do cimento Portland capazes de reduzir as expansões em prismas de concreto a limites aceitáveis (0,04 % após 2 anos) variaram. As cinzas com baixo teor de cálcio (6,38 % de CaO) foram muito eficientes no controle da expansão (Figura 11a): com 20 % de substituição foi possível reduzir a expansão para apenas 0,043 %, indicando que uma porcentagem de substituição de 25 % poderia reduzir a expansão para menos de 0,04 %. Por outro lado, as cinzas volantes com alto teor de cálcio (27,70 % de CaO) foram muito menos eficazes neste papel (Figura 11b), indicando que uma porcentagem de substituição entre 45 % e 60 % seria necessária para limitar a expansão a menos de 0,04 % com este material.

Figura 11 - Efeito de cinzas volantes com (a) baixo e (b) alto teor de cálcio na expansão devido à RAS.



Fonte: Shehata e Thomas (2000).

Kawabata e Yamada (2017) afirmam, porém, que há uma proporção péssima de substituição do cimento Portland por cinza volante que não garantirá a redução da expansão pela RAS devido não apenas às características da cinza (reatividade pozolânica), mas, também, da reatividade do agregado em si. Esta proporção péssima varia de cinza para cinza de acordo com suas características mineralógicas. Minerais de sílica altamente reativos, como opala, cristobalita e tridimita, reagem com os álcalis mesmo em baixas concentrações. Agregados contendo esses minerais de sílica frequentemente mostram o efeito péssimo (KATAYAMA, 1997). Este efeito é geralmente explicado em termos do balanço entre a concentração de hidróxido alcalino da solução de poros e a reatividade dos agregados.

Ainda para Kawabata e Yamada (2017), a contribuição principal da cinza volante é reduzir a alcalinidade da solução dos poros e ela é dependente do equilíbrio termodinâmico entre a solução dos poros e o gel C-S-H. Este gel C-S-H com baixa relação Ca/Si pode fixar uma grande quantidade de álcalis; no entanto, quando a concentração de álcalis supera o limite da reação de hidratação, o gel C-S-H desempenha um papel de fornecimento dos álcalis para a solução dos poros; assim, o papel inibitório da cinza na expansão diminui na proporção péssima porque o agregado muito reativo pode reagir com os álcalis mesmo em baixas concentrações. Portanto, substituir o cimento por uma quantidade maior de cinza volante torna-se essencial para alcançar o limite da reação.

2.7.2 A influência da escória granulada de alto forno

A escória granulada de alto forno (EGAF) é um material vítreo obtido quando a escória fundida é rapidamente resfriada e sua composição química depende do tipo de ferro-gusa produzido e do tipo de minério de ferro.

Devido ao seu modo de obtenção, Saha *et al* (2018) e Osborne (1999) relatam que a EGAF incorporada ao concreto pode acarretar vantagens como: alta resistência mecânica; baixa permeabilidade; alta densidade; e altas resistências à penetração de íons cloreto, ao ataque de sulfatos e à corrosão do aço de reforço. Também, sua eficácia na mitigação da expansão por RAS tem sido estudada extensivamente nas últimas décadas (CHEN; SOLES; MALHOTRA, 1993; DUCHESNE; BÉRUBÉ, 1994a, 1994b; THOMAS, 2011; SCOTT; ALEXANDER, 2016) resultando nas seguintes hipóteses para o controle da RAS: efeito de diluição, ação pozolânica, aprisionamento dos álcalis pelo C-S-H, mudanças na relação Ca/Si do C-S-H, mudança do papel do hidróxido de cálcio e diminuição da permeabilidade do concreto com cimento e escória (RAMACHANDRAN, 1998). Assim, nota-se que, ainda que a escória seja classificada como um material cimentante (ou hidráulico latente), e não puramente pozolânico, os mecanismos expostos na literatura para o controle da RAS são similares aos expostos para as cinzas volantes.

Porém, tais pesquisadores têm reconhecido que, geralmente, um grande volume de substituição de cimento é necessário para garantir a mitigação com o uso deste MCS (RAMACHANDRAN, 1998).

Thomas (2011) relatou que mais de 50 % de substituição de cimento por escória foi necessária para reduzir a expansão de prismas de concreto abaixo de 0,04 % após os dois anos de testes quando foi utilizado o agregado fino reativo. Da mesma forma, Choi e Choi (2015) encontraram valores de 60 % de substituição do cimento para reduzir a expansão abaixo do limite permitido.

Para minimizar o risco de reação álcali-sílica, na Inglaterra é recomendado utilizar uma composição de cimento Portland comum (tipo I - ASTM) com um teor mínimo de 50 % de escória granulada de alto forno, sendo que a soma total de álcalis do concreto não pode exceder 3,0 kg/m³. Se esta composição for feita com cinza volante, o teor mínimo é de 25 % e permanece o limite superior de álcalis totais (NEVILLE; BROOKS, 2013).

Dyer (2015) explica que a EGAF deve ser incorporada em porcentagens maiores do que a cinza volante por se tratar de um material hidráulico latente que precisa de condições

altamente alcalinas para dar início às suas reações de hidratação, mas que as substâncias alcalinas que causam sua ativação não estarão incluídas nos produtos resultantes das reações.

Os teores de álcalis contidos na EGAF são tipicamente menores do que os da cinza volante, sendo incorporados principalmente na fase vítrea que compõe a ampla maioria do material. Enquanto as escórias podem chegar a 2,6 % de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$, a cinza com baixo teor de cálcio pode chegar a 6,2 %, e mesmo a cinza com alto teor de cálcio supera o teor de álcalis encontrado para a escória (DYER, 2015). Mas é importante ressaltar que parte destes álcalis ficam retidos na fase cristalina dos MCS e apenas a parcela solúvel é gradualmente disponibilizada para a solução do poro na medida em que as partículas passam por reação de hidratação.

Mahyar, Erdoğan e Tokyay (2018) estudaram 11 MCS, entre cinzas volantes, escórias granuladas de alto forno e pozolanas naturais, e identificaram que os teores ponderados totais de CaO e SiO_2 das misturas de cimento e MCS estão fortemente relacionados com a expansão ocasionada pela RAS em argamassas. O aumento de CaO e SiO_2 , respectivamente, aumenta e diminui a expansão pela RAS das argamassas, bem como o aumento de Al_2O_3 diminui a expansão, mas a relação é mais fraca.

Os autores acima também concluíram que não há uma relação forte entre a expansão e o $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$, Fe_2O_3 , MgO ou SO_3 . Além disso, alguns destes óxidos menores podem ter um efeito de aumento ou diminuição da expansão, dependendo da combinação de cimento Portland e MCS. A adição de um MCS quase sempre diminui a expansão. Se o conteúdo de um destes óxidos em um MCS for maior do que no cimento, o conteúdo total (cimento Portland e MCS) será inversamente relacionado à expansão. Se o conteúdo do óxido no MCS for menor do que no cimento, o conteúdo total (cimento Portland e MCS) diminuirá e estará relacionado diretamente à expansão. Por exemplo, desde que a cinza tenha maior e a escória tenha menor teor de Fe_2O_3 do que o cimento Portland, aumentando o teor de Fe_2O_3 total em uma mistura de cimento e cinza diminuirá a expansão, enquanto aumentará a expansão em uma mistura de cimento e escória.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 Caracterização dos materiais

A matéria-prima básica utilizada na produção das argamassas necessárias aos ensaios tecnológicos foi:

- cimento padrão conforme ABNT NBR 15577-4:2018;
- cimentos Portland tipos CP II-Z-32-RS, CP II-E-32-RS, CP III-40-RS e CP IV-32-RS, de diferentes empresas da microrregião de Fortaleza, Ceará;
- cinza volante fornecida pela Usina Termelétrica do Pecém, Ceará;
- escória granulada de alto forno fornecida pela Usina Siderúrgica do Pecém, Ceará;
- agregado miúdo reciclado de vidro.

Nos subtópicos a seguir estão descritas as caracterizações realizadas com a matéria-prima para subsidiar o estudo experimental.

3.1.1 Cimento padrão

Para a produção das barras de argamassa submetidas aos ensaios de avaliação do grau de reatividade do agregado e da expansão pela RAS, a norma brasileira ABNT NBR 15577-4:2018 recomenda um cimento considerado padrão por possuir as seguintes características:

- área específica - Blaine - de (4900 ± 200) cm²/g;
- equivalente alcalino total expresso em Na₂Oeq de $(0,90 \pm 0,10)$ %;
- expansão em autoclave inferior a 0,20 %.

As argamassas foram produzidas com o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI) da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), que atende integralmente aos requisitos mencionados, conforme relatório técnico fornecido pela fabricante, e estão detalhados a seguir:

- área específica - Blaine - de (4900 ± 60) cm²/g;
- equivalente alcalino total expresso em Na₂Oeq de 0,87 %;
- expansão em autoclave inferior a $(0,02 \pm 0,004)$ %.

As características química e físico-mecânica do CP V-ARI do estudo, fornecidas pela fabricante, estão elencadas no Anexo B.

3.1.2 Cimentos Portland

Como medidas de mitigação da expansão pela RAS, a norma ABNT NBR 15577-1:2018 recomenda a limitação de álcalis no concreto a valores menores que $2,40 \text{ kg/m}^3$ de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ e o uso de materiais inibidores adequados, ou ambos.

Os materiais inibidores mencionados pela norma são os cimentos Portland dos tipos CP II-E, CP II-Z, CP III e CP IV, que já possuem materiais cimentícios na constituição, ou outros materiais que apresentem características pozolânicas em combinação com qualquer tipo de cimento Portland.

A pesquisa abordou duas situações: (a) MCS incorporado durante a produção da argamassa a partir da substituição de parcela do cimento padrão e (b) MCS fazendo parte da constituição dos 4 tipos de cimentos Portland mencionados pela norma. Para a situação (b) foram adquiridos cimentos comercializados na microrregião de Fortaleza, Ceará, na época do estudo experimental, totalizando 3 empresas que foram denominadas genericamente de empresa A, empresa B e empresa C.

As parcelas de substituição, em massa, do cimento padrão foram de 15 %, 30 % e 50 % para a cinza volante (CV) e 35 %, 55 % e 75 % para a escória granulada de alto forno (EGAF), inicialmente. Tais parcelas foram definidas com base no limite de composição dos cimentos Portland estabelecido pela norma técnica ABNT NBR 16697:2018, sendo 15 % a 50 % de material pozolânico para o cimento Portland pozolânico (CP IV) e 35 % a 75 % de escória para o cimento Portland de alto forno (CP III). No entanto, a argamassa produzida com 75 % de EGAF ficou muito seca, havendo a necessidade do uso de aditivo superplastificante, porém optou-se por não usar tendo em vista que não foi usado nas demais argamassas. Ademais, estudos mostraram que a substituição de cimento Portland contendo alto teor de álcalis por EGAF em teores de 40 % a 65 % ou CV de baixo teor de cálcio em teores de 30 % a 40 % foram eficazes na limitação da expansão da RAA a níveis muito baixos (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Assim, as parcelas de substituição de cimento padrão por EGAF ficaram em 35 %, 45 % e 55 %.

A Tabela 2 apresenta os tipos de cimentos Portland de cada empresa, bem como o tipo e teor de MCS incorporado. Os Anexos C, D, E, F, G apresentam as características químicas e físico-mecânicas dos cimentos Portland fornecidas pelos fabricantes. Apenas a empresa C não forneceu o relatório técnico do cimento, no entanto, é de conhecimento do meio técnico que o MCS incorporado na fabricação do CP IV-32-RS é uma pozolana natural.

Também, apenas a empresa B informou que o teor de calcário incorporado é de 14 %; as empresas A e C alegaram ser uma informação sigilosa.

Tabela 2 - Tipo e teor de material cimentício suplementar incorporado aos diferentes tipos de cimentos Portland e limite de composição estabelecido pela ABNT NBR 16697:2018.

Tipo de cimento Portland	Equivalente alcalino (%)	Área Específica - Blaine (cm²/g)	Tipo de material cimentício suplementar	Teor adicionado ao cimento pela cimenteira	Limite de composição estabelecido pela ABNT NBR 16697:2018
CP II-Z-32-RS (empresa A)	0,83	4109	cinza volante	14 %	6 % - 14 %
CP II-E-32-RS (empresa A)	0,60	3604	escória granulada de alto forno	34 %	6 % - 34 %
CP II-E-32-RS (empresa B)	0,79	4028	escória granulada de alto forno	21,36 %	6 % - 34 %
CP III-40-RS (empresa A)	0,56	4178	escória granulada de alto forno	50 %	35 % - 75 %
CP IV-32-RS (empresa A)	1,80	3571	cinza volante	30 %	15 % - 50 %
CP IV-32-RS (empresa C)	NF	NF	pozolana natural*	NF	15 % - 50 %

Fonte: empresas A, B, C (2020); ABNT NBR 16697:2018.

NF: não fornecido pelo fabricante.

* Informação obtida do meio técnico.

3.1.3 Materiais Cimentícios Suplementares (MCS)

A cinza volante (CV) e a escória granulada de alto forno (EGAF) foram doadas pelas indústrias termelétrica e siderúrgica, respectivamente, do Complexo Industrial e Portuário do Pecém (CIPP), no Ceará.

De forma geral, o beneficiamento dos MCS consistiu de secagem em estufa a $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ até constância de massa, trituração no equipamento *Los Angeles* (apenas para a EGAF) e peneiramento na peneira de malha 0,075 mm para obtenção da finura mais próxima à dos aglomerantes.

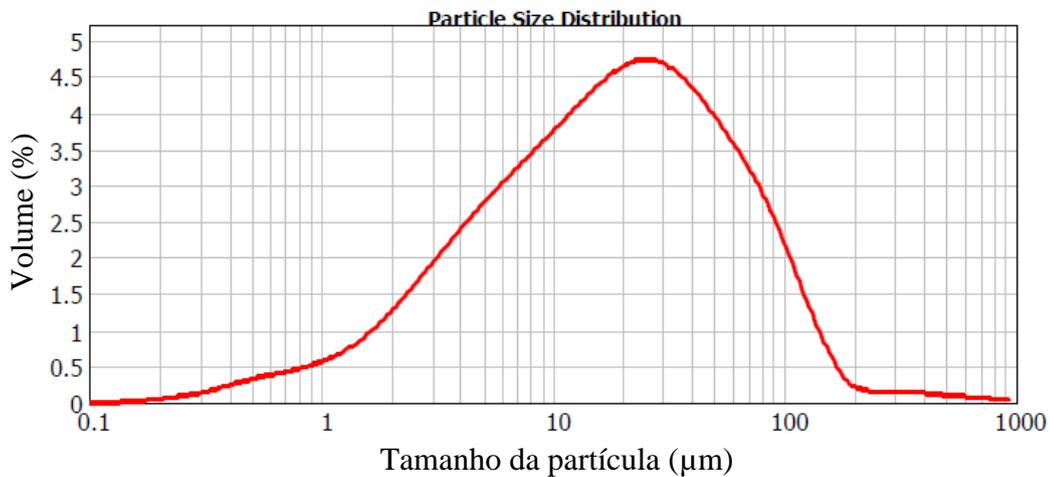
A seguir, verificam-se todas as caracterizações realizadas para cada MCS.

A) Cinza Volante - CV

O carvão mineral utilizado como matéria-prima básica da Usina Termelétrica é obtidos de diversos países, como Peru e Colômbia.

Realizou-se a determinação da distribuição dos grãos por meio da granulometria a laser executada com o equipamento Mastersizer 2000-E numa fábrica de cimento da região de Fortaleza. Como resultado, obteve-se um diâmetro médio de 33,18 μm , com valores de D10%, D50% e D90% iguais a 2,77 μm , 18,31 μm e 78,47 μm , respectivamente (Figura 12).

Figura 12 - Curva granulométrica da cinza volante.



Fonte: Própria (2021).

O ensaio de massa específica, realizado seguindo a ABNT NBR 16605:2017, apresentou um valor de 2,23 g/cm³. Já o ensaio para determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine), normatizado pela ABNT NBR 16372:2015, apresentou um resultado de 10200 cm²/g.

Realizou-se, também, a análise da composição química pelo ensaio de fluorescência de raios X utilizando o equipamento ZSXMini II – Rigaku do Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC) (Tabela 3).

Tabela 3 - Composição química pela fluorescência de raios X da cinza volante.

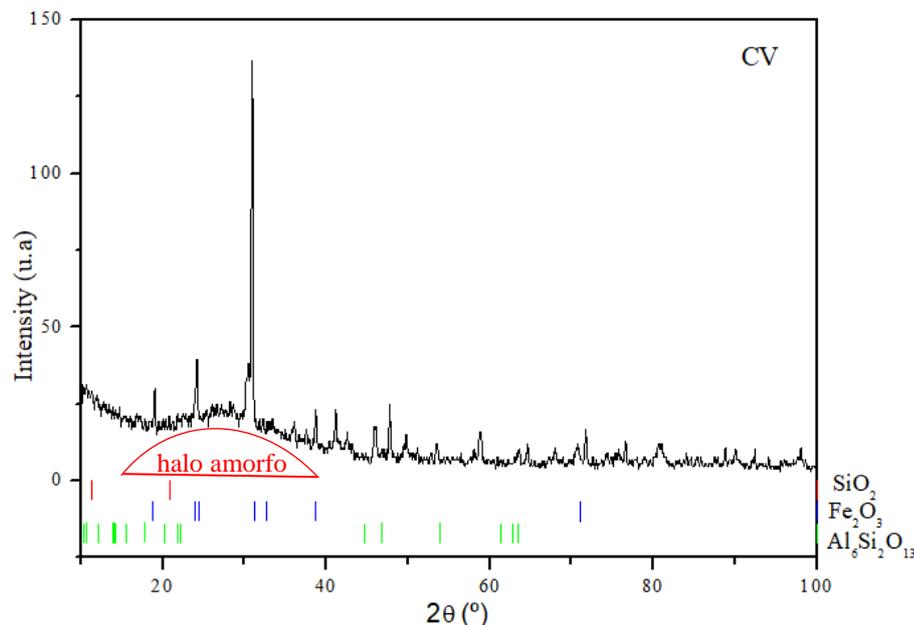
Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SrO	P ₂ O ₅	Rb ₂ O	ZrO ₂	ThO ₂
Concentração (%)	48,81	14,66	16,72	3,05	9,13	3,66	0,51	3,00	0,06	0,28	0,12

Fonte: Própria (2021).

Da Tabela 3 verifica-se que a cinza volante possui a soma dos teores de dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3) superior a 70 % (obteve-se 80,19 %), conforme preconiza a ABNT NBR 12653:2014 para que um material seja classificado como uma pozolana de Classe C⁴. A ASTM C618-19 exige que este somatório apresente um valor mínimo de 50 % e um teor máximo de CaO igual a 18 % para cinza volante Classe F⁴. O ensaio não identificou a presença de Na_2O , então o equivalente alcalino obtido para a cinza foi de 2 % em Na_2Oeq . A ABNT NBR 12653:2014 recomenda um limite de 1,5 %. No entanto, Ollivier e Vichot (2014) sugerem que uma cinza volante com teor de álcalis inferior a 2 % ou 3 % em Na_2Oeq empregada na dosagem mínima de 30 % seja eficiente na prevenção da reação álcali-sílica. Ressalta-se que este teor (30 %) foi objeto de estudo na pesquisa.

Efetou-se, ainda, uma análise qualitativa do material por meio do ensaio de difração de raios X utilizando o difratômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD – Panalytical do Laboratório de Raios X do Departamento de Física da UFC que permite identificar as fases cristalinas e se há um halo amorfo na amostra (Figura 13).

Figura 13 - Difratoograma da cinza volante.



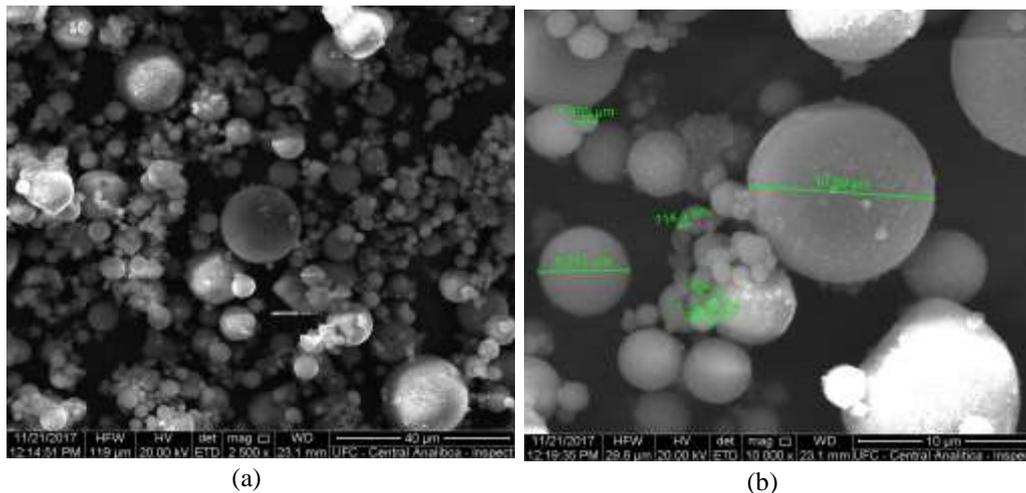
Fonte: Própria (2021).

⁴ Segundo a ABNT NBR 12653:2014, os materiais pozolânicos podem ser classificados em: Classe N, para as pozolanas naturais e artificiais que obedecem aos requisitos da norma; Classe C, para a cinza volante produzida pela queima de carvão mineral em usinas termelétricas; e Classe E, para qualquer pozolana cujos requisitos difiram das classes anteriores. Analogamente, a ASTM C618-19 classifica as cinzas volantes em Classe N, F e C, respectivamente.

A Figura 13 revela que os principais compostos cristalinos encontrados foram o quartzo (SiO_2), a hematita (Fe_2O_3) e a mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), condizendo com os resultados alcançados no ensaio de fluorescência de raios X (Tabela 3). A mulita é uma fase cerâmica obtida pela reação entre alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) em temperaturas elevadas, resultante das reações que ocorreram durante a combustão do carvão mineral. O quartzo e a hematita, por sua vez, deveriam estar presentes no carvão e não fundiram nas condições de queima da usina termelétrica. Foi possível observar, ainda, uma banda larga (halo) até cerca de 40° devido a presença de aluminossilicatos amorfos.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando microscópio Quanta 450 FEG – FEI com resolução nominal de 1 nm da Central Analítica da UFC revelou que a morfologia típica das partículas de cinza volante é esférica (Figura 14).

Figura 14 - Fotomicrografia obtida por MEV da cinza volante: (a) 2500x e (b) 10000x.



Fonte: Própria (2021).

Sobre a morfologia da cinza volante (Figura 14), Santos (2013) indica que a forma esférica apresentada por estes materiais é resultado das forças de tensão superficial atuantes durante a queima do carvão em elevadas temperaturas nas usinas termelétricas para minimizar a energia livre superficial. Mehta e Monteiro (2014) afirmam que, usualmente, o diâmetro das partículas de cinza volante varia de menos de $1 \mu\text{m}$ até $100 \mu\text{m}$, com mais de 50%, em massa, menor do que $20 \mu\text{m}$, fato constatado pelo ensaio de granulometria a laser e pela Figura 14.

No que se refere à distribuição do tamanho das partículas, tem-se que apenas 1 a 2%, em massa, são cenosferas (50 a $200 \mu\text{m}$), caracterizadas por serem partículas esféricas ocas que se formam quando orgânicos aprisionados, carbonatos, sulfetos, sulfatos ou hidrossilicatos se decompõem ou a água evapora e induz uma expansão enquanto a partícula ainda está viscosa. Mas a maioria das partículas se divide entre plerosferas e dermasferas. As

plerosferas são como cenosferas, mas em vez de serem vazias, elas contêm partículas esféricas menores no interior. As dermasferas são definidas como plerosferas que possuem núcleos cristalinos de mulita, hematita e outros minerais recobertos por envelopes amorfos de aluminossilicatos (SNELLINGS; MERTENS; ELSEN, 2012). O halo amorfo visualizado no difratograma da Figura 13, portanto, infere que há quantidade considerável de aluminossilicatos envolvendo os cristais de mulita e hematita, estando disponíveis para o processo de transformação estrutural da fase.

Realizou-se, também, o ensaio de índice de desempenho de materiais pozolânicos com cimento Portland seguindo a ABNT NBR 5752:2014, obtendo-se um índice de 104,20 %; e o ensaio para determinação da atividade pozolânica com cal, aos sete dias, de materiais pozolânicos, com base na ABNT NBR 5751:2015, obtendo-se 7,40 MPa. Ambos os resultados foram condizentes com a norma ABNT NBR 12653:2014, que estabelece valores iguais ou superiores a 90 % e 6,0 MPa, respectivamente. Adicionalmente, a ABNT NBR 16697:2018 estabelece um índice de desempenho mínimo de 75 % aos 28 dias para o material pozolânico utilizado como adição na constituição do cimento Portland.

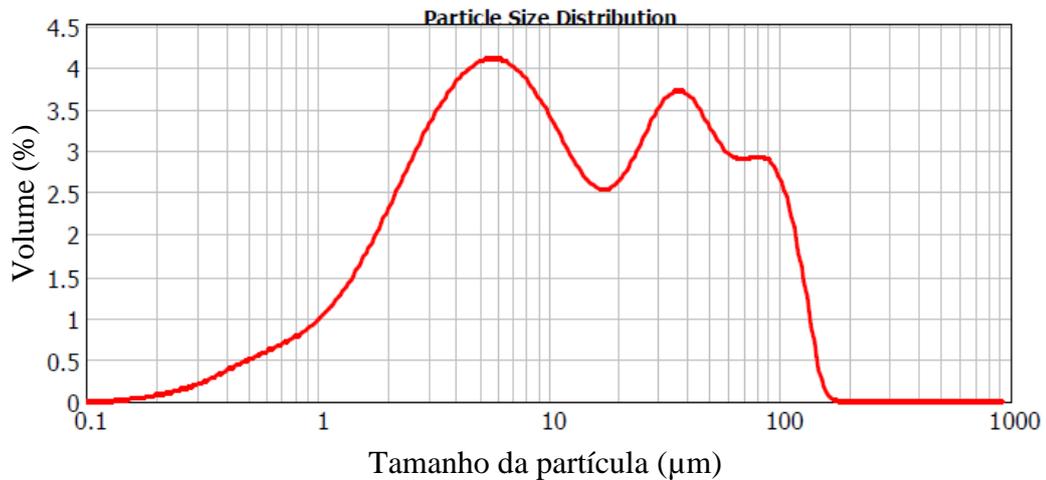
B) Escória Granulada de Alto Forno - EGAF

A escória granulada de alto forno da Companhia Siderúrgica do Pecém, Ceará, é obtida pelo processo de produção do ferro gusa e resfriada rapidamente por meio de jatos de água controlados, combinado com forças mecânicas para trituração, formando um material de característica vítrea, granulado e com baixas quantidades de cal livre (SOUZA, 2016). O minério de ferro utilizado como matéria-prima básica na produção do ferro gusa é obtido de minerações no Pará e em Minas Gerais.

O ensaio de granulometria a laser executado com o equipamento Mastersizer 2000-E, na mesma fábrica de cimento da cinza volante, cujo resultado está apresentado na Figura 15, revelou um diâmetro médio de 48,74 μm , com valores de D10%, D50% e D90% iguais a 15,56 μm , 46,03 μm e 84,62 μm , respectivamente.

O ensaio de massa específica realizado seguindo a ABNT NBR 16605:2017 apresentou um valor de 3,36 g/cm³.

Figura 15 - Curva granulométrica da escória granulada de alto forno.



Fonte: Própria (2021).

O ensaio de fluorescência de raios X, também realizado no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da UFC, forneceu a composição química da EGAF apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química pela fluorescência de raios X da escória granulada de alto forno.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	CoO	SO ₃
Concentração (%)	6,00	0,72	46,04	0,09	39,92	0,60	0,73	5,70	0,13	0,07

Fonte: Própria (2021).

Analisando a Tabela 4, verifica-se que a escória apresentou alto teor de Fe₂O₃ (46,04 %), e CaO (39,92 %), como esperado, já que o minério de ferro e a cal (calcítica e dolomítica) são, respectivamente, a matéria-prima básica e o fundente usados na produção do ferro gusa. Além disso, ainda foram encontrados SiO₂ (6 %) e MnO (5,70 %) entre as concentrações mais significativas; estes são neutralizados pela escória durante o processo de produção garantindo a proteção do revestimento refratário contra desgaste prematuro.

A norma ABNT NBR 16697:2018 recomenda que a composição química da EGAF utilizada como adição na constituição do cimento Portland deva estar de acordo com a seguinte relação (Equação 5), em porcentagem de massa, que representa o índice hidráulico:

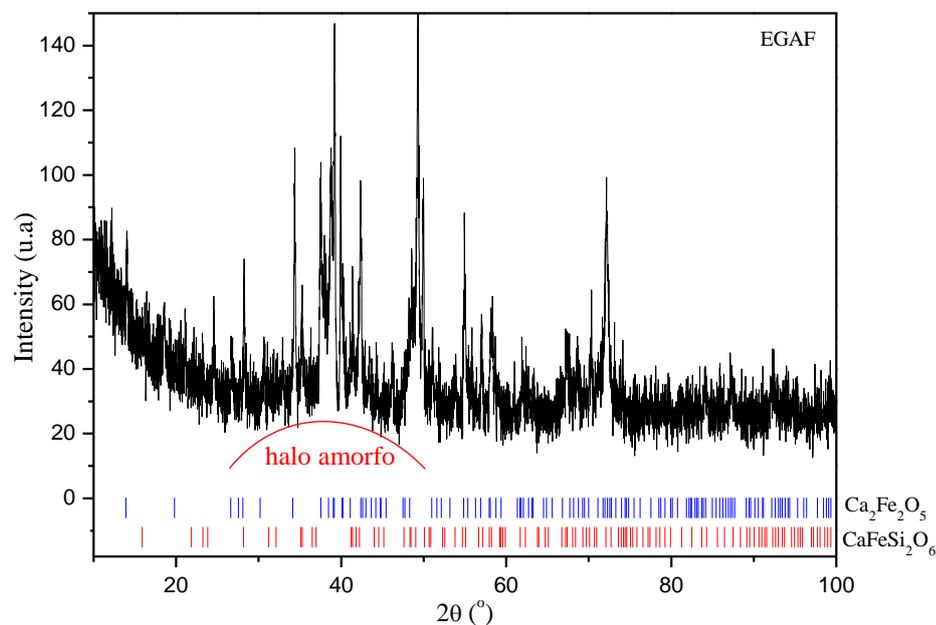
$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} > 1 \quad (5)$$

Da Tabela 4 tem-se que a Equação 5 apresentou uma relação igual a 6,77, atendendo ao requisito da norma.

Ainda que não seja perfeitamente clara a relação entre a composição da escória e sua reatividade, há um certo padrão em adotar a relação CaO/SiO_2 : se maior ou igual a 1 tem-se uma escória básica e reativa; se menor do que 1, a escória é ácida e com baixa reatividade (BLACK, 2016). Da Tabela 4 obteve-se uma relação CaO/SiO_2 igual a 6,65, o que indica que a EGAF do estudo é básica, portanto passível de ser usada como material cimentício.

O ensaio de difração de raios X também realizado no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da UFC resultou no difratograma exposto na Figura 16.

Figura 16 - Difratograma da escória granulada de alto forno.



Fonte: Própria (2021).

Da Figura 16 observa-se que as principais fases cristalinas encontradas foram a ferrita dicálcica com estrutura brownmillerita ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) e o silicato de ferro e cálcio com estrutura hedenbergita ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$).

Silva e Valentini (2015) explicam que a estrutura brownmillerita da fase ferrita dicálcica apresenta vacância de oxigênio na rede cristalina. Além disso, a presença de óxido de cálcio sugere boa afinidade entre a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e CO_2 . Portanto, um material com estas propriedades pode reagir com CO_2 e facilmente induzir o processo de transformação estrutural da fase.

O fato é que a estrutura brownmillerita é o principal constituinte da fase ferrita do cimento Portland e pode representar diversas séries com variação no cátion que se ligará ao

oxigênio. Numerosos estudos já foram feitos para determinar, por exemplo, o conteúdo máximo de Al^{3+} nestas séries, chegando-se a composições finais como $Ca_2Al_{1,39}Fe_{0,61}O_5$ e $Ca_2Al_{1,41}Fe_{0,59}O_5$ (COLVILLE; GELLER, 1971). Na EGAF do estudo verificou-se que a estrutura brownmillerita pode ser representada por $Ca_2Al_{0,60}Fe_{1,40}O_5$ (teor baixo de alumínio já identificado na fluorescência de raios X da Tabela 4) e ter uma fase secundária de wustita ($Fe_{0,909}O$).

A estrutura cristalina hedenbergita compõe o grupo dos piroxênios que, por sua vez, fazem parte da classe dos minerais silicatos. Sua estrutura é do tipo monoclinica, com polimerização em cadeia simples (MENESES; ALMEIDA; BAPTISTA, 2019). A polimerização, que é a ligação dos tetraedros de SiO_4^{4-} através dos íons oxigênio, geram novas estruturas dos silicatos. Então, a maior reatividade da escória vítrea depende da menor polimerização, pois a estrutura do silicato será menos estável.

Como esperado, a EGAF do estudo é essencialmente amorfa (estrutura vítrea) devido ao processo de resfriamento rápido que não permite a completa cristalização dos minerais. As escórias vítreas se comportam termodinamicamente instáveis e hidraulicamente latentes podendo ser ativadas, em função de sua granulometria, em meio aquoso (MOREIRA, 2006).

3.1.4 Agregados

O vidro reciclado foi utilizado como agregado miúdo para a produção de todas as argamassas.

Este vidro foi proveniente de garrafas do tipo *long neck* incolores. Elas foram previamente lavadas, secas e submetidas à trituração manual por aplicação de 300 golpes com uma marreta de 5 kg, mantendo-se fixa a altura de impacto.

Como a pesquisa objetivou analisar a capacidade dos materiais cimentícios em mitigar a expansão pela RAS, optou-se por utilizar um material que se enquadrasse na definição de potencialmente reativo estabelecido na ABNT NBR 15577-1:2018⁵. Sabe-se que o vidro é um sólido não-cristalino constituído por grande quantidade de sílica amorfa. Sob uma análise geral, os elementos constituintes do vidro ficam aleatoriamente distribuídos na estrutura amorfa.

⁵ Agregado potencialmente reativo: agregado que, quando ensaiado de acordo com o estabelecido nesta Norma, resulta em informações petrográficas que indicam a presença de fases reativas e valores de expansão maiores ou iguais aos limites estabelecidos na Seção 5 (ABNT NBR 15577-1:2018).

O ensaio de fluorescência de raios X, também realizado no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da UFC, do agregado miúdo reciclado de vidro (AMRv) apresentou as concentrações de óxidos expostas na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química pela fluorescência de raios X do agregado miúdo reciclado de vidro.

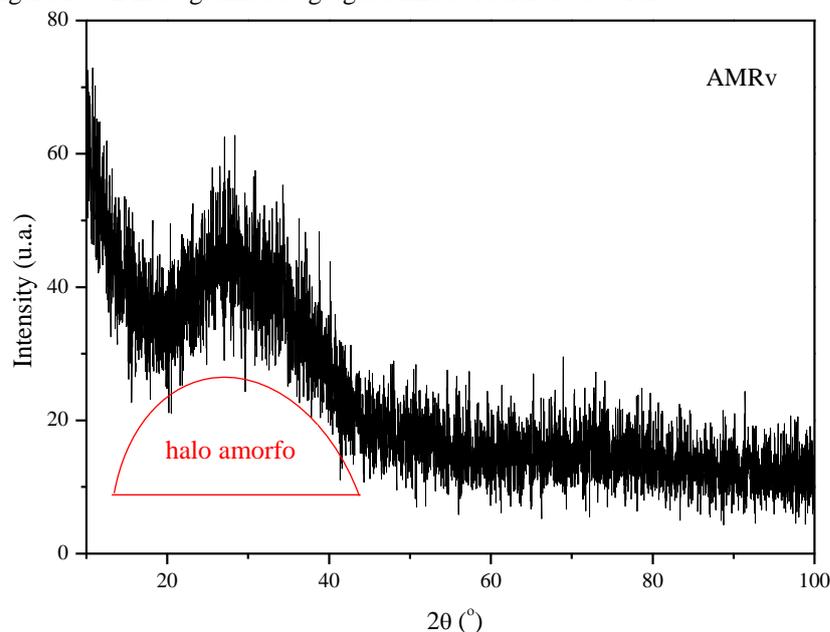
Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	SrO	Rb ₂ O	Na ₂ O
Concentração (%)	56,76	1,07	1,33	0,63	38,37	0,32	0,34	1,18

Fonte: Própria (2021).

Da Tabela 5 tem-se que o AMRv apresentou uma concentração de 56,76 % de SiO₂, 38,37 % de CaO e 1,18 % de Na₂O. Estas concentrações classificam o vidro como sódio-cálcico, onde os óxidos de sódio e cálcio atuam como modificadores de rede, pois tendem a quebrar a continuidade da rede de cadeias de poliedros da sílica, não formando poliedros na estrutura vítrea (MORAIS, 2013). Além disso, o equivalente alcalino total obtido dos teores de Na₂O e K₂O foi de 1,59 % em Na₂Oeq.

O ensaio de difração de raios X do AMRv, realizado no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da UFC, apresentou o difratograma exposto na Figura 17.

Figura 17 - Difratograma do agregado miúdo reciclado de vidro.



Fonte: Própria (2021).

A Figura 17 ilustra um difratograma característico de estrutura predominantemente amorfa, onde não se observa pico de difração definido, com uma expressiva banda larga até cerca de 45°.

Para classificar o grau de reatividade do AMRv conforme a Tabela 6 constante na ABNT NBR 15577-1:2018 produziu-se uma argamassa composta apenas por cimento padrão e AMRv e a submeteu ao ensaio de expansão em barras de argamassa pelo método acelerado (ABNT NBR 15577-4:2018). A referida norma estabelece que o agregado miúdo deve ter composição granulométrica conforme a Tabela 7. Para isso, peneirou-se o AMRv, obtendo-se a amostragem detalhada na Figura 18 e, posteriormente, efetuou-se a recombinação das frações retidas para a produção da argamassa.

Tabela 6 - Classificação do grau de reatividade do agregado.

Classificação da reatividade potencial do agregado ^c	Expansão das barras de argamassa aos 30 dias ^a %	Expansão dos prismas de concreto aos 365 dias ^b %
Potencialmente inócuo grau R0	Menor que 0,19 %	Menor que 0,04 %
Potencialmente reativo grau R1	Entre 0,19 e 0,40 %	Entre 0,04 e 0,12 %
Potencialmente reativo grau R2	Entre 0,41 e 0,60 %	Entre 0,13 e 0,24 %
Potencialmente reativo grau R3	Maior que 0,60 %	Maior que 0,24 %

^a Valores com base na experiência brasileira.

^b Valores extraídos da ASTM C 1778-16.

^c Até o momento de edição da Norma, não se dispunha de dados estatísticos suficientes para classificar o grau de reatividade do agregado segundo o método acelerado de prismas de concreto previsto na ABNT NBR 15577-7.

Fonte: ABNT NBR 15577-1:2018.

Tabela 7 - Granulometria requerida para o agregado miúdo.

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

Fonte: ABNT NBR 15577-4:2018.

Figura 18 - Frações granulométricas do agregado reciclado de vidro.



Fonte: Própria (2021).

A norma ABNT NBR 15577-4:2018 estabelece, ainda, que a quantidade de agregado que irá compor a argamassa dependerá da massa específica deste agregado, tendo como referência o valor de 2,45 g/cm³. Assim, realizou-se o ensaio de massa específica seguindo os procedimentos da norma DNER ME 194:1998, com o uso do frasco Chapman, obtendo-se o valor de 2,46 g/cm³.

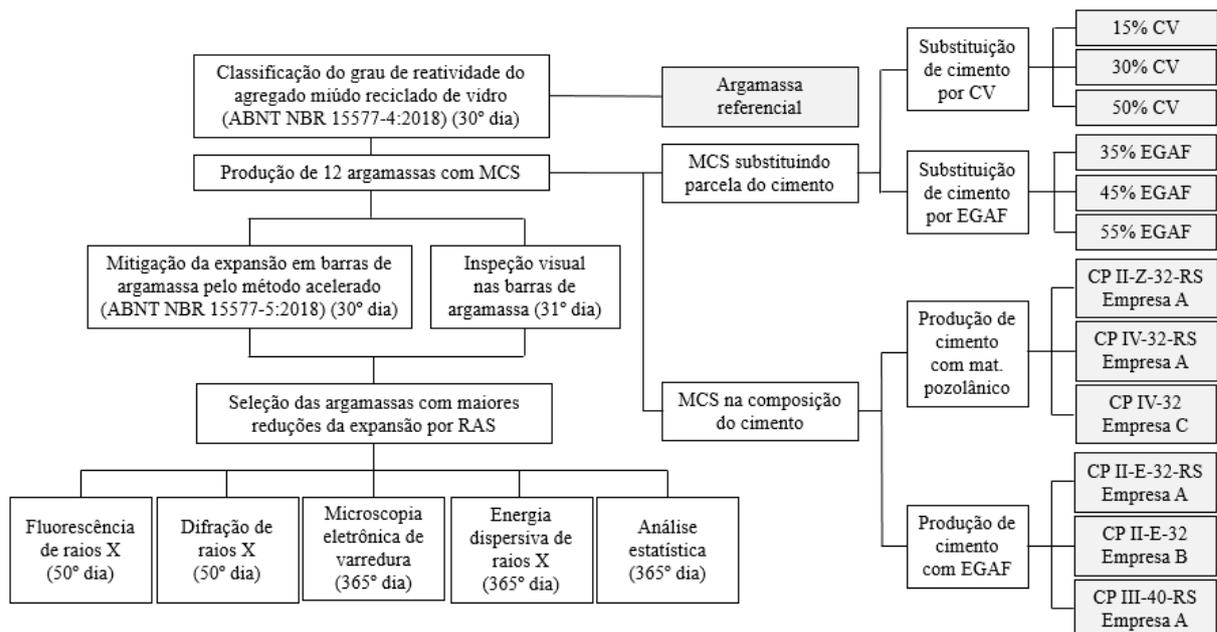
3.1.5 Água de amassamento

Utilizou-se água destilada para a produção das argamassas, conforme preconiza a ABNT NBR 15577-4:2018, mantendo-a a temperatura de (23 ± 2) °C.

3.2 Método de pesquisa

A Figura 19 sintetiza o fluxo de atividades desenvolvidas ao longo da pesquisa.

Figura 19 - Fluxograma das atividades.



Fonte: Própria (2021).

A pesquisa consistiu em avaliar o potencial de mitigação da expansão pela RAS em barras de argamassa seguindo o método acelerado da ABNT NBR 15577-5:2018. Para isso, foram produzidas 12 argamassas com traço de 1: 2,25: 0,47 (aglomerante: agregado miúdo reciclado de vidro: água destilada), em massa, fazendo-se variações dos tipos de cimentos Portland e dos teores de substituição do cimento padrão pelo MCS, sendo 15%, 30%

e 50% de substituição para a cinza volante (CV) e 35%, 45% e 55% de substituição para a escória granulada de alto forno (EGAF), conforme mencionado no subtópico 3.1.2 e ilustrado no fluxograma esquemático da Figura 19.

Além disso, produziu-se também uma argamassa contendo apenas cimento padrão e o agregado miúdo reciclado de vidro (AMRv) para avaliar o potencial de reatividade deste agregado seguindo a ABNT NBR 15577-4:2018.

Um resumo com as nomenclaturas das 13 argamassas produzidas está exposto na Tabela 8.

Tabela 8 - Resumo das argamassas produzidas.

Argamassa	Nomenclatura	Aglomerantes
1	A _{ref}	Cimento padrão
2	A _{15c}	Cimento padrão + 15% CV
3	A _{30c}	Cimento padrão + 30% CV
4	A _{50c}	Cimento padrão + 50% CV
5	A _{35e}	Cimento padrão + 35% EGAF
6	A _{45e}	Cimento padrão + 45% EGAF
7	A _{55e}	Cimento padrão + 55% EGAF
8	A _{CP-II-Z(a)}	CP II-Z-32-RS (empresa A)
9	A _{CP-II-E(a)}	CP II-E-32-RS (empresa A)
10	A _{CP-II-E(b)}	CP II-E-32 (empresa B)
11	A _{CP-IV(a)}	CP IV-32-RS (empresa A)
12	A _{CP-IV(c)}	CP IV-32-RS (empresa C)
13	A _{CP-III(a)}	CP III-40-RS (empresa A)

Fonte: Própria (2021).

Os procedimentos de mistura das argamassas, moldagem e cura das barras, bem como o preparo da solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de $(1,0 \pm 0,1)$ N seguiram o estabelecido na ABNT NBR 15577-4:2018. Tal norma estabelece que as quantidades de materiais secos depende da massa específica do agregado. Como o valor obtido para o AMRv foi de $2,46 \text{ g/cm}^3$ (superior a $2,45 \text{ g/cm}^3$), as quantidades usadas foram 440 g de aglomerantes e 990 g de AMRv.

Para cada argamassa foram moldadas três barras prismáticas, de seção quadrada, de dimensões $(25,0 \pm 0,7)$ mm de lado e 285 mm de comprimento. O comprimento efetivo das barras, caracterizado pela distância entre as extremidades internas dos pinos de medida, foi de $(250,0 \pm 2,5)$ mm.

Logo após a moldagem, as barras de argamassa foram submetidas a um período de cura inicial em câmara úmida a $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ durante 24 horas, com a face superior protegida de respingos com um plástico fino.

No que diz respeito à leitura dos comprimentos das barras de argamassa para verificação da evolução linear da expansão pela RAS, a ABNT NBR 15577-4:2018 recomenda que, após a leitura inicial, devem ser efetuadas leituras nas idades de 16 dias e 30 dias, contados a partir da moldagem das barras e, pelo menos, três leituras intermediárias em cada período. Assim, foram efetuadas as leituras nas idades de 1, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 e 30 dias.

As barras permaneceram em banho termorregulador com a solução de NaOH a (80 ± 2) °C até os dias estabelecidos para as leituras (Figura 20a). O equipamento utilizado para as leituras foi um pórtico metálico com um relógio comparador com precisão de 0,001 mm (Figura 20b).

Figura 20 - Equipamentos utilizados para o ensaio de determinação da expansão em barras de argamassa: (a) banho termorregulador e (b) pórtico metálico com relógio comparador.



(a)



(b)

Fontes: (a) arquivo pessoal de Raphael Santana (2020); (b) Própria (2021).

Ao final do ensaio calculou-se a média das expansões das três barras para cada argamassa e os valores obtidos foram comparados com os limites prescritos pela ABNT NBR 15577-1:2018 para verificação da mitigação da reação, conforme segue abaixo:

- Expansões iguais ou superiores a 0,19 % aos 30 dias, a reatividade é potencialmente deletéria e a mitigação com os materiais utilizados não é comprovada;
- Expansões inferiores a 0,19 % aos 30 dias, a reatividade é não deletéria e a mitigação com os materiais utilizados é comprovada.

O valor da expansão aos 30 dias da argamassa 1 (A_{ref}) também foi comparado com a Tabela 6 da ABNT NBR 15577-1:2018 para classificação do grau de reatividade do AMRv.

Adicionalmente, as barras de argamassa foram examinadas visualmente para verificação de fissuras, empenamentos, possível formação de gel da RAS nos poros ou na superfície das barras.

Também foi calculada a redução (R) da expansão média (em porcentagem) devido ao uso dos materiais cimentícios inibidores, conforme a Equação 6 presente na ABNT NBR 15577-5:2018.

$$R = \frac{100 \times (E_4 - E_5)}{E_4} \quad (6)$$

A Equação 6 relaciona os valores das expansões médias obtidas pelo método da ABNT NBR 15577-5:2018 (E_5) com os valores obtidos pelo método com cimento padrão da ABNT NBR 15577-4:2018 (E_4) para verificar a extensão da mitigação.

Foram coletadas amostras com possíveis produtos da RAS nas argamassas com teores de substituição do cimento padrão por CV e EGAF que apresentaram maior redução da expansão (maior R) assim como nas argamassas de cada tipo de cimento Portland com maior R. As amostras foram submetidas aos ensaios de fluorescência de raios X e difração de raios X no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da UFC, e microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X na Central Analítica da UFC para análise da composição química e das características mineralógicas e microestruturais dos produtos da RAS.

Por fim, realizou-se uma análise estatística da influência da relação CaO/SiO_2 e da alumina (Al_2O_3), cujas concentrações foram obtidas do ensaio de fluorescência de raios X, sobre os valores de redução da expansão média (R) das argamassas aos 30 dias.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

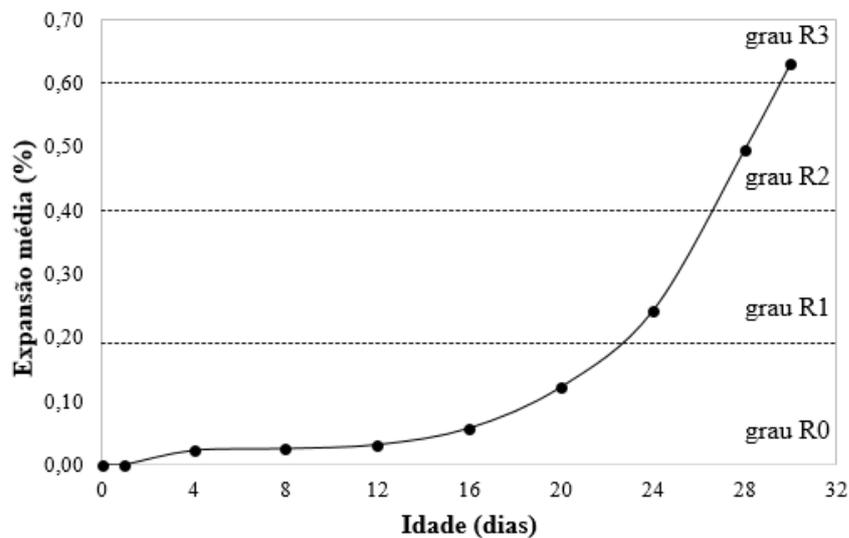
Este capítulo sintetiza os resultados experimentais obtidos no estudo. Para melhor compreensão e didática, fez-se uma subdivisão do capítulo de acordo com os ensaios realizados.

4.1 Reatividade do agregado

A primeira providência foi identificar o grau de reatividade do agregado miúdo reciclado de vidro (AMR_v) mediante ensaio de expansão pelo método acelerado em barras de argamassa produzida apenas com cimento padrão e AMR_v (A_{ref}).

Conforme explanado em 3.1.4, considera-se a média das expansões das três barras aos 30 dias para classificação do agregado conforme Tabela 6 da ABNT NBR 15577-1:2018. A Figura 21 apresenta a evolução da expansão da argamassa A_{ref}.

Figura 21 - Classificação do grau de reatividade do AMR_v em função da expansão aos 30 dias pelo método acelerado das barras de argamassa.



Fonte: Própria (2021).

Conforme a Figura 21, obteve-se expansão média de 0,632 % aos 30 dias, classificando o AMR_v como um agregado potencialmente reativo grau R3. Já havia a expectativa de obtenção de valores altos de expansão mediante a escolha feita para o tipo de agregado reciclado (vidro), constituído basicamente de sílica amorfa, com forte tendência de reagir ao ataque de hidróxidos alcalinos.

Ainda segundo a ABNT NBR 15577-1:2018, agregados nesta classificação apresentam grau de risco de ocorrência da RAS variando de moderado, quando usado em estruturas de concreto não maciças em ambiente seco⁶, a muito alto, quando usado em estruturas de concreto em contato com álcalis em condições de serviço, como contato com a água do mar, solos contaminados e lençóis freáticos contendo sais alcalinos.

4.2 Expansão acelerada em barras de argamassa

A Tabela 9 sintetiza a média das expansões das 3 barras para as 13 argamassas. Os resultados individuais podem ser visualizados no Apêndice A.

Tabela 9 - Expansões médias das 3 barras de cada argamassa ao longo dos 30 dias de ensaio.

Argamassa	Expansão média percentual (%)								
	1 dia	4 dias	8 dias	12 dias	16 dias	20 dias	24 dias	28 dias	30 dias
A _{ref}	0,000	0,022	0,025	0,031	0,057	0,122	0,242	0,496	0,632
A _{15c}	0,000	0,015	0,018	0,020	0,023	0,021	0,023	0,020	0,021
A _{30c}	0,000	0,012	0,023	0,019	0,020	*	0,023	0,020	0,020
A _{50c}	0,000	0,016	0,023	0,030	0,033	0,032	0,023	0,017	0,020
A _{35e}	0,000	0,006	0,004	0,010	*	0,005	0,006	0,011	0,011
A _{45e}	0,000	0,006	*	0,009	0,014	0,012	0,040	0,045	0,050
A _{55e}	0,000	0,010	0,009	0,006	0,012	0,016	0,022	0,030	0,040
ACPII-Z(a)	0,000	*	0,004	0,009	0,015	0,024	0,025	0,034	0,050
ACPII-E(a)	0,000	0,002	0,003	0,005	0,013	0,021	0,023	0,030	0,039
ACPII-E(b)	0,000	0,007	0,006	0,013	0,027	0,030	0,035	0,041	0,048
ACP-IV(a)	0,000	0,010	0,010	0,022	0,025	0,026	0,030	0,032	0,037
ACP-IV(c)	0,000	0,007	0,005	0,029	0,033	0,052	0,081	0,125	0,169
ACP-III(a)	0,000	*	0,004	0,002	0,005	0,006	0,044	0,046	0,046

Fonte: Própria (2021).

* Média não confiável. Mais de uma amostra apresentou Desvio Relativo Máximo (DRM) maior do que 40 %.

A ABNT NBR 15577-4:2018 recomenda que o Desvio Relativo Máximo (DRM) para os valores de expansão de até 0,10 % aos 30 dias deve ser de até 40 % da média das três

⁶ Elemento maciço é aquele cuja menor dimensão da seção transversal é maior ou igual a 1 metro.

Ambiente seco corresponde ao ambiente com umidade relativa do ar menor que 60 %, geralmente encontrado nos interiores das edificações (ABNT NBR 15577-1:2018).

barras, caso contrário deve-se desconsiderar o valor discrepante. Generalizou-se esta recomendação para os demais dias de ensaio como medida de controle. Nas situações marcadas com asterisco (*) na Tabela 9 foi identificado que mais de uma barra apresentou valor de expansão com DRM superior a 40 %. Assim, tais expansões médias não foram consideradas nas representações das evoluções das expansões das argamassas ao longo dos 30 dias expostas nas Figuras 23 a 25. Para tal, calculou-se a média entre os valores anterior e posterior para inserção do ponto no gráfico, no entanto não o considerou em nenhuma análise.

Da Tabela 9 tem-se que todas as argamassas modificadas apresentaram expansão média aos 30 dias inferior a 0,19 % indicando que a reatividade naquelas condições não é deletéria e que a mitigação com os materiais utilizados foi comprovada (ABNT NBR 15577-1:2018). A argamassa que mais se aproximou deste limite foi A_{CP-IV(c)}, ficando apenas 11 % inferior, com valor de 0,169 %.

Convém lembrar que a argamassa A_{CP-IV(c)} é a única cujo MCS é uma pozolana natural e que não se obteve dados da porcentagem incorporada. Mas Zerbino, Giaccio e Marfil (2014) e Isaia *et al* (2015) ressaltam que, mesmo havendo a reação pozolânica, existem pozolanas naturais que não inibem a RAA nos concretos, levando a crer que, nestes casos, seus benefícios possam estar associados a outros fatores, como às características químicas e físicas; além de alertarem para os altos teores de substituição necessários, no caso das pozolanas naturais que contribuam para a inibição da RAA. Chen, Soles e Malhotra (1993) identificaram que a mitigação efetiva da RAS foi alcançada com 30 % de pozolana natural. Já Almeida (2020) estudou o emprego de resíduo cerâmico como MCS para a mitigação da RAS e encontrou valores de 50 % de substituição ao cimento CP V-ARI.

Entendendo que a atividade de medir o comprimento das barras é sensível, analisou-se a dispersão entre os valores individuais de expansão obtidos aos 30 dias de ensaio entre as 3 barras de argamassa pelo cálculo do coeficiente de variação, conforme Tabela 10 e Figura 22.

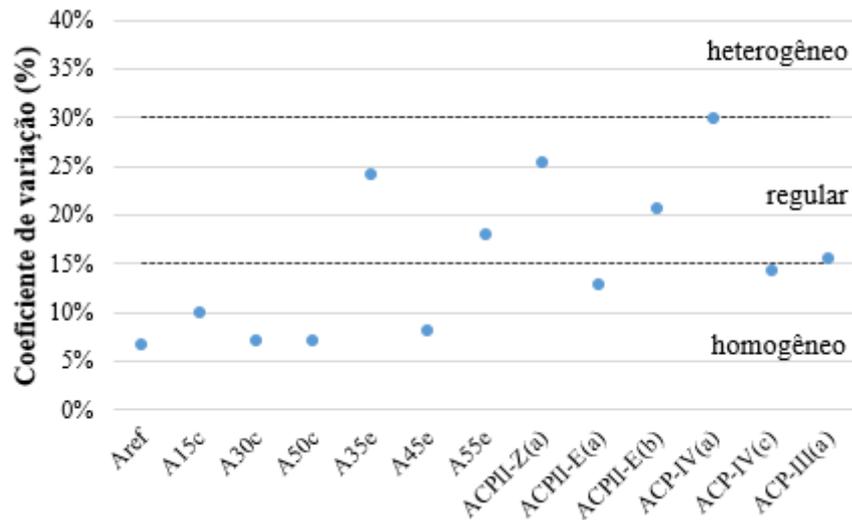
Pela Figura 22 identifica-se visualmente que as argamassas apresentaram coeficientes de variação (CV) classificados entre homogêneos e regulares, indicando que os valores obtidos não desviam consideravelmente em relação à média. O maior CV obtido para a argamassa A_{CP-IV(a)}, de 30 %, conforme apresentado na Tabela 10, deve-se aos menores valores individuais de expansão medidos para suas barras, comparativamente a todas as outras argamassas.

Tabela 10 - Coeficientes de variação das expansões médias das argamassas aos 30 dias.

Argamassa	Média aos 30 dias (M - %)	Coeficiente de Variação (CV - %)
A _{ref}	0,632	7 %
A _{15c}	0,021	10 %
A _{30c}	0,020	7 %
A _{50c}	0,020	7 %
A _{35e}	0,011	24 %
A _{45e}	0,050	8 %
A _{55e}	0,040	18 %
ACPII-Z(a)	0,050	25 %
ACPII-E(a)	0,039	13 %
ACPII-E(b)	0,048	21 %
ACP-IV(a)	0,037	30 %
ACP-IV(c)	0,169	14 %
ACP-III(a)	0,046	15 %

Fonte: Própria (2021).

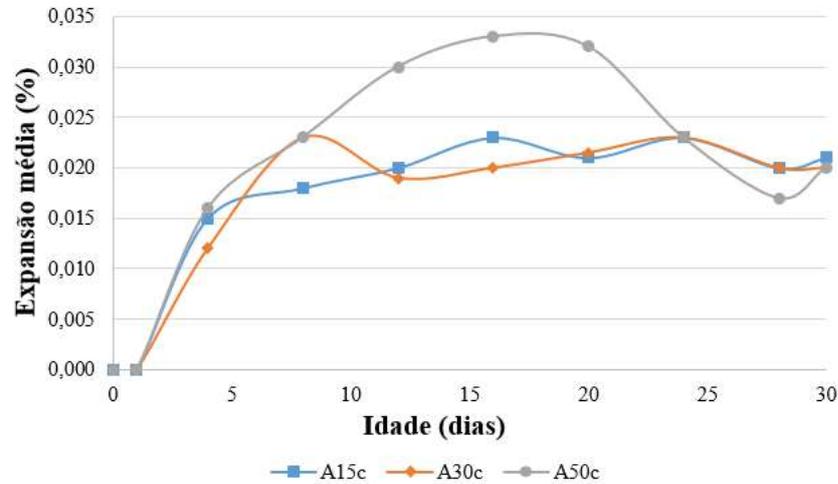
Figura 22 - Avaliação da expansão das argamassas aos 30 dias com base no coeficiente de variação.



Fonte: Própria (2021).

As Figuras 23 e 24 representam as evoluções das expansões ao longo do ensaio considerando apenas as argamassas compostas por cinza volante (CV) e por escória granulada de alto forno (EGAF), respectivamente. A importância de se analisar a evolução, e não somente a expansão na idade de 30 dias, se dá pela possibilidade de ocorrência de falsos negativos/positivos.

Figura 23 - Evolução da expansão das argamassas compostas por cinza volante.



Fonte: Própria (2021).

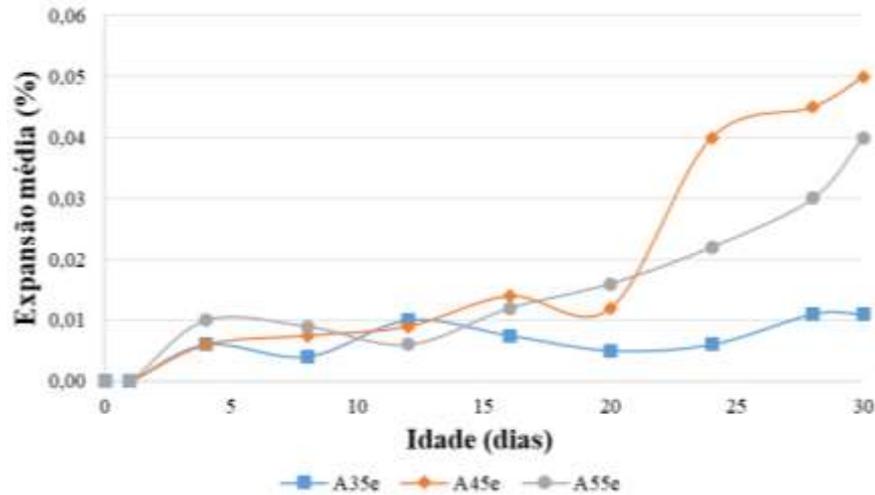
Caso fosse analisada tão somente a expansão média na idade de 30 dias das argamassas contendo CV, determinar-se-ia que os três teores adotados reagiam similarmente. No entanto, o que se verifica da Figura 23 é que a argamassa A_{50c} não apresentou um comportamento linear: até o 16º dia houve uma expansão ascendente, com pico de 0,033 %; entre o 20º e 28º dias houve uma queda; e um novo crescimento no 30º dia. Já as argamassas A_{15c} e A_{30c} apresentaram comportamentos similares, especialmente a partir do 20º dia.

Tais fatores levam a crer que há um teor limite máximo entre 30 % e 50 % de incorporação desta CV que garante o controle no processo expansivo devido a RAS. Se por um lado a CV apresentou teor de álcalis superior a 1,5 % em Na₂O_{eq} (2 %), por outro ela apresentou baixo teor de CaO (9,13 %), o que pode ter contribuído para valores de expansão tão reduzidos, mesmo para a argamassa com o menor teor de CV (A_{15c}), comparativamente à argamassa A_{ref} (Tabela 9).

Estes resultados corroboram com o entendimento de Saha *et al* (2018) quando afirmam que as cinzas volantes com baixo teor de cálcio podem ser incorporadas em menores porcentagens do que aquelas com alto teor de cálcio.

Shehata e Thomas (2000) já haviam encontrado esta relação ao analisarem cinzas volantes com o mesmo teor de álcalis, porém com teor de cálcio distintos, como discutido na Figura 11. De lá para cá, outros autores obtiveram relações similares, como Schwarz e Neithalath (2008), Adorno (2017), Cassiani, Dugarte e Martinez-Arguelles (2021) e Tapas *et al* (2021).

Figura 24 - Evolução da expansão das argamassas compostas por escória granulada de alto forno.



Fonte: Própria (2021).

Analisando as argamassas da Figura 24 verifica-se que a A_{35e} praticamente não teve evolução na expansão ao longo dos dias, mantendo-se num intervalo curto entre 0,004 % e 0,011 %. Diante do potencial reativo do agregado utilizado e constatando que esta argamassa com o menor teor de EGAF apresentou valores muito pequenos de expansão dentre todas estudadas, considerando tanto aquelas contendo EGAF como CV, entende-se que teores baixos desta EGAF podem gerar um resultado falso negativo.

Enquanto isso, as argamassas A_{45e} e A_{55e} apresentaram comportamento relativamente similar até o 20º dia. Após isso, a argamassa A_{45e} teve expansão mais acentuada, cuja diferença foi maior no 24º dia (81,82 % superior à A_{55e}). Denota-se que, quanto maior o teor de EGAF incorporado, maior será a mitigação, embora não se saiba qual seria o teor limite máximo. Como já relatado anteriormente, tentou-se trabalhar com o teor de 75 % de substituição de cimento padrão por EGAF, mas não foi possível garantir uma boa trabalhabilidade para a argamassa sem o uso de aditivo químico.

Várias pesquisas relatam a necessidade de altas porcentagens de EGAF para garantia de mitigação. Na Austrália, por exemplo, é recomendado o uso de 25 % de cinzas volantes ou cerca de 50 a 65 % de escórias em misturas de concreto suscetíveis à RAS (SA HB 79:2015). Ramachandran (1998), Thomas (2011), Choi e Choi (2015), Mahyar, Erdoğan e Tokyay (2018) também identificaram esta necessidade.

Quiçá escórias com baixo teor de sílica, como a EGAF da pesquisa que apresentou 6 %, precisem ser adicionadas em maiores teores, quando o propósito for a inibição da RAS, a fim de garantir um maior aporte deste composto na formação do C-S-H adicional e, assim, garantir fixação de álcalis em maior quantidade.

Calculou-se a redução relativa da expansão (R) devido ao uso de CV e EGAF considerando as idades de 16 e 30 dias para verificar a real extensão da mitigação, obtendo-se as porcentagens expostas na Tabela 11.

Tabela 11 - Redução da expansão média das argamassas compostas por cinza volante e escória granulada de alto forno em relação ao cimento padrão.

Argamassa	A15c	A30c	A50c	A35e	A45e	A55e
Redução aos 16 dias (%)	60	65	42	*	75	79
Redução aos 30 dias (%)	97	97	97	98	92	94

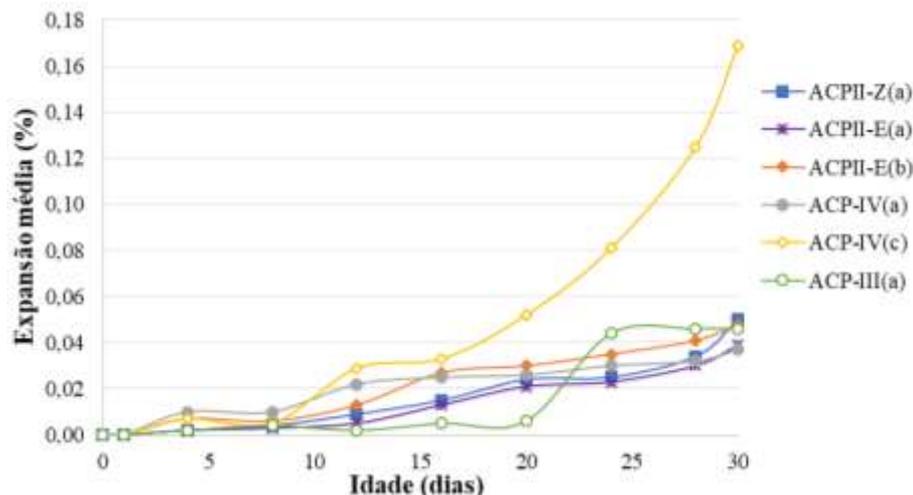
Fonte: Própria (2021).

*Redução não calculada, pois não se detinha o valor da expansão média aos 16 dias.

Analisando apenas as argamassas compostas por CV na Tabela 11, tem-se que, embora a redução relativa da expansão aos 30 dias tenha sido a mesma para os 3 teores estudados, a idade de 16 dias revela que a melhor evolução da mitigação foi alcançada pela A30c, corroborando com o comentário da Figura 23. Para as argamassas compostas por EGAF, reafirma-se que a A35e teve comportamento anômalo, não sendo considerada nesta avaliação, e que a argamassa A55e apresentou redução porcentual levemente maior em comparação a A45e nas duas idades, indicando ser o teor mais favorável quando se analisa tão somente a capacidade de mitigação da expansão.

A Figura 25 representa as evoluções das expansões ao longo do ensaio considerando apenas as argamassas compostas pelos cimentos Portland considerados inibidores da RAS das três empresas analisadas.

Figura 25 - Evolução da expansão das argamassas compostas pelos cimentos Portland inibidores.



Fonte: Própria (2021).

Numa análise geral da Figura 25, observa-se que as argamassas $A_{CP-IV(c)}$ e $A_{CP-III(a)}$ apresentaram comportamento destoante das demais. Pela evolução da expansão para a argamassa $A_{CP-IV(c)}$ entende-se que a médio-longo prazo ela alcançaria ou superaria o limite de 0,19 % estipulado pela ABNT NBR 15577-1:2018. Já a argamassa $A_{CP-III(a)}$ manteve expansão baixa entre 0,002 % e 0,006 % até o 20º dia, com ascensão significativa em torno de 7 vezes maior a partir do 24º dia.

A argamassa $A_{CP-IV(a)}$, composta por cinza volante, apresentou menor expansão média no 30º dia dentre todas analisadas na Figura 25, com evolução suave a cada dia de ensaio.

Dentre os cimentos Portland compostos ($A_{CP-II-Z(a)}$, $A_{CP-II-E(a)}$, $A_{CP-II-E(b)}$), considerando a evolução ao longo dos 30 dias, a argamassa que manteve maior expansão foi a $A_{CP-II-E(b)}$, alcançando o dobro da expansão média obtida pela argamassa $A_{CP-II-E(a)}$ no 16º dia. No entanto, pode-se considerar que as três argamassas apresentaram comportamentos similares ao longo do ensaio.

Assim, nestas condições (uso de agregado potencialmente reativo grau R3 e análise pelo método acelerado), pode-se dizer que todos os cimentos comerciais estudados são passíveis de controle da RAS; entretanto, o cimento Portland do tipo CP IV-32 da empresa C precisaria de análises a longo prazo para verificar se haveria extensão desta expansão ou não.

Ainda que se tenha a informação do meio técnico de que o MCS incorporado no cimento Portland da empresa C seja uma pozolana natural, não se sabe qual o tipo de pozolana. Convém destacar que, embora as pozolanas naturais tenham alta concentração de SiO_2 e Al_2O_3 e baixa concentração de CaO , as frações de SiO_2 na fase vítrea e na fase cristalina podem ser bem distintas, de acordo com o tipo de pozolana natural, o que interferiria na formação de C-S-H adicional e, portanto, na fixação de álcalis e na redução da alcalinidade do meio, que são preponderantes para a garantia de inibição da RAS (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; SNELLINGS; MERTENS; ELSEN, 2012; SOUSA, 2017).

A Tabela 12 expõe a redução relativa da expansão (R) devido ao uso dos cimentos Portland inibidores considerando as idades de 16 e 30 dias. Tem-se que apenas a argamassa $A_{CP-IV(c)}$ obteve redução relativa da expansão inferior a 90 % aos 30 dias. E mesmo aos 16 dias de ensaio sua redução foi a menor. Não foi possível obter informação do teor de MCS incorporado pela empresa C (Tabela 2): este teor pode ser inferior àquele incorporado pela empresa A (30 %), que produz o mesmo tipo de cimento Portland; ou a pozolana natural pode não ser tão reativa como a cinza volante da empresa A.

Tabela 12 - Redução da expansão média das argamassas compostas pelos cimentos Portland inibidores em relação ao cimento padrão.

Argamassa	A_{CP-II-Z(a)}	A_{CP-II-E(a)}	A_{CP-II-E(b)}	A_{CP-IV(a)}	A_{CP-IV(e)}	A_{CP-III(a)}
Redução aos 16 dias (%)	74	77	53	56	42	91
Redução aos 30 dias (%)	92	94	92	94	73	93

Fonte: Própria (2021).

Notadamente, a empresa A apresentou as melhores reduções relativas de expansão. Esta empresa fornece para a microrregião de Fortaleza, Ceará, os quatro tipos de cimentos Portland considerados inibidores pela normativa brasileira.

Pela Tabela 2 apresentada no subtópico 3.1.2 verifica-se que a empresa A incorpora o limite máximo de MCS estabelecido pela ABNT NBR 16697:2018 para os cimentos Portland compostos (CP-II-E e CP-II-Z). Para os tipos CP III e CP IV, pode-se dizer que tal empresa incorpora um valor médio entre o limite mínimo e máximo. No entanto, a ABNT NBR 15577-1:2018 estabelece que o cimento tipo CP III deve apresentar um teor mínimo de 60 % de escória e o tipo CP IV deve ter, no mínimo, 30 % de material pozzolânico quando usados para mitigação da expansão devido a RAS. Constata-se, ainda da Tabela 2, que embora o CP III da empresa A não obedeça ao requisito, no caso de usá-lo para tal propósito, este apresentou valores baixos de expansão a curto prazo mesmo com o uso de agregado potencialmente reativo grau R3.

4.3 Inspeção visual nas barras de argamassa

Aqui são relacionadas algumas observações macroscópicas mais evidentes das barras das argamassas ao final do ensaio.

A Figura 26 destaca uma barra da argamassa A_{ref}. Em geral, todas as barras desta argamassa apresentaram fissuras em mapa bem evidentes, sendo algumas delineadas com pincel vermelho para maior destaque. Também foram constatadas manchas brancas ao longo do comprimento das barras, com dimensões distintas, podendo ser indicativo do gel da RAS. Adicionalmente, as barras da A_{ref} foram as únicas que apresentaram leve empenamento.

É importante destacar que o vidro utilizado como agregado miúdo era incolor. Ao entrar em contato com a solução de hidróxido de sódio durante o ensaio, este passou a apresentar coloração branca. Então, teve-se o cuidado em distinguir os pontos brancos caracterizados pelo agregado de vidro e as manchas brancas decorrentes da reação.

Figura 26 - Evidência de manifestação externa da RAS em barra da argamassa A_{ref} .



Fonte: Própria (2021).

Para os três lotes de argamassa contendo CV foram visualizadas poucas fissuras na superfície das barras, com abertura visualmente menor do que as fissuras da A_{ref} , e nenhum empenamento. Apenas nas barras da A_{15c} ainda foram observadas manchas brancas, mas em proporção menor ao que foi constatado na argamassa A_{ref} (Figura 27).

Figura 27 - Evidência de manifestação externa da RAS em barra da argamassa A_{15c} .



Fonte: Própria (2021).

Para os três lotes de argamassa contendo EGAF também foram vistas fissuras na superfície das barras e em maior proporção do que foi encontrado nos lotes contendo CV. A moldagem das barras resultou em maior quantidade de vazios superficiais, especialmente para A_{55e} (Figura 28), com detecção de manchas brancas na superfície ao final do ensaio.

Figura 28 - Evidência de manifestação externa da RAS em barra da argamassa A_{55e} .



Fonte: Própria (2021).

Para os lotes de argamassa contendo cimento Portland, fez-se uma comparação visual entre as argamassas com incorporação externa de MCS e as argamassas compostas pelos cimentos da empresa A por apresentarem teores de MCS equivalentes:

- As barras das argamassas $A_{CPII-Z(a)}$ e $A_{CP-IV(a)}$ apresentaram melhor acabamento, menor número de vazios e fissuras superficiais do que as barras das argamassas A_{15c} e A_{30c} , respectivamente. Provavelmente, a diferença de finura entre o cimento padrão e a cinza volante tenha afetado o requisito trabalhabilidade para estas últimas, carecendo de maior quantidade de água ou aditivo superplastificante. A cinza volante era cerca de duas vezes mais fina do que o cimento padrão;

- As barras das argamassas $A_{CPII-E(a)}$ e $A_{CP-III(a)}$ apresentaram acabamento, número de vazios e fissuras superficiais equivalentes às barras das argamassas A_{35e} e A_{45e}/A_{55e} , respectivamente. Atribui-se a isso a proximidade dos diâmetros médios entre escória e cimento padrão. No entanto, as argamassas com MCS incorporado externamente eram mais escuras devido à coloração da escória (graças ao Fe_2O_3 presente em sua composição).

Adicionalmente, informa-se que não foi identificado nenhum empenamento nem mancha branca na superfície das barras de todas as argamassas compostas pelos cimentos comerciais.

Numa análise geral, todas as barras das argamassas compostas por escória granulada de alto forno, incorporada externamente ou proveniente da composição do cimento, apresentaram vazios superficiais em maior proporção do que as barras das argamassas compostas por cinza volante.

4.4 Fluorescência de raios X

Realizou-se a análise da composição química das argamassas que obtiveram maiores valores percentuais de redução relativa da expansão (R) devido a RAS nas idades de 16 e 30 dias, além da argamassa de referência, por meio do ensaio de fluorescência de raios X realizado no Laboratório de Raios X da UFC, após 50 dias de produção das barras.

Os íons presentes nas amostras foram representados por seus óxidos e suas concentrações estão expostas na Tabela 13. A Figura 29 ilustra uma comparação da concentração de óxidos entre as argamassas para melhor discussão dos resultados.

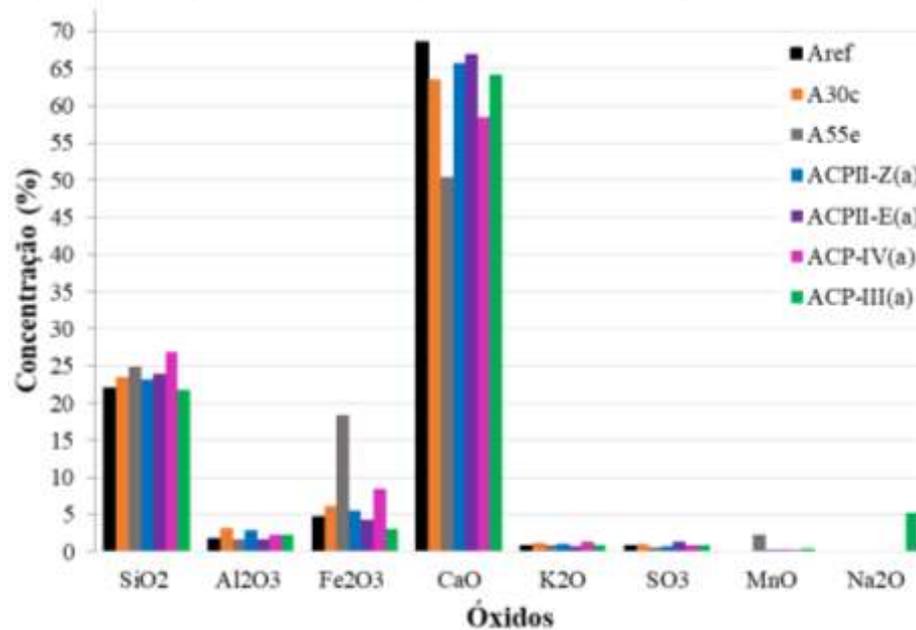
Tabela 13 - Composição química pela fluorescência de raios X das argamassas (%).

Argamassa	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SO ₃	MnO	Na ₂ O	Elementos traço*
A _{ref}	22,09	1,72	4,69	68,68	0,75	0,85	-	-	1,24
A _{30c}	23,49	3,15	6,22	63,64	1,22	1,00	-	-	1,28
A _{55e}	24,84	1,71	18,36	50,38	0,91	0,54	2,27	-	0,99
ACP-II-Z(a)	23,14	2,87	5,50	65,72	1,06	0,81	0,25	-	0,66
ACP-II-E(a)	24,01	1,73	4,24	67,04	0,70	1,29	0,34	-	0,64
ACP-IV(a)	26,89	2,34	8,54	58,55	1,36	0,90	0,24	-	1,19
ACP-III(a)	21,84	2,31	3,13	64,17	0,89	0,96	0,45	5,30	0,94

Fonte: Própria (2021).

*Elementos traço encontrados: Sr, Rb, Ag, Cd, Zn, P, Cl, Rh.

Figura 29 - Comparação da concentração de óxidos entre as argamassas.



Fonte: Própria (2021).

Analisando a argamassa A_{ref} pela Tabela 13 e Figura 29 verifica-se a alta concentração de CaO, o que pode ter contribuído para os altos valores de expansão obtidos para este compósito. O cimento padrão do estudo é um cimento Portland CP V-ARI que não possui MCS em sua composição, sendo formado basicamente por clínquer e sulfato de cálcio, podendo ainda ter pequena concentração de material carbonático (ABNT NBR 16697:2018). Os produtos de hidratação formados são basicamente silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e trissulfatoalumínio de cálcio hidratado (etringita). E a proporção de Ca(OH)₂ é maior para este tipo de cimento do que para os cimentos que contêm MCS.

Os íons Ca^{2+} em maior concentração no compósito cimentício, advindos do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, penetram rapidamente no gel de silicato alcalino hidratado (A-S-H), uma das formas do produto da RAS, dando origem ao gel de silicato de cálcio alcalino hidratado (C-A-S-H). Esta última forma do produto da RAS é capaz de absorver moléculas de água e expandir (RIBEIRO, 2018). Krivenko *et al* (2014) afirmam que o C-A-S-H age como uma membrana semipermeável envolvendo o agregado reativo e permitindo a entrada de íons alcalinos e OH^- nos poros deste agregado formado basicamente por sílica amorfa. Além disso, este C-A-S-H dificulta a saída da parcela A-S-H do interior dos poros do agregado gerando uma pressão que pode exceder a resistência à tração suportada pelo compósito cimentício e provocar fissuração.

Pela Figura 29 percebe-se que a concentração de Fe_2O_3 da argamassa A_{55e} se destaca, sendo quase quatro vezes superior à da argamassa A_{ref} . Ao mesmo tempo, esta argamassa teve a menor concentração de CaO , comparativamente às demais argamassas. A EGAF do estudo apresentou alta concentração de Fe_2O_3 (46,04 %) e substituiu o cimento padrão em teor elevado (55 %). Isso pode ter feito com que a quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produzida nas reações iniciais de hidratação fosse reduzida e posteriormente consumida pela EGAF. Assim, menor quantidade de íon OH^- ficou disponível para reagir com a sílica do agregado. E como a concentração de Fe_2O_3 na EGAF era alta, aparentemente ela não foi totalmente consumida durante as reações de hidratação. No entanto, Mahyar, Erdogan e Tokyay (2018) explicam que se o conteúdo de Fe_2O_3 em um MCS for maior do que no cimento, o conteúdo total (cimento Portland e MCS) será inversamente relacionado à expansão. Isso foi observado no ensaio: houve uma redução na expansão para a argamassa A_{55e} .

Em relação à alumina, verifica-se uma concentração maior na argamassa A_{30c} , comparativamente às demais, ainda que não seja expressiva (Figura 29). A cinza volante do estudo apresentou uma concentração relevante de 14,66 % de Al_2O_3 , o que pode ter influenciado para esta composição da argamassa. Não há uma convergência entre pesquisadores sobre o papel da alumina presente nos MCS na mitigação da RAS. Alguns afirmam que o Al_2O_3 contribui para a fixação dos álcalis no C-S-H (Hong; Glasser, 1999, 2002); outros acreditam que o papel está na inibição da dissolução da sílica amorfa dos agregados reativos (Chappex; Scrivener, 2012a, 2012b). O fato é que esta argamassa apresentou a maior redução relativa da expansão (R) dentre as analisadas na Figura 29.

Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011) explicam que a mistura de cimento Portland com MCS que contém altos teores de sílica e alumina, como é o caso da cinza

volante, proporciona uma redução no teor de Portlandita, aumento na formação de silicato de cálcio hidratado e/ou silicoaluminato de cálcio hidratado com baixa relação CaO/SiO_2 e aumento na formação das fases monossulfato (AFm).

Analisou-se a relação CaO/SiO_2 das argamassas e calculou-se a diferença (Δ) entre o valor obtido para as argamassas compostas por MCS e a argamassa referencial, obtendo-se os resultados expostos na Tabela 14.

Tabela 14 - Relação CaO/SiO_2 das argamassas e diferença (Δ) entre as argamassas contendo MCS e a referencial.

Argamassa	A _{ref}	A _{30c}	A _{55e}	ACP-II-Z(a)	ACP-II-E(a)	ACP-IV(a)	ACP-III(a)
CaO/SiO ₂	3,11	2,71	2,03	2,84	2,79	2,18	2,94
Δ	-	-12,86 %	-34,73 %	-8,68 %	-10,29 %	-29,90 %	-5,47 %

Fonte: Própria (2021).

De princípio, na Tabela 14 vê-se o alto valor da relação CaO/SiO_2 para a argamassa A_{ref} devido à alta concentração de CaO já observada na Tabela 13. Analogamente, o maior delta obtido para a argamassa A_{55e} advém da concentração mais baixa de CaO.

Ainda que haja variações no delta, de forma geral, constata-se que a introdução dos MCS, seja pela substituição ao cimento durante a produção de um compósito cimentício, seja durante a fabricação do cimento, contribui para a redução da relação CaO/SiO_2 do C-S-H. Esta redução propicia a fixação de álcalis na rede cristalina do C-S-H ficando menor quantidade de álcalis na solução intersticial dos poros, que contribuiria para a dissolução da sílica amorfa. Dyer (2015) explica que esta capacidade do C-S-H de adsorver álcalis aumenta com o decréscimo da relação Ca/Si como resultado da presença de grupos silanol (Si – OH) no gel de C-S-H, que passa por reações de neutralização com o hidróxido de sódio e de potássio.

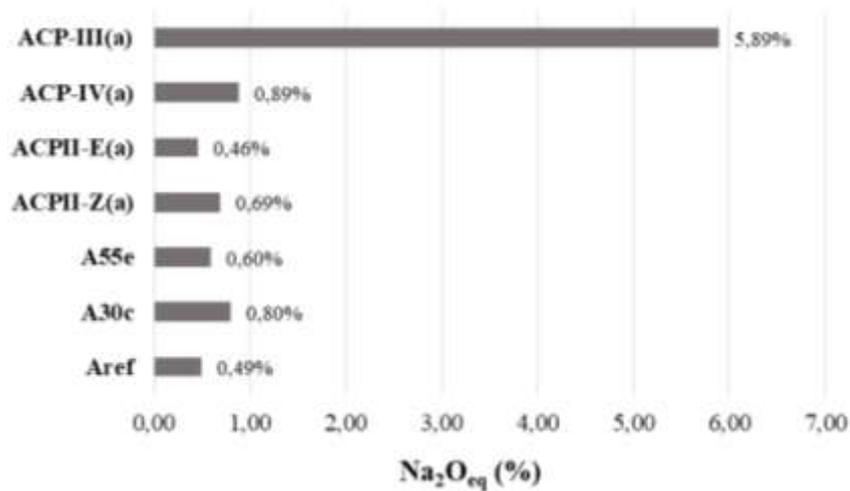
Adicionalmente, autores como Ollivier e Vichot (2014) relatam que esta extração de álcalis da solução intersticial, garantida pelos MCS, contribui para a redução da sua alcalinidade e conseqüente redução da sua agressividade frente aos agregados reativos.

No que diz respeito à presença de álcalis nos compósitos cimentícios, pela Tabela 13 e pela Figura 29 constata-se que todas as argamassas apresentaram K₂O, coerente com a literatura que afirma ser o metal alcalino mais comum de ser encontrado na composição do clínquer (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Apenas a argamassa A_{CP-III(a)} apresentou Na₂O, levando a crer que esta concentração não se deve ao agregado reciclado (que apresentou 1,18 % de Na₂O em sua composição). Também, mediante as informações técnicas do cimento

Portland CP III-40-RS fornecidas pela empresa A (Anexo F), este cimento apresentou o menor equivalente alcalino dentre todos os cimentos analisados da empresa. Tais incógnitas levam a crer que esta concentração pode ter advindo de um possível acesso da solução de hidróxido de sódio (NaOH) do ensaio à(s) barra(s). Pode ter ocorrido algum descuido durante as medições de comprimento, ou mesmo um desgaste durante a rotação da(s) barra(s), gerando um dano e permitido o acesso da solução.

Ainda assim, calculou-se o equivalente alcalino ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) conforme a Equação 4 e elaborou-se a Figura 30 que apresenta a concentração de álcalis totais em $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$.

Figura 30 - Concentração de álcalis totais em $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ nas argamassas.



Fonte: Própria (2021).

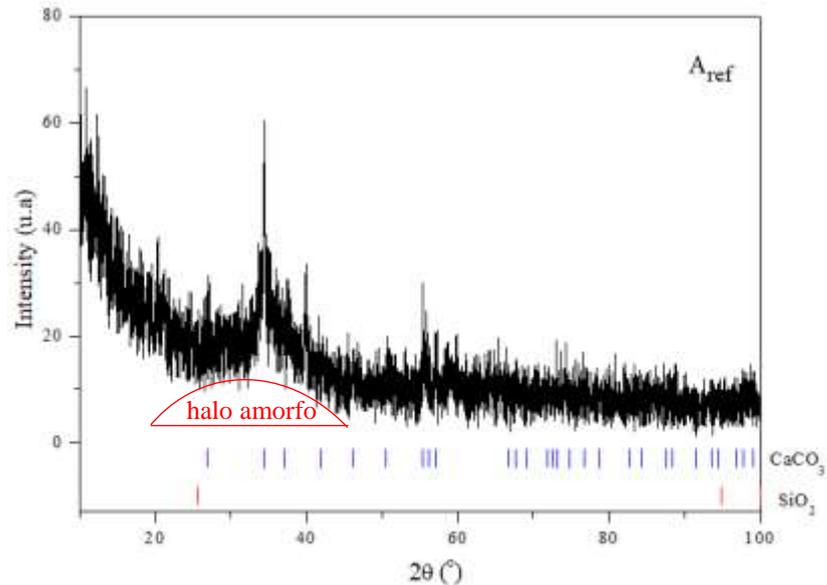
A Figura 30 expõe a alta concentração de álcalis totais na argamassa ACP-III(a) ficando claro que a concentração de Na_2O é decisiva nesta composição. Isso também revela que o Na_2O pode ter influenciado no desempenho quanto à expansão ao longo do tempo, pois, como já discutido na Figura 25, a evolução da expansão para esta argamassa foi significativamente ascendente a partir do 24º dia do ensaio. Também, na Tabela 14 foi constatado que esta argamassa apresentou o menor delta, que implica em alta relação CaO/SiO_2 .

4.5 Difração de raios X

Realizou-se a análise de difração de raios X no Laboratório de Raios X da UFC em amostras com possíveis produtos da RAS para as argamassas que obtiveram maiores valores percentuais de redução relativa da expansão (R) e para a argamassa de referência. O ensaio foi realizado após 50 dias de produção das barras de argamassas.

A Figura 31 apresenta o difratograma da amostra da argamassa A_{ref} .

Figura 31 - Difratograma da argamassa A_{ref} .

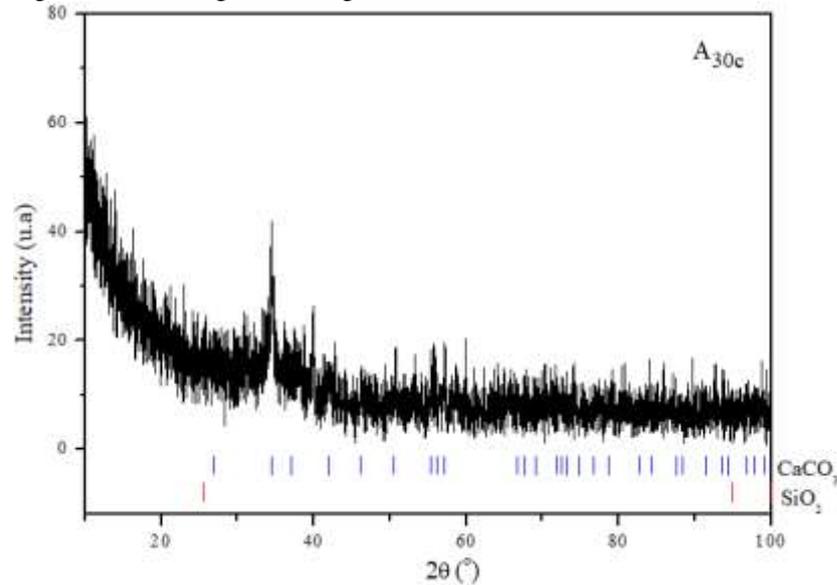


Fonte: Própria (2021).

Da Figura 31 observa-se que as principais fases cristalinas encontradas na argamassa A_{ref} foram a calcita (CaCO_3) e a sílica (SiO_2), sendo que os picos de difração mais característicos são da fase CaCO_3 em torno do ângulo de 35° . Além disso, verifica-se um grande halo amorfo até cerca de 45° . A calcita é uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio e possui estrutura romboédrica, sendo resultante da adição do calcário no processo de produção do clínquer.

Já a sílica encontrada provém, essencialmente, do agregado miúdo reciclado de vidro (AMRv) e seus picos são pouco expressivos devido a sua rede não apresentar simetria nem periodicidade. Estes fatores favorecem a quebra da estrutura pelo íon OH^- e posterior ligação dos íons alcalinos Na^+ e K^+ aos átomos de oxigênio do tetraedro. Daí a reatividade do AMRv ter sido elevada. Como o ensaio de fluorescência de raios X revelou elevada concentração de SiO_2 no AMRv (Tabela 5), entende-se que parte da sílica contribuiu para a formação do gel da RAS, como A-S-H e/ou C-A-S-H, e a outra parte está representada pelo halo amorfo do difratograma.

A Figura 32 apresenta o difratograma da amostra da argamassa A_{30c} .

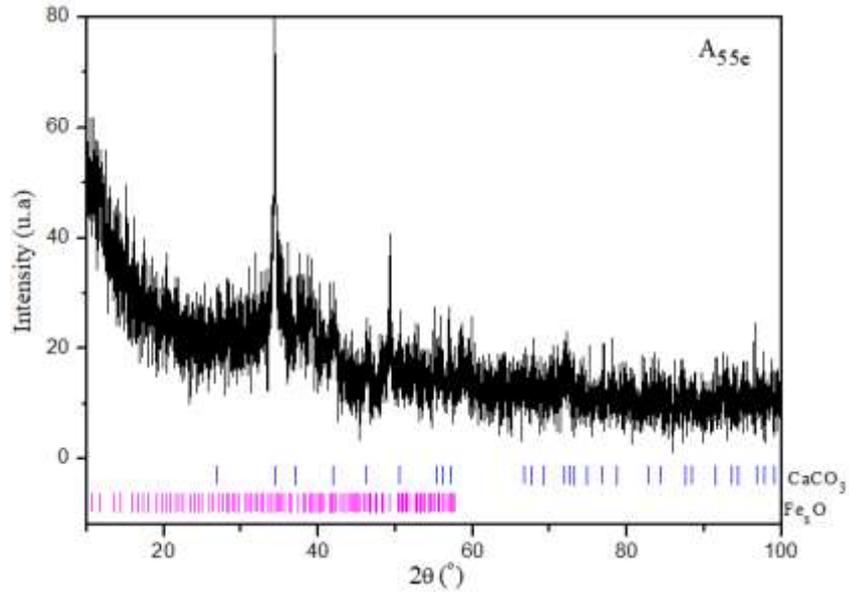
Figura 32 - Difratoograma da argamassa A_{30c}.

Fonte: Própria (2021).

O difratograma da argamassa A_{30c} (Figura 32) também apresentou as fases cristalinas CaCO₃ e SiO₂ obtidas para a argamassa A_{ref}, porém se difere pelos picos de difração menos expressivos. Isso se deve à substituição de parcela do cimento padrão pela cinza volante que apresentou baixa concentração de CaO e elevada concentração de SiO₂ em sua composição (Tabela 3). Tal difratograma infere que o produto da RAS formado possui maior parcela de A-S-H do que C-A-S-H, uma vez que havia menos íon Ca²⁺ disponível na solução dos poros da matriz, favorecendo para o controle da expansão. Ressalta-se que o C-A-S-H é o maior responsável pela expansibilidade detectável no ensaio da ABNT NBR 15577-4:2018, conforme explicaram Dyer (2015), Ribeiro (2018) e Krivenko *et al* (2014).

A Figura 33 apresenta o difratograma da amostra da argamassa A_{55e}. Verifica-se a presença das fases calcita (CaCO₃) e wustita (Fe_xO). Os picos do difratograma podem estar mais característicos graças à wustita proveniente da escória granulada de alto forno (EGAF) que substituiu o cimento padrão em alto teor. Enquanto a fluorescência de raios X da EGAF identificou alta concentração de óxido de ferro (Tabela 4), a difração de raios X identificou a fase wustita do óxido de ferro como uma fase secundária (Figura 16). Esta fase apresenta uma estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) considerada metaestável em temperaturas abaixo de 560 °C (no ensaio de expansão chegou-se a 80 °C), tornando-a facilmente decomposta, o que favorece ao controle da RAS pela fixação dos íons alcalinos.

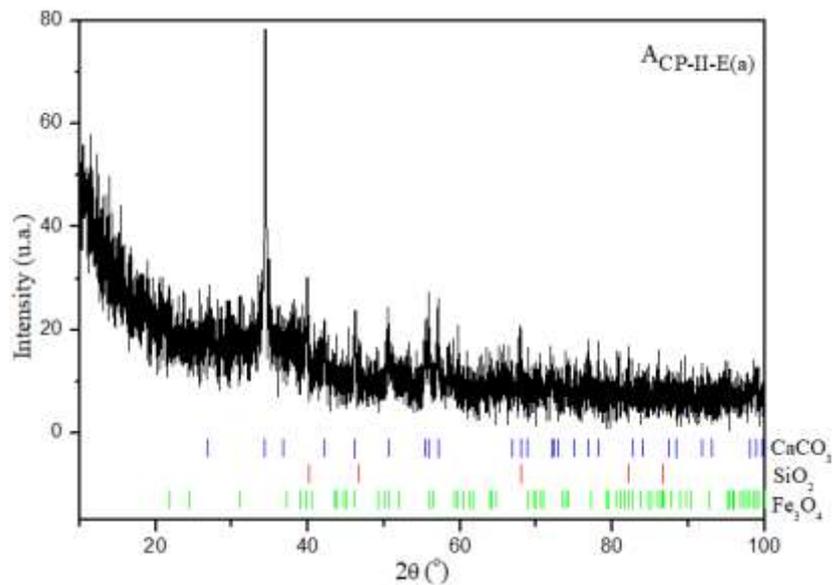
Figura 33 - Difratoograma da argamassa A_{55e}.



Fonte: Própria (2021).

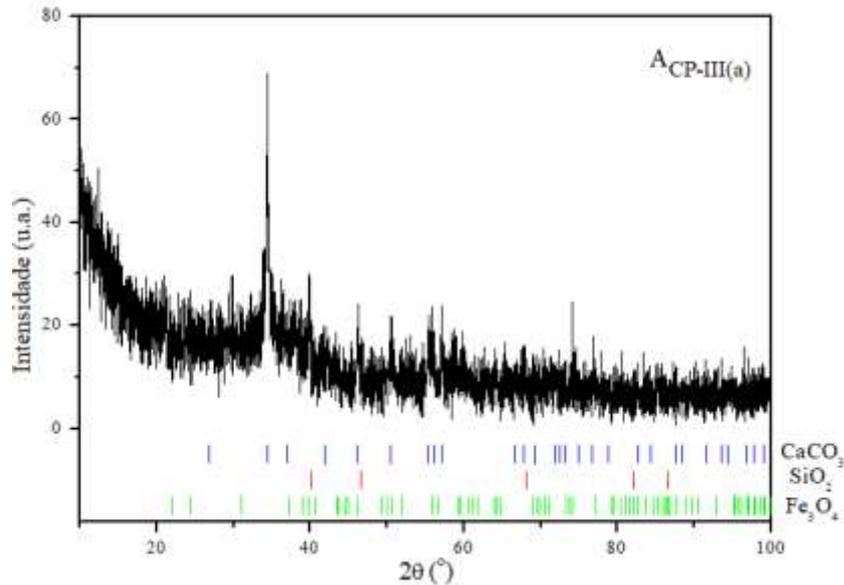
As Figuras 34 e 35 apresentam os difratogramas das argamassas produzidas com cimentos Portland compostos por escória granulada de alto forno: CP-II-E(a) e CP-III(a), respectivamente.

Figura 34 - Difratoograma da argamassa A_{CP-II-E(a)}.



Fonte: Própria (2021).

Figura 35 - Difratograma da argamassa $A_{CP-III(a)}$.

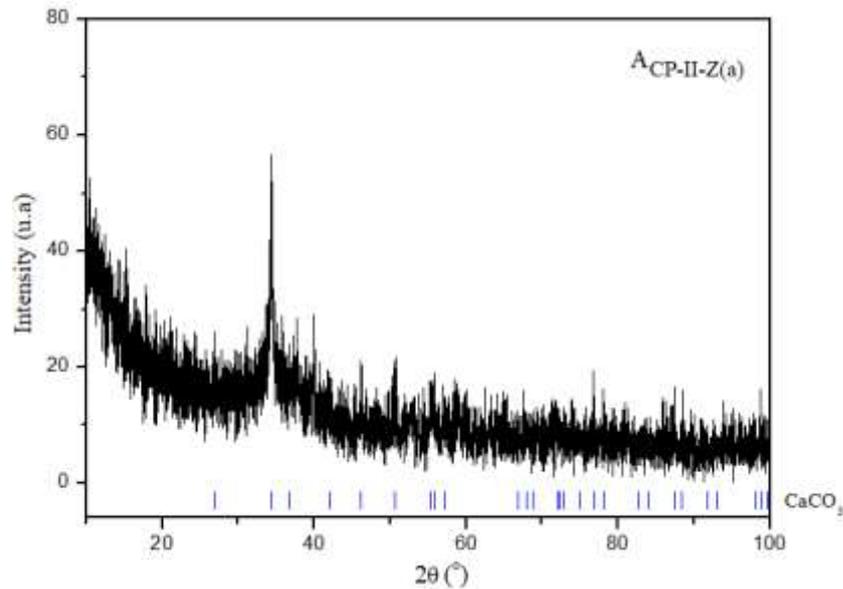


Fonte: Própria (2021).

Pelas Figuras 34 e 35 observa-se que, além das fases encontradas na argamassa A_{ref} tem-se a magnetita (Fe_3O_4) provinda da EGAF, que é uma das fases do óxido de ferro, assim como a wustita, porém mais estável. Como o resfriamento da EGAF ocorre de forma brusca com aspersão de água em elevada quantidade, o grau de vitrificação e o potencial hidráulico deste MCS são grandes. Assim, não há formação de núcleos cristalinos, favorecendo a ativação ou a combinação com o óxido de cálcio liberado pela hidratação do clínquer. Desta forma, ocorre a formação de C-S-H adicional que tende a fixar os íons alcalinos em sua rede cristalina ficando, portanto, menos álcalis disponíveis na solução dos poros da matriz, diminuindo sua alcalinidade e reduzindo sua agressividade frente ao agregado reativo, tal como propõe Ollivier e Vichot (2014). Ademais, a magnetita se apresenta como um adsorvente inorgânico dos íons metálicos apresentando uma estrutura cristalina do tipo CFC, porém sua fase encontra-se dispersa com a sílica, portanto, em menor quantidade. A diferença básica entre os difratogramas das Figuras 34 e 35 está na proporção das fases formadas, sendo que a argamassa $A_{CP-III(a)}$ apresentou mais fases SiO_2 e Fe_2O_3 justapostas do que a argamassa $A_{CP-II-E(a)}$, pois havia mais EGAF na composição do cimento Portland CP-III(a).

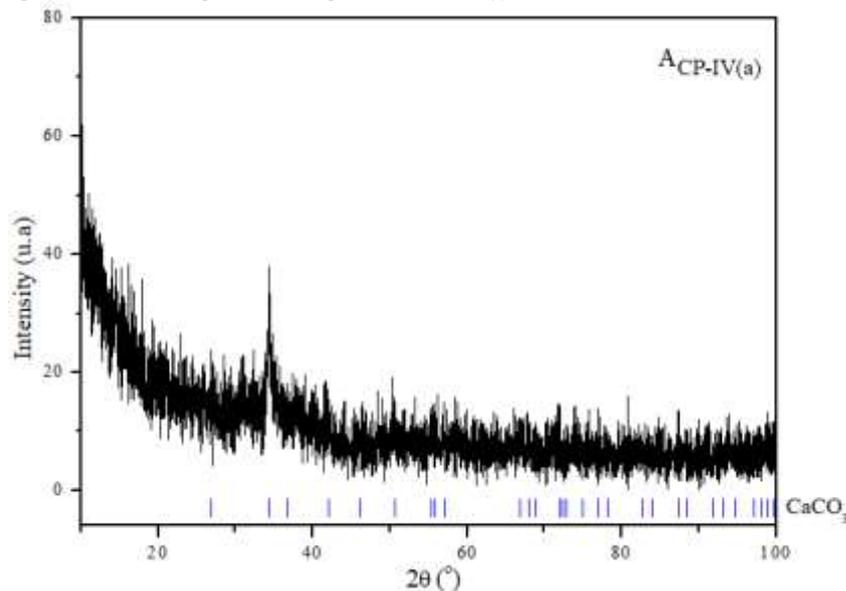
As Figuras 36 e 37 apresentam os difratogramas das argamassas produzidas com cimentos Portland compostos por cinza volante: CP-II-Z(a) e CP-IV(a), respectivamente.

Figura 36 - Difratoograma da argamassa $A_{CP-II-Z(a)}$.



Fonte: Própria (2021).

Figura 37 - Difratoograma da argamassa $A_{CP-IV(a)}$.



Fonte: Própria (2021).

A partir das Figuras 36 e 37 identifica-se que a fase majoritária é o $CaCO_3$, resultante da hidratação do cimento. Isto indica que toda a fase sílica pertencente ao AMRv (identificada na argamassa A_{ref}) foi consumida para a formação do C-S-H e do gel da RAS. Além disso, o halo amorfo está menor do que constatado no difratograma da argamassa A_{ref} , limitando-se até cerca de 25° . A diferença da intensidade dos picos entre os difratogramas das Figuras 36 e 37 reflete a proporção de C-S-H adicional formado. O cimento Portland CP-II-Z(a) continha maior teor de clínquer do que o CP-IV(a), favorecendo para a maior formação

de calcita. Por outro lado, o maior teor de cinza volante com baixa concentração de Ca^{2+} favoreceu à maior mitigação da expansão pela RAS obtida pela argamassa A_{CP-IV(a)}.

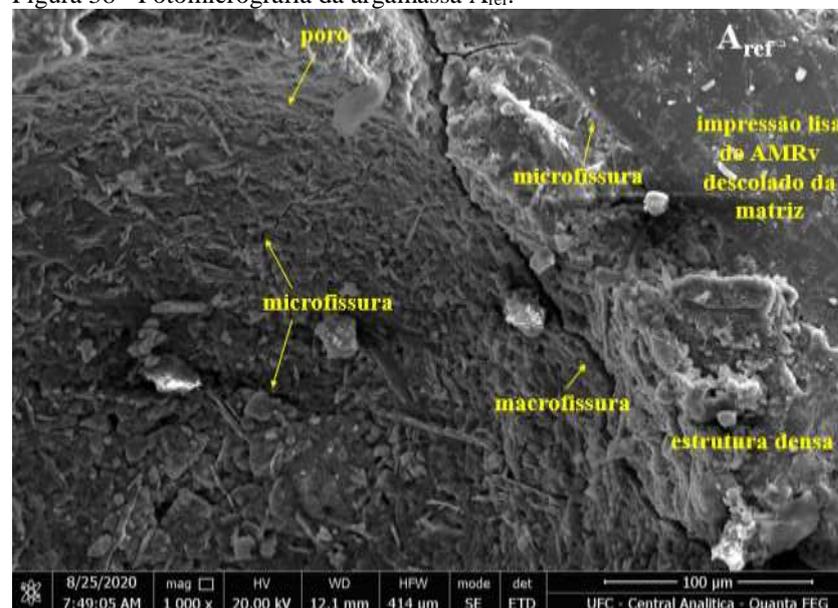
4.6 Microscopia eletrônica de varredura

As mesmas barras das argamassas analisadas por fluorescência de raios X e difração de raios X também tiveram amostras coletadas para análise de microscopia eletrônica de varredura na Central Analítica da UFC após 365 dias de produção.

As Figuras 38 a 44 ilustram as fotomicrografias obtidas. Numa visão geral, já se observa que o produto da RAS apresentou morfologias distintas entre as argamassas contendo escória granulada de alto forno e aquelas contendo cinza volante, tal como sugerido por Almeida (2015) e Boehm-Courjault *et al* (2020) quando afirmam que o produto da RAS pode se apresentar à microscopia eletrônica de varredura com morfologias altamente variáveis, desde um gel amorfo até um microcristalino, de composição sílico-alcalina ou cálcio-sílico-alcalina.

A fotomicrografia da Figura 38 refere-se à amostra da argamassa A_{ref}.

Figura 38 - Fotomicrografia da argamassa A_{ref}.



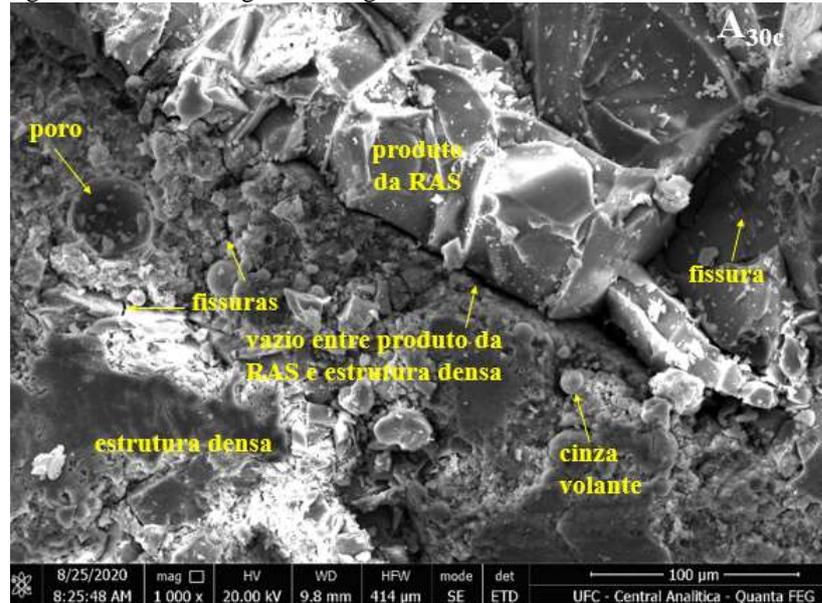
Fonte: Própria (2021).

Pela Figura 38 vê-se a intensidade de fissuras desenvolvidas nas barras sem material cimentício inibidor da RAS. Tais fissuras foram formadas na interface entre matriz de cimento e AMRv, nos poros da matriz e na estrutura densa caracterizada como uma miscelânea de C-S-H e C-A-S-H. Devido ao elevado potencial de reatividade do AMRv e,

conforme o difratograma da Figura 31 que apresentou grande halo amorfo, entende-se que o produto da RAS formado para esta argamassa é um gel com protuberâncias isoladas e contíguas, denominado gel gretado botrioidal (Olliver e Vichot, 2014), disperso por toda a estrutura da matriz de cimento.

A Figura 39 expõe a fotomicrografia da argamassa A_{30c}.

Figura 39 - Fotomicrografia da argamassa A_{30c}.



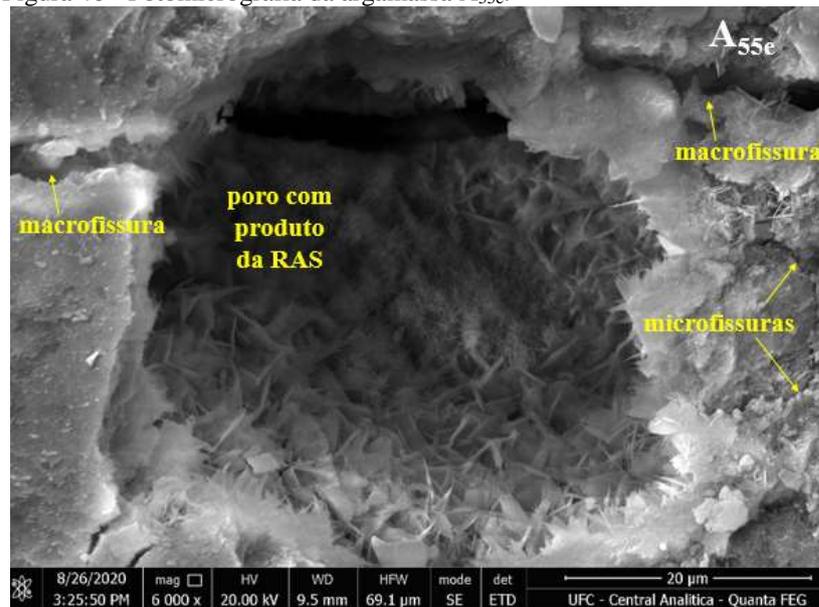
Fonte: Própria (2021).

Verifica-se, da Figura 39, a formação do produto da reação como um depósito espesso bem definido, apresentando uma lacuna entre ele e a estrutura densa da matriz. Ainda na matriz é possível ver pontos de cinza volante não hidratada, mesmo decorrido 365 dias de produção da argamassa, reforçando a compreensão de hidratação tardia para este tipo de MCS. Tanto produto da RAS como a matriz apresentaram microfissuração por toda extensão.

A fotomicrografia da amostra da argamassa A_{55e} está ilustrada na Figura 40. Tem-se um produto da reação com morfologia mais cristalina. O poro está preenchido por produto da RAS na forma de pequenas rosáceas ao centro e morfologia tipo haste nas laterais. A matriz de cimento se apresentou densa e com fissuras de espessuras visualmente variadas.

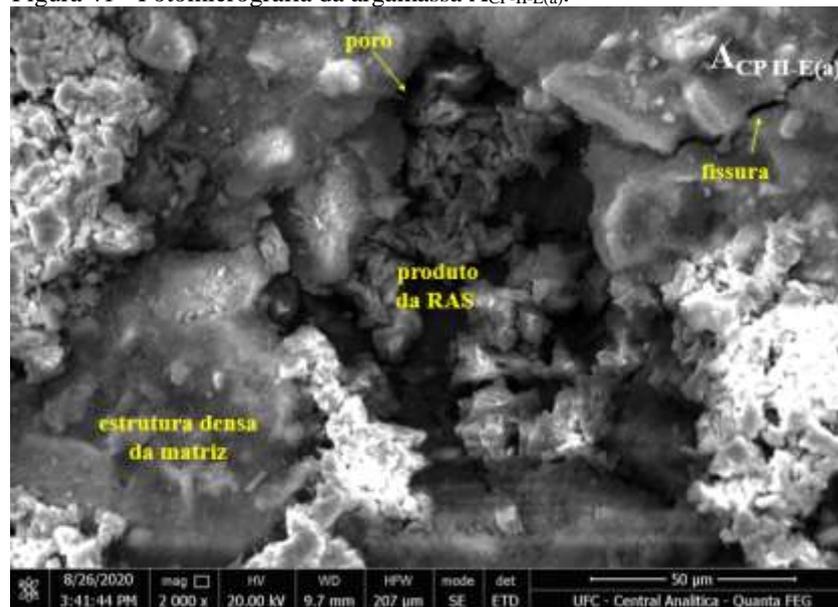
A Figura 41 expõe a fotomicrografia da argamassa A_{CP-II-E(a)}. O produto da RAS para esta amostra se apresenta como um gel amorfo ocupando o poro da matriz de cimento. Provavelmente este gel gerou tensões internas que culminaram na formação de pequenas fissuras que avançaram pela estrutura densa da matriz. O baixo teor da fase do óxido de ferro para esta argamassa pode ter contribuído para a não formação de um produto da RAS mais cristalino, como obtido na fotomicrografia da Figura 40.

Figura 40 - Fotomicrografia da argamassa A_{55e}.



Fonte: Própria (2021).

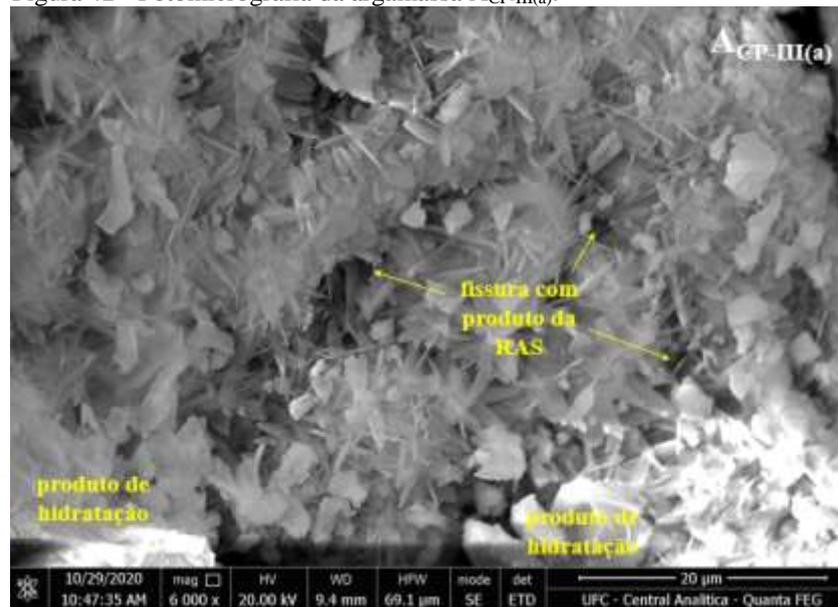
Figura 41 - Fotomicrografia da argamassa A_{CP-II-E(a)}.



Fonte: Própria (2021).

A Figura 42 ilustra a fotomicrografia da amostra A_{CP-III(a)}. O produto da RAS desta argamassa está bem definido como aglomerados de cristais lamelares e se distribui pelas fissuras e pela matriz de cimento, sobrepondo-se ao produto de hidratação C-S-H. O teor da fase de óxido de ferro para esta argamassa foi superior ao obtido para a argamassa A_{CP-II-E(a)}, reforçando o entendimento da morfologia mais amorfa para esta última. Além disso, constata-se uma semelhança entre as micrografias das argamassas A_{55e} e A_{CP-III(a)}, que continham maior concentração de EGAF e, portanto, maior teor da fase de FeO, comparativamente à A_{CP-II-E(a)}.

Figura 42 - Fotomicrografia da argamassa ACP-III(a).

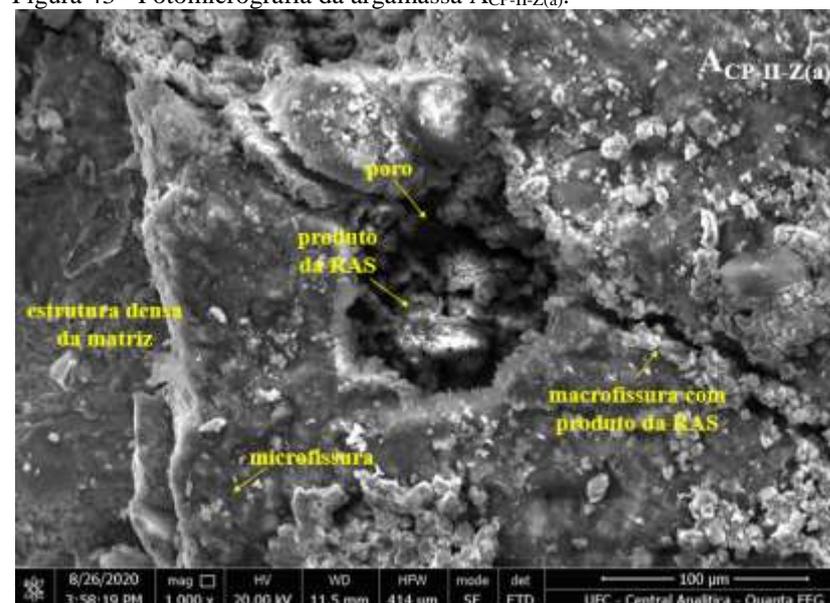


Fonte: Própria (2021).

Munhoz e Cincotto (2008) explicam que o desempenho da escória em mitigar a RAS pode ser agravado no ensaio acelerado devido à ativação térmica e química, que proporciona ao sistema maior quantidade de produtos hidratados e, conseqüentemente, preenche os espaços vazios da pasta, reduzindo assim os poros que poderiam atuar como minimizadores das tensões. Como a porosidade total é reduzida, os produtos da reação podem exercer maior pressão na pasta, contribuindo assim para o avanço destes na matriz.

A Figura 43 apresenta a fotomicrografia da argamassa ACP-II-Z(a).

Figura 43 - Fotomicrografia da argamassa ACP-II-Z(a).



Fonte: Própria (2021).

Na Figura 43 da amostra $A_{CP-II-Z(a)}$ verifica-se a formação de um gel amorfo preenchendo os poros e fissuras da matriz como num processo de carbonatação, pois apenas a fase $CaCO_3$ foi identificada no difratograma desta amostra (Figura 36). Sua morfologia se assemelha a do gel da amostra $A_{CP-II-E(a)}$. As concentrações de MCS nas argamassas $A_{CP-II-Z(a)}$ e $A_{CP-II-E(a)}$ foram as menores, comparativamente às demais argamassas analisadas neste ensaio (Tabela 2).

Tapas *et al* (2021) também encontraram pequenas quantidades de produtos da RAS em microfissuras geradas em concretos com pequenas porcentagens de cinza volante (15 %) e escória granulada de alto forno (20 %) e agregados reativos, embora a expansão não tenha se manifestado.

A fotomicrografia da amostra da argamassa $A_{CP-IV(a)}$ está exposta na Figura 44.

Figura 44 - Fotomicrografia da argamassa $A_{CP-IV(a)}$.



Fonte: Própria (2021).

Tem-se, da Figura 44, um produto da reação mais espesso, com aspecto gretado e sólido. O gel ocupa o espaço da estrutura densa da matriz cimentícia e forma lacunas na interface com a estrutura. Tal morfologia é bem semelhante à encontrada para a argamassa A_{30c} (Figura 39), sendo que ambas continham a mesma concentração de cinza volante (30 %), apenas o momento da adição desta cinza foi diferente (na indústria e no laboratório).

À título de complementação da discussão aqui realizada, os Apêndices B até H contêm mais fotomicrografias obtidas do ensaio de microscopia eletrônica de varredura para as argamassas estudadas.

4.7 Espectroscopia por energia dispersiva

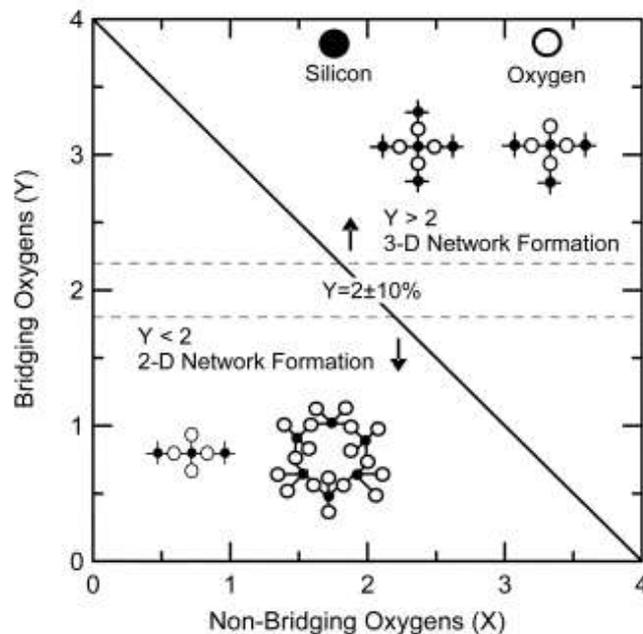
A análise química qualitativa e semiquantitativa realizada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) teve como base os estudos de Bonakdar *et al* (2010). Os autores detalham um modelo físico-químico baseado na estrutura dos vidros silicatos para explicar a natureza não expansiva e expansiva dos produtos da RAS.

Segundo os referidos autores, a adição de óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos a vidros SiO₂ aumenta a razão oxigênio/silício para valores maiores que aproximadamente 2 e, sob adições extremas, quebra a rede tridimensional (3D) formando oxigênios unidos individualmente que não participam da conectividade da rede. A partir da composição química do gel de sílica obtida de uma técnica quantitativa, pode-se calcular o número médio de oxigênios (R) por cátion formadores de rede.

A Figura 45 mostra esquematicamente as formas possíveis de estruturas de vidro silicato com vários valores de R, onde R é dado pela Equação 7 (BONAKDAR *et al*, 2010), que considera os valores percentuais de óxidos obtidos pelo EDS:

$$R = \frac{Na_2O + CaO + \frac{3}{2}(Al_2O_3) + 2(SiO_2)}{Al_2O_3 + SiO_2} \quad (7)$$

Figura 45 - Possíveis estruturas 2D e 3D para vidros silicatos.



Fonte: Bonakdar *et al* (2010).

Pela Figura 45 tem-se que os oxigênios não-ligados (X) e os oxigênios ligados (Y) por poliedro podem ser calculados usando a Equação 8 (BONAKDAR *et al*, 2010):

$$X = 2R - 4 \quad Y = 8 - 2R \quad (8)$$

Para Y com valores maiores que aproximadamente 2 ($\pm 10\%$, permitindo a variabilidade experimental), a formação de uma rede 3D é mais provável para a estrutura; enquanto que, para Y com valores menores que aproximadamente 2, a estrutura crescerá em uma forma mais bidimensional (2D), como correntes ou anéis (BONAKDAR *et al*, 2010). Kingery, Uhlmann e Bowen (1976) ainda explicam que, para vidros silicatos com valores de Y menores que aproximadamente 2, uma rede 3D não é possível porque o tetraedro teria menos de dois oxigênios em comum com outros tetraedros.

Se os moles de modificadores de rede (Na_2O , K_2O e CaO) e os moles de formadores de rede (Al_2O_3 e SiO_2) são conhecidos para um determinado gel de sílica, o parâmetro R descrito na Equação 7 pode ser calculado (BONAKDAR *et al*, 2010).

Diante de tal compreensão e de posse dos espectros de EDS obtidos para os produtos da RAS das mesmas amostras de argamassas analisadas nos itens anteriores foi possível elaborar a Tabela 15. Os Apêndices I até O contêm a fotomicrografia da área analisada e o espectro de EDS das argamassas citadas.

A Tabela 15 contém a porcentagem em peso e molar dos elementos bem como a porcentagem molar dos óxidos, assumindo que os cátions estão em seus estados de oxidação mais elevados. Além disso, os valores de R, X e Y foram calculados segundo as Equações 7 e 8 para fazer a avaliação sobre a expansibilidade dos produtos da RAS.

Tabela 15 - Dados químicos via EDS das argamassas. (continua)

Argamassa	Elemento	Peso (%)	Mol (%)	Óxido	Óxido-mol (%)	R, X, Y	Critério de avaliação
A _{ref}	O	28,2	43,0	-	-	R = 2,4 X = 0,7 Y = 3,3	Y >> 2 produto da RAS expansivo
	Si	42,7	37,2	SiO ₂	37,2		
	Ca	21,2	12,9	CaO	12,9		
	Al	2,1	1,9	Al ₂ O ₃	0,9		
	Na	3,5	3,7	Na ₂ O	1,8		
	Mg	0,0	0,0	MgO	0,0		
	Fe	1,2	0,5	FeO	0,5		
	K	1,4	0,8	K ₂ O	0,4		
	total	100	100	-	-		

Tabela 15 - Dados químicos via EDS das argamassas. (continuação)

Argamassa	Elemento	Peso (%)	Mol (%)	Óxido	Óxido-mol (%)	R, X, Y	Critério de avaliação
A _{30c}	O	32,1	48,3	-	-	R = 2,5 X = 1,1 Y = 2,9	Y > 2 produto da RAS expansivo
	Si	29,8	25,6	SiO ₂	25,6		
	Ca	21,8	13,1	CaO	13,1		
	Al	5,5	4,9	Al ₂ O ₃	2,5		
	Na	5,8	6,1	Na ₂ O	3,0		
	Mg	0,8	0,8	MgO	0,8		
	Fe	1,8	0,8	FeO	0,8		
	K	0,7	0,4	K ₂ O	0,2		
	total	100	100	-	-		
A _{55e}	O	31,3	49,7	-	-	R = 3,3 X = 2,5 Y = 1,5	Y << 2 produto da RAS não expansivo
	Si	19,9	18,1	SiO ₂	18,1		
	Ca	34,4	21,9	CaO	21,9		
	Al	1,4	1,3	Al ₂ O ₃	0,7		
	Na	4,2	4,6	Na ₂ O	2,3		
	Mg	0,4	0,4	MgO	0,4		
	Fe	7,8	3,5	FeO	3,5		
	K	0,7	0,4	K ₂ O	0,2		
	total	100	100	-	-		
ACP-II-E(a)	O	27,5	42,3	-	-	R = 2,4 X = 0,8 Y = 3,2	Y >> 2 produto da RAS expansivo
	Si	36,4	32,0	SiO ₂	32,0		
	Ca	20,7	12,7	CaO	12,7		
	Al	4,6	4,2	Al ₂ O ₃	2,1		
	Na	3,3	3,5	Na ₂ O	1,7		
	Mg	2,7	2,7	MgO	2,7		
	Fe	3,3	1,4	FeO	1,4		
	K	1,8	1,1	K ₂ O	0,6		
	total	100	100	-	-		
ACP-III(a)	O	29,9	47,1	-	-	R = 2,9 X = 1,8 Y = 2,2	Y ≈ 2 produto da RAS interme- diário
	Si	24,2	21,8	SiO ₂	21,8		
	Ca	32,6	20,5	CaO	20,5		
	Al	4,4	4,1	Al ₂ O ₃	2,0		
	Na	2,9	3,2	Na ₂ O	1,6		
	Mg	0,7	0,7	MgO	0,7		
	Fe	4,3	1,9	FeO	1,9		
	K	1,1	0,7	K ₂ O	0,4		
	total	100	100	-	-		
ACP-II-Z(a)	O	29,0	44,4	-	-	R = 2,4 X = 0,8 Y = 3,2	Y >> 2 produto da RAS expansivo
	Si	34,5	30,2	SiO ₂	30,2		
	Ca	20,4	12,5	CaO	12,5		
	Al	3,8	3,4	Al ₂ O ₃	1,7		
	Na	3,3	3,5	Na ₂ O	1,8		
	Mg	2,9	2,9	MgO	2,9		
	Fe	4,2	1,8	FeO	1,8		
	K	2,0	1,2	K ₂ O	0,6		
	total	100	100	-	-		

Tabela 15 - Dados químicos via EDS das argamassas. (conclusão)

Argamassa	Elemento	Peso (%)	Mol (%)	Óxido	Óxido-mol (%)	R, X, Y	Critério de avaliação
ACP-IV(a)	O	23,9	40,6	-	-	R = 3,4 X = 2,9 Y = 1,1	Y << 2 produto da RAS não expansivo
	Si	24,0	23,3	SiO ₂	23,3		
	Ca	49,2	33,4	CaO	33,4		
	Al	0,7	0,7	Al ₂ O ₃	0,4		
	Na	0,8	1,0	Na ₂ O	0,5		
	Mg	0,5	0,6	MgO	0,6		
	Fe	0,8	0,4	FeO	0,4		
	K	0,0	0,0	K ₂ O	0,0		
	total	100	100	-	-		

Fonte: Própria (2021).

Obteve-se, da Tabela 15, um valor de Y bem superior a 2 para a argamassa A_{ref}, indicando que o produto da RAS é altamente expansivo, fato corroborado pela elevada quantidade de fissuras observadas externamente nas barras pela inspeção visual (Figura 26) e internamente na amostra pela fotomicrografia (Figura 38).

Já as amostras A_{30c} e A_{55e} apresentaram resultados distintos: enquanto o valor de Y da primeira amostra indicou um gel expansivo, a segunda amostra obteve um valor de Y inferior a 2, denotando um gel não expansivo. Este fato pode estar relacionado ao maior teor de substituição do clínquer para esta última, indicando quantidade maior de C-S-H adicional. Além disso, o produto da RAS para a argamassa A_{55e} apresentou morfologia mais cristalina, podendo ser mais estável.

As amostras A_{CP-II-E(a)} e A_{CP-II-Z(a)} obtiveram valores de Y iguais e bem superiores a 2, indicando que o produto da RAS tem elevado potencial para se expandir e gerar tensões internas na estrutura da matriz. De fato, estas amostras apresentaram géis amorfos em suas fotomicrografias (Figuras 41 e 43, respectivamente) dispersos entre poros e fissuras da matriz.

A amostra da argamassa A_{CP-III(a)} apresentou um valor de Y igual a 2,2, correspondendo a um gel com potencial intermediário para a expansão, portanto, com certa estabilidade. Quiçá o teor de EGAF incorporado durante a fabricação deste tipo de cimento Portland fosse 60 %, como indicado pela ABNT NBR 15577-1:2018, o valor de Y poderia ter sido menor, equiparando-se ao valor obtido para a amostra A_{55e}, que indicou um gel não expansivo, pois a fotomicrografia da amostra A_{CP-III(a)} também revelou um produto da RAS mais cristalino (Figura 42). Por sua vez, a amostra A_{CP-IV(a)} apresentou um valor de Y bem menor do que 2, correspondendo a um gel sem capacidade de expansão, cuja estrutura de

ligação dos tetraedros da sílica é do tipo bidimensional, com menos de dois oxigênios em comum.

É importante frisar que, embora os resultados do ensaio acelerado de expansão por RAS de todas as argamassas contendo materiais inibidores tenham constatado elevada redução da expansão, quando comparadas com a argamassa de referência, não se tem a análise da evolução da expansão a longo prazo. Assim, esta avaliação pelo número médio de oxigênios por cátions formadores de rede (R) nas amostras após 365 dias de produção das argamassas serve como indício do comportamento do produto da RAS a longo prazo. Diante disso, entende-se que, embora as argamassas A_{55e}, ACP-III(a) e ACP-IV(a) contenham géis indicativos da RAS em suas matrizes cimentícias formados pelo elevado potencial de reatividade do agregado reciclado de vidro, conforme identificado em suas fotomicrografias, estes géis não têm caráter expansivo, mantendo-se estáveis ao longo do tempo.

4.8 Análise estatística da influência da relação CaO/SiO₂ (C/S) e da alumina (Al) na mitigação da expansão por RAS

Os resultados obtidos dos ensaios realizados levaram a entender que o momento da incorporação dos materiais cimentícios suplementares (MCS), quer seja na fabricação dos cimentos Portland quer seja na produção das argamassas, não interfere na capacidade de mitigação da expansão por RAS alcançada com o uso da cinza volante (CV) e da escória granulada de alto forno (EGAF). Sendo assim, efetuou-se a análise estatística levando em consideração apenas as porcentagens de MCS contidas nas argamassas, sem fazer distinção entre os momentos de incorporação do material. Foram elas: 0 %, 14 % e 30 % de CV e 0 %, 34 %, 50 % e 55 % de EGAF.

Para identificar o papel dos óxidos de cálcio (CaO), silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃) na taxa de mitigação da expansão por RAS, realizou-se a análise estatística dos resultados obtidos de redução média da expansão aos 30 dias (Tabelas 11 e 12) para as argamassas analisadas pelo ensaio de fluorescência de raios X (Tabela 13). Utilizou-se o aplicativo Excel versão 2013 da Microsoft, indicando como fatores controláveis a relação CaO/SiO₂ (C/S) e a alumina (Al); e como variável de resposta a redução média da expansão aos 30 dias (R₃₀). A análise de variância (ANOVA) foi realizada com nível de significância de 5 % para verificar se os fatores controláveis e suas interações eram significativos ou não.

É importante frisar que os teores de CaO e SiO₂ foram analisados segundo a relação CaO/SiO₂ por ser a abordagem adotada pela literatura que trata do uso de MCS visando a mitigação da expansão por RAS.

Montgomery (2001) defende que a abordagem estatística para um projeto experimental é necessário quando se quer chegar a conclusões significativas a partir dos dados obtidos. Segundo o autor, os métodos estatísticos devem ser usados para analisar os dados de modo que os resultados e as conclusões sejam objetivos.

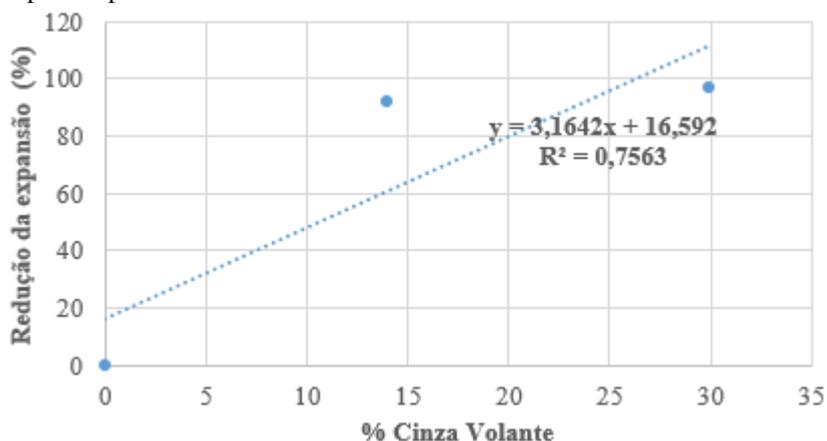
Posteriormente, e tendo como base a ANOVA, foram estudados os efeitos isolados dos fatores controláveis para cada MCS, definidos modelos matemáticos de comportamento para a variável de resposta e analisado o índice de certeza. Deve-se considerar que estes modelos servem, exclusivamente, para os materiais cimentícios suplementares utilizados na pesquisa, considerando a avaliação da expansão pelo método acelerado.

A análise estatística foi dividida em subitens para melhor compreensão.

4.8.1 Influência da porcentagem de MCS na mitigação da expansão por RAS

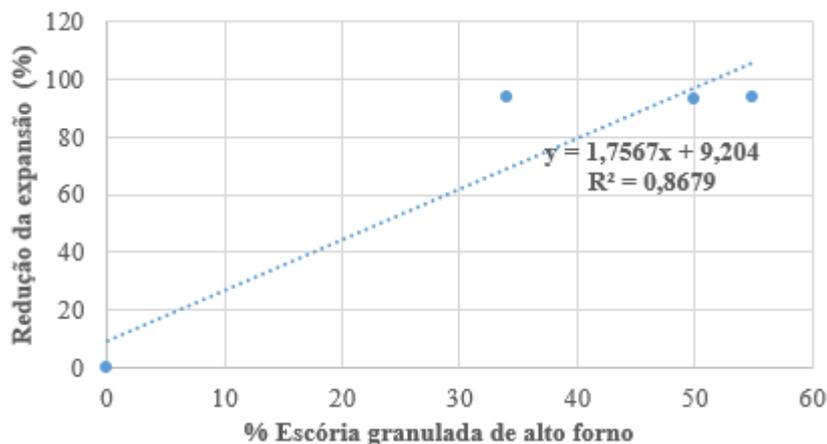
A fim de identificar a magnitude e certeza da influência da porcentagem de cada MCS no propósito de mitigação da RAS, produziram-se gráficos correlacionando tais porcentagens e as taxas de redução média da expansão obtidas aos 30 dias. As Figuras 46 e 47 ilustram tais gráficos.

Figura 46 - Influência da porcentagem de cinza volante na redução da expansão por RAS aos 30 dias.



Fonte: Própria (2021).

Figura 47 - Influência da porcentagem de escória granulada de alto forno na redução da expansão por RAS aos 30 dias.



Fonte: Própria (2021).

Das Figuras 46 e 47 verifica-se que na medida em que se aumenta a porcentagem de CV e de EGAF nas argamassas há um incremento na taxa de mitigação da expansão por RAS, embora seja preciso incorporar porcentagens maiores de EGAF para alcançar grandes mitigações. Também, os modelos matemáticos propostos nas figuras apresentaram bons valores de coeficientes de determinação (R^2), indicando haver influência destes MCS na redução da expansão.

Munhoz e Cincotto (2008) também analisaram o papel da CV e da EGAF, produzidas na região Sul do Brasil, combinadas com o CP V-ARI. Eles usaram um basalto da Região de Marília (SP), sendo potencialmente reativo com os álcalis. Os MCS foram incorporados nos teores de 10 %, 15 %, 25 % e 35 % para cinza volante e 15 %, 30 %, 45 % e 60 % para escória granulada de alto forno. Os autores concluíram que a expansão das barras de argamassa é reduzida sistematicamente com o aumento do teor de adição ativa, e à medida que o teor de adição aumenta, a diferença de expansão entre 14 e 28 dias diminui.

Dyer (2015) relata esta influência quando se usa cinza volante com baixo teor de álcalis na fração de cimento para produção de concretos, mas também enfatizou que, nestas condições, baixas porcentagens de cinza têm pouco efeito na redução da expansão, ou mesmo podem exacerbá-la. Quanto a isso, a diretriz do Reino Unido BRE *Digest* 330 (2004) recomenda os teores mínimos de 25 % de CV quando o agregado apresentar reatividade baixa ou normal e 40 % quando o agregado apresentar reatividade alta.

Já para a EGAF, Sims e Poole (2017) esclarecem que, se a escória apresentar baixo valor de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} (\leq 0,60 \%)$ este comportamento ocorrerá entre as porcentagens de 35 a

65 % de EGAF, mas ressalta que, sob condições excepcionais, como o uso de agregados extremamente reativos, esta porcentagem máxima pode exceder.

4.8.2 Análise de variância da influência dos óxidos na mitigação da expansão por RAS

Reconhecendo que os MCS estudados de fato colaboram para a mitigação da RAS e que há uma relação clara entre a porcentagem incorporada e a taxa de redução da expansão, analisou-se o papel dos óxidos constantes nas argamassas modificadas para alcançar tal mitigação.

A análise de variância (ANOVA) dos resultados de redução média da expansão por RAS aos 30 dias (R_{30}) para as argamassas contendo CV e EGAF analisadas pelo ensaio de fluorescência de raios X está apresentada na Tabela 16.

Tabela 16 - Análise de variância dos resultados de redução média da expansão por RAS aos 30 dias.

Fator controlável	SQ	GDL	MQ	Teste F	Valor p	F _{crítico}	Significância
C/S	21247,23	1	21247,23	33,59832	8,52E-05	4,747225	S
Al	21463,6	1	21463,6	33,9356	8,14E-05	4,747225	S
C/S x Al	0,548064	1	0,548064	2,186406	0,164998	4,747225	NS
Erro	15181,44	12					
Total	57892,81	15					

Fonte: Própria (2021).

SQ: soma quadrada; GDL: grau de liberdade; MQ: média quadrada; S: significativo; NS: não significativo

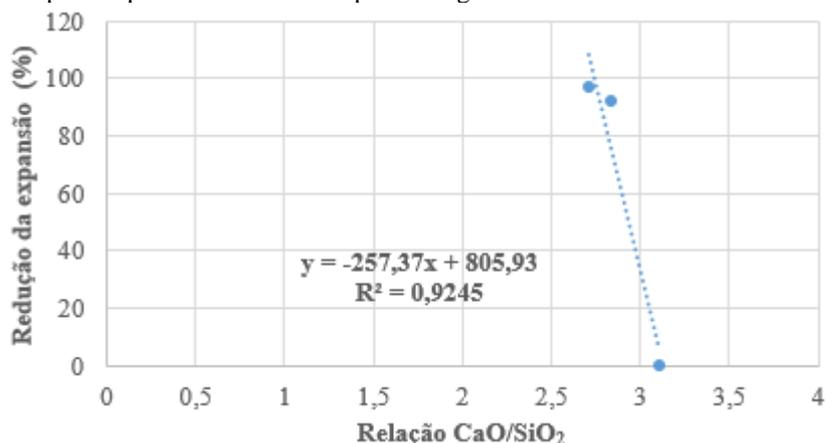
Por meio da Tabela 16 verifica-se que tanto a relação CaO/SiO₂ (C/S) quanto a alumina (Al) são significativas sobre a redução da expansão por RAS, portanto influenciando diretamente na mitigação, uma vez que o valor “p” ficou abaixo do nível de significância (0,05) para ambos. Além disso, aparentemente, o nível da influência isolada destes fatores é equivalente e alto, já que seus valores “F” são praticamente iguais e superiores ao “F_{crítico}” em torno de 7 vezes. No entanto, a interação destes fatores em nada influencia sobre a redução da expansão por RAS.

4.8.3 Efeito isolado dos óxidos na mitigação da expansão por RAS

Sabendo que os fatores controláveis influenciam isoladamente na mitigação, partiu-se para a análise em separado dos MCS.

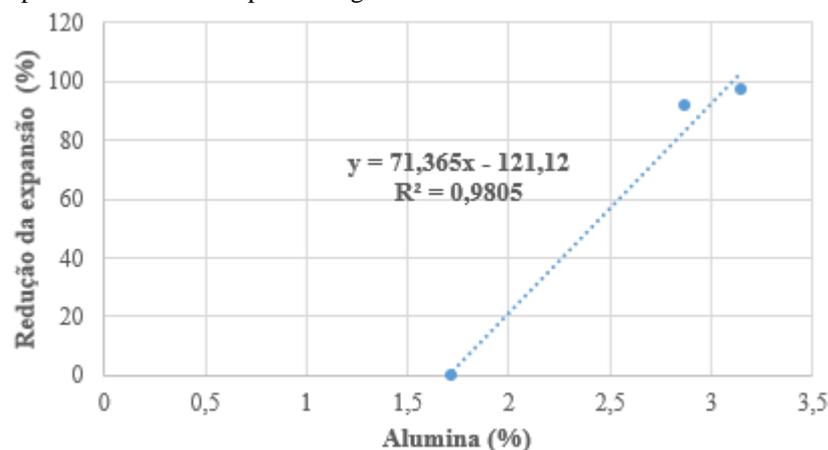
Os efeitos isolados da relação C/S e da alumina (Al) sobre a redução da expansão (R_{30}) apenas para as argamassas contendo cinza volante podem ser visualizados nas Figuras 48 e 49, respectivamente.

Figura 48 - Efeito isolado da relação CaO/SiO_2 (C/S) na redução da expansão por RAS aos 30 dias para as argamassas contendo cinza volante.



Fonte: Própria (2021).

Figura 49 - Efeito isolado do teor de alumina (Al) na redução da expansão por RAS aos 30 dias para as argamassas contendo cinza volante.



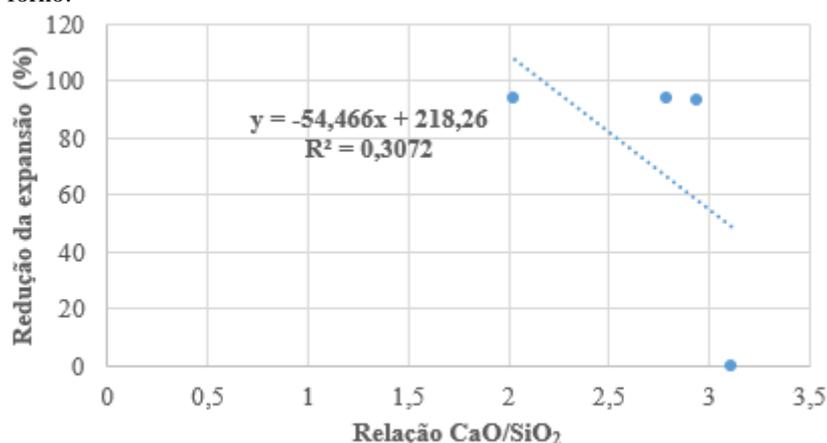
Fonte: Própria (2021).

Conforme a Figura 48, tem-se que à medida que a relação C/S nas argamassas contendo cinza volante aumenta, a taxa de mitigação da expansão nas argamassas vai diminuindo. A maior relação C/S implica em maior teor de íon Ca^{2+} que contribuirá para a formação do C-A-S-H, parcela do gel da RAS com caráter expansivo, como já mencionado anteriormente. Tal fato corrobora com os trabalhos de Boehm-Courjault *et al* (2020) e Shehata e Thomas (2000). O coeficiente de determinação (R^2) obtido para o modelo matemático exposto na Figura 48 indica, com 92 % de certeza, que esta relação é verdadeira.

A Figura 49 revela que o aumento do teor de alumina também favorece para a redução da expansão, quando se trabalha com cinza volante como material inibidor. Mahyar, Erdoğan e Tokyay (2018) identificaram, em seus estudos com cinza volante e escória granulada de alto forno, que o aumento de Al_2O_3 diminui a expansão, ainda que, para eles, esta relação seja fraca. Leeman *et al* (2015) indicam que a interferência do alumínio no gel da RAS visa apenas retardar a dissolução da sílica reativa. Quiçá o uso de cimento aluminoso possa contribuir para maximizar esta relação e contribui para uma análise mais precisa.

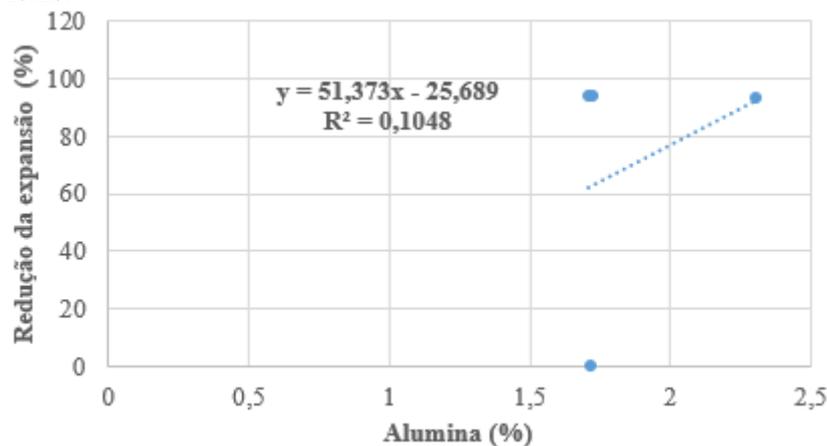
Os efeitos isolados da relação C/S e da alumina (Al) sobre a redução da expansão (R_{30}) apenas para as argamassas contendo escória granulada de alto forno podem ser visualizados nas Figuras 50 e 51, respectivamente.

Figura 50 - Efeito isolado da relação CaO/SiO_2 (C/S) na redução da expansão por RAS aos 30 dias para as argamassas contendo escória granulada de alto forno.



Fonte: Própria (2021).

Figura 51 - Efeito isolado do teor de alumina (Al) na redução da expansão por RAS aos 30 dias para as argamassas contendo escória granulada de alto forno.



Fonte: Própria (2021).

Da Figura 50 tem-se uma compreensão similiar do papel da relação C/S na redução da expansão obtida para as argamassas contendo cinza volante (Figura 48): a redução da relação C/S implica em maiores mitigações. No entanto, para a Figura 50, o modelo matemático obtido responde a esta influência com, apenas, 31 % de certeza, dada pelo coeficiente de determinação (R^2). Isto quer dizer que os demais 69 % se devem a outros fatores não inerentes à relação C/S. Quiçá os teores de FeO, em suas distintas fases cristalinas, possam também contribuir para esta mitigação, como compreendido nos resultados de difração de raios X (Figuras 33 a 35).

A Figura 51 indica que o efeito da alumina presente na argamassa contendo escória granulada de alto forno na mitigação da expansão por RAS é muito baixo, pois o modelo matemático obtido resultou num coeficiente de determinação muito próximo a zero ($R^2 = 0,1$). No entanto, o teor de Al_2O_3 presente na escória do estudo foi ínfimo (0,72 %), acarretando em baixos teores também para suas argamassa. Da mesma forma que sugerido para a cinza volante, o uso de cimento aluminoso talvez possa deixar mais clara esta relação.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo do potencial de mitigação da reação álcali-sílica alcançado com a cinza volante (CV) e a escória granulada de alto forno (EGAF) provenientes do Complexo Industrial e Portuário do Pecém, Ceará, sejam incorporadas durante a produção de argamassas ou durante a fabricação dos diferentes tipos de cimentos Portland, culminou em resultados promissores para a indústria da construção civil de Fortaleza, Ceará, e região.

Analisando os resultados obtidos para as argamassas contendo agregado potencialmente reativo (grau R3) produzidas com 15 %, 30 % e 50 % de CV; 35 %, 45 % e 55 % de EGAF, em substituição, em massa, ao cimento padrão; e aquelas produzidas com os cimentos Portland CP-II-Z, CP-II-E, CP-III e CP-IV de três indústrias da região de Fortaleza, Ceará, que incorporam estas CV e EGAF na produção de seus cimentos, pode-se concluir:

- Para a cinza volante:
 - a) A CV mostrou-se mais eficiente na mitigação da expansão pela RAS do que a EGAF. O maior percentual de redução da expansão com a CV foi obtido com o teor de 30 %, enquanto para a EGAF necessitou-se de 55 %;
 - b) Há um certo limite máximo desta CV a ser incorporada entre 30 % e 50 %;
 - c) O cimento Portland tipo CP IV-32 da empresa C pode não ser indicado como medida de mitigação da expansão pela RAS, pois a evolução da expansão para a argamassa $A_{CP-IV(c)}$ denota que a médio-longo prazo ela alcançaria ou superaria o limite de 0,19 % estipulado pela ABNT NBR 15577-1:2018;
 - d) O difratograma da argamassa A_{30c} infere que o produto da RAS formado possui maior parcela de A-S-H do que C-A-S-H, dada a menor disponibilidade de íons Ca^{2+} na solução dos poros da matriz;
 - e) Nos difratogramas das argamassas $A_{CP-II-Z(a)}$ e $A_{CP-IV(a)}$ foi identificada a fase majoritária $CaCO_3$, indicando que a fase sílica do agregado reativo foi consumida para a formação do C-S-H e do gel da RAS;
 - f) A fotomicrografia da argamassa A_{30c} mostrou um produto da RAS espesso e bem definido; assim como encontrado para o produto da RAS para a $A_{CP-IV(a)}$;
 - g) A análise dos espectros de EDS obtidos para as argamassas A_{30c} e $A_{CP-II-Z(a)}$ indicou géis com tendência à expansão; enquanto que a amostra $A_{CP-III(a)}$ revelou um gel com potencial intermediário para a expansão; e a $A_{CP-IV(a)}$ indicou gel sem caráter de expansão;

h) A análise estatística da influência da cinza volante sobre a mitigação da RAS foi mais clara do que para a escória, revelando que a redução da relação CaO/SiO_2 e o aumento da concentração de Al_2O_3 na argamassa contribuem, isoladamente, para a mitigação da expansão por RAS.

- Para a escória granulada de alto forno:

a) Baixo teor de EGAF incorporada em substituição ao cimento padrão gerou um resultado falso negativo, podendo induzir a equívocos na decisão de adotar o teor de 35 %;

b) Embora o cimento Portland tipo CP III-32-RS da empresa A não apresentasse o teor mínimo de 60 % de EGAF estabelecido pela ABNT NBR 15577-1:2018 quando usado para mitigação da expansão devido a RAS, a argamassa produzida com este tipo de cimento apresentou valores baixos de expansão a curto prazo, mesmo com o uso de agregado potencialmente reativo;

c) A argamassa A_{55e} apresentou menor concentração de CaO e maior concentração de Fe_2O_3 dentre todas as argamassas, graças à elevada porcentagem de substituição do cimento padrão por EGAF. Isso implica em menor produção de Portlandita, com conseqüente menor quantidade de OH^- disponível para reagir com a sílica amorfa do agregado e formar o produto da RAS;

d) Uma das fases identificadas no difratograma da argamassa A_{55e} foi a wustita (Fe_xO), uma fase secundária do óxido de ferro, proveniente da EGAF. Esta fase apresenta uma estrutura cristalina considerada metaestável, favorecendo à fixação dos íons alcalinos;

e) Nos difratogramas das argamassas $A_{\text{CP-II-E(a)}}$ e $A_{\text{CP-III(a)}}$ foi identificada a fase magnetita (Fe_3O_4) do óxido de ferro, sendo em maior proporção para a segunda argamassa, devido à maior concentração de EGAF. Esta fase é considerada um adsorvente inorgânico dos íons metálicos;

f) A fotomicrografia da argamassa A_{55e} revelou um produto da RAS cristalino, variando entre pequenas rosáceas e grandes hastes; ao passo que a $A_{\text{CP-III(a)}}$ apresentou aglomerados de cristais lamelares distribuídos pelas fissuras e pela matriz de cimento, sobrepondo-se ao produto de hidratação C-S-H;

g) A análise do espectro de EDS obtido para a argamassa $A_{\text{CP-II-E(a)}}$ indicou um gel com tendência à expansão; enquanto que a amostra $A_{\text{CP-III(a)}}$ revelou um gel com

potencial intermediário para a expansão; e as amostras A_{55e} e A_{CP-III(a)} indicaram géis estáveis ao longo do tempo;

h) A análise estatística da influência da escória granulada de alto forno sobre a mitigação da RAS não apresentou influência tão forte como aconteceu para a cinza volante, mas também revelou que a redução da relação CaO/SiO₂ contribuiu para a mitigação da expansão por RAS. Já o papel da Al₂O₃ precisa ser melhor explorado considerando o uso de cimentos a base de alumínio.

De maneira geral, pode-se concluir que a cinza volante e a escória granulada de alto forno do Complexo Industrial e Portuário do Pecém, Ceará, são passíveis de mitigação da reação expansiva endógena denominada Reação Álcali-Sílica (RAS), nos teores estudados, independente da forma de inserção destas no compósito cimentício, desde que respeitadas as condicionantes destes materiais. Esta conclusão viabiliza o uso deste MCS em obras onde o uso de agregado com potencial reativo elevado precisa ser considerado por questões de economia e logística.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Entendendo que o uso de agregados potencialmente inócuos nem sempre seja uma realidade nas obras civis brasileiras e reconhecendo a grande versatilidade nas propriedades obtidas em argamassas e concretos com o uso de materiais cimentícios suplementares, sugerem-se as seguintes abordagens para ampliar o estudo quanto ao uso específico da cinza volante e da escória granulada de alto forno com o propósito maior de controlar o potencial expansivo da reação álcali-sílica:

- a) Analisar o potencial de mitigação da RAS, nas condições estudadas nesta pesquisa, em prismas de concreto a serem submetidos ao ensaio de expansão em longa duração, segundo a ABNT NBR 15577-7:2018;
- b) Avaliar propriedades físicas, mecânicas e de durabilidade de compósitos cimentícios formados por cinza volante e escória granulada de alto forno provenientes do Pecém, Ceará, em substituição ao cimento Portland nos teores que indicaram bons resultados de mitigação da RAS;
- c) Estudar o teor de 75 % de escória em substituição ao cimento padrão, considerando o uso de aditivo superplastificante, a fim de analisar o teor limite

superior passível de incorporação deste material sem prejuízo ao compósito cimentício;

d) Aumentar o teor de escória granulada no cimento Portland tipo CP-III da empresa A para 60 %, conforme recomenda a ABNT NBR 15577-1:2018, para constatar ou rechaçar as teorias aqui apresentadas;

e) Considerar a produção de argamassas com cimento aluminoso e agregado potencialmente reativo para analisar a influência da alumina na redução da expansão por RAS.

REFERÊNCIAS

- ADORNO, C. dos S. *Efeitos físico-químicos de adições minerais na reatividade álcali-agregado em compósitos de cimento Portland*. 2017. 156f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2017.
- ALMEIDA, T. da S. *Síntese e caracterização de géis da reação álcali-sílica em condições aceleradas*. 2015. 175f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.
- ALMEIDA, E. D. S. de. *Resíduos cerâmicos da indústria do polo cerâmico de Iranduba e Manacapuru como material pozolânico e mitigador de reação alcalis-agregado*. 2020. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2020.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM C 1778*: Standard guide for reducing the risk of deleterious alkali-aggregate reaction in Concrete. West Conshohocken, PA, 2020.
- _____. *ASTM C618*: Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. West Conshohocken, PA, 2019.
- _____. *ASTM C1260*: Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method). West Conshohocken, PA, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 248*: Agregados - determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.
- _____. *ABNT NBR NM ISO 3310-1*: Peneiras de ensaio - requisitos técnicos e verificação. Parte 1: peneiras de ensaio com tela de tecido metálico (ISO 3310-1, IDT). Rio de Janeiro, 2010.
- _____. *ABNT NBR 5751*: Materiais pozolânicos - determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro, 2015.
- _____. *ABNT NBR 5752*: Materiais pozolânicos - determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. *ABNT NBR 10004*: Resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. *ABNT NBR 10005*: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. *ABNT NBR 10006*: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. *ABNT NBR 12653*: Materiais pozolânicos – requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

_____. *ABNT NBR 15577*: Agregados – reatividade álcali-agregado. 2 ed. Rio de Janeiro, 2018.

_____. *ABNT NBR 15577-1*: Agregados – reatividade álcali-agregado. Parte 1: guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto. 2 ed. Rio de Janeiro, 2018.

_____. *ABNT NBR 15577-3*: Agregados – reatividade álcali-agregado. Parte 3: análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto. 2 ed. Rio de Janeiro, 2018.

_____. *ABNT NBR 15577-4*: Agregados – reatividade álcali-agregado. Parte 4: determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. 2 ed. Rio de Janeiro, 2018.

_____. *ABNT NBR 15577-5*: Agregados – reatividade álcali-agregado. Parte 5: determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. 2 ed. Rio de Janeiro, 2018.

_____. *ABNT NBR 15577-6*: Agregados – reatividade álcali-agregado. Parte 6: determinação da expansão em prismas de concreto. 2 ed. Rio de Janeiro, 2018.

_____. *ABNT NBR 15577-7*: Agregados – reatividade álcali-agregado. Parte 7: determinação da expansão em prismas de concreto pelo método acelerado. 2 ed. Rio de Janeiro, 2018.

_____. *ABNT NBR 16372*: Cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

_____. *ABNT NBR 16605*: Cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

_____. *ABNT NBR 16697*: Cimento Portland - requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. *ACI 221.1R*: State-of-the-art report on alkali-aggregate reactivity. Farmington Hills, MI, 1998.

_____. *ACI 116R*: Cement and concrete terminology. Farmington Hills, MI, 2000.

_____. *ACI 212.3R*: Report on Chemical Admixtures for Concrete. Farmington Hills, MI, 2010.

BERRA, M.; MANGIALARDI, T.; PAOLINI, A. E. Alkali Release from Aggregates in Long-Service Concrete Structures: Laboratory Test Evaluation and ASR Prediction. *Materials*, v.11, n.8, p. 1-18, aug. 2018.

BLACK, L. Low clinker cement as a sustainable construction material. In: KHATIB, J. M. *Sustainability of Construction Materials*. 2 ed. 2016.

BOEHM-COURJAULT, E.; BARBOTIN, S.; LEEMANN, A.; SCRIVENER, K. L. Microstructure, crystallinity and composition of alkali-silica reaction products in concrete

determined by transmission electron microscopy. *Cement and Concrete Research*, v. 130, abr. 2020.

BONAKDAR, A.; MOBASHER, B.; DEY, S. K.; ROY, D. M. Correlation of reaction products and expansion potential in alkali-silica reaction for blended cement materials. *ACI Materials Journal*, v. 107, n. 4, p. 380-386, 2010.

BRAUN, P. V. C. B. Convivendo com reações expansivas em barragens: a experiência da EMAE. In: SIMPÓSIO SOBRE REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO EM ESTRUTURAS DE CONCRETO, 2., 2006, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: IBRACON, 2006, p. 1-9.

BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT. *BRE Digest 330*. Part 2: Alkali-silica reaction in concrete. Watford, United Kingdom, 2004.

CANADIAN STANDARDS ASSOCIATION. *CSA A23.2-14A*: Potential expansivity of aggregates; Procedure for length change due to alkali-aggregate reaction in concrete prisms. Mississauga, ON, Canada, 2014.

_____. *CSA A23.2-26A*: Determination of potential alkali-carbonate reactivity of quarried carbonate rocks by chemical composition. Mississauga, ON, Canada, 2014.

CARNEIRO, E. F. *et al.* Reparos nas estruturas da tomada d'água da UHE Jaguari afetadas pela RAA. *Concreto & Construções*, n. 83, p. 83-88, jul-set 2016.

CASSIANI, J.; DUGARTE, M.; MARTINEZ-ARGUELLES, G. Evaluation of the chemical index model for predicting supplementary cementitious material dosage to prevent the alkali-silica reaction in concrete. *Construction and Building Materials*, v. 275, 122158, mar. 2021.

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, 2012a.

CHAPPEX, T.; SCRIVENER, K. 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, 2012b.

CHEN, H.; SOLES, J. A.; MALHOTRA, V. M. Investigations of supplementary cementing materials for reducing alkali-aggregate reactions. *Cement & Concrete Composites*, v. 15, p. 75-84, 1993.

CHOI, Y. C.; CHOI, S. Alkali-silica reactivity of cementitious materials using ferro-nickel slag fine aggregates produced in different cooling conditions. *Construction and Building Materials*, v. 99, p. 279-287, 2015.

COLVILLE, A. A.; GELLER, S. The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. *Acta Cryst.*, v. 27, n. 12, p. 2311-2315, 1971.

COMPLEXO INDUSTRIAL E PORTUÁRIO DO PECÉM. *Dados estatísticos*. Disponível em: <https://www.complexodopecem.com.br/>. Acesso em: 25 jan. 2021.

COUTO, T. A. Reação álcali-agregado: estudo do fenômeno em rochas silicosas. 2008. 191f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. *DNER ME 194: Agregados – determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco Chapman*. Rio de Janeiro, 1998.

DIAMOND, S. Chemistry and other characteristics of ASR gels. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALI –AGGREGATE REACTION*, 11., 2000, Canada, *Proceedings...* Québec: ICON/CANMET, 2000, p. 31 – 40.

DUCHESNE, J.; BÉRUBÉ, M. A. The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: another look at the reaction mechanisms. Part 1: concrete expansion and portlandite depletion. *Cement and Concrete Research*, v. 24, p. 73-82, 1994a.

DUCHESNE, J.; BÉRUBÉ, 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, 1994b.

DYER, T. *A durabilidade do concreto*. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2015.

FARNY, J. A.; KERKHOFF, B. Concrete technology: diagnosis and control of alkali-aggregate reactions in concrete. *Technical Report*. Washington: Portland Cement Association, 2007.

FERREIRA, A. P. G.; FARAGE, M. C. R.; BARBOSA, F. de S. Modelling of the mechanical behavior of concrete affected by alkali-aggregate reaction. *Revista Escola de Minas*, v. 66, n. 1, p. 35-40, jan. mar. 2013.

FIGUEIRÔA, J. do P.; ANDRADE, T. *O ataque da reação álcali-agregado sobre as estruturas de concreto: a descoberta pioneira da ocorrência do problema em fundações de ponte e edifícios na Região Metropolitana do Recife*. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2007.

FOURNIER, B.; BÉRUBÉ, M. A. Alkali-aggregate reaction in concrete: a review of basic concepts and engineering implications. *Canadian Journal of Civil Engineering*, v. 27, n. 2, p. 167-191, 2000.

GAMELEIRA, C. M. T. de M. *Reduções das propriedades mecânicas do concreto devido à RAA na simulação de blocos sobre quatro estacas*. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

GAUTAM, B. P. *et al.* Alkali-aggregate reaction in nuclear concrete structures: part 2: concrete materials aspects. *In: CONFERENCE ON STRUCTURAL MECHANICS IN REACTOR TECHNOLOGY MANCHESTER*, 23., 2015, Manchester. *Anais...* Manchester: IASMiRT, 2015.

GORGA, R. V. *Engineering-Based FE Approach to Appraise Slender Structures Affected by Alkali-Aggregate Reaction (AAR)*. 2018. 163f. Thesis (Masters of Applied Science in Civil Engineering) - Department of Civil Engineering, University of Ottawa, Canada, 2018.

HASPARYK, N. P. *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.

HASPARYK, N. P. Reação álcali-agregado no concreto. *In: ISAIA, G. C.(Editor) Concreto: ciência e tecnologia*, v. 2, São Paulo: IBRACON, 2011.

HASPARYK, N. P.; KUPERMAN, S. C.; TORRES, J. R. Estudo de caso envolvendo ataque combinado da RAA e DEF em concreto de fundação de edificação. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO*, 54., 2012, Maceió. *Anais...* Maceió: IBRACON, 2012.

HELMUTH, R.; STARK, D. Alkali-silica reactivity mechanisms. *Materials Science of Concrete*, v. 3, p. 131-208, 1992.

HOBBS, D. W. Expansion and cracking in concrete associated with delayed ettringite formation. Special Publication. *International Concrete Abstracts Portal*, v.177, p. 159-182, 1999.

HONG, S.-Y.; GLASSER, F. P. Alkali binding in cement pastes. Part I - the C-S-H phase. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1893-1903, 1999.

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, Dec. 2002.

HOU, X.; STRUBLE, L. J; KIRKPATRICK, R. J. Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite. *Cement and Concrete Research*, v.34, p. 1683-1696, 2004.

ISAIA, G. C. et al. The feasibility of using natural rice husk ash in structural concrete (part II): durability. *Revista Ambiente Construído*. v. 17, n. 02, Apr-Jun 2017.

KATAYAMA, T. Petrography of alkali-aggregate reactions in concrete – reactive minerals and reaction products. *In: EAST ASIA ALKALI-AGGREGATE REACTION SEMINAR. Supplementary Papers...* 1997, p. 45-59.

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.

KIM, T.; OLEK, J. The effects of lithium ions on chemical sequence of alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, v. 79, p. 159-168, Jan. 2016.

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.

KINGERY, W. D.; UHLMANN, D. R.; BOWEN, H. K. *Introduction to Ceramics*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1976.

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

KUPERMAN, S. C. *et al.* A CESP e a detecção da reação álcali-agregado. *In: SEMINÁRIO NACIONAL DE GRANDES BARRAGENS, XXVI., 2005, Goiânia. Anais... Goiânia: Comitê Brasileiro de Barragens, 2005.*

LABORATOIRE CENTRAL DES PONTS ET CHAUSSÉES. *Guide technique: recommendations for preventing disorders due to Delayed Ettringite Formation*, p. 39-42, Paris, 2009.

LAWRENCE, M.; VIVIAN, H. F. The Reactions of Various Alkalies with Silica. *Australian Journal of Applied Science*. v. 12, n. 1, p. 96-103, 1961.

LEEMAN, A. *et al.* ASR prevention: effect of aluminum and lithium ions on the reaction products. *Cement and Concrete Research*, v. 76, p. 192-201, 2015.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010*, v.41, n.12, p. 1244-1256, dez. 2011.

MAHYAR, M; ERDOĞAN, S. T.; TOKYAY, M. Extension of the chemical index model for estimating Alkali-Silica reaction mitigation efficiency to slags and natural pozzolans. *Construction and Building Materials*, v. 179, p. 587-597, 2018.

MARZOUK, H.; LANGDON, S. The effect of alkali-aggregate reactivity on the mechanical properties of high and normal strength concrete. *Cement and Concrete Composites*, v. 25, n. 4-5, p. 549-556, 2003.

MENESES, P. R.; ALMEIDA, T. de; BAPTISTA, M. de M. (Orgs.) *Reflectância dos materiais terrestres: análise e interpretação*. São Paulo: Oficina de textos, 2019.

MEHTA, P. K; MONTEIRO, P. J. M. (Ed. tradução) HASPARYK, N. P. *Concreto: microestrutura, propriedades e materiais*. 2.ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*. 5 ed. Arizona: John Wiley & Sons Inc, 2001.

MORAIS, A. S. C. *Incorporação de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente em cerâmica vermelha*. 2013. 179f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2013

MOREIRA, C. C. Características e desempenho da escória de alto forno como agregado para utilização em camadas granulares de pavimentos. *In: 37ª REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO e 11º ENCONTRO NACIONAL DE CONSERVAÇÃO RODOVIÁRIA, 2006, Goiânia. Anais... Goiânia: ABDER, 2006.*

MUKAKA, M. M. Statistics Corner: a guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research. *Malawi Medical Journal*, v. 24, n. 3, p. 69-71, 2012.

MULTON, S.; TOUTLEMONDE, F. Effect of applied stresses on alkali-silica reaction-induced expansions. *Cement and Concrete Research*, v. 36, n. 5, p. 912-920, may 2006.

MULTON, S.; TOUTLEMONDE, F. Effect of moisture conditions and transfers on alkali silica reaction damaged structures. *Cement and Concrete Research*, v. 40, n. 6, p. 924-939, june 2010.

MUNHOZ, F. A. da C.; CINCOTTO, M. A. *Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcali-sílica e álcali-silicato*. Boletim Técnico. Escola Politécnica da USP. São Paulo: EPUSP, 2008.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. (Ed. tradução) CREMONINI, R. A. *Tecnologia do concreto*. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

OLIVEIRA GOMES, E. A. de. *Recuperação estrutural de blocos de fundação afetados pela reação álcali-agregado – a experiência do Recife*. 2008. 138f. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2008.

OLLIVER, J. P.; VICHOT, A. (Ed. tradução) CASCUDO, O.; CARASEK, H. *Durabilidade do concreto: bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. São Paulo: IBRACON, 2014.

OSBORNE, G. J. Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete. *Cement and Concrete Composites*, v. 21, p. 11-21, 1999.

PAN, J.W. *et al.* Modeling of alkali-silica reaction in concrete: a review. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, v.6, n.1, p. 1-18, mar. 2012.

RAMACHANDRAN, V. S. Alkali-aggregate expansion inhibiting admixtures. *Cement and Concrete Composites*, v. 20, n. 2-3, p. 149-161, 1998.

RIBEIRO, D. V. *et al.* Estudo das reações álcali-sílica associadas ao uso da lama vermelha em argamassas colantes e de revestimento. *Cerâmica*, São Paulo, v. 58, n. 345, p. 90-98, jan./mar. 2012. 2 micrografias.

RIBEIRO, D. V. (Coord.). *Corrosão e degradação em estruturas de concreto: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção*. 2 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

RIVARD, P. *et al.* Decrease of pore solution alkalinity in concrete tested for alkali-silica reaction. *Materials and Structures*, v.40, n.9, p. 909-921, nov. 2007.

ŠACHLOVÁ, Š.; PŘIKRYL, R.; PERTOLD, Z. Alkali-silica reaction products: comparison between samples from concrete structures and laboratory test specimens. *Materials Characteristics*, v. 61, p. 1379-1393, 2010.

- SAHA, A. K. *et al.* The ASR mechanism of reactive aggregates in concrete and its mitigation by fly ash: A critical review. *Construction and Building Materials*, v. 171, p. 743-758, 2018.
- SANCHEZ, L. F. M. *et al.* Overall assessment of Alkali-Aggregate Reaction (AAR) in concretes presenting different strengths and incorporating a wide range of reactive aggregate types and natures. *Cement and Concrete Research*, v. 93, p. 17-31, 2017.
- SANTOS, C. M. F. *Quantificação de fases argilominerais em matérias-primas cerâmicas pelo método de Rietveld*. 2013. 152 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- SCHNEIDER, J. F. *et al.* Effect of lithium nitrate on the alkali-silica reaction gel. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 10, p. 3370-3374, 2008.
- SCHWARZ, N.; NEITHALATH, N. Influence of a fine glass powder on cement hydration: comparison to fly ash and modeling the degree of hydration. *Cement and Concrete Research*, v. 38, p. 429-36, 2008.
- SCOTT, A.; ALEXANDER, M. G. Effect of supplementary cementitious materials (binder type) on the pore solution chemistry and the corrosion of steel in alkaline environments. *Cement and Concrete Research*, v. 89, p. 45-55, 2016.
- SHAFSAATIAN, S. *Innovative methods to mitigate alkali-silica reaction in concrete materials containing recycled glass aggregates*. 2012. 209 p. Dissertation (Civil and Environmental Engineering) - Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA, 2012.
- SHEHATA, M. H.; THOMAS, M. D. A. The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, v. 30, p. 1063-1072, 2000.
- SILVA, D. A. A. *Avaliação das propriedades mecânicas e da durabilidade do concreto com cinzas da termoelétrica do Pecém/CE*. 2017. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- SILVA, D. A.; CINCOTTO, M. A. [Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Civil]. 2001. 2 micrografias.
- SILVA, P. N.; KUPEIMAN, S. C. *Reação álcali-agregado nas usinas hidroelétricas do complexo Paulo Afonso/CHESF*. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo: EPUSP, 2008.
- SILVA, E. B. da; VALENTINI, A. Efeito do dióxido de carbono sobre a estabilidade da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ aplicada no processo de degradação fotocatalítico do azul de metileno. *Química Nova*, v. 38, n. 10, p. 1265-1272, 2015.
- SILVEIRA, A. L. Z. de P. *Estudo da reação álcali-agregado em rochas carbonáticas*. 2006. 194f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

SIMS, I.; POOLE, A. *Alkali-aggregate reaction in concrete: a world review*. London: CRC Press, 2017.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSEN, J. Supplementary Cementitious Materials. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, v. 74, p. 211-278, may. 2012.

SOUSA, S. M. F. de. *Avaliação do emprego de pozolanas como materiais alternativos ao clínquer na produção de cimento Portland*. 2017. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Gestão de Processos e Sistemas) - Programa de Mestrado, Faculdade Ietec, Belo Horizonte, 2017.

SOUZA, T. V. de P. *Caracterização de escória de conversor a oxigênio obtida no processo BSSF antes e após tratamento hidrometalúrgico*. 2016. 67f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

STANDARDS AUSTRALIA. *SA HB 79: Alkali Aggregate Reaction - Guidelines on Minimising the Risk of Damage to Concrete Structures in Australia*. Sydney, Australia, 2015.

STOKES, D. B.; WANG, H. H.; DIAMOND, S. A lithium-based admixture for ASR control that does not increase the pore solution pH. *Proceedings...* Fifth CANMET/ACI International Conference, ACI SP173, p. 855-868, 1997.

SWAMY, R. N.; AL-ASALI, M. M. Effect of alkali-silica reaction on the structural behavior of reinforced concrete beams. *Structural Journal*, v. 86, n. 4, p. 451-459, Jan. 1989.

TAPAS, M. J. *et al.* Efficacy of SCMs to mitigate ASR in systems with higher alkali contents assessed by pore solution method. *Cement and Concrete Research*, v.142, 106353, april 2021.

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

TORRES, I. F.; ANDRADE, T. Análise de risco da formação de etringita tardia em blocos de fundação na região metropolitana de Recife – PE – Brasil. *Revista Ibracon de Estruturas e Materiais*, São Paulo, v. 9, n. 3, p. 357-394, jun. 2016.

TREMBLAY, C. *et al.* Experimental investigation of the mechanisms by which LiNO_3 is effective against ASR. *Cement and Concrete Research*, v. 40, n. 4, p. 583-597, April 2010.

VIRMANI, P.; FARIDAZAR, F. *Alkali-silica reaction mechanisms and detection: an advanced understanding*. Technical Report. School of Civil Engineering, Purdue University. Indiana, 2014.

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.

WIJNEN, P.W.J.G. *et al.* Silica gel dissolution in aqueous alkali metal hydroxides studied by ^{29}Si -NMR, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 109, p. 85-94, May 1989.

ZAMBOTTO, D. *Estudo preliminar dos efeitos da reação álcali-agregado nas respostas estruturais de pavimentos de concreto*. 2014. 146f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Transportes, São Paulo, 2014.

YURTDAS, I. et al. Influence of alkali silica reaction (ASR) on mechanical properties of mortar. *Construction and Building Materials*, v.47, p. 165-174, oct 2013.

ZERBINO, R.; GIACCIO, G.; MARFIL, S. Evaluation of Alkali-Silica Reaction in Concretes With Natural Rice Husk Ash Using Optical Microscopy. *Construction & Building Materials*, v. 71, p. 132-140, 2014.

ZUCH, R. A. *Manifestações patológicas nas estruturas em concreto de usinas hidrelétricas: levantamento de ocorrências e estratégias de reparo utilizadas*. 2008. 78f. Monografia. Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil, Porto Alegre, 2008.

**APÊNDICE A – RESULTADOS INDIVIDUAIS DE EXPANSÃO DAS BARRAS DE
ARGAMASSAS EM % (continua)**

A_{ref}							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,024	1	0,025	1	0,030	1	0,050
2	0,023	2	0,025	2	0,033	2	0,063
3	0,020	3	0,024	3	0,031	3	0,058
Média	0,022	Média	0,025	Média	0,031	Média	0,057
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,107	1	0,242	1	0,482	1	0,617
2	0,134	2	0,276	2	0,531	2	0,679
3	0,125	3	0,206	3	0,475	3	0,601
Média	0,122	Média	0,242	Média	0,496	Média	0,632
A_{15c}							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,015	1	0,018	1	0,019	1	0,024
2	0,015	2	0,017	2	0,020	2	0,022
3	0,000	3	0,000	3	0,000	3	0,000
Média	0,015	Média	0,018	Média	0,020	Média	0,023
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,022	1	0,024	1	0,018	1	0,023
2	0,021	2	0,021	2	0,022	2	0,020
3	0,000	3	0,000	3	0,000	3	0,000
Média	0,021	Média	0,023	Média	0,020	Média	0,021

**APÊNDICE A – RESULTADOS INDIVIDUAIS DE EXPANSÃO DAS BARRAS DE
ARGAMASSAS EM % (continuação)**

A_{30c}							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	-0,065	1	-0,058	1	-0,058	1	-0,038
2	0,016	2	0,028	2	0,025	2	0,019
3	0,008	3	0,018	3	0,013	3	0,022
Média	0,012	Média	0,023	Média	0,019	Média	0,020
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	-0,081	1	-0,054	1	-0,068	1	-0,059
2	-0,001	2	0,023	2	0,023	2	0,021
3	-0,003	3	0,023	3	0,017	3	0,019
Média	-0,002	Média	0,023	Média	0,020	Média	0,020
A_{50c}							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,101	1	0,031	1	0,038	1	0,046
2	0,015	2	0,021	2	0,021	2	0,021
3	0,017	3	0,016	3	-0,012	3	-0,010
Média	0,016	Média	0,023	Média	0,030	Média	0,033
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,042	1	0,046	1	0,041	1	0,042
2	0,022	2	0,025	2	0,015	2	0,021
3	0,013	3	0,021	3	0,019	3	0,019
Média	0,032	Média	0,023	Média	0,017	Média	0,020

**APÊNDICE A – RESULTADOS INDIVIDUAIS DE EXPANSÃO DAS BARRAS DE
ARGAMASSAS EM % (continuação)**

A_{35e}							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,004	1	-0,004	1	0,008	1	-0,003
2	0,005	2	0,007	2	0,012	2	-0,001
3	0,008	3	0,001	3	0,009	3	0,000
Média	0,006	Média	0,004	Média	0,010	Média	-0,002
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,000	1	0,005	1	0,011	1	0,008
2	0,008	2	0,006	2	0,012	2	0,012
3	0,003	3	0,006	3	0,009	3	0,013
Média	0,005	Média	0,006	Média	0,011	Média	0,011
A_{45e}							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,005	1	0,001	1	0,008	1	0,014
2	0,006	2	-0,004	2	0,010	2	0,015
3	0,006	3	-0,003	3	0,008	3	0,014
Média	0,006	Média	-0,003	Média	0,009	Média	0,014
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,012	1	0,038	1	0,043	1	0,048
2	0,012	2	0,040	2	0,045	2	0,048
3	0,013	3	0,042	3	0,048	3	0,055
Média	0,012	Média	0,040	Média	0,045	Média	0,050

**APÊNDICE A – RESULTADOS INDIVIDUAIS DE EXPANSÃO DAS BARRAS DE
ARGAMASSAS EM % (continuação)**

A55e							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,010	1	0,003	1	0,007	1	0,010
2	0,006	2	0,009	2	0,008	2	0,013
3	0,014	3	0,008	3	0,004	3	0,004
Média	0,010	Média	0,009	Média	0,006	Média	0,012
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,014	1	0,026	1	0,039	1	0,046
2	0,019	2	0,022	2	0,025	2	0,041
3	0,014	3	0,019	3	0,025	3	0,032
Média	0,016	Média	0,022	Média	0,030	Média	0,040
ACP-II-Z(a)							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	-0,001	1	0,005	1	0,010	1	0,017
2	-0,002	2	0,004	2	0,010	2	0,014
3	-0,004	3	0,004	3	0,007	3	0,014
Média	-0,003	Média	0,004	Média	0,009	Média	0,015
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,021	1	0,024	1	0,064	1	0,065
2	0,025	2	0,026	2	0,035	2	0,042
3	0,025	3	0,024	3	0,033	3	0,044
Média	0,024	Média	0,025	Média	0,034	Média	0,050

**APÊNDICE A – RESULTADOS INDIVIDUAIS DE EXPANSÃO DAS BARRAS DE
ARGAMASSAS EM % (continuação)**

ACP-II-E(a)							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,003	1	0,003	1	0,004	1	0,014
2	0,001	2	0,003	2	0,005	2	0,012
3	-0,001	3	0,002	3	0,002	3	0,008
Média	0,002	Média	0,003	Média	0,005	Média	0,013
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,026	1	0,026	1	0,034	1	0,042
2	0,017	2	0,019	2	0,027	2	0,035
3	0,008	3	0,008	3	0,008	3	0,014
Média	0,021	Média	0,023	Média	0,030	Média	0,039
ACP-II-E(b)							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,007	1	0,010	1	-0,082	1	-0,136
2	0,006	2	0,006	2	0,015	2	0,027
3	0,007	3	0,006	3	0,011	3	0,026
Média	0,007	Média	0,006	Média	0,013	Média	0,027
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	-0,121	1	-0,056	1	-0,031	1	-0,022
2	0,032	2	0,041	2	0,047	2	0,055
3	0,028	3	0,029	3	0,036	3	0,041
Média	0,030	Média	0,035	Média	0,041	Média	0,048

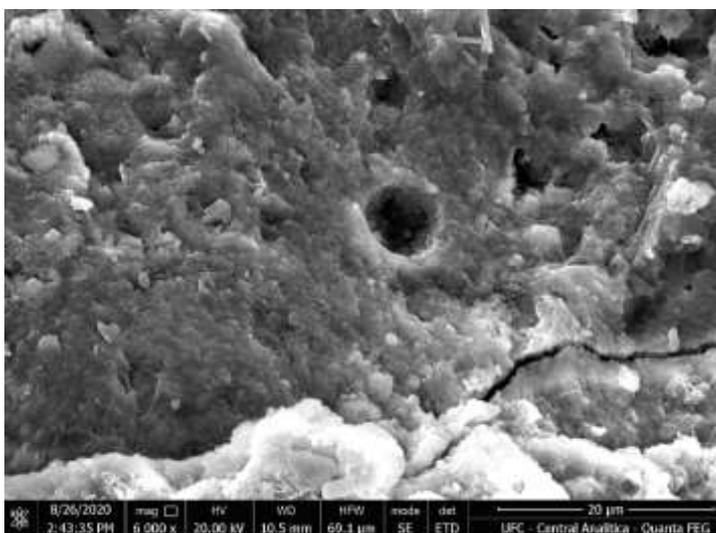
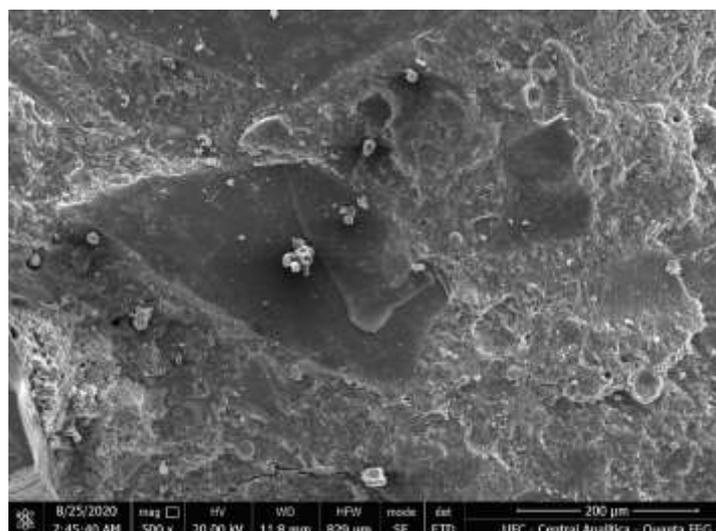
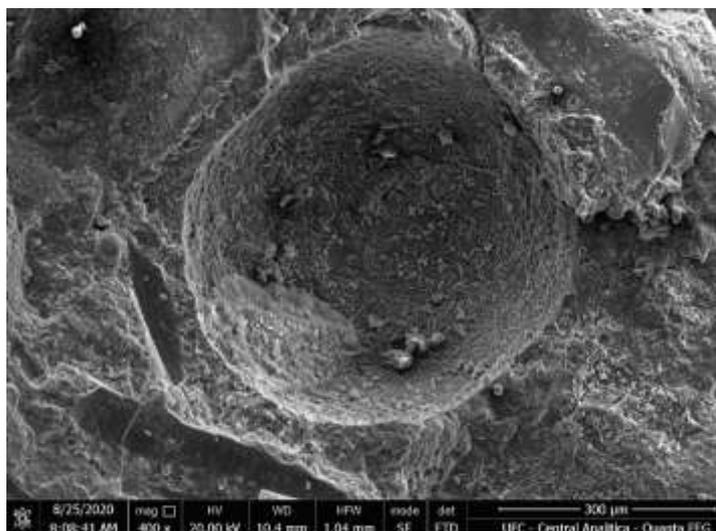
**APÊNDICE A – RESULTADOS INDIVIDUAIS DE EXPANSÃO DAS BARRAS DE
ARGAMASSAS EM % (continuação)**

ACP-IV(a)							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,010	1	0,008	1	0,005	1	0,020
2	0,010	2	0,011	2	0,014	2	0,030
3	0,012	3	0,011	3	0,029	3	0,046
Média	0,010	Média	0,010	Média	0,022	Média	0,025
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,023	1	0,021	1	0,024	1	0,028
2	0,029	2	0,026	2	0,029	2	0,033
3	0,044	3	0,042	3	0,044	3	0,049
Média	0,026	Média	0,030	Média	0,032	Média	0,037
ACP-IV(c)							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,016	1	0,005	1	0,026	1	0,031
2	0,007	2	0,013	2	0,029	2	0,034
3	0,008	3	0,005	3	0,030	3	0,034
Média	0,007	Média	0,005	Média	0,029	Média	0,033
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,056	1	0,099	1	0,129	1	0,152
2	0,054	2	0,083	2	0,150	2	0,186
3	0,046	3	0,062	3	0,095	3	0,117
Média	0,052	Média	0,081	Média	0,125	Média	0,169

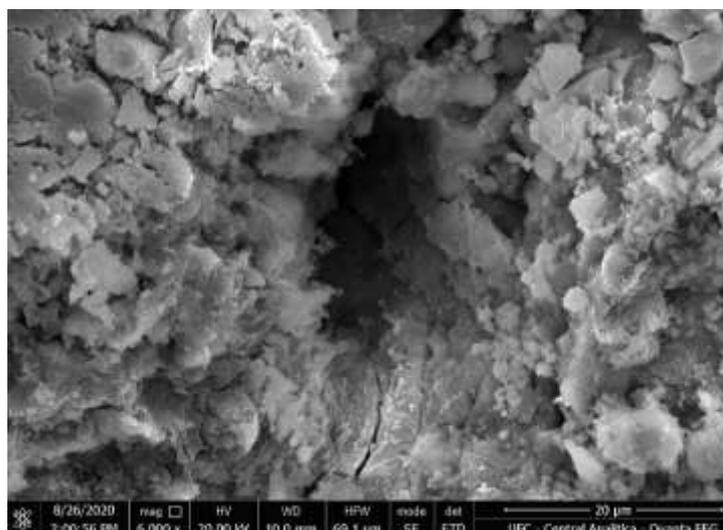
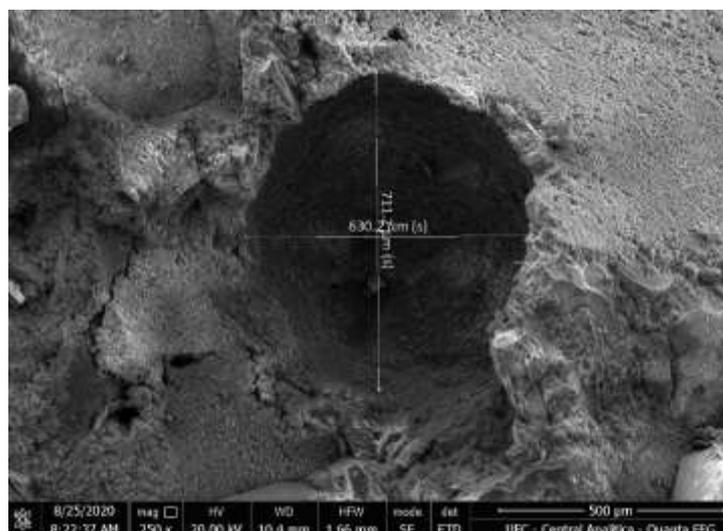
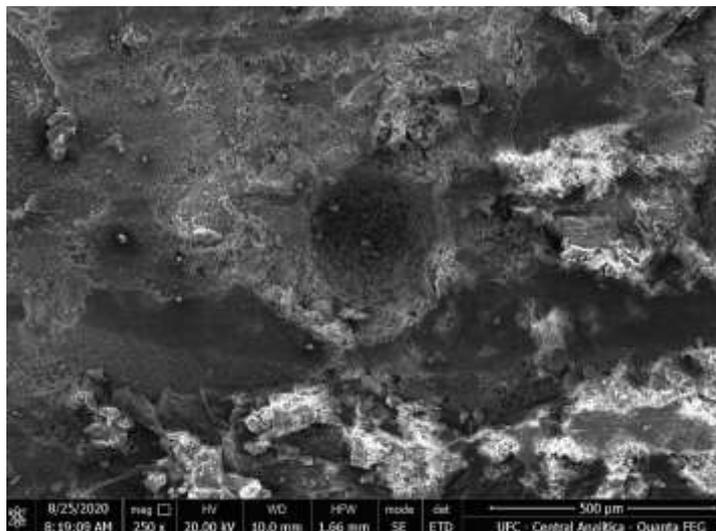
**APÊNDICE A – RESULTADOS INDIVIDUAIS DE EXPANSÃO DAS BARRAS DE
ARGAMASSAS EM % (conclusão)**

ACP-III(a)							
4 dias		8 dias		12 dias		16 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,037	1	0,041	1	0,040	1	0,042
2	0,000	2	0,002	2	0,002	2	0,008
3	-0,001	3	0,006	3	0,001	3	0,003
Média	-0,001	Média	0,004	Média	0,002	Média	0,005
20 dias		24 dias		28 dias		30 dias	
Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão	Amostra	Expansão
1	0,037	1	0,078	1	0,078	1	0,081
2	0,011	2	0,049	2	0,048	2	0,051
3	0,002	3	0,040	3	0,044	3	0,041
Média	0,006	Média	0,044	Média	0,046	Média	0,046

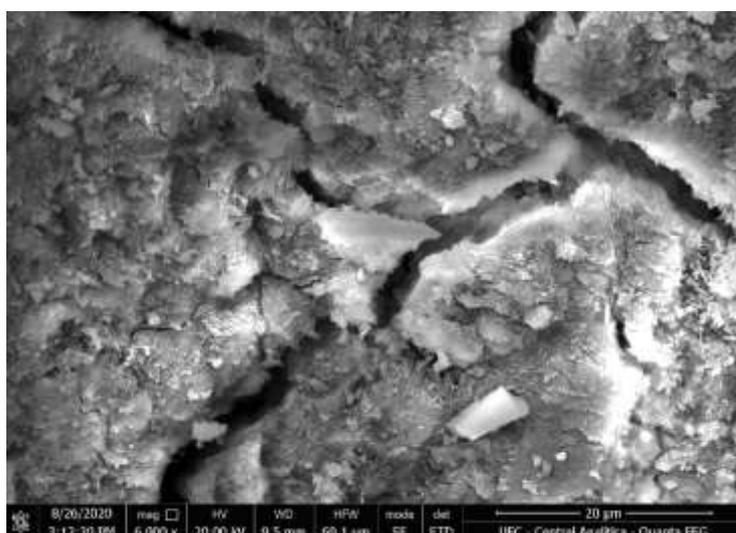
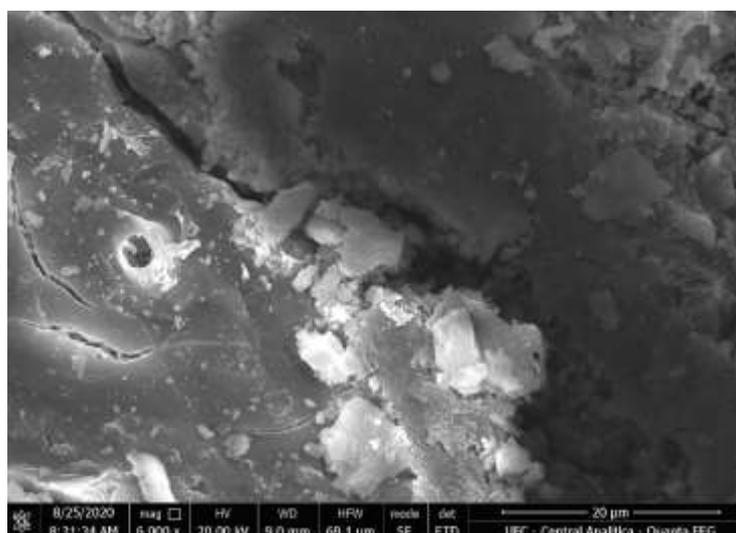
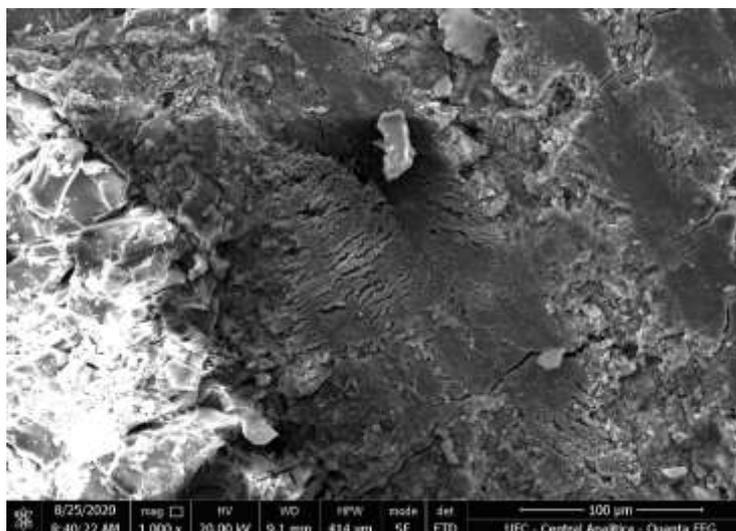
APÊNDICE B – FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA Aref



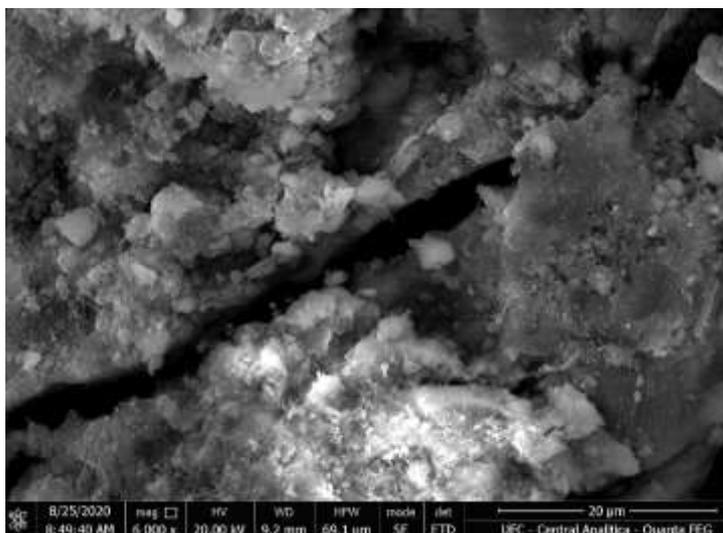
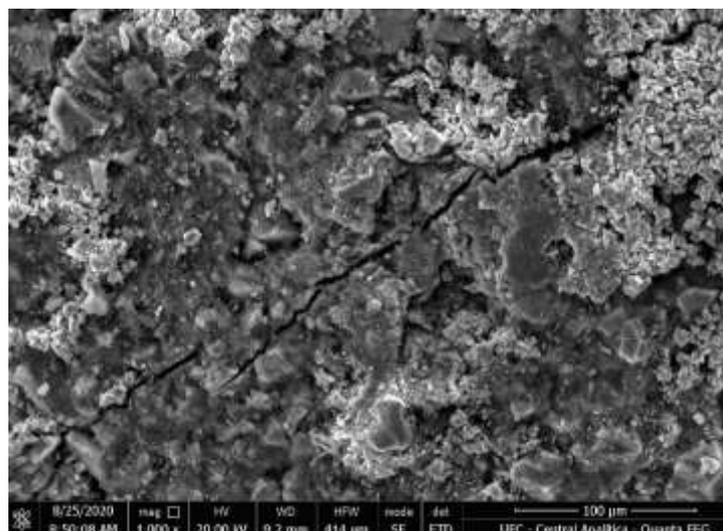
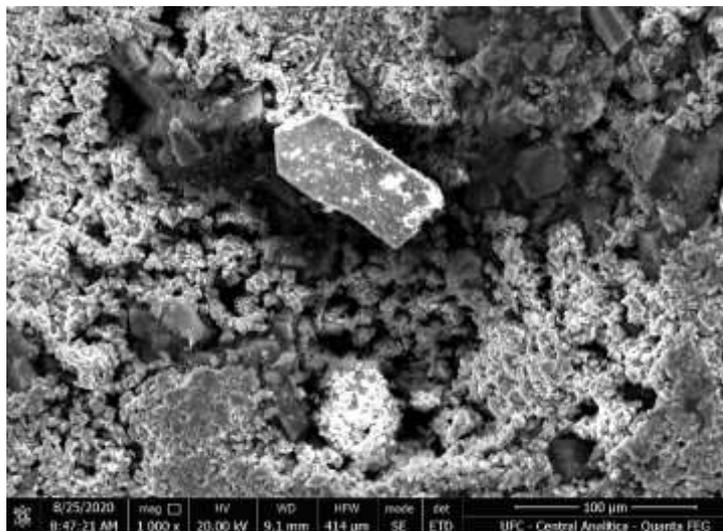
APÊNDICE C – FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA A30c



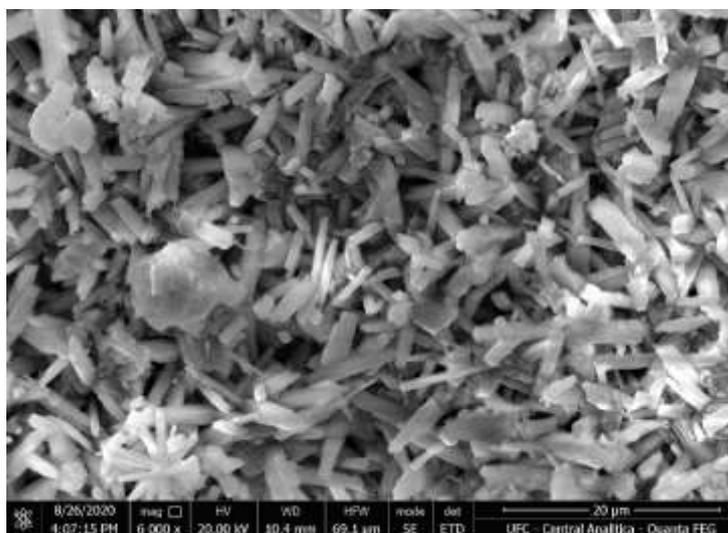
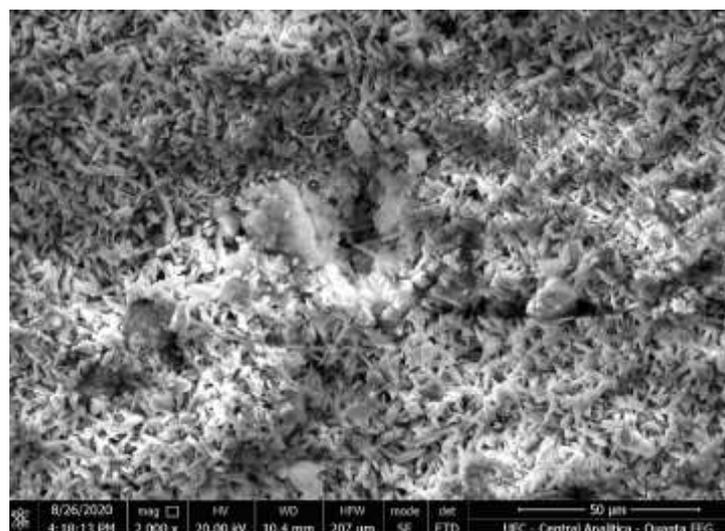
APÊNDICE D – FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA A55e

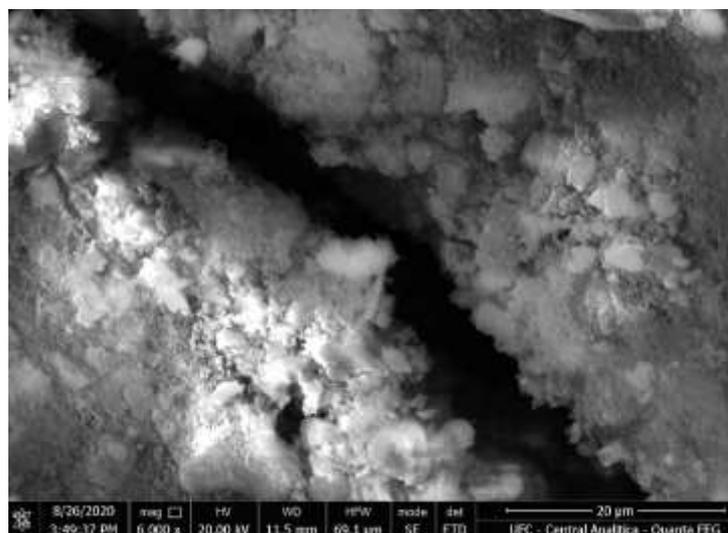
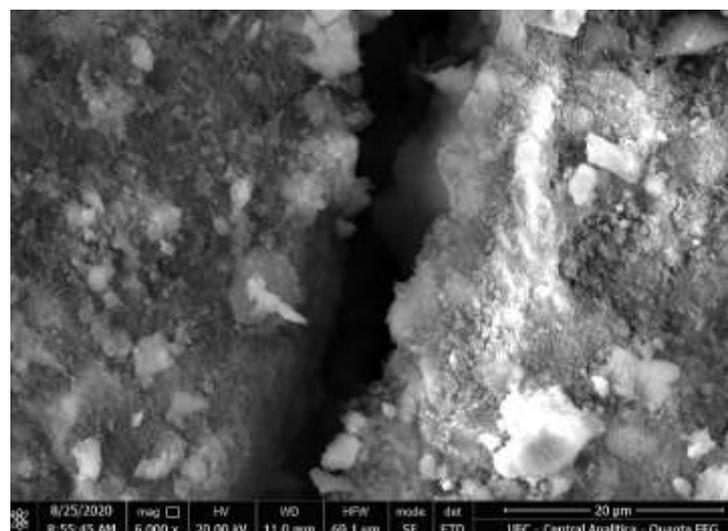
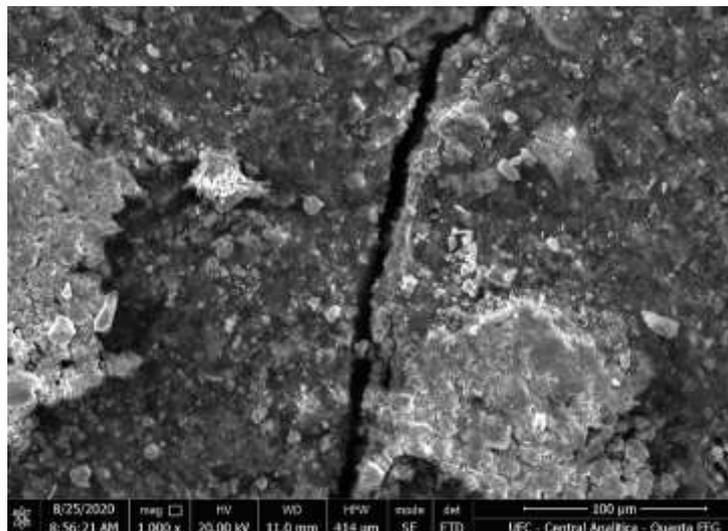


APÊNDICE E – FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA ACP-II-E(a)

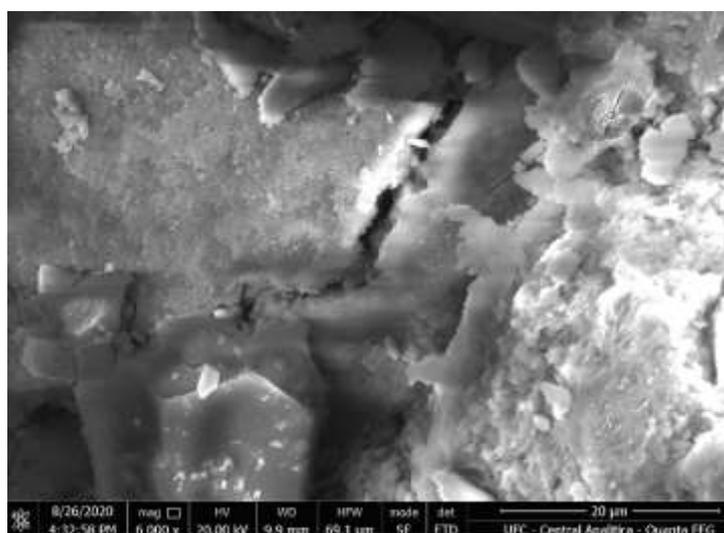
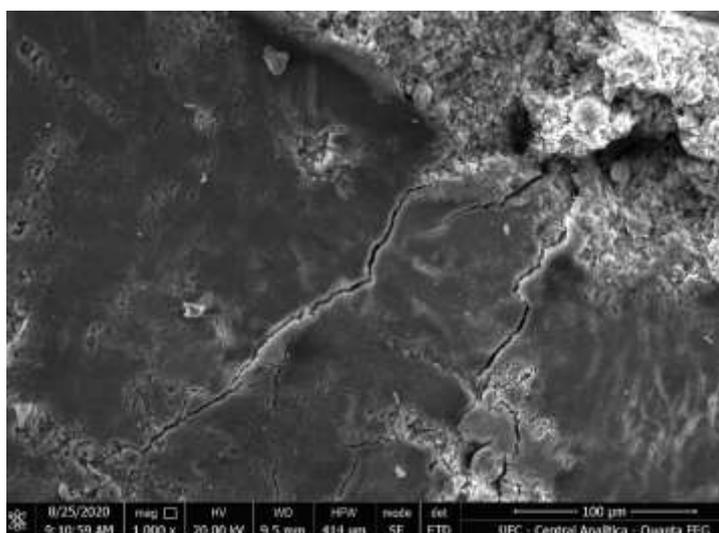
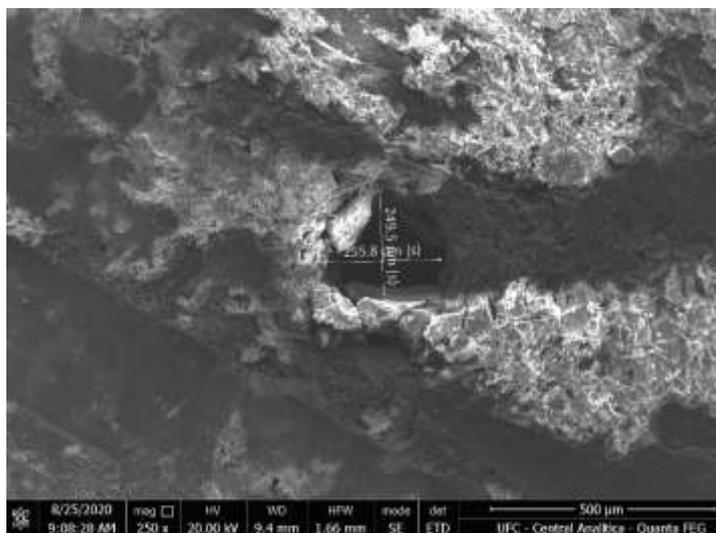


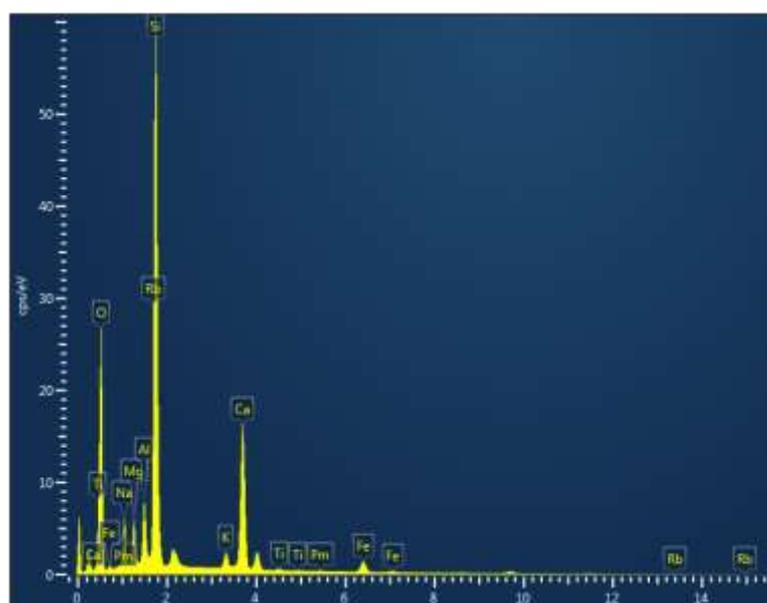
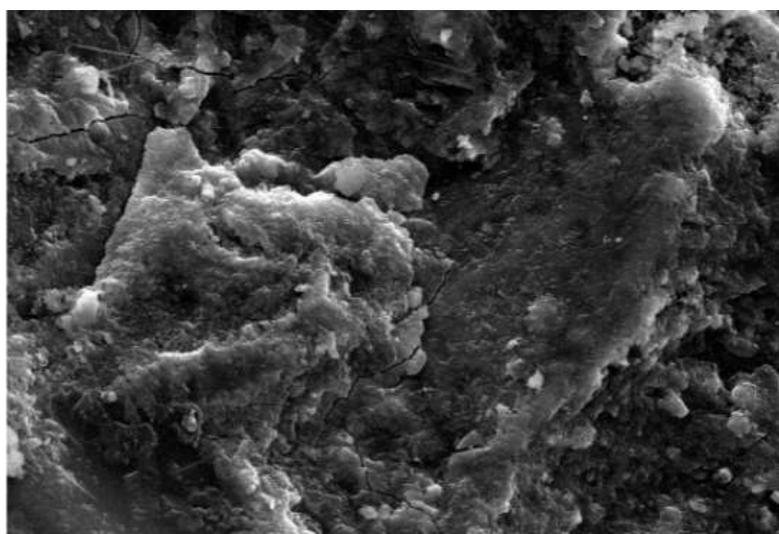
APÊNDICE F – FOTOMICROGRAFIAS DA CP-III(a)

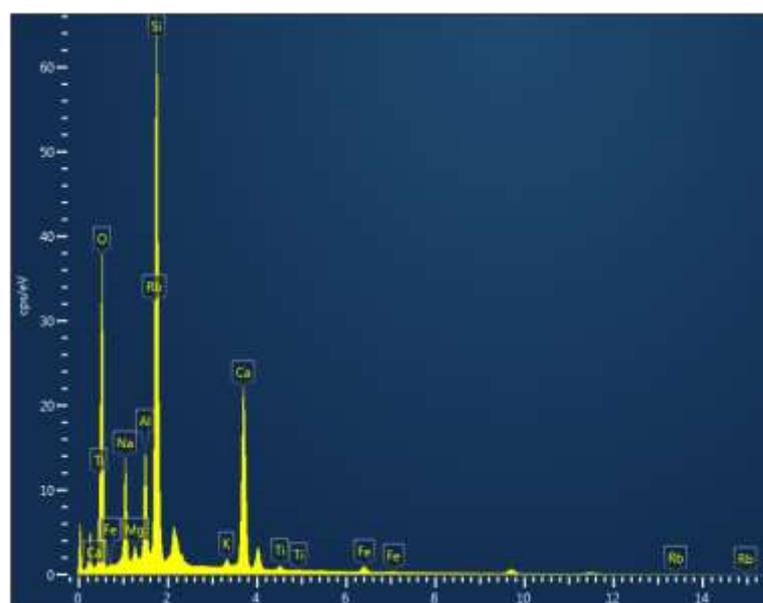
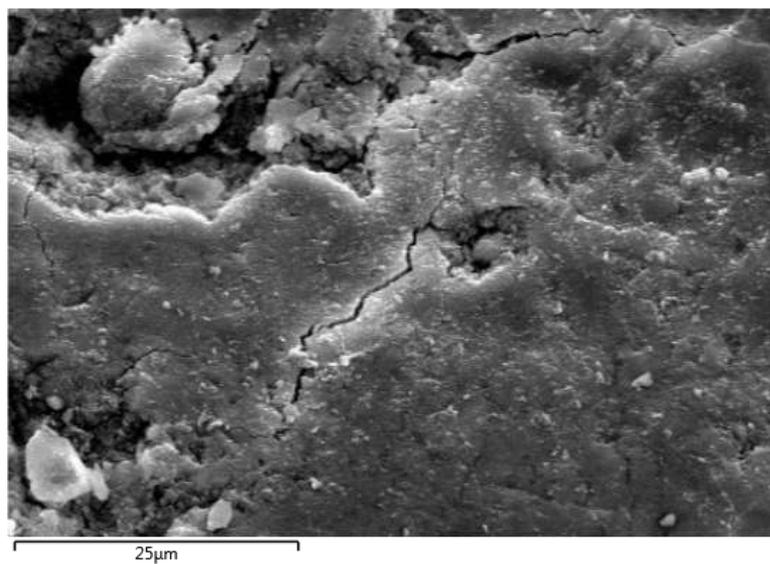


APÊNDICE G – FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA A_{CP-II-Z(a)}

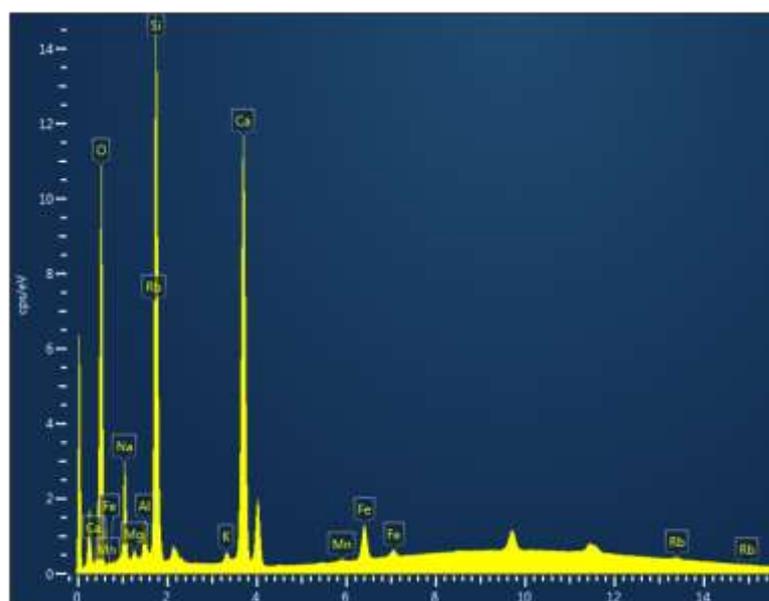
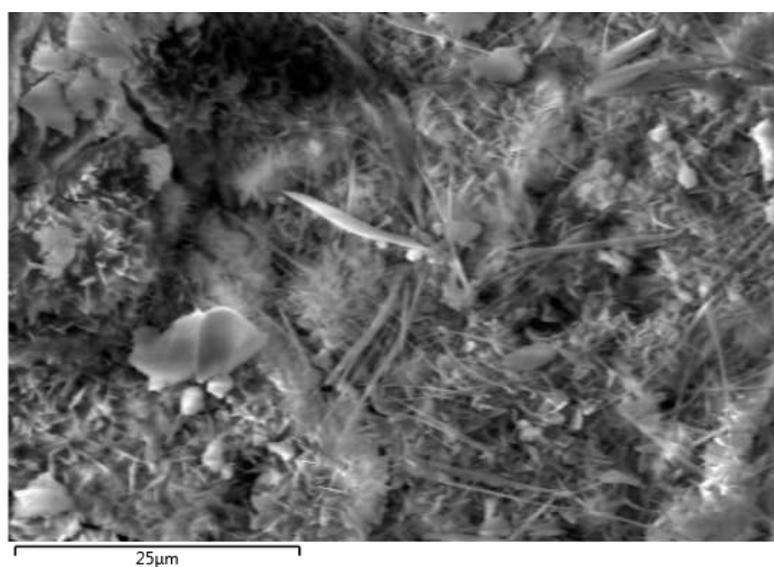
APÊNDICE H – FOTOMICROGRAFIAS DA ARGAMASSA ACP-IV(a)



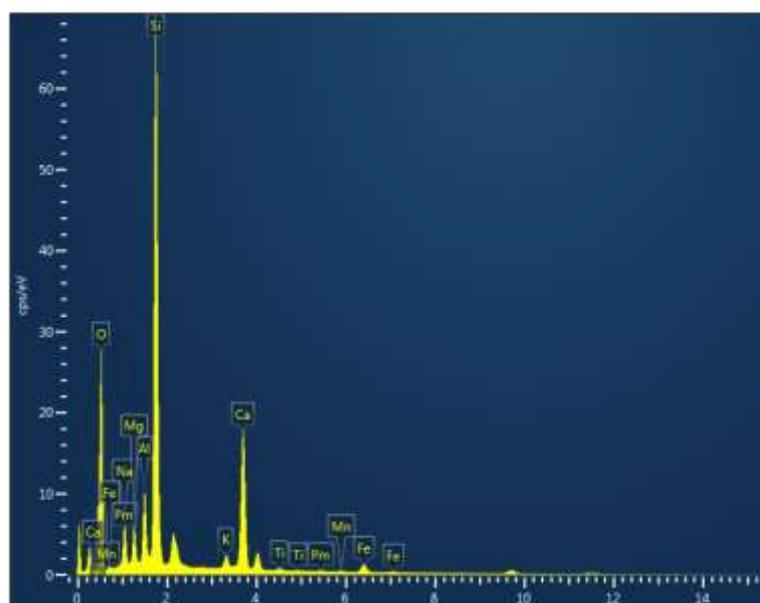
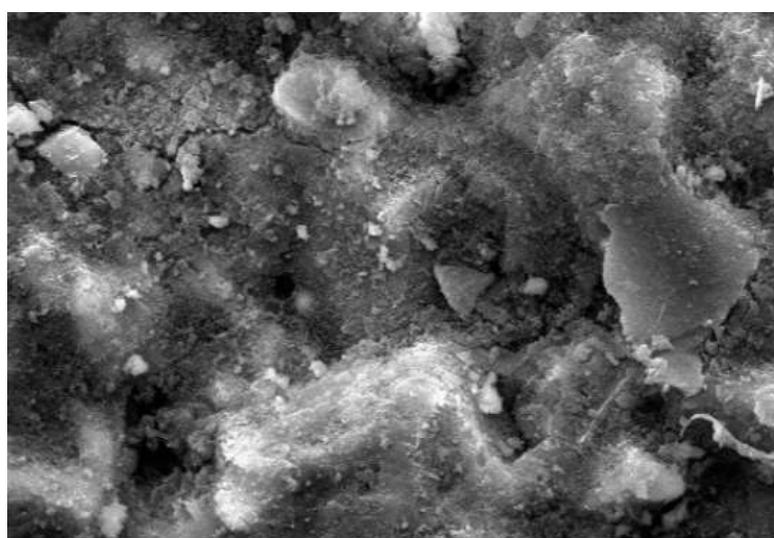
APÊNDICE I – ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA A_{ref}

APÊNDICE J – ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA A_{30c}

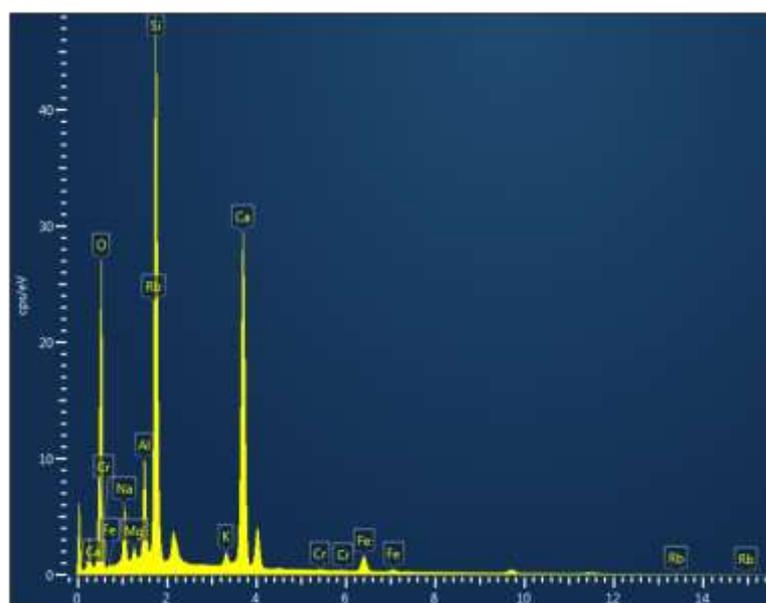
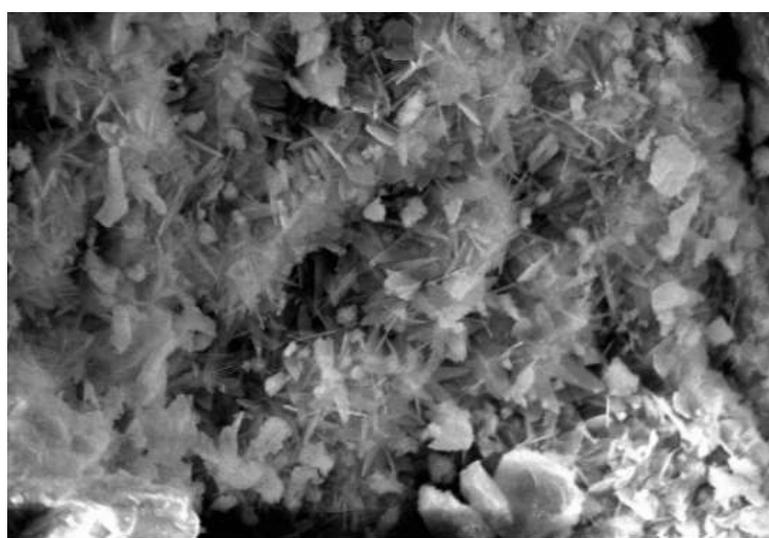
APÊNDICE K – ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA A55e



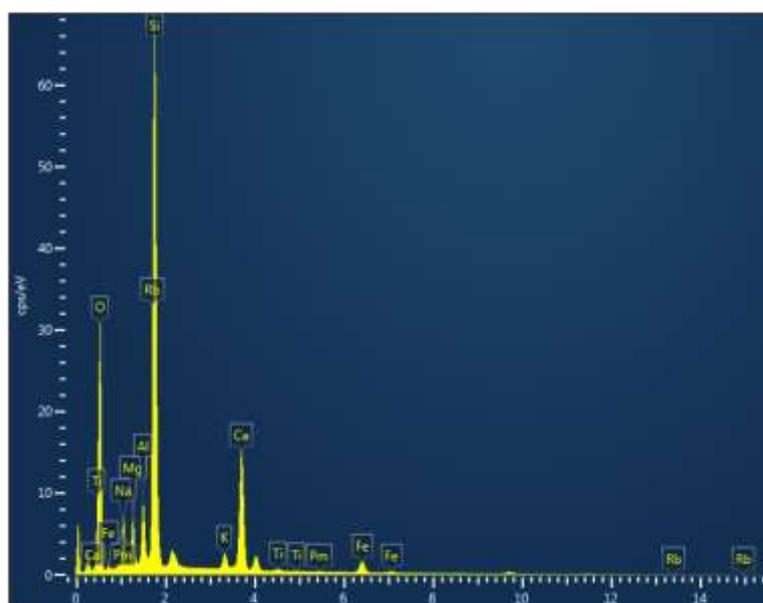
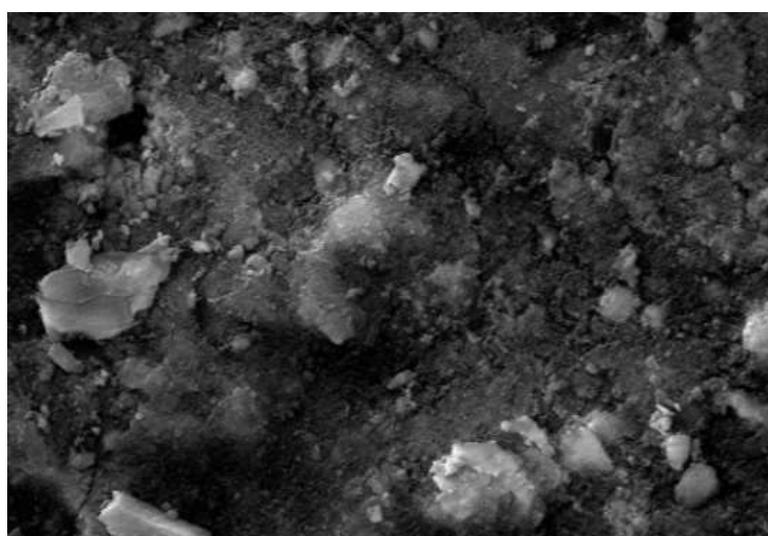
APÊNDICE L – ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA ACP-II-E(a)

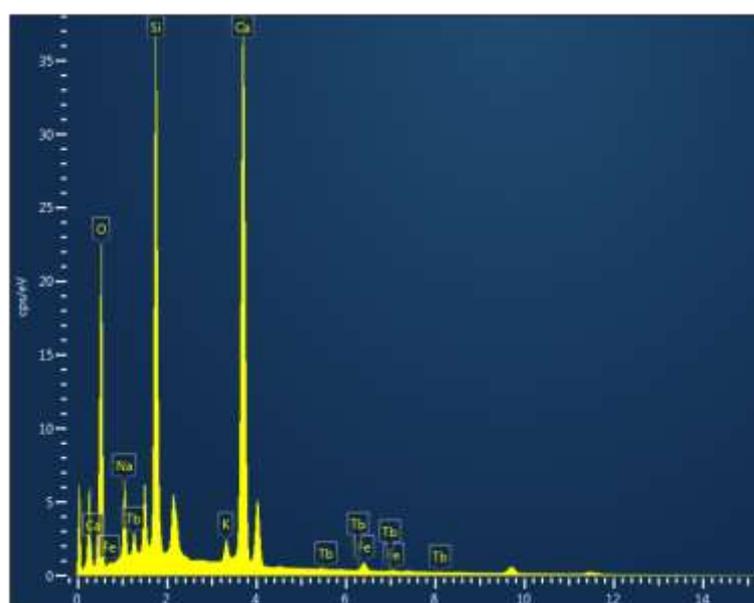
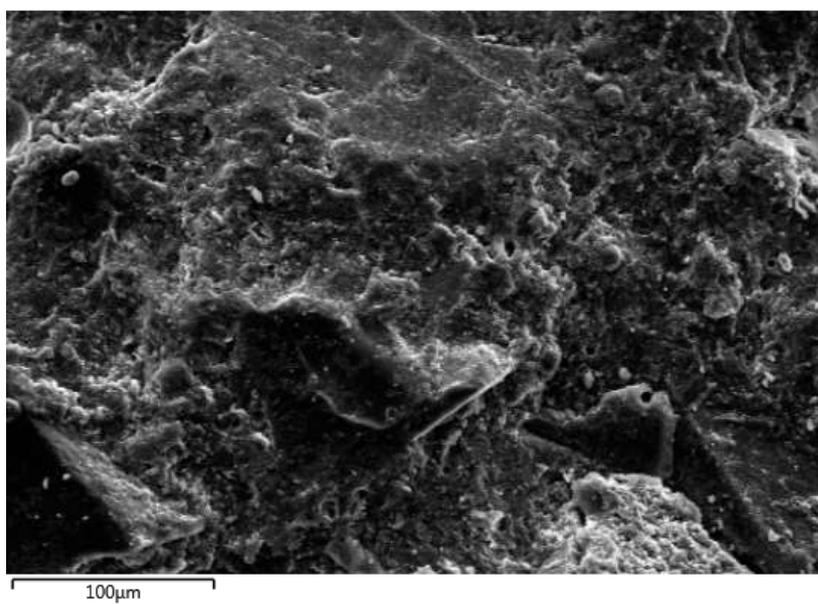


APÊNDICE M – ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA ACP-III(a)

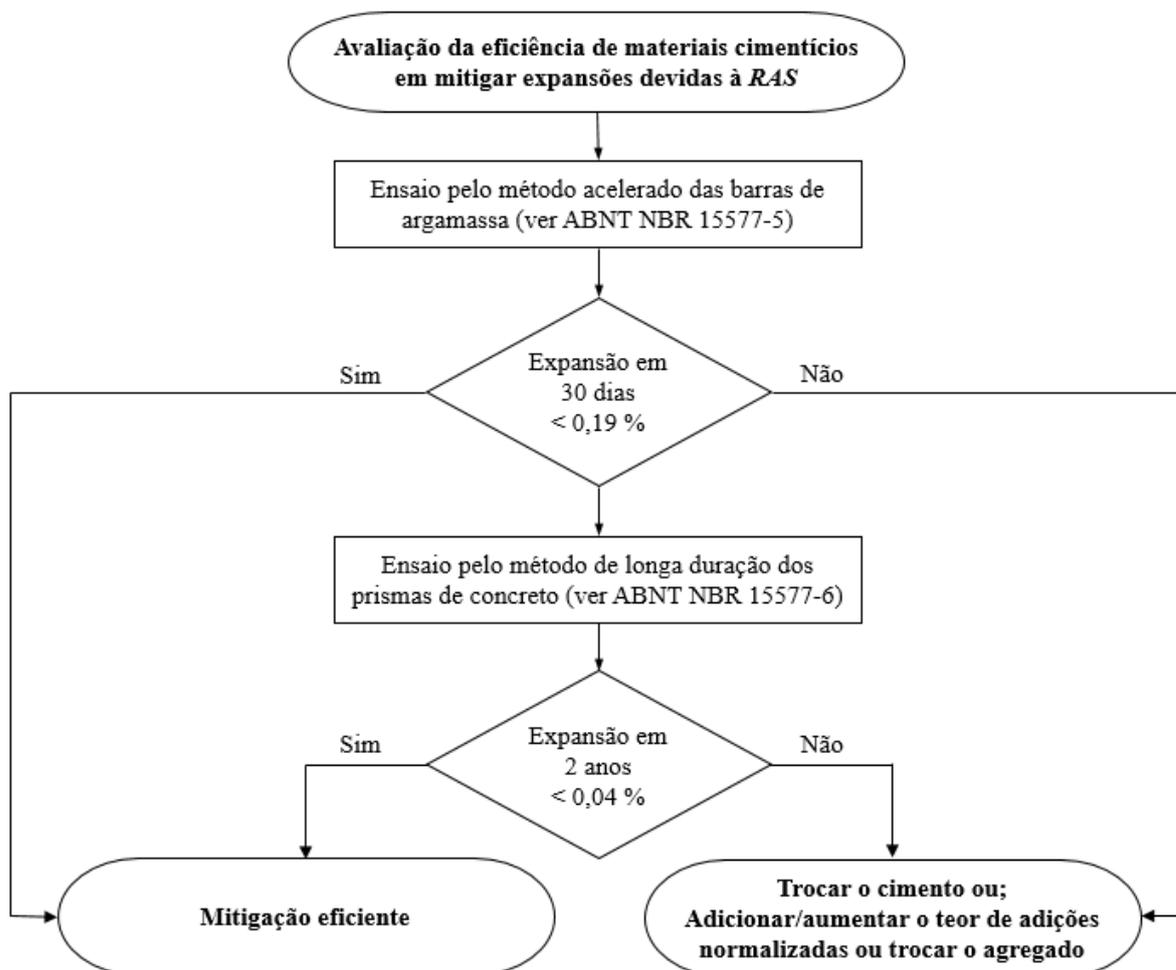


APÊNDICE N – ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA ACP-II-Z(a)



APÊNDICE O – ESPECTRO DE EDS DA ARGAMASSA ACP-IV(a)

ANEXO A – FLUXOGRAMA DE AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE MATERIAIS INIBIDORES EM MITIGAR A EXPANSÃO DEVIDA A RAS



Fonte: adaptado de ABNT NBR 15577-1:2018.

**ANEXO B – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DO
CIMENTO PORTLAND CP V-ARI DA ABCP**

Propriedades químicas do CP V-ARI			
Ensaio	Resultado	Método de Ensaio	Limites ABNT NBR 16697:2018
Anidrido carbônico - CO ₂ (%)	4,72	ABNT NBR NM 20:2012	≤ 5,5
Óxido de magnésio - MgO (%)	0,51	ABNT NBR NM 11-2:2012	≤ 6,5
Anidrido sulfúrico - SO ₃ (%)	2,79	ABNT NBR NM 16:2012	≤ 4,5
Equivalente alcalino (%)	0,87	-	não aplicável
Resíduo insolúvel - RI (%)	1,34	ABNT NBR NM 15:2012	≤ 3,5
Perda ao fogo - PF (%)	5,89	ABNT NBR NM 18:2012	≤ 6,5
Propriedades físicas e mecânicas do CP V-ARI			
Área Específica - Blaine (cm ² /g)	4900	ABNT NBR 16372:2015	não aplicável
Massa específica (g/cm ³)	3,03	ABNT NBR 16605:2017	não aplicável
Finura - resíduo na peneira de 0,075mm (#200) (%)	1,8	ABNT NBR 11579:2013	≤ 6,0
Finura - resíduo na peneira de 0,044mm (#325) (%)	2,0	ABNT NBR 12826:2014	não aplicável
Início de pega (min)	165	ABNT NBR	≥ 60,0
Fim de pega (min)	210	16607:2018	≤ 600,0
Expansibilidade de Le Chatelier - a quente (mm)	0,0	ABNT NBR 11582:2016	≤ 5,0
Resistência à compressão (MPa)			
1 dia	27,6	ABNT NBR	≥ 14,0
3 dias	37,7	7215:1997	≥ 24,0
7 dias	41,7		≥ 34,0
28 dias	48,4		não aplicável

Fonte: Associação Brasileira de Cimento Portland - Relatório de ensaio, período de março/2019.

**ANEXO C – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DO
CIMENTO PORTLAND CP II-Z-32-RS – EMPRESA A**

Propriedades químicas do CP II-Z-32-RS			
Ensaio	Resultado	Método de Ensaio	Limites ABNT NBR 16697:2018
Anidrido carbônico - CO ₂ (%)	3,85	ABNT NBR NM 20:2012	≤ 7,5
Óxido de magnésio - MgO (%)	4,76	ABNT NBR NM 11-2:2012	não aplicável
Anidrido sulfúrico - SO ₃ (%)	2,86	ABNT NBR NM 16:2012	≤ 4,5
Equivalente alcalino (%)	0,83	-	não aplicável
Resíduo insolúvel - RI (%)	11,33	ABNT NBR NM 22:2012	≤ 18,5
Perda ao fogo - PF (%)	6,14	ABNT NBR NM 18:2012	≤ 8,5
Propriedades físicas e mecânicas do CP II-Z-32-RS			
Área Específica - Blaine (cm ² /g)	4109	ABNT NBR 16372:2015	não aplicável
Massa específica (g/cm ³)	3,00	ABNT NBR 16605:2017	não aplicável
Finura - resíduo na peneira de 0,075mm (#200) (%)	2,9	ABNT NBR 11579:2013	≤ 12,0
Finura - resíduo na peneira de 0,044mm (#325) (%)	10,9	ABNT NBR 12826:2014	não aplicável
Início de pega (min)	119,0	ABNT NBR 16607:2017	≥ 60,0
Fim de pega (min)	174,0	16607:2017	≤ 600,0
Expansibilidade de Le Chatelier - a quente (mm)	0,0	ABNT NBR 11582:2016	≤ 5,0
Resistência à compressão (MPa)			
3 dias	23,7	ABNT NBR 7215:1997	≥ 10,0
7 dias	28,6		≥ 20,0
28 dias	35,1		≥ 32,0

Fonte: empresa A - Relatório de ensaio, período de outubro/2019.

**ANEXO D – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DO
CIMENTO PORTLAND CP II-E-32-RS – EMPRESA A**

Propriedades químicas do CP II-E-32-RS			
Ensaio	Resultado	Método de Ensaio	Limites ABNT NBR 16697:2018
Anidrido carbônico - CO ₂ (%)	4,40	ABNT NBR NM 20:2012	≤ 7,5
Óxido de magnésio - MgO (%)	5,29	ABNT NBR NM 11-2:2012	não aplicável
Anidrido sulfúrico - SO ₃ (%)	2,47	ABNT NBR NM 16:2012	≤ 4,5
Equivalente alcalino (%)	0,60	-	não aplicável
Resíduo insolúvel - RI (%)	1,09	ABNT NBR NM 15:2012	≤ 5,0
Perda ao fogo - PF (%)	5,79	ABNT NBR NM 18:2012	≤ 8,5
Propriedades físicas e mecânicas do CP II-E-32-RS			
Área Específica - Blaine (cm ² /g)	3604	ABNT NBR 16372:2015	não aplicável
Massa específica (g/cm ³)	2,98	ABNT NBR 16605:2017	não aplicável
Finura - resíduo na peneira de 0,075mm (#200) (%)	0,9	ABNT NBR 11579:2013	≤ 12,0
Finura - resíduo na peneira de 0,044mm (#325) (%)	9,6	ABNT NBR 12826:2014	não aplicável
Início de pega (min)	218,0	ABNT NBR	≥ 60,0
Fim de pega (min)	279,0	16607:2017	≤ 600,0
Expansibilidade de Le Chatelier - a quente (mm)	0,0	ABNT NBR 11582:2016	≤ 5,0
Resistência à compressão (MPa)			
3 dias	18,3	ABNT NBR	≥ 10,0
7 dias	27,4	7215:1997	≥ 20,0
28 dias	40,7		≥ 32,0

Fonte: empresa A - Relatório de ensaio, período de outubro/2019.

**ANEXO E – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DO
CIMENTO PORTLAND CP II-E-32 – EMPRESA B**

Propriedades químicas do CP II-E-32			
Ensaio	Resultado	Método de Ensaio	Limites ABNT NBR 16697:2018
Anidrido carbônico - CO ₂ (%)	NF*	ABNT NBR NM 20:2012	≤ 7,5
Óxido de magnésio – MgO (%)	2,92	ABNT NBR NM 11-2:2012	não aplicável
Anidrido sulfúrico – SO ₃ (%)	3,48	ABNT NBR NM 16:2012	≤ 4,5
Equivalente alcalino (%)	0,79	-	não aplicável
Resíduo insolúvel – RI (%)	2,69	ABNT NBR NM 15:2012	≤ 5,0
Perda ao fogo – PF (%)	6,24	ABNT NBR NM 18:2012	≤ 8,5
Propriedades físicas e mecânicas do CP II-E-32			
Área Específica – Blaine (cm ² /g)	4028	ABNT NBR 16372:2015	não aplicável
Massa específica (g/cm ³)	2,99	ABNT NBR 16605:2017	não aplicável
Finura – resíduo na peneira de 0,075mm (#200) (%)	1,8	ABNT NBR 11579:2013	≤ 12,0
Finura – resíduo na peneira de 0,044mm (#325) (%)	8,0	ABNT NBR 12826:2014	não aplicável
Início de pega (min)	157	ABNT NBR	≥ 60,0
Fim de pega (min)	207	16607:2017	≤ 600,0
Expansibilidade de Le Chatelier – a quente (mm)	0,5	ABNT NBR 11582:2016	≤ 5,0
Resistência à compressão (MPa)			
3 dias	20,8	ABNT NBR	≥ 10,0
7 dias	27,7	7215:1997	≥ 20,0
28 dias	35,1		≥ 32,0

NF* - não fornecido no relatório.

Fonte: empresa B - Relatório de ensaio, período de janeiro/2020.

**ANEXO F – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DO
CIMENTO PORTLAND CP III-40-RS – EMPRESA A**

Propriedades químicas do CP III-40-RS			
Ensaio	Resultado	Método de Ensaio	Limites ABNT NBR 16697:2018
Anidrido carbônico - CO ₂ (%)	1,32	ABNT NBR NM 20:2012	≤ 5,5
Óxido de magnésio - MgO (%)	5,11	ABNT NBR NM 11-2:2012	não aplicável
Anidrido sulfúrico - SO ₃ (%)	2,73	ABNT NBR NM 16:2012	≤ 4,5
Equivalente alcalino (%)	0,56	-	não aplicável
Resíduo insolúvel - RI (%)	1,04	ABNT NBR NM 15:2012	≤ 5,0
Perda ao fogo - PF (%)	3,81	ABNT NBR NM 18:2012	≤ 6,5
Propriedades físicas e mecânicas do CP III-40-RS			
Área Específica - Blaine (cm ² /g)	4178	ABNT NBR 16372:2015	não aplicável
Massa específica (g/cm ³)	2,95	ABNT NBR 16605:2017	não aplicável
Finura - resíduo na peneira de 0,075mm (#200) (%)	0,5	ABNT NBR 11579:2013	≤ 8,0
Finura - resíduo na peneira de 0,044mm (#325) (%)	4,9	ABNT NBR 12826:2014	não aplicável
Início de pega (min)	219,0	ABNT NBR	≥ 60,0
Fim de pega (min)	273,0	16607:2017	≤ 720,0
Expansibilidade de Le Chatelier - a quente (mm)	0,0	ABNT NBR 11582:2016	≤ 5,0
Resistência à compressão (MPa)			
3 dias	21,7	ABNT NBR	≥ 12,0
7 dias	33,6	7215:1997	≥ 23,0
28 dias	47,3		≥ 40,0

Fonte: empresa A - Relatório de ensaio, período de outubro/2019.

**ANEXO G – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DO
CIMENTO PORTLAND CP IV-32-RS – EMPRESA A**

Propriedades químicas do CP IV-32-RS			
Ensaio	Resultado	Método de Ensaio	Limites ABNT NBR 16697:2018
Anidrido carbônico - CO ₂ (%)	1,86	ABNT NBR NM 20:2012	≤ 5,5
Óxido de magnésio - MgO (%)	4,72	ABNT NBR NM 11-2:2012	não aplicável
Anidrido sulfúrico - SO ₃ (%)	1,83	ABNT NBR NM 16:2012	≤ 4,5
Equivalente alcalino (%)	1,80	-	não aplicável
Resíduo insolúvel - RI (%)	27,63	ABNT NBR NM 22:2012	não aplicável
Perda ao fogo - PF (%)	1,74	ABNT NBR NM 18:2012	≤ 6,5
Propriedades físicas e mecânicas do CP IV-32-RS			
Área Específica - Blaine (cm ² /g)	3571	ABNT NBR 16372:2015	não aplicável
Massa específica (g/cm ³)	2,84	ABNT NBR 16605:2017	não aplicável
Finura - resíduo na peneira de 0,075mm (#200) (%)	0,9	ABNT NBR 11579:2013	≤ 8,0
Finura - resíduo na peneira de 0,044mm (#325) (%)	7,8	ABNT NBR 12826:2014	não aplicável
Início de pega (min)	356,0	ABNT NBR 16607:2017	≥ 60,0
Fim de pega (min)	439,0	16607:2017	≤ 720,0
Expansibilidade de Le Chatelier - a quente (mm)	0,0	ABNT NBR 11582:2016	≤ 5,0
Resistência à compressão (MPa)			
3 dias	19,5	ABNT NBR 7215:1997	≥ 10,0
7 dias	25,4		≥ 20,0
28 dias	40,3		≥ 32,0

Fonte: empresa A - Relatório de ensaio, período de outubro/2019.