UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

CONTRIBUIÇÃO PARA EFICÁCIA DA MITIGAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO: INFLUÊNCIA DE ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES NAS EXPANSÕES AO UTILIZAR ADIÇÕES MINERAIS

CLÁUDIA FLAVIANA CAVALCANTE DA SILVA

RECIFE
2015

CLÁUDIA FLAVIANA CAVALCANTE DA SILVA

CONTRIBUIÇÃO PARA EFICÁCIA DA MITIGAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO: INFLUÊNCIA DE ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES NAS EXPANSÕES AO UTILIZAR ADIÇÕES MINERAIS

Tese apresentada à Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Área de concentração: Estruturas

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro

RECIFE
2015

Catalogação na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

S586c Silva, Cláudia Flaviana Cavalcante da
Contribuição para eficácia da mitigação da reação álcali-agregado: influência de aditivos superplastificantes nas expansões ao utilizar adições minerais / Cláudia Flaviana Cavalcante da Silva. – 2015.
141 f.: il. fig. tab.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Tecnologia e Geociências - CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC, 2015.
Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia Civil. 2. Aditivos superplastificantes. 3. Métodos de ensaios. 4. Reação álcali-agregado. I. Carneiro, Arnaldo Manoel Pereira (Orientador). II. Título.

624 CDD (22.ed) UFPE/BCTG-2017/ 257

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

A comissão examinadora da Defesa de Tese de Doutorado

CONTRIBUIÇÃO PARA EFICÁCIA DA MITIGAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO: INFLUÊNCIA DE ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES NAS EXPANSÕES AO UTILIZAR ADIÇÕES MINERAIS

Defendida por

Cláudia Flaviana Cavalcante da Silva

Considera a candidata APROVADA

Recife, 31 de julho de 2015

Banca Examinadora:

_____
Prof. Dr. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro – UFPE
(orientador)

_____
Prof. Dr. Selmo Chapira Kuperman – USP
(examinador externo)

_____
Profª. Dra. Karoline Alves de Melo Moraes – UFAL
(examinadora externa)

_____
Profª. Dra. Eliana Cristina Barreto Monteiro – UPE
(examinadora externa)

_____
Prof. Dr. Silvio Romero de Melo Ferreira – UFPE
(examinador interno)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Arnaldo Carneiro, pelo constante incentivo, acompanhamento e dedicação na realização deste estudo.

Ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), pela colaboração na disponibilização das dependências para realização dos ensaios; Ao Prof. António Santos Silva, pela paciência, dedicação e valiosa colaboração no aperfeiçoamento desse estudo; Ao Prof. António Bettencourt, pelo apoio na preparação dos corpos de prova no LNEC e pelas valiosas ideias para melhoria dessa pesquisa; Aos colegas do LNEC, Paula Menezes, Luzia Barracha, Fátima Menezes, Fátima Forreta, Nuno Silva e Dora, agradeço pela colaboração, apoio e pelos bons momentos compartilhados.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), especialmente aos professores e funcionários do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (Andréa, Claudiana e Cleide), pelo apoio que me foi dado; Aos laboratoristas do CTG em engenharia civil (UFPE), Cazuza e Ezequiel, meus agradecimentos pela disponibilidade em me auxiliar sempre que precisei.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pelo apoio financeiro, permitindo a dedicação exclusiva às atividades da pesquisa.

À Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), pela colaboração na realização de ensaio laboratorial, em especial a Flávio Munhoz.

Aos amigos do sexto andar, em especial a Elaine Rocha e Juliana, pelo companheirismo, momentos compartilhados, pela amizade e inestimável apoio nos momentos difíceis.

À minha família, em especial às minhas irmãs Fabiane e Carmen, ao meu sobrinho Tavinho, meu cunhado Otávio e a minha mãe Maria José, pela paciência, apoio e compreensão em vários momentos no decorrer do período da realização do doutorado.

A Deus, por ter me conduzido até aqui, dando forças para seguir mesmo nos momentos de maiores dificuldades.

A todos os demais que contribuíram de alguma forma para a realização deste estudo, meus sinceros agradecimentos.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Agregado com fase reativa na solução dos poros devido à estrutura desordenada.....27
FIGURA 2 – Ruptura das ligações do grupo siloxano (Si-O-Si) pelos íons Hidroxila (OH^-).....28
FIGURA 3 – Ruptura do grupo silanol (Si – OH^-) pelos íons hidroxila (OH^-).....28
FIGURA 4 – Atração do SiO^- e cátions alcalinos formando gel sílico-alcalino ao redor do agregado.....29
FIGURA 5 – Gel álcali-sílica exercendo pressão sobre a pasta ou agregado por absorver água.....29
FIGURA 6 – Distribuição dos íons da superfície do sólido de acordo com a dupla camada difusa.....30
FIGURA 7 – Monômero de um lignosulfonato.....36
FIGURA 8 – Monômero de naftaleno sulfonato.....36
FIGURA 9 – Monômero de melamina sulfonato.....37
FIGURA 10 – Monômero de um policarboxilato.....37
FIGURA 11 – Adsorção do aditivo químico na partícula de cimento como monocamada.....39
FIGURA 12 – Adsorção do aditivo químico na partícula de cimento em forma ondulada.....39
FIGURA 13 – Ilustração dos mecanismos de repulsão entre duas partículas: (a) eletrostática, (b) estérica, (c) eletroestérica.....40
FIGURA 14 – Representação esquemática: a) formação de flocos pelas partículas de cimento antes da adição do redutor de água; b) dispersão dos flocos após a adição.....42
FIGURA 15 – Esquematização do programa experimental.....48
FIGURA 16 – Variação de expansão das barras preparadas com agregado potencialmente reativo e adições minerais do estudo preliminar desta tese.....51
FIGURA 17 – Cubo de 2,5 cm^3.....55
FIGURA 18 – Difratograma do cimento CPV ARI: A – C_3S; B – C_2S; C – C_3A; D – C_4AF; H – CH; Q – Quartzo.....60

FIGURA 19 – Difratograma do metacaulim: M – Moscovita (Mica); K – Caulinita; Q – Quarto; Fk – Microclina (Feldspato potássico); Fa – Albita (Feldspato sódico); H – Hematita.....62
FIGURA 20 – Difratograma da sílica ativa.....63
FIGURA 21 – Maciço rochoso da pedreira.....64
FIGURA 22 – Amostra de rocha coletada na pedreira.....64
FIGURA 23 – Análise petrográfica do agregado utilizado. Ampliação 10x.....65
FIGURA 24 – Aditivos químicos utilizados no estudo: (1) naftaleno; (2) lignosulfonato; (3) policarboxilato; e (4) melamina.....66
FIGURA 25 – Granulometria em massa do agregado para ensaio acelerado de expansão.....68
FIGURA 26 – Argamassa na cuba.....69
FIGURA 27 – Moldagem das barras.....69
FIGURA 28 – Barras imersas em solução de hidróxido de sódio.....70
FIGURA 29 – Recipiente com barras armazenadas.....70
FIGURA 30 – Cone na mesa de consistência (*flow table*).....71
FIGURA 31 – Argamassa sem adições e aditivos na mesa de consistência.....71
FIGURA 32 – Ensaio de absorção por capilaridade.....73
FIGURA 33 – Argamassa fragmentada para o ensaio de porosimetria.....74
FIGURA 34 – Dilatômero com a amostra.....74
FIGURA 35 – Dilatômero com dispositivo de vedação.....74
FIGURA 36 – Equipamento *Filling apparatus* para preenchimento do dilatômero.....74
FIGURA 37 – Autoclave.....74
FIGURA 38 – Porosímetro.....74
FIGURA 39 – Amostras com água sendo aquecidas em elevada temperatura.....75
FIGURA 40 – Filtragem do material após a elevada temperatura.....75
FIGURA 41 – Equipamento de espectrofotometria de absorção atômica.....76
FIGURA 42 – Amostras sendo ensaiadas.....76
FIGURA 43 – Amostra fraturada para análise no microscópio.....77
FIGURA 44 – Equipamento de metalização.....78
FIGURA 45 – Amostras metalizadas.....78
FIGURA 46 – Amostra metalizada fixada no porta-amostras.....78
FIGURA 47 – Equipamento para o ensaio do MEV.....78
FIGURA 48 – Variação dimensional das barras com sílica ativa e metacaulim.....79

FIGURA 49 – Resultado de expansão de argamassa aos 16 dias com uso de metacaulim e os três teores dos aditivos químicos.....80
FIGURA 50 – Resultado de expansão de argamassa aos 30 dias com uso de metacaulim e os três teores dos aditivos químicos.....82
FIGURA 51 – Resultado de expansão de argamassa aos 16 dias com uso de sílica ativa e os três teores dos aditivos químicos.....83
FIGURA 52 – Resultado de expansão de argamassa aos 30 dias com uso de sílica ativa e os três teores dos aditivos químicos.....84
FIGURA 53 – Médias das expansões dos três teores (mínimo, ótimo e máximo) de todos os aditivos superplastificante com metacaulim.....85
FIGURA 54 – Médias das expansões dos três teores (mínimo, ótimo e máximo) de todos os aditivos superplastificante com sílica ativa.....86
FIGURA 55 – Resultado de expansão de argamassa aos 16 dias com uso de metacaulim e sílica ativa com os superplastificantes com teor ótimo teor obtido através do espalhamento especificado na norma de expansão.....88
FIGURA 56 – Resultado de expansão de argamassa aos 30 dias com uso de metacaulim e sílica ativa com os superplastificantes com teor ótimo e teor obtido através do espalhamento especificado na norma de expansão.....89
FIGURA 57 – Argamassas com e sem as pozolanas após os 30 golpes no *flow table*.....90
FIGURA 58 – Argamassas com as adições minerais e os três teores de policarboxilato e melamina após os 30 golpes no *flow table*.....91
FIGURA 59 – Argamassas com as adições minerais e os três teores de lignosulfonato e naftaleno após os 30 golpes no *flow table*.....92
FIGURA 60 – Gráfico de espalhamento *versus* expansão de argamassa aos 30 dias, com uso de sílica ativa e metacaulim, e os três teores dos aditivos químicos.....93
FIGURA 61 – Correlação entre o espalhamento e a expansão de argamassas aos 30 dias, com uso de sílica ativa e metacaulim, e os três teores dos aditivos químicos.....93
FIGURA 62 – Teor de ar *versus* expansão das argamassas com uso de metacaulim e os superplastificantes.....95

FIGURA 63 – Teor de ar *versus* expansão das argamassas com uso de sílica ativa e os superplastificantes.....96
FIGURA 64 – Correlação entre o teor de ar e a expansão de argamassas aos 30 dias, com uso de metacaulim e sílica ativa com os três teores dos aditivos químicos.....97
FIGURA 65 – Gráficos de correlação: (a) espalhamento *versus* expansão das argamassas; (b) teor de ar *versus* expansão das argamassas.....98
FIGURA 66 – Absorção por capilaridade das argamassas, no período de 24hs, com metacaulim e teor mínimo e máximo de aditivos químicos. Amostras do ensaio de absorção aos 2 dias após a moldagem.....99
FIGURA 67 – Absorção por capilaridade das argamassas, no período de 24hs, com sílica ativa e teor mínimo e máximo de aditivos químicos. Amostras do ensaio de absorção aos 2 dias após a moldagem.....100
FIGURA 68 – Absorção por capilaridade no período de 24hs *versus* expansão das argamassas com metacaulim e teor mínimo e máximo de aditivos químicos. Amostras do ensaio de absorção aos 2 dias após a moldagem.....101
FIGURA 69 – Absorção por capilaridade no período de 24hs *versus* expansão das argamassas com sílica ativa e teor mínimo e máximo de aditivos químicos. Amostras do ensaio de absorção aos 2 dias após a moldagem.....102
FIGURA 70 – Gráfico de correlação do teor de ar *versus* absorção capilar das argamassas com as pozolanas e os aditivos químicos.....103
FIGURA 71 – Evolução do incremento da porosidade das argamassas com sílica ativa e o teor mínimo dos aditivos superplastificantes na idade de 2 dias.....104
FIGURA 72 – Distribuição de poros das argamassas com sílica ativa e o teor mínimo de superplastificantes aos 2 dias.....104
FIGURA 73 – Evolução do incremento da porosidade das argamassas com sílica ativa e o teor máximo dos aditivos aos 2 dias.....105
FIGURA 74 – Distribuição de poros das argamassas com sílica ativa e o teor máximo de superplastificantes aos 2 dias *versus* expansão aos 30 dias.....105

FIGURA 75 – Correlação entre a porosidade total e a expansão de argamassas aos 30 dias, com uso de sílica ativa com os teores mínimos e máximos dos aditivos químicos.....106
FIGURA 76 – Gráficos da sílica ativa e os teores mínimo e máximo dos superplastificantes: (a) absorção capilar *versus* expansão; (b) porosidade total *versus* expansão.....107
FIGURA 77 – Teores de Na_2O na idade de 30 dias para as diversas composições de argamassas obtidas por espectrofotometria de absorção atômica.....108
FIGURA 78 – Teores de K_2O na idade de 30 dias para as diversas composições de argamassa, obtidos por espectrofotometria de absorção atômica.....109
FIGURA 79 – Teores de Na_2Oeq na idade de 30 dias para as diversas composições de argamassa, obtidos por espectrofotometria de absorção atômica.....110
FIGURA 80 – Teores de Na_2Oeq na idade de 2 e 30 dias para argamassas com sílica ativa e metacaulim com teor máximo de policarboxilato e melamina, obtidos por espectrofotometria de absorção atômica.....111
FIGURA 81 – Gráfico de expansão *versus* Na_2Oeq das argamassas com as pozolanas e teor máximo de superplastificantes na idade de 30 dias.....112
FIGURA 82 – Gráficos de correlação de equivalente alcalino *versus* expansão das argamassas com as pozolanas e os aditivos (melamina, lignosulfonato e naftaleno).....113
FIGURA 83 – Amostra MK: a) Poro preenchido com produto da reação; b) EDS do gel gretado da RAA.....114
FIGURA 84 – Amostra MK-PO(máx): a) Micrografia dos compostos formados na amostra; b) EDS 1 e EDS 2; c) Gel da RAA na superfície do agregado; d) EDS 3 do gel da RAA apresentando uma composição sílico-cálcico alcalino.....115
FIGURA 85 – Amostra MK-ME(máx): a) Poro preenchido com produtos da reação; b) EDS 1 do gel; c) área com gel da RAA; d) EDS 2 do gel.....116
FIGURA 86 – Amostra MK-LI(máx): a) Poro preenchido com produtos da reação; b) EDS 1 do gel da RAA; c) Agregado revestido por gel da RAA; d) EDS 2 do gel da RAA.....117
FIGURA 87 – Amostra MK-NA(máx): a) Poro preenchido com produtos da reação; b) EDS 1 do gel da RAA; c) Gel da RAA; d) EDS 2 do gel da RAA.....118

FIGURA 88 – Amostra SA: a) Poro preenchido com produto cristalino da reação (gel); b) EDS 1 do gel; c) Micrografia do composto portlandita formado; d) EDS 2 da portlandita.....119
FIGURA 89 – Amostra SA-PO(máx): a) Poro preenchido com gel maciço da RAA; b) EDS 1 do gel; c) Gel da RAA no poro; d) EDS 2 do gel da RAA.....120
FIGURA 90 – Amostra SA-ME(máx): a) Poro preenchido com gel gretado da RAA; b) EDS 1 do gel; c) Micrografia do composto portlandita; d) EDS 2 da portlandita.....121
FIGURA 91 – Amostra SA-LI(máx): a) Poro preenchido com gel da RAA maciço gretado; b) EDS 1 do gel; c) Micrografia do composto portlandita com formação de feixes de cristais lamelares.....122
FIGURA 92 – Amostra SA-NA(máx): a) Poro revestido com gel da RAA; b) EDS 1 do gel; c) Micrografia do composto portlandita com morfologia cúbica; d) EDS 2 da portlandita.....123
FIGURA 93 – Aspecto da superfície das amostras com o metacaulim e a sílica ativa com teor máximo dos aditivos policarboxilato e melamina, através da observação do MEV.....126
FIGURA 94 – Aspecto da superfície das amostras com o metacaulim e a sílica ativa com teor máximo dos aditivos lignosulfonato e naftaleno, através da observação do MEV.....127

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – Magnitude de expansão em função de aditivo químico e adição mineral.....22
QUADRO 2 – Resumo das combinações dos materiais das argamassas do ensaio de expansão das barras.....53
QUADRO 3 – Resumo da dosagem das argamassas.....53
QUADRO 4 – Resumo da estruturação do estudo.....54
QUADRO 5 – Resultado de espalhamento (após os 30 golpes no *flow table*) com uso de sílica ativa, metacaulim e os três teores dos aditivos químicos.....90
QUADRO 6 – Relação entre as taxas da composição dos géis da RAA.....125

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Proporções de sílica ativa e metacaulim em que se obteve inibição da RAA.....50
TABELA 2 – Características físicas e mecânicas do cimento.....58
TABELA 3 – Características químicas do cimento.....59
TABELA 4 – Características químicas, mecânicas e físicas das adições minerais.....61
TABELA 5 – Características químicas do agregado.....64
TABELA 6 – Dosagens dos aditivos químicos em argamassas com sílica ativa e metacaulim.....66
TABELA 7 – Características físicas e químicas dos aditivos.....67
TABELA 8 – Granulometria do agregado para ensaio acelerado de expansão.....68
TABELA 9 – Análise de variância para expansão das argamassas com metacaulim aos 16 dias, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).....81
TABELA 10 – Análise de variância para expansão das argamassas com metacaulim aos 30 dias, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).....82
TABELA 11 – Análise de variância para expansão das argamassas com sílica ativa aos 16 dias, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos (mínimo, ótimo e máximo).....84
TABELA 12 – Análise de variância para expansão das argamassas com sílica ativa aos 30 dias, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).....85
TABELA 13 – Valores do espalhamento de norma ±7,5% (205,0 a 238,0 mm).....89
TABELA 14 – Densidade de massa e teor de ar das argamassas no estado fresco utilizando as adições minerais e os aditivos químicos.....94

TABELA 15 – Análise de variância para o teor de ar das argamassas com metacaulim e superplastificantes, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).....96
TABELA 16 – Análise de variância para o teor de ar das argamassas com sílica ativa e superplastificantes, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).....96
TABELA 17 – Análise de variância para absorção capilar com metacaulim aos 2 dias, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).....100
TABELA 18 – Análise de variância para absorção capilar com sílica ativa aos 2 dias, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).....101

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Al_2O_3	- Óxido de alumínio
$Al_2Si_2O_7$	- Metacaulinita
CaO	- Óxido de cálcio
C_3A	- Aluminato tricálcico
C_4AF	- Ferro-aluminato tetracálcico
C_3AH_6	- Aluminato de cálcio hidratado
C_2ASH_8	- Alumino-silicato hidratado
CBDB	- Comitê Brasileiro de Barragens
CH	- Hidróxido de cálcio ou $Ca(OH)_2$ ou portlandita
CO_2	- Dióxido de carbono
CP	- Argamassa com 100% de cimento Portland, sem aditivo químico
C_2S	- Silicato dicálcico
C_3S	- Silicato tricálcico
CSH	- Silicato de cálcio hidratado
DRX	- Difração de raio-X
EAA	- Espectrofotometria de absorção atômica
EDS	- Energy dispersive spectroscopy
Fe_2O_3	- Óxido de ferro
HNO_3	- Ácido nítrico
K_2O	- Óxido de potássio
$K_2Si_2O_5$	- Dimetassilicato de potássio
LI	- Lignosulfonato
ME	- Melamina
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MgO	- Óxido de magnésio
MK	- Amostra com 85% cimento Portland e 15% metacaulim
MK-LI(mín)	- Amostra com 15% metacaulim, 85% cimento e teor mínimo de lignosulfonato
MK-LI(óti)	- Amostra com 15% metacaulim, 85% cimento e teor ótimo de lignosulfonato
MK-LI(máx)	- Amostra com 15% metacaulim, 85% cimento e teor máximo de lignosulfonato
MK-ME(mín)	- Amostra com 15% metacaulim, 85% cimento e teor mínimo de melamina
MK-ME(óti)	- Amostra com 15% metacaulim, 85% cimento e teor ótimo de melamina
MK-	- Amostra com 15% metacaulim, 85% cimento e teor máximo de melamina
MK-NA(mín)	- Amostra com 15% metacaulim, 85% cimento e teor mínimo de naftal
MK-NA(óti)	- Amostra com 15% metacaulim, 85% cimento e teor ótimo de naftalen
MK-NA(máx)	- Amostra com 15% metacaulim, 85% cimento e teor máximo de naftaleno
MK-PO(mín)	- Amostra com 15% metacaulim, 85% cimento e teor mínimo de policarboxilato

MK-PO(óti)	- Amostra com 15% metacaulim, 85% cimento e teor ótimo de policarboxilato
MK-PO(máx)	- Amostra com 15% metacaulim, 85% cimento e teor máximo de policarboxilato
NA	- Naftaleno
Na_2O	- Óxido de sódio
Na_2O_{eq}	- Equivalente alcalino
NaOH	- Hidróxido de sódio
$Na_2Si_2O_5$	- Dimetassilicato de sódio
OH^-	- Hidroxila
PO	- Policarboxilato
RAA	- Reação álcali-agregado
RAC	- Reação álcali-carbonato
RAS	- Reação álcali-sílica
RASS	- Reação álcali-silicato
RILEM	- Réunion International des Laboratoires et Experts des Matériaux
RMR	- Região Metropolitana do Recife
SA	- Argamassa com 85% de cimento Portland e 15% de sílica ativa
SA-LI(mín)	- Amostra com 15% sílica ativa, 85% cimento e teor mínimo de lignosulfonato
SA-LI(óti)	- Amostra com 15% sílica ativa, 85% cimento e teor ótimo de lignosulfonato
SA-LI(máx)	- Amostra com 15% sílica ativa, 85% cimento e teor máximo de lignosulfonato
SA-ME(mín)	- Amostra com 15% sílica ativa, 85% cimento e teor mínimo de melamina
SA-ME(óti)	- Amostra com 15% sílica ativa, 85% cimento e teor ótimo de melamina
SA-ME(máx)	- Amostra com 15% sílica ativa, 85% cimento e teor máximo de melamina
SA-NA(mín)	- Amostra com 15% sílica ativa, 85% cimento e teor mínimo de naftaleno
SA-NA(óti)	- Amostra com 15% sílica ativa, 85% cimento e teor ótimo de naftaleno
SA-NA(máx)	- Amostra com 15% sílica ativa, 85% cimento e teor máximo de naftaleno
SA-PO(mín)	- Amostra com 15% sílica ativa, 85% cimento e teor mínimo de policarboxilato
SA-PO(óti)	- Amostra com 15% sílica ativa, 85% cimento e teor ótimo de policarboxilato
SA-PO(máx)	- Amostra com 15% sílica ativa, 85% cimento e teor máximo de policarboxilato
SiO_2	- Dióxido de silício ou sílica
Si-OH	- Silanol
SO_3	- Óxido de enxofre
SP	- Superplastificante

RESUMO

A reação álcali-agregado (RAA) é uma reação química que ocorre em estruturas de concreto, e consiste no processo em que minerais reativos dos agregados reagem com hidróxidos alcalinos, resultando na formação de um gel de sílica que em presença de água pode expandir. A RAA requer a atuação conjunta de água, agregado reativo e álcalis, que estes podem ser originados de várias fontes. As adições minerais e os aditivos químicos são materiais suplementares do concreto que interferem na RAA. Existem lacunas no conhecimento da RAA sobre questões importantes, como a contribuição negativa ou positiva dos aditivos superplastificantes nesta manifestação patológica. Deste modo, abre-se espaço para um estudo envolvendo a investigação de características de argamassas que estão atreladas a consistência, porosidade, alcalinidade e compostos químicos do gel. Este estudo tem como objetivo principal avaliar a influência de aditivos superplastificantes utilizando adições minerais (metacaulim e sílica ativa) quanto à RAA, fazendo uso das propriedades das argamassas no estado fresco e endurecido bem como da sua microestrutura, contribuindo para a eficácia da mitigação. Neste estudo, foram produzidas argamassas utilizando 15 % de cada adição mineral em substituição ao cimento, fazendo uso de quatro aditivos superplastificantes, com teores mínimos, ótimos e máximos, totalizando 27 combinações. Esses aditivos são o policarboxilato (PO), lignosulfonato (LI), naftaleno (NA) e a melamina (ME). Foram realizados nas argamassas os seguintes ensaios: densidade de massa e ar incorporado; ensaios na mesa de consistência (*flow table*); ensaio acelerado de barras de argamassa; absorção por capilaridade; porosimetria por intrusão de mercúrio; microscopia eletrônica de varredura e espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados mostraram que o tipo e teor dos aditivos interferem na expansão da RAA, existindo tendência das maiores expansões serem obtidas com o aumento dos teores de aditivos com cada uma das pozolanas. As argamassas com o aditivo melamina apresentaram pequena variação, permanecendo próximo ao valor de referência, o que não ocorreu com as demais amostras. Conclui-se que a consistência e o teor de ar das argamassas com os aditivos interferem no comportamento da RAA. As menores absorções capilares acarretaram maiores expansões, tendo contribuição nas menores quantidades de poros, o que faz com que essas argamassas com os aditivos superplastificantes não tenham espaço suficiente para acomodar o gel. Não se comprovou a contribuição dos álcalis dos aditivos nas expansões da RAA. No entanto foi comprovada a interferência da alcalinidade através da solubilidade dos agregados no comportamento da RAA. Como os aditivos superplastificantes são utilizados em campo considerando seu teor ótimo, o uso do teor de norma pode estar subestimando as expansões, sendo recomendado que esta constatação seja levada em consideração em futuras revisões da norma NBR 15577-5.

PALAVRAS-CHAVE: Aditivos superplastificantes. Métodos de ensaios. Reação álcali-agregado.

ABSTRACT

Alkali-aggregate reaction (AAR) is a chemical reaction that occurs in concrete structures and consists of the process in which reactive minerals of the aggregates react with alkaline hydroxides, resulting in the formation of silica gel that can expand in the presence of water. AAR requires the joint action of water, reactive aggregate and alkalis, which can originate from several sources. Mineral admixtures and chemical admixtures are supplementary concrete materials that interfere with AAR. There are gaps in AAR knowledge on important issues, such as negative or positive contribution of superplasticizers to this pathological manifestation. Thus, space is open for a study involving the investigation of mortars characteristics that are linked to consistency, porosity, alkalinity and chemical compounds of gel. The main objective of this study is to evaluate the influence of superplasticizers, using mineral admixtures (metakaolin and silica fume) on AAR, using mortars properties in the fresh and hardened state as well as their microstructure, contributing to the mitigation effectiveness. In this study, mortars were produced using 15% of each mineral admixtures replacing the cement, making use of four superplasticizers, with minimum, optimum and maximum contents, totaling 27 combinations. These admixtures are polycarboxylate (PO), lignosulfonate (LI), naphthalene (NA) and melamine (ME). The following tests were performed on the mortars: mass density and air incorporated; tests on the table of consistency (flow table); accelerated mortar-bar tests; capillary water absorption; mercury intrusion porosimetry; scanning electron microscopy and atomic absorption spectrophotometry. The results showed that the type and content of the chemical admixtures interfere in AAR expansion, with tendency of larger expansions to be obtained with the increase of the chemical admixtures content with each one of the pozzolans. Mortars with the melamine based superplasticier presented small variation, remaining close to reference value, which did not occur with the other samples. It is concluded that consistency and mortar air content with the additives interfere in AAR behavior. Smaller capillary absorptions resulted in larger expansions, contributing to the smaller amounts of pores, which means that these mortars with superplasticizers do not have enough room to accommodate gel. Alkali contribution of the additives in AAR expansions was not proved, however, alkalinity interference was proved through solubility of the aggregates in RAA behavior. As the superplasticizers are used in the field, considering their optimum content, the use of the standard content may be underestimating the expansions, and it is recommended that this finding be taken into account in future revisions of the standard NBR 15577-5.

KEYWORDS: Superplasticizers. Test methods. Alkali-aggregate reaction.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO..... 20
1.1 CONTEXTO E JUSTIFICATIVA..... 20
1.2 OBJETIVOS..... 24
1.2.1 Objetivo geral..... 24
1.2.2 Objetivos específicos..... 25
1.3 ESTRUTURA DA TESE..... 25
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... 26
2.1 DEFINIÇÃO E MECANISMO DE EXPANSÃO DA RAA..... 26
2.2 MATERIAIS SUPLEMENTARES DO CONCRETO QUE INTERFEREM NA RAA..... 31
2.2.1 Adições minerais..... 31
2.2.2 Aditivos superplastificantes..... 35
2.3 EFEITO DO ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE NOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS, NA ARGAMASSA E NO CONCRETO QUANTO À RAA..... 41
2.3.1 Estado fresco e endurecido..... 42
2.3.2 Microestrutura..... 44
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL..... 48
3.1 INTRODUÇÃO..... 48
3.2 PLANEJAMENTO DO ESTUDO..... 49
3.2.1 Organização das atividades..... 49
3.2.2 Análise estatística..... 56
3.3 MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO..... 57
3.3.1 Cimento..... 58
3.3.2 Adição mineral..... 60
3.3.3 Agregado..... 63
3.3.4 Aditivo químico..... 66
3.4 MÉTODOS E ENSAIOS..... 67
3.4.1 Ensaio acelerado..... 67
3.4.2 Mesa de consistência..... 70
3.4.3 Densidade de massa e ar incorporado..... 71

3.4.4 Absorção por capilaridade..... 72
3.4.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio..... 73
3.4.6 Espectrofotometria de absorção atômica..... 75
3.4.7 Microscopia eletrônica de varredura..... 77
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 79
4.1 ENSAIO ACELERADO..... 79
4.2 MESA DE CONSISTÊNCIA..... 89
4.3 DENSIDADE DE MASSA E AR INCORPORADO..... 94
4.4 ABSORÇÃO POR CAPILARIDADE..... 98
4.5 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO..... 103
4.6 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA..... 107
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..... 113
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS..... 129
5.1 CONCLUSÕES..... 129
5.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS..... 131
REFERÊNCIAS..... 132
APÊNDICES..... 139
APÊNDICE A – Resultado do teor ótimo dos aditivos químicos..... 139

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E JUSTIFICATIVA

O concreto é um material de construção bastante utilizado em todo o mundo e está sujeito a problemas patológicos, originados por seus materiais constituintes e pelo ambiente em que se encontra inserido. Um desses problemas é a reação álcali-agregado (RAA), que consiste numa reação química em que alguns constituintes do agregado reagem com hidróxidos alcalinos normalmente provenientes do cimento, formando um gel o qual em presença de água se expande podendo originar fissuras, comprometendo a estrutura (SILVA; MONTEIRO; GUSMÃO, 2011). De acordo com o Comitê Brasileiro de Barragens - CBDB (1999), a microfissuração da estrutura pode levar a perdas de resistência e à redução do módulo de elasticidade do concreto.

Atualmente, existem inúmeras obras de concreto afetadas pela RAA em mais de 35 países, obtendo-se relatos de mais de 150 casos de barragens com essa reação. No Brasil, a preocupação com essa manifestação patológica tem crescido nos últimos anos, sobretudo pelo crescente número de barragens que vem sendo construídas no país e pela elevada quantidade de fundações de pontes e de edifícios apresentando essa reação deletéria em vários estados e principalmente no estado de Pernambuco. Foram descobertos mais de 20 casos de elementos de fundação com reação álcali-agregado na Região Metropolitana do Recife (RMR) com idade entre 3 e 30 anos (ANDRADE, 2006), o que evidencia a importância do estudo desta manifestação patológica para a nossa região.

A principal fonte dos álcalis no concreto é o cimento Portland, embora seus constituintes tais como adições minerais, alguns agregados e aditivos químicos, possam contribuir na sua alcalinidade. A RAA requer a atuação conjunta de água, agregado reativo e álcalis. Sua prevenção depende da reatividade do agregado, do teor alcalino do concreto ou afastamento da umidade. Caso não seja possível eliminar um desses fatores, as adições minerais são os materiais mais utilizados como forma de mitigação, existindo várias adições disponíveis para esta finalidade. Atualmente, o metacaulim, a sílica ativa e cinza volante têm mostrado satisfatória atividade pozolânica no combate a RAA.

Tem-se conhecimento de que o uso de algumas adições minerais requer elevada relação água/aglomerante, porém o elevado consumo de água afeta algumas propriedades

no estado fresco e endurecido, acarretando, dentre outros fatores, a redução da resistência mecânica e consequentemente da durabilidade das argamassas e concretos. Como o elevado teor de água prejudica estes fatores no concreto e na argamassa, tem-se conhecimento da necessidade da utilização de aditivos químicos, como os plastificantes e superplastificantes visando à obtenção da consistência requerida da massa fresca sem que aumente o teor de água.

Um ponto importante sobre a pozolana sílica ativa é que esta necessita ser bem dispersa na massa fresca com uso de aditivos químicos, pois quando o sistema não se torna bem disperso, as partículas de sílica ativa tendem a aglomerar-se, podendo provocar a RAA, pois essas partículas aglomeradas fazem a função do agregado reativo. A fim de amenizar a ocorrência desses fatores prejudiciais ao concreto, se recomenda o uso de aditivos químicos como os plastificantes e superplastificantes.

Existem aditivos redutores de água à base de policarboxilato (PO), melamina (ME), lignosulfonato (LI) e naftaleno (NA) que apresentam variados mecanismos de atuação e distintas composições químicas. Além disso, estes aditivos originam diferentes dispersões das partículas de materiais cimentícios, acarretam alteração das propriedades no estado fresco e endurecido de argamassas e concretos, dentre outros.

Como essas diferentes características dos aditivos interferem no comportamento do concreto e argamassa, percebe-se que o seu efeito no comportamento da RAA pode-se apresentar diferenciado, podendo interferir de maneira significativa. Neste sentido destacam-se os estudos realizados por Farias, Hasparyk e Andrade (2007), Tosun, Felekoglu e Baradan (2007) e Leemann, Lothenbach e Thalmann (2011) em que se observou o aumento das expansões quando se utilizou os superplastificantes à base de naftaleno, obtendo-se divergência das expansões ao utilizar os aditivos policarboxilato e lignosulfonato. Farias, Hasparyk e Andrade (2007) observaram, no estudo com melamina, elevada expansão encontrando-se no mesmo nível da amostra de referência (argamassa sem superplastificante). No estudo deste último grupo de autores, obteve-se redução da expansão com uso de policarboxilato e elevada expansão com uso de melamina, ambas sem adição mineral e, com utilização de sílica ativa, as amostras com melamina reduziram a expansão obtendo-se o mesmo nível de expansão das amostras com policarboxilato. Este resultado difere do comportamento destes dois superplastificantes sem uso de sílica ativa em que, com a utilização da melamina, apresentou aumento de expansão e com o policarboxilato, a menor expansão dentre todas as amostras. O Quadro 1 apresenta uma melhor visualização do que foi mencionado.

QUADRO 1 - Magnitude de expansão em função de aditivo químico e adição mineral.

Autor	Aditivo químico	Resultado de Expansão
[1] Tosun, Felekoglu e Baradan (2007) [2] Leemann, Lothenbach e Thalmann (2011) [3] Farias, Hasparyk e Andrade (2007)	Naftaleno [1] (0,4%, 1,0%,1,5%) (sem adição [2] (0,6%) mineral) [3] (0,7%)	(↑) expansão
[1] Tosun, Felekoglu e Baradan (2007) [2] Leemann, Lothenbach e Thalmann (2011)	* Policarboxilato [1] (0,4%, 1,2%, 1,6%) (sem adição [2] (0,2%, 0,4%) mineral)	(↑) expansão
Farias, Hasparyk e Andrade (2007)	Policarboxilato (0,5%) (sem adição mineral)	(↓) expansão
Farias, Hasparyk e Andrade (2007)	Melamina (0,6%) (sem adição mineral)	(↑) expansão
Farias, Hasparyk e Andrade (2007)	Melamina (0,6%) Policarboxilato (0,5%) (com adição mineral - sílica ativa)	(=) expansão entre si

* O teor de 1,6% de policarboxilato apresentou redução da expansão dos corpos de prova.

FONTE: A autora.

Diante do que foi exibido, pode-se verificar que com a maioria dos aditivos estudados, não existe uma regularidade a qual indique se cada tipo de superplastificante apresenta comportamento positivo ou negativo quanto à expansão da RAA em relação às amostras de referência, necessitando de maior investigação.

Ainda em relação às referidas pesquisas, no estudo de Leemann, Lothenbach e Thalmann (2011) foi investigada a expansão de barras e a solução dos poros das argamassas, observando-se que quanto maior o teor alcalino (de sódio e potássio) dos aditivos químicos maior é a expansão da RAA. Este grupo de autores mencionou que a expansão está associada ao teor de álcalis dos aditivos. Entretanto se fazem necessárias novas investigações por não existirem estudos que confirmem esta constatação, pois se sabe que o teor alcalino desses aditivos químicos é bastante reduzido na massa de concreto pelo fato de utilizar pequena quantidade, o que pode não estar interferindo consideravelmente na expansão, sendo mascarada por outros fatores.

O estudo realizado por Tosun, Felekoglu e Baradan (2007) indicou que a consistência das argamassas é um fator que interfere na expansão, tendo influência no tipo e na

quantidade dos aditivos químicos. Estes autores relatam que a utilização do teor máximo de lignosulfonato e naftaleno resultou no aumento da expansão devido à perda da estabilidade da argamassa, que gera aumento da absorção de água por capilaridade. De acordo com os mesmos autores, a argamassa com policarboxilato apresentou redução da expansão devido à natureza de consolidação (estabilidade) das argamassas com este aditivo, em que apresenta baixa absorção por capilaridade, e por isso os valores de expansão são menores, mesmo em elevadas dosagens.

No entanto, sabe-se que a repulsão estérica é o principal mecanismo de ação deste aditivo (policarboxilato). Tendo esta repulsão, moléculas de superplastificantes com cadeias longas que impedem a aproximação das partículas de materiais cimentícios, causando a dispersão das mesmas (KIM et al., 2000; RONCERO, 2000). Uma maior dispersão das partículas numa argamassa ocasiona maior fluidez, podendo reduzir a estabilidade em argamassas com teores elevados deste aditivo. Diante disso, fez-se necessária uma maior investigação quanto à interferência da consistência da argamassa na RAA, correlacionando essa consistência com o teor de ar incorporado ou aprisionado na argamassa fresca, bem como analisando sua influência na absorção capilar da argamassa, todos com vista à expansão da RAA.

O uso dos aditivos químicos em relação à expansão/mitigação pode ter relação com a considerável quantidade e tipos de poros que uma argamassa pode apresentar, visto que os poros das argamassas com aditivos plastificantes e superplastificantes podem ser alterados, podendo originar poros arredondados caso contenha algum teor de ar incorporado nesses aditivos. O gel da RAA pode ser acomodado nesses poros arredondados, reduzindo a expansão, pois a acomodação desse gel nos vazios é um mecanismo identificado na literatura como efeito de alívio, induzido pela pressão e expansão dessa manifestação patológica. Além de poros arredondados que as argamassas podem conter, estas contêm outros poros, tais como mesoporos e macroporos que podem estar relacionados com a RAA, por motivo de ter relação com a absorção capilar. Pois argamassas com elevada absorção pode contribuir para a elevação da expansão da RAA, pelo fato da umidade ser um dos principais fatores para seu desencadeamento. Isso mostra a importância de investigar neste estudo a influência dos aditivos superplastificantes na porosidade das argamassas (estado endurecido), no que se referem à absorção capilar, teores de macroporos e mesoporos bem como a ocupação do gel nos poros, quanto à RAA.

Na pesquisa realizada por Farias, Hasparyk e Andrade (2007) a RAA foi investigada, exclusivamente, por meio de ensaio de expansão de barras de argamassa, não podendo relacionar este com nenhum ensaio por não dispor destes na referida pesquisa. Também se constatou que a pesquisa deste grupo de autores foi a única que investigou o superplastificante com uso de adição mineral, porém com investigação incipiente, utilizando unicamente o ensaio de expansão das barras com um único teor de aditivo. É importante a inclusão de pozolana na pesquisa para investigação dos aditivos redutores de água na RAA, visto que estes aditivos são normalmente utilizados em concreto, contendo adições minerais.

Observou-se que em nenhum estudo abordando a interferência dos aditivos químicos com a RAA, houve investigação da parte microestrutural, no que se refere à morfologia e compostos químicos do gel desta manifestação patológica. Sabe-se que a análise da microestrutura é essencial na completa investigação. Observou-se a necessidade de identificar possíveis diferenças existentes nas diversas composições dos géis da RAA ao utilizar aditivos químicos.

Diante do que foi exposto, observa-se que existem lacunas no conhecimento da RAA sobre questões importantes como a contribuição, negativa ou positiva, dos aditivos superplastificantes nesta manifestação patológica, existindo poucos estudos abordando os aditivos redutores de água na reação deletéria. Deste modo, abre-se espaço para um estudo mais aprofundado, envolvendo a investigação de características de argamassa as quais estão atreladas aos seguintes tópicos: 1) consistência (teor de ar e espalhamento); 2) porosidade (absorção capilar e porosimetria); 3) equivalente alcalino (Na_2Oeq) (espectrofotometria de absorção atômica); 4) compostos químicos do gel. A investigação desses tópicos visa identificar qual a influência dos aditivos superplastificantes no comportamento da RAA.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência de aditivos superplastificantes utilizando adições minerais (metacaulim e sílica ativa) quanto à RAA, fazendo uso das propriedades das argamassas no estado fresco e endurecido, bem como da sua microestrutura, contribuindo para a eficácia da mitigação.

1.2.2 Objetivos específicos

Com a finalidade de atingir o objetivo principal do estudo, seguem-se os objetivos específicos:

- Analisar a influência das propriedades no estado fresco (consistência e teor de ar) das argamassas com superplastificantes quanto à RAA;
- Investigar a influência da porosidade das argamassas com superplastificantes no estado endurecido quanto à RAA;
- Investigar a interferência dos superplastificantes no que se refere ao equivalente alcalino das argamassas quanto à RAA;
- Analisar os compostos químicos do gel da RAA.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

O trabalho foi dividido em 5 capítulos. O **Capítulo 1** – Introdução - sendo dividido em Contexto e justificativa, em que se realizou o embasamento contextualizado e justificado do tema, e Objetivo geral e os específicos.

O **Capítulo 2** – Fundamentação teórica - aborda a definição e os mecanismos de expansão da RAA, os materiais suplementares do concreto que interferem na RAA, e efeito do aditivo superplastificante nos materiais cimentícios, na argamassa e no concreto quanto à RAA (estado fresco, endurecido e microestrutura).

O **Capítulo 3** – Programa experimental – aborda a introdução do capítulo, o planejamento do estudo (trata da organização das atividades realizadas no programa experimental, bem como do planejamento da análise estatística), os materiais e caracterização, e métodos de ensaios.

O **Capítulo 4** – Resultados e discussões - trata da análise dos resultados obtidos nos ensaios laboratoriais e das discussões desses resultados, de forma a atingir o objetivo geral e os objetivos específicos.

No **Capítulo 5** – Considerações finais - são apresentadas as conclusões obtidas na tese e as sugestões para pesquisas futuras, no intuito de haver continuação do estudo do tema. Após este capítulo são apresentadas as referências utilizadas no estudo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 DEFINIÇÃO E MECANISMO DE EXPANSÃO DA RAA

A reação álcali-agregado é uma reação química que ocorre internamente em estruturas de concreto. Consiste no processo em que alguns minerais reativos dos agregados reagem com hidróxidos alcalinos, normalmente provenientes do cimento, resultando na formação de um gel de sílica que em presença de água expande, podendo originar fissuras.

Sugerido por Gillott (1964), a RAA foi por muito tempo dividida em três grupos baseados nos diferentes mecanismos de reação e expansão: reação álcali-sílica (RAS), reação álcali-silicato (RASS) e reação álcali-carbonato (RAC). Com o passar do tempo, as pesquisas sobre o tema foram se aprimorando, surgindo nova classificação da reação deletéria. Defendeu-se a existência de dois tipos de RAA (RAS e RAC), alegando que a reação álcali-silicato é um tipo específico de reação álcali-sílica, devido a RASS ter o mesmo mecanismo da RAS, diferindo no motivo da RASS ocorrer mais lentamente. Esta última classificação ainda é utilizada por alguns pesquisadores nos dias atuais.

A expansão da RAA ocorre quando há umidade suficiente disponível, pois mesmo que haja presença de gel (já tenha ocorrido a reação entre o agregado e os álcalis), sem a presença da umidade a expansão não se manifestará por motivo do gel necessitar de água para expandir (KUPERMAN et al.,1997).

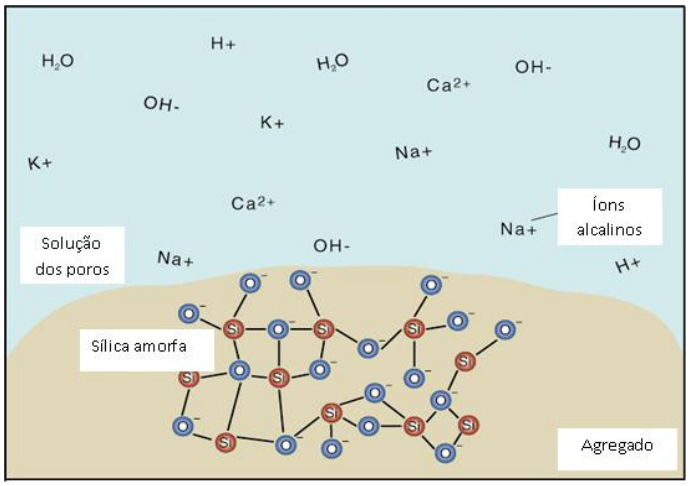
De acordo com Tiecher (2006), a RAA envolve íons alcalinos, em especial o sódio (Na^+) e o potássio (K^+), íons hidroxilas (OH^-) e alguns minerais que compõem os agregados. Segundo Taylor (1997), os álcalis sódio e potássio estão presentes no cimento como sulfatos e nas fases silicato e aluminato do clínquer. Diamond (1975) descreve que os álcalis originados do cimento podem ser solúveis e insolúveis. Os solúveis são encontrados nos sulfatos, e os insolúveis, nas fases sólidas presentes no clínquer. Na NBR 15577-1 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2008) consta que os álcalis (sódio e potássio) que participam da RAA são os solubilizáveis imediatamente ou ao longo do tempo, podendo ser provenientes de fonte interna ou externa.

A RAA não ocorre em minerais com fases silicosas bem cristalizadas, e sim com fases silicosas microcristalinas, criptocristalinas e amorfas, por apresentar maior área de contato e estrutura desordenada (GLASSER; SWAMY, 1992). Quando a sílica de um mineral é bem organizada (cadeia cristalina), os íons hidroxilas e alcalinos atacam

somente a superfície externa, e poucos íons de sílica passam para a fase fluida por motivo deste processo ser lento (GLASSER; KATAOKA, 1981).

Os agregados reativos presentes no concreto são cobertos pela pasta de cimento Portland e estão em contato direto com os produtos hidratados, bem como com a solução dos poros, rica em íons dissolvidos, conforme mostra a Figura 1. Os principais álcalis responsáveis pela alcalinidade da solução dos poros do concreto são o sódio (Na^+) e o potássio (K^+), sendo que estes participam nessa etapa apenas para balancear as cargas negativas (HOBBS, 1988).

FIGURA 1 - Agregado com fase reativa na solução dos poros devido à estrutura desordenada.

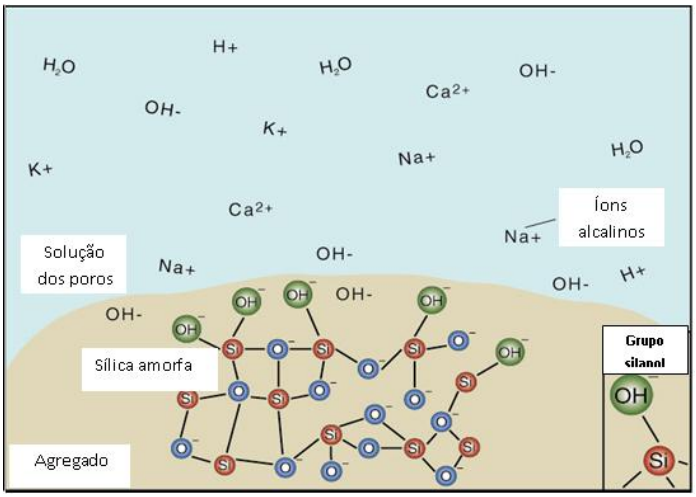


FONTE: Collins et al. (2008) (adaptado).

Os íons hidroxila (OH^-) presentes na solução dos poros do concreto atacam as ligações do grupo siloxano (Si-O-Si) do agregado com fases reativas, rompendo as suas ligações e formando silanol (Si-OH), conforme mostra a Figura 2, sendo expressa através da equação 1.

$$\text{Si-O-Si} + OH^- (+H_2O) \Rightarrow \text{Si-OH…OH-Si} \qquad (1)$$

FIGURA 2 – Ruptura das ligações do grupo siloxano (Si-O-Si) pelos íons Hidroxila (OH^-).

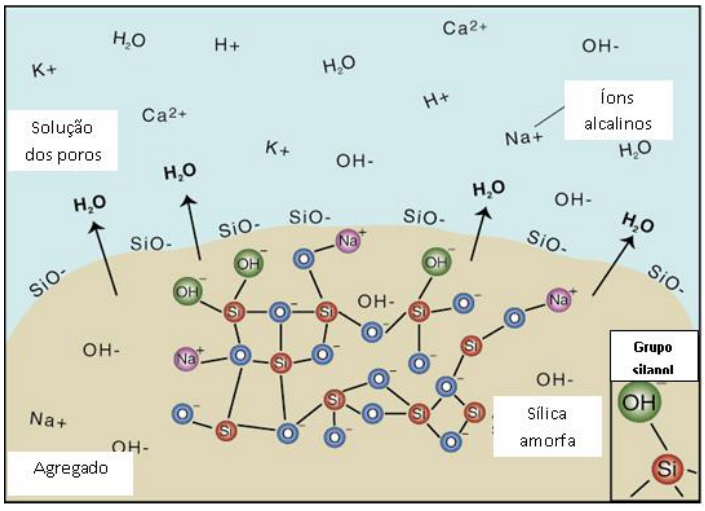


FONTE: Collins et al. (2008) (adaptado).

De acordo com Glasser e Kataoka (1981), o grupo silanol (Si-OH) formado na superfície do agregado é rompido pelos íons hidroxilas (OH^-) com liberação de água, conforme a Figura 3, sendo expressa através da equação 2:

$$Si\text{-}OH + OH^- \Rightarrow SiO^- + H_2O \qquad (2)$$

FIGURA 3 – Ruptura do grupo silanol (Si – OH^-) pelos íons hidroxila (OH^-).



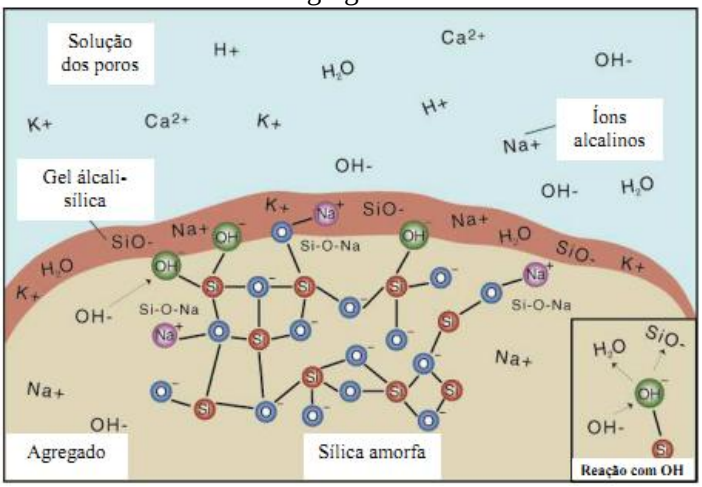
FONTE: Collins et al. (2008) (adaptado).

As cargas negativas criadas pelo rompimento das ligações são balanceadas pelos íons alcalinos com cargas positivas, sódio e potássio. Os íons SiO^- liberados passam a ser

atraídos pelos cátions alcalinos da solução dos poros, formando um gel sílico-alcalino, conforme mostra a Figura 4 e a equação 3:

$$Si\text{-}OH + Na^{+} + OH^{-} \Longrightarrow Si\text{-}O\text{-}Na + H_2O \qquad (3)$$

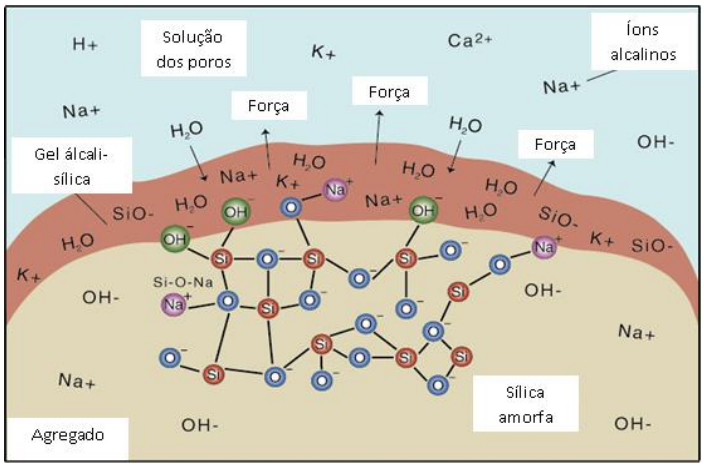
FIGURA 4 – Atração do SiO^{-} e cátions alcalinos formando gel sílico-alcalino ao redor do agregado.



FONTE: Collins et al. (2008) (adaptado).

O gel alcalino formado absorve água e não pode se expandir livremente, porque está restringido pela pasta de cimento. Esse gel em expansão provoca tensões de tração (Figura 5), e as fissuras no concreto ocorrerão quando a pressão exercida pela reação expansiva exceder a resistência à tração da partícula de agregado, ou da pasta de cimento (FOURNIER; BERUBÉ, 2000).

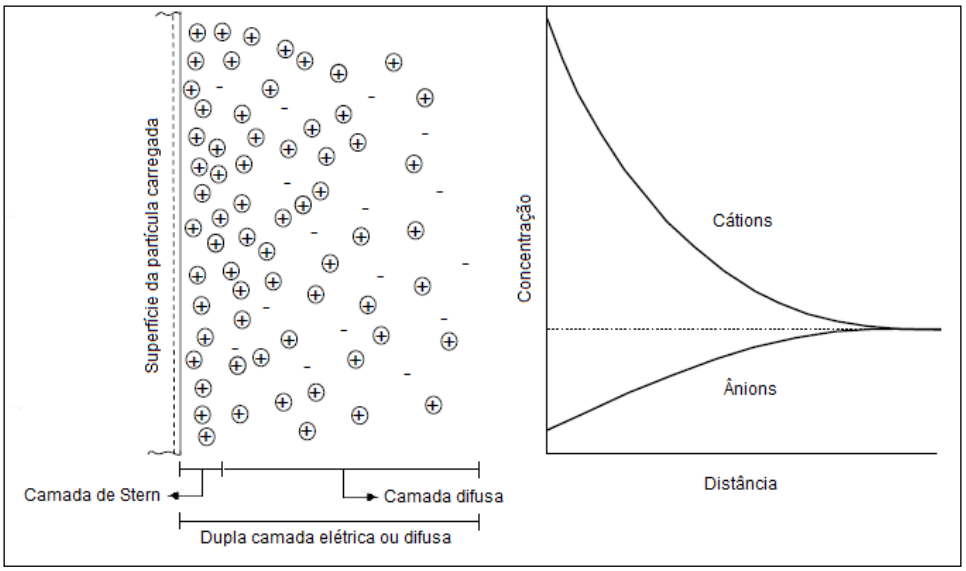
FIGURA 5 – Gel álcali-sílica exercendo pressão sobre a pasta ou agregado por absorver água.



FONTE: Collins et al. (2008) (adaptado).

De acordo com Prezzi, Monteiro e Sposito (1997), o gel pode adquirir uma composição química variável e indefinida. Estes autores exibiram um modelo que esclarece melhor as expansões da RAA, baseado nos conceitos da química de superfície, pois as expansões causadas pelo aumento de volume do gel da RAA são devidas às forças repulsivas da dupla camada elétrica (Figura 6).

FIGURA 6 – Distribuição dos íons da superfície do sólido de acordo com a dupla camada difusa.



FONTE: Mitchell (1992) (adaptado).

A dupla camada elétrica, também chamada dupla camada difusa abrange a camada de Stern[1] e difusa. Segundo os referidos autores, quando um sólido e um líquido entram em contato, a superfície do sólido fica carregada, e com isso a interface fica eletrificada. Este excesso de carga muda as propriedades das duas fases (sólido e líquido). Uma dupla camada elétrica de cátions se desenvolve na superfície da sílica para equilibrar as cargas negativas, sendo esta dupla camada composta basicamente de íons sódio, potássio e cálcio. A dupla camada, juntamente com as cargas da superfície da sílica, obtém a resultante zero (PREZZI; MONTEIRO; SPOSITO, 1997). Os íons alcalinos são adsorvidos nos locais onde o oxigênio possui ligações incompletas na superfície da sílica, através de forças eletrostáticas. Com o desencadeamento da reação e expansão, a estrutura do concreto é alterada, formando fissuras. Pode-se obter a estimativa da pressão de expansão da RAA no concreto, através do modelo Gouy-Chapman da parte difusa da

[1] Camada de Stern são os íons adsorvidos imobilizados na superfície da partícula (SPOSITO, 1984 apud PREZZI; MONTEIRO; SPOSITO, 1997).

dupla camada elétrica, sendo estimada em 2,2 a 10,3 MPa (PREZZI; MONTEIRO; SPOSITO, 1997). A RAA envolve a interação da superfície da sílica do agregado altamente carregado, em que ocorre a dissolução dessa sílica e a formação do gel na presença de água. Segundo os referidos autores, géis com maior teor de íons monovalentes (Na+ e K+) produzem maior espessura na dupla camada em comparação com géis ricos em íons bivalentes (Ca^{2+}), devido ao fato da valência e concentração dos íons na dupla camada determinarem a espessura e as forças de repulsão desta camada. Uma maior pressão expansiva é obtida, normalmente por géis contendo maior proporção de íons monovalentes na camada difusa. Desta forma, um gel com maior teor de íons K^+ e Na^+ possui maior capacidade de expansão em comparação com um gel rico em Ca^{2+}. A maior fonte de alcalinidade de um concreto ou argamassa provém do cimento Portland, podendo a alcalinidade ser oriunda de outras fontes, tais como as adições minerais e os aditivos químicos, que interferem no desencadeamento da RAA.

2.2 MATERIAIS SUPLEMENTARES DO CONCRETO QUE INTERFEREM NA RAA

As adições minerais e os aditivos químicos são materiais suplementares do concreto que interferem na reação álcali-agregado.

2.2.1 Adições minerais

- **Definição e mecanismo de ação**

A utilização de adições minerais resulta na produção de materiais cimentícios com melhores características técnicas (ISAIA, 2011), fornecendo benefícios ao concreto, tais como: redução das fissuras de origem térmica, baixa permeabilidade, minimização da RAA, resistência ao ataque por sulfatos, aumento das resistências mecânicas e da durabilidade.

O uso das adições minerais tem um papel importante na geração de benefícios econômicos e ambientais. O benefício econômico reside no custo da produção do cimento ser bastante elevado, por necessitar de alto consumo de energia para fabricação do clínquer em comparação com a produção das adições minerais. Pois muitas dessas adições

são originadas de subprodutos industriais, o que reduz consideravelmente o custo desse material. Em relação aos benefícios ambientais, a utilização desses resíduos contribui propiciando destino final adequado, bem como reduzindo a extração de matérias-primas para fabricação de cimento, preservando os recursos naturais limitados, e com isso diminuindo a emissão de dióxido de carbono (CO_2), proveniente da produção do clínquer, na atmosfera.

As adições minerais podem ser classificadas em fíler e pozolana. Na NBR 12653 (ABNT, 2012) o material pozolânico é definido como material silicoso ou sílico-aluminoso, que por si só possui pouca ou nenhuma propriedade cimentante. Mas quando finamente dividido e na presença de umidade, reage quimicamente com hidróxido de cálcio (CH) a temperatura ambiente, para formar compostos que possuem propriedades cimentantes. A sílica de casca de arroz, sílica ativa e o metacaulim são exemplos de materiais pozolânicos, sendo estas duas últimas utilizadas neste estudo.

A sílica ativa é um subproduto da indução de fornos arco nas indústrias de silício metálico e ligas de ferro-silício (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Suas partículas são obtidas a partir da condensação do gás residual da redução da sílica e apresentam forma esférica, contendo de 85% a 98% de dióxido de silício (SiO_2) amorfo. O diâmetro médio das partículas é de 0,10 a 0,15 μm e possui uma área específica bastante elevada, numa faixa de 15.000 m^2/kg a 25.000 m^2/kg (AÏTCIN, 2000).

O metacaulim é uma adição mineral aluminossilicosa, normalmente obtida de tipos de argila como cauliníticas e os caulins de alta pureza, sendo calcinada entre 600˚C e 900˚C. A caulinita, sendo submetida ao referido intervalo de temperatura, provoca a remoção dos íons hidroxila da estrutura cristalina, modificando o arranjo atômico, com formação de componente amorfo denominado metacaulinita ($Al_2Si_2O_7$), responsável pela pozolanicidade (ISAIA, 2011). Em relação à reatividade, quanto menor o teor de sílica e alumínio, menor a reatividade do metacaulim (ISAIA, 2011).

Sabe-se que na hidratação do cimento Portland comum, cerca de 15% a 25% de hidróxido de cálcio (CH) em volume é formado (TAYLOR, 1997). O principal produto da reação entre a sílica ativa e o CH é o silicato de cálcio hidratado (CSH) (Equação 4). Na reação entre o metacaulim e o CH há formação de um CSH mal cristalizado e de produtos cristalinos como o C_2ASH_8 (alumino-silicatos hidratados), nomeado de stratlingita ou gelenita hidratada (Equação 5) e o C_3AH_6 (aluminato de cálcio hidratado) (Equação 6) (SABIR; WILD; BAI, 2001).

$$2S + 3CH \rightarrow C_3S_2H_3 \quad (4)$$

$$AS_2 + 3CH + 6H \rightarrow C_2ASH_8 + CSH \quad (5)$$

$$AS_2 + 5CH + 3H \rightarrow C_3AH_6 + 2CSH \quad (6)$$

De acordo com Neville (1997), embora o produto formado pela reação da sílica ativa com os álcalis seja semelhante ao gel da RAA, este produto não é capaz de provocar a expansão. Isso é devido a reação da adição mineral com álcalis ocorrer com o concreto ainda no estado plástico ou antes de atingir resistências significativas, devido à elevada área superficial da adição mineral.

As pozolanas interferem no desencadeamento da reação álcali-agregado de forma positiva ou negativa, sendo esta primeira através da mitigação; e a última pela contribuição no desencadeamento da reação deletéria. De acordo com Malvar et al. (2002) e Nita (2006), a eficiência da mitigação através do uso das pozolanas depende, dentre vários fatores, do teor utilizado e da composição química e mineralógica, do grau de reatividade do agregado e do teor de álcalis do concreto. Entretanto, os mecanismos da mitigação necessitam ser melhor investigados, por ainda não existir consenso no meio técnico-científico (KAWABATA; YAMADA; MATSUSHITA, 2012).

Os principais fatores considerados para explicar os mecanismos de inibição ou a eficiência das adições ativas em reduzir a expansão são: diluição dos álcalis ou redução da alcalinidade, redução da permeabilidade e do pH, e maior retenção dos álcalis na estrutura do C-S-H (GLASSER; SWAMY, 1992; KAWABATA; YAMADA; MATSUSHITA, 2012). São eles:

- **Diluição dos álcalis:** como a principal fonte de álcalis do cimento Portland é o clínquer, à medida que este é substituído pelas adições ativas ocorre a diluição dos álcalis, desde que o teor alcalino das adições seja inferior ao do clínquer (GLASSER; SWAMY, 1992).

- **Redução do pH:** a reação do CH com os componentes reativos das adições ativas provoca a redução da quantidade desse hidróxido e, consequentemente, do pH necessário para o desenvolvimento da RAA. Gruber et al. (2001) afirmaram que

as adições ativas em substituição ao cimento reduzem o pH da pasta por simples diluição.

- **Redução da permeabilidade:** a redução da permeabilidade do concreto pode ser obtida com uso de adições ativas, devido a estas adições provocarem o refinamento do tamanho dos poros, o que torna o concreto mais impermeável, reduzindo a entrada de umidade e a difusão dos álcalis para reagirem com os minerais (GLASSER; SWAMY, 1992).

- **Maior retenção dos álcalis na estrutura do C-S-H**: A atividade pozolânica consome o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento Portland, gerando hidratos secundários (C-S-H) que incorporam os íons alcalinos da solução dos poros, diminuindo a disponibilidade destes íons livres para reagir, causando uma diminuição do pH da solução (NEVILLE, 1997). A reação pozolânica consome, além dos hidróxidos de cálcio, os hidróxidos alcalinos formando um C-S-H de baixa relação C/S e alta densidade. Como a pozolana retém os álcalis, esta age como inibidor da RAA.

Uma forma de contribuição negativa é devido ao teor de álcalis das pozolanas ser maior que o do cimento, e com isso contribui no desencadeamento da reação deletéria. Outra forma de contribuição negativa é devido à sílica ativa não se apresentar bem dispersa, tendendo a aglomerar. Essa aglomeração é provocada através da superfície específica de suas partículas serem elevadas, aumentando a atração eletrostática. Esta ação acarreta na floculação deste material, podendo se comportar como um agregado reativo, podendo contribuir no desencadeando da reação deletéria. No intuito de reduzir a aglomeração das pozolanas, recomenda-se o uso dos aditivos plastificantes ou superplastificantes, entretanto esses aditivos também interferem na reação álcali-agregado.

2.2.2 Aditivos superplastificantes

- **Definição**

Os aditivos são definidos como produtos químicos adicionados ao cimento, argamassa ou concreto, utilizados para modificar as propriedades das misturas cimentícias, como a trabalhabilidade e a resistência mecânica. Os aditivos podem ser classificados de acordo com a função que exercem, tais como incorporadores de ar, redutores de água, retardadores de pega, inibidores de corrosão, redutor de permeabilidade, dentre outros (ISAIA, 2011).

Um tipo de aditivo químico de elevada redução de água é o superplastificante, e é definido como um produto utilizado para aumentar o índice de consistência do concreto, mantida a quantidade de água de amassamento, ou que possibilita a redução da quantidade de água de amassamento para produzir um concreto com determinada consistência (NBR 11768, ABNT, 2011). O aditivo plastificante também é um redutor de água sendo definido como um produto utilizado para modificar a consistência sem alteração da quantidade de água, aumentando o abatimento e a fluidez do concreto, conforme a NBR 11768 (ABNT, 2011).

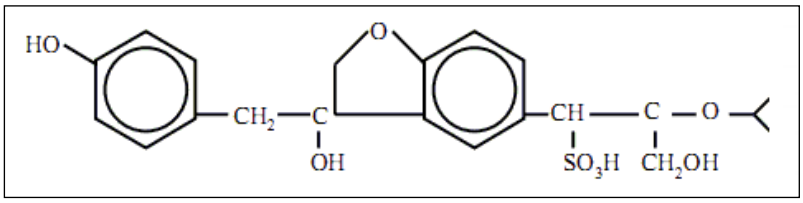
De acordo com Collepardi et al. (1999), os aditivos redutores de água podem ser agrupados em polímeros sulfonados (naftaleno e melamina), polímeros acrílicos (policarboxilato é exemplo desse polímero) e lignossulfonato modificado. O naftaleno, policarboxilado e a melamina são aditivos redutores de água denominados superplastificantes, e o lignosulfonato é designado plastificante.

Alguns autores, tais como, Aïtcin (2000) e Chandra e Björnström (2002), classificam estes aditivos em quatro famílias principais:

- Condensados polissulfonados de naftaleno formaldeídos (polinaftalenos sulfonados ou superplastificantes de naftaleno);
- Condensados polissulfonados de melamina formaldeído (polimelaminas sulfonadas ou superplastificantes de melamina);
- Condensados de lignossulfonato modificado;
- Poliacrilatos ou policarboxilatos.

Os plastificantes e superplastificantes podem ser de primeira, segunda ou terceira geração. Os lignossulfonatos são exemplos de aditivos de primeira geração, os naftalenos e melaminas são os de segunda, e os policarboxilatos pertencem à terceira geração. De acordo com Isaia (2011), os lignosulfonatos foram os primeiros aditivos redutores de água comerciais, sendo introduzidos no mercado no início da década de 60. Naquela época esses aditivos continham elevado teor de açucares na sua composição, causando retardo da pega. Atualmente, realiza-se o processo de purificação (ultrafiltragem, tratamento térmico com pH controlado e fermentação) desses aditivos com a intenção de remover os açúcares. O lignosulfonato é obtido a partir do resíduo líquido do processo de extração da celulose da madeira, lignina ou licor negro (ISAIA, 2011). A estrutura molecular de um aditivo lignosulfonato apresenta-se na Figura 7.

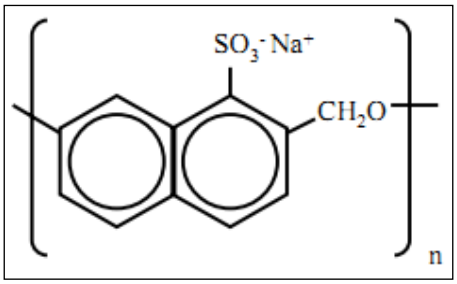
FIGURA 7 - Monômero de um lignosulfonato.



FONTE: Rixom e Mailvaganam (1999).

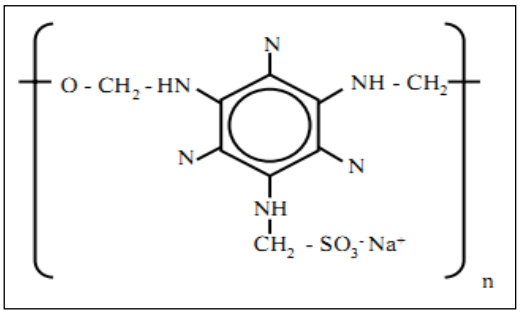
O superplastificante naftaleno e a melamina contêm em sua composição principal sais condensados de naftaleno sulfonato e de melamina sulfonato, respectivamente. Estes produtos sintéticos são obtidos a partir da técnica de polimerização. As Figuras 8 e 9 apresentam a estrutura molecular do naftaleno e da melamina, respectivamente (AÏTCIN, 2000).

FIGURA 8 - Monômero de naftaleno sulfonato.



FONTE: Ramachandran e Malhotra (1995).

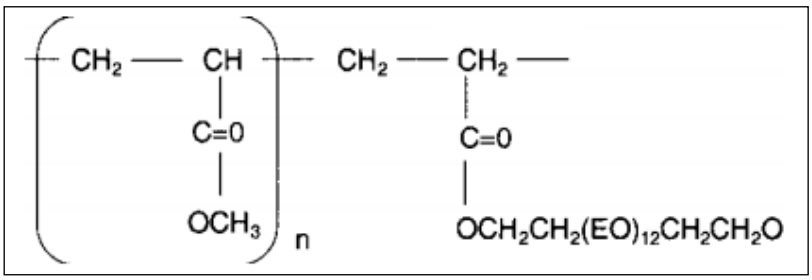
FIGURA 9 - Monômero de melamina sulfonato.



FONTE: Ramachandran e Malhotra (1995).

Os superplastificantes à base de polímeros acrílicos, como o policarboxilato, apresentam melhor desempenho que os polímeros sulfonatos tradicionais, tanto em relação à maior redução da relação água/cimento (a/c), quanto ao maior abatimento em uma composição de mistura (COLLEPARDI et al., 1999). Diferente dos demais aditivos químicos abordados, a estrutura do policarboxilato pode se apresentar de maneiras diversas. De acordo com Isaia (2011), as propriedades dos policarboxilatos são determinadas por parâmetros moleculares, tais como o comprimento da cadeia molecular e a frequência, o tamanho e a composição das cadeias laterais anexadas à cadeia principal. Alguns policarboxilatos contêm ambos os grupos carboxilato e sulfonato. De acordo com Isaia (2011), a dispersão e a defloculação das partículas de cimento podem ser controladas através da mudança do comprimento dessas cadeias, e pela mudança do comprimento da cadeia central desses polímeros. Na Figura 10 encontra-se a estrutura química genérica dos policarboxilatos.

FIGURA 10 - Monômero de um policarboxilato.



FONTE: Ramachandran e Malhotra (1995).

Os aditivos superplastificantes são adsorvidos pelas partículas de cimento, gerando forte carga negativa a qual auxilia na redução da tensão superficial da água ao redor do grão de cimento, acarretando o aumento da fluidez do sistema (MEHTA; MONTEIRO,

1994). O aumento da fluidez é um dos fatores que merecem atenção, visto que pode comprometer propriedades no estado fresco e endurecido, interferindo na porosidade bem como na absorção por capilaridade dos concretos e argamassas, podendo interferir na expansão da RAA. Para melhor compreensão da interferência da ação desses aditivos redutores de água nos materiais cimentícios, no que se refere à RAA, faz-se necessário o estudo dos seus mecanismos de ação.

- **Mecanismo de ação**

Existem vários fatores considerados para explicar os mecanismos de interação entre os superplastificantes e materiais cimentícios. Entretanto, os principais são: a adsorção dos superplastificantes no cimento, a dispersão das partículas do cimento (geração de forças repulsivas entre as partículas) (RAMACHANDRAN, 1995) e a interação com a morfologia dos hidratos formados (RAMACHANDRAN, 1995; RONCERO, 2000).

- **Adsorção dos aditivos químicos no cimento**

Através de interações eletrostáticas, moléculas de superplastificantes são adsorvidas nas partículas de cimento, sendo esta capacidade de adsorção dependente de vários fatores, tais como (FLATT; HOUST, 2001; RONCERO, 2000): tipo e peso molecular dos aditivos superplastificantes bem como o teor de álcalis, teor de sulfato, a superfície específica e o teor de C_3A (aluminato tricálcico) do cimento.

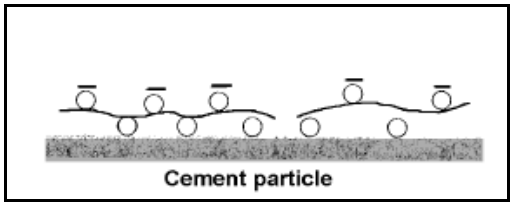
Kim et al. (2000) e Flatt e Houst (2001) afirmam que a capacidade de adsorção de aditivos químicos em cimento é bastante influenciada pelo teor de álcalis solúveis deste cimento. A maior absorção de superplastificante é obtida com cimento de baixa alcalinidade, em comparação com de elevada alcalinidade. Segundo Kim et al. (2000) e Yamada, Ogawa e Hanehara (2001), a quantidade de sulfato do cimento é inversamente proporcional à taxa de adsorção de superplastificante, e estes últimos autores ainda afirmam que quanto menor a adsorção, maior é a fluidez da pasta.

O teor de superplastificante adsorvido no cimento depende do peso molecular deste aditivo, aumentando este teor com o aumento do peso molecular (RAMACHANDRAN, 1995). Em relação à adsorção nas fases do clínquer, os superplastificantes são preferencialmente adsorvidos pelo C_3A (HANNA et al., 1989; BONEN; SARKAR, 1995), com elevada capacidade de adsorção logo após o contato com a solução, seguido

do C_3S (silicato tricálcico). O maior teor de C_3A no cimento requer um maior teor de superplastificante a uma dada mistura (KADRI; AGGOUN; SCHUTTER, 2009), e cimento com maior teor de C_3A em misturas com superplastificante tem provocado retardo da hidratação (RAMACHANDRAN, 1995).

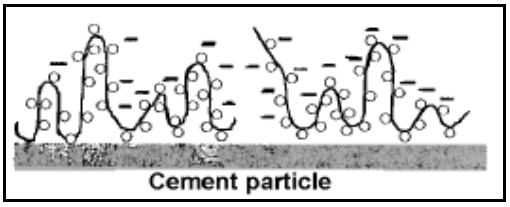
A forma de adsorção do superplastificante nas partículas de cimento depende do tipo de cada aditivo. Superplastificantes com cadeias curtas, como exemplo o naftaleno, é adsorvido como uma monocamada (Figura 11). E os aditivos com cadeias longas, como é o caso do policarboxilato, é adsorvido com configurações mais complexas, conforme Figura 12. Uma maior explanação das cadeias curtas e longas será abordada a seguir.

FIGURA 11 - Adsorção do aditivo químico na partícula de cimento como monocamada.



FONTE: Roncero (2000).

FIGURA 12 - Adsorção do aditivo químico na partícula de cimento em forma ondulada.



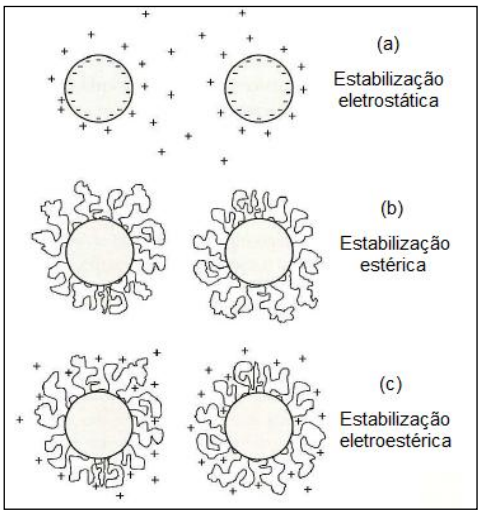
FONTE: Roncero (2000).

- **Dispersão das partículas do cimento (geração de forças repulsivas entre as partículas)**

A adsorção de moléculas de superplastificantes nas partículas de cimento gera força repulsiva eletrostática e/ou repulsiva estérica. De acordo com Pandolfelli et al., (2000), a repulsão eletrostática é causada pela adsorção das moléculas do dispersante, na superfície dos grãos de cimento, durante a hidratação inicial até a pega, alterando o potencial elétrico das partículas. A repulsão estérica é causada pela adsorção superficial de cadeias longas, que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico). E a repulsão eletroestérica é originada quando os efeitos eletrostáticos e estéricos atuam em conjunto para a dispersão das partículas (PANDOLFELLI et al., 2000). A repulsão eletrostática atua nos superplastificantes naftaleno, melamina e lignosulfonato, e a adsorção do aditivo policarboxilato gera os dois tipos de repulsão (eletroestérica), sendo a estérica o principal mecanismo de ação deste superplastificante (KIM et al., 2000;

RONCERO, 2000). Na Figura 13 são ilustrados os mecanismos de repulsão entre duas partículas, que são a eletrostática, estérica e eletroestérica.

FIGURA 13 - Ilustração dos mecanismos de repulsão entre duas partículas: (a) eletrostática, (b) estérica, (c) eletroestérica.



FONTE: Pandolfelli et al. (2000).

De acordo com Yamada et al. (2000), os superplastificantes baseados principalmente nas forças repulsivas estéricas, tal como o policarboxilato, apresenta uma estrutura molecular composta por longa cadeia de átomos de carbono com óxido de etileno nas laterais. Essas cadeias absorvem água e produzem uma camada espessa sobre a superfície do cimento, gerando assim a repulsão estérica. Além disso, o grupo carboxila (−COOH) presente na estrutura molecular também fornece carga negativa nas partículas de cimento, e com isso proporciona repulsão eletrostática nestas partículas (UCHIKAWA; SAWAKI; ANEHARA, 1995).

De acordo com Roncero (2000), como na repulsão estérica as moléculas de superplastificantes são grandes com cadeias laterais longas, a camada de adsorção deste aditivo impede a aproximação das partículas de cimento, ocasionando a dispersão das mesmas. Neville (1997) relata que o principal efeito dos superplastificantes de moléculas longas é o de se enrolarem ao redor das partículas de cimento, e com isso provocarem cargas negativas elevadas, sendo estas repelidas. Um lado da cadeia polimérica é adsorvido na superfície do cimento, enquanto que o lado longo não adsorvido gera a repulsão estérica (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

A força repulsiva eleva com o aumento da quantidade de superplastificante adsorvido (RAMACHANDRAN, 1995), e a magnitude desta força depende do tipo de superplastificante utilizado.

- **Interação com a morfologia dos hidratos formados**

A adsorção de superplastificante nas partículas de cimento forma uma camada difusa a qual age como uma membrana osmótica que restringe o contato entre a água e o cimento, bem como restringe a difusão do Ca^{2+}, impedindo o contato do cálcio com a solução aquosa (RONCERO, 2000). Sendo assim, ao incorporar o superplastificante na mistura, a concentração de Ca^{2+} na solução é reduzida, e com isso reduz-se a formação da portlandita (UCHIKAWA, 1992; e GU et al., 1994).

Também se observou alteração dos cristais de etringita (cristais mais finos e menores) ao utilizar determinado tipo de aditivos superplastificantes. O superplastificante retarda a conversão da etringita em monosulfoaluminato hidratado (RAMACHANDRAN, 1995).

2.3 EFEITO DO ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE NOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS, NA ARGAMASSA E NO CONCRETO QUANTO À RAA

A incorporação de aditivos superplastificantes provoca alterações, não somente nas propriedades no estado fresco de argamassas e concretos, mas também no estado endurecido e consequentemente na microestrutura.

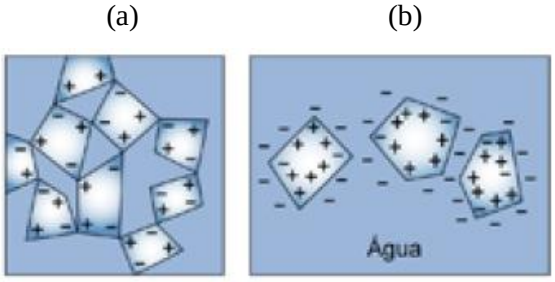
De acordo com Flatt e Houst (2001), os superplastificantes adicionados a misturas à base de cimento podem ser divididos em três partes: uma parte é adsorvida sobre a superfície das partículas de cimento; parte é consumida pelas reações químicas, em particular durante a formação da etringita e do silicato de cálcio hidratado; e parte remanescente permanece na fase aquosa nos poros (FLATT; HOUST, 2001). Isso denota a interferência dos aditivos superplastificantes no concreto no estado fresco, endurecido e na microestrutura, e que estes três estão relacionados com o comportamento da RAA, conforme abordados nos tópicos a seguir.

2.3.1 Estado fresco e endurecido

As principais interações envolvendo os materiais cimentícios e os aditivos superplastificantes são as forças de atração e repulsão eletrostática. As partículas de cimento apresentam forte tendência à aglomeração quando entram em contato com a água, devido a forças de atração entre as partículas (forças de Van der Waals), forças eletrostáticas entre locais nas partículas com cargas opostas e forte ligação envolvendo as moléculas de água.

Em um sistema água/cimento, quando uma pequena quantidade dessa água é adicionada ao cimento, sem a presença de aditivo redutor de água este sistema não se torna bem disperso. Isto ocorre por dois fatores: 1) a água possui alta tensão superficial por dispor de ligações de hidrogênio na estrutura molecular; 2) as partículas de cimento tendem a se agrupar (formação de flocos) devido ao fato dos minerais cristalinos ou compostos serem bastante finos, acarretando a atração entre suas arestas, cantos e superfícies carregadas positivamente e negativamente, conforme se verifica na Figura 14(a). Por outro lado, quando um aditivo redutor de água é adicionado, a cadeia polar deste é adsorvida ao longo das partículas de cimento, direcionando para a água a extremidade polar do aditivo, reduzindo a tensão superficial deste líquido, tornando as partículas de cimento hidrofílicas e o sistema, normalmente bem disperso conforme a Figura 14(b) (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

FIGURA 14 – Representação esquemática: a) formação de flocos pelas partículas de cimento antes da adição do redutor de água; b) dispersão dos flocos após a adição.



FONTE: Mehta e Monteiro (2008).

De acordo com Nehdi, Mindess e Aitcin (1998), quando se trata do uso dos superplastificantes com adições minerais, estas podem influenciar as forças eletrostáticas dependendo de sua origem mineralógica e do estado das cargas da superfície de suas partículas.

Sabendo-se que a adsorção do aditivo superplastificante acarreta a dispersão das partículas de materiais cimentícios, esta dispersão interfere na consistência podendo interferir na estabilidade de argamassas e concretos. Essa afirmação induz a pressupor que a consistência e estabilidade no estado fresco interferem no comportamento da RAA, devido a estas influenciarem a porosidade das argamassas no estado endurecido. De acordo com Ramachandran (1995), o concreto de elevada consistência pode propiciar a perda de ar, reduzindo a quantidade de vazios do concreto.

A porosidade das argamassas e concretos interfere na absorção de água e, consequentemente, no comportamento da reação deletéria, devido ao fato desta manifestação patológica necessitar de água para se desencadear, e uma maior absorção pode provocar aumento na formação do gel, elevando a força de expansão por ser higroscópico e com isso o aumento das fissuras decorrentes da RAA.

De acordo com Isaia (2011), a absorção capilar, através do efeito de sucção da água nas paredes dos poros, é um dos principais mecanismos de transporte pelos poros. Segundo Campiteli (1987), a absorção capilar é um processo físico pelo qual o concreto retém água nos poros e condutos capilares, em função dos poros que tem comunicação com o exterior. A água tem acesso aos poros do concreto pelo fenômeno de capilaridade. De acordo com o referido autor, a capilaridade se desenvolve por sucção capilar, independente de pressão exterior e necessita apenas do contato com o foco da umidade, permanecendo esta água na rede capilar do concreto. A porosidade determinada por absorção de água é denominada porosidade aberta.

Ainda em relação aos poros, vazios capilares superiores a 0,05 µm denominam-se macroporos, tendo maior influência na resistência e penetrabilidade/impermeabilidade (MINDESS; YOUNG; DARWIN, 2003), e os mesoporos apresentam diâmetro entre 0,0025 e 0,05 µm. Os vazios inferiores a 0,0025 são denominados microporos e influenciam na retração por secagem e fluência (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Os tipos e teores de aditivos químicos acarretam variação na distribuição de microporos, mesoporos e macroporos, incluindo os poros isolados (arredondados). Estes três primeiros são identificados no ensaio de porosimetria como poros interconectados. Essa variação da distribuição da porosidade pode interferir na RAA, por dois motivos: 1) referente à absorção de água através dos poros interconectados, pois um elevado teor deste tipo de poro pode provocar o aumento da absorção (aumento da permeabilidade) no concreto, o que pode ocasionar aumento da expansão da RAA, devido ao gel necessitar de água para gerar tensões; e 2) referente aos poros maiores (isolados), devido ao gel ter

espaço para se acomodar nesses poros, e com isso reduz-se a expansão. Segundo Multon (2004 apud MARTIN; BAZIN; TOUTLEMONDE, 2012), um aumento da porosidade permite que os géis da RAA se formem sem exercer pressão.

O ar incorporado que pode ser encontrado em alguns tipos de superplastificantes líquidos pode interferir na acomodação de gel, com redução da expansão. Este ar incorporado origina poros isolados nas argamassas. De acordo com Mehta e Monteiro (2008), bolhas de ar incorporado e aprisionado são exemplos dos vazios existentes nas pastas de materiais cimentícios. Ar incorporado normalmente apresenta forma esférica, compreendendo espaço entre 50 μm e 1 mm, com a função de formar minúsculos vazios no concreto. Durante a mistura do concreto, uma pequena quantidade de vazios de ar normalmente fica aprisionada na pasta, podendo esses vazios chegar a 3 mm de diâmetro (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Um dos fatores que merece investigação neste estudo é o teor de vazios das amostras com superplastificantes, pois estes vazios podem interferir no comportamento da RAA pelo motivo da expansão se relacionar com a falta de espaço para acomodação do gel. Diante disso, abre-se espaço para investigar se as argamassas frescas que apresentam menores teores de vazios expandem mais quando comparadas com as argamassas de maiores teores, pelo fato de obter menos espaço para acomodação do gel da RAA.

É importante averiguar o estudo das argamassas no estado fresco, com vista à consistência, bem como sua interferência no comportamento das argamassas no estado endurecido (porosidade, capilaridade e distribuição dos poros interconectados e poros isolados), de forma a investigar a influência destas propriedades das argamassas (estado fresco e endurecido) no comportamento da expansão/mitigação da RAA. Diante do exposto, a investigação da influência dos superplastificantes no comportamento da RAA utilizando ensaios relacionados à porosidade é parte fundamental neste estudo.

2.3.2 Microestrutura

Sabe-se que a alcalinidade do concreto está associada aos teores de álcalis dos materiais que o compõem, tendo estes teores interferência na formação dos produtos (géis) da RAA. De acordo com Fournier et al. (2010), produtos da RAA são formados, contendo na sua composição a sílica, o cálcio e os álcalis que estavam originalmente presentes na solução dos poros. Conforme a reação dos álcalis com a sílica progride, mais

produtos da reação são formados, reduzindo a concentração de álcalis e de OH^- na solução dos poros, e com isso diminui a intensidade da reação (FOURNIER et al., 2010).

Quanto maior a concentração de álcalis na solução de poros, maior será o risco para desencadeamento da RAA. A determinação da concentração alcalina pode ser útil para analisar se esta concentração nos poros é suficiente para desencadear a RAA, bem como se esta reação será mantida (FOURNIER et al., 2010).

Sabe-se que o principal material responsável pela alcalinidade do concreto é o cimento, tendo as adições minerais e os aditivos químicos considerável interferência nessa alcalinidade. O teor de álcalis do concreto, mais especificamente a alcalinidade solúvel em água, interfere no desencadeamento da RAA, formando gel expansivo. De acordo com Fournier et al. (2010), os álcalis totais são caracterizados pelo montante total de álcalis nos materiais, e os álcalis solúveis são os encontrados na solução dos poros (disponíveis para reagir com a sílica), podendo estes últimos serem mensurados por meio de extração em água quente.

O teor alcalino dos superplastificantes é diferenciado. De acordo com Uchikawa, Hanehara e Sawaki (1997), o Na_2O_{eq} do aditivo superplastificante à base de policarboxilato encontra-se normalmente entre 0,1 e 1,0% e do naftaleno, melamina e lignosulfonato entre 2,0 e 6,0%. Em função do maior ou menor teor de alcalinidade desses aditivos, o comportamento da expansão da RAA pode apresentar-se diferenciado.

Como se sabe que o teor alcalino interfere na RAA e que os aditivos superplastificantes contém variados teores de álcalis que podem interferir no comportamento da expansão, é fundamental a averiguação da influência desses superplastificantes no comportamento da RAA.

Além dos álcalis provenientes dos materiais citados, o agregado utilizado no concreto pode interferir no comportamento da RAA visto que determinado agregado pode possuir elevado teor alcalino, podendo esses álcalis presentes na sua superfície se solubilizar em presença de umidade, elevando o teor alcalino na solução dos poros do concreto. De acordo com Dorion e Bérubé (2000) e Berubé et al. (2000), uma quantidade de álcalis do agregado pode ser desprendida com o tempo, particularmente os agregados ricos em feldspatos. Isso mostra que o teor de álcalis dos agregados pode contribuir significativamente para o aumento da RAA.

Além do teor alcalino da solução dos poros, outro fator que pode contribuir na elevação da expansão, quando se trata de microestrutura, é a presença de etringita tardia no concreto, pois alguns autores afirmam que esta forma de etringita confere propriedades

expansivas. De acordo com Divet (2003), a etringita com aspecto massivo, em que não se observam cristais individualizados, apresenta propriedades de forte expansão, enquanto que a etringita não expansiva apresenta-se em forma de agulhas bem individualizadas. De acordo com Day (1992), a formação da etringita tardia pode ocorrer caso a proporção SO_3/Al_2O_3 do cimento seja superior a 0,7. A formação tardia de etringita pode contribuir na expansão no concreto.

De acordo com Diamond (2000), os compostos da RAA são dimetassilicato de sódio ($Na_2Si_2O_5$) e dimetassilicato de potássio ($K_2Si_2O_5$), e normalmente apresentam forte expansão quando expostos a elevada umidade relativa. A valência e a concentração dos íons monovalentes (Na^+ e K^+) e bivalentes (Ca^{2+}) determinam as forças de expansão, ou seja, uma maior pressão expansiva da RAA é obtida normalmente por géis contendo maior proporção de íons monovalentes (PREZZI; MONTEIRO; SPOSITO, 1997).

Diamond (2000) afirma que normalmente um gel rico em cálcio é considerado não expansivo. Sendo assim, um gel proveniente da RAA com maior teor de Na_2Oeq possui maior capacidade de expansão que um gel rico em cálcio. Sabendo que o teor alcalino dos superplastificantes pode interferir na composição alcalina do gel da RAA, é importante o estudo da composição desses géis e sua influência na RAA.

Em relação à morfologia, os produtos resultantes da RAA apresentam aspectos morfológicos variados, podendo-se classificar em: amorfos, semi-organizados e cristalizados (LAVINE; LOUARN, 1992). Os mesmos autores relatam que os géis amorfos apresentam aspecto gelatinoso, e por serem ricos em água, quando submetidos ao ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentam-se gretados pela dessecação. Os géis semi-organizados são os que têm a presença de duas fases, amorfas e cristalizadas. E os cristalizados apresentam, normalmente lamelas individualizadas, rosetas e cristais aciculares. A composição do gel da RAA ao utilizar argamassas com superplastificantes é um fator importante a ser analisado, de forma a verificar possíveis alterações que possam interferir na reação deletéria.

Diante do exposto neste capítulo (Fundamentação teórica), conclui-se que a RAA é uma manifestação patológica formada pela reação entre minerais reativos e álcalis solúveis na presença de umidade. O cimento é a maior fonte destes álcalis. Porém, outros materiais suplementares do concreto podem contribuir no aumento da alcalinidade na solução dos poros, e com isso elevar a expansão provocada pela RAA. Os superplastificantes são utilizados para melhorar as propriedades do concreto, principalmente, em relação à resistência mecânica e durabilidade. No entanto, estes

aditivos alteram certas propriedades, que podem tornar esse concreto com características propícias ao aumento da RAA. Neste sentido, destacam-se três lacunas relacionadas à interferência dos superplastificantes na RAA, evidenciando a necessidade de maior investigação, são elas:

- *Interferência dos superplastificantes na alcalinidade dos poros* - pois o teor deste aditivo utilizado no concreto é muito pequeno em comparação com o dos demais materiais, não existindo estudos suficientes que comprovem a interferência deste aditivo na RAA no que se refere à alcalinidade;

- *Interferência dos superplastificantes na porosidade das argamassas* - como se sabe que esses aditivos alteram a consistência de massa no estado fresco, e a consistência interfere no teor de vazios, no teor e tamanho de poros (afeta a absorção capilar e a acomodação do gel nesses poros), todos esses podem interferir de alguma forma no comportamento da RAA, sendo fundamental sua investigação;

- *Teor alcalino do gel* - a investigação deste fator é importante neste estudo, visto que se necessita analisar a existência de diferenciação da composição dos géis da RAA nas argamassas, com e sem aditivos químicos.

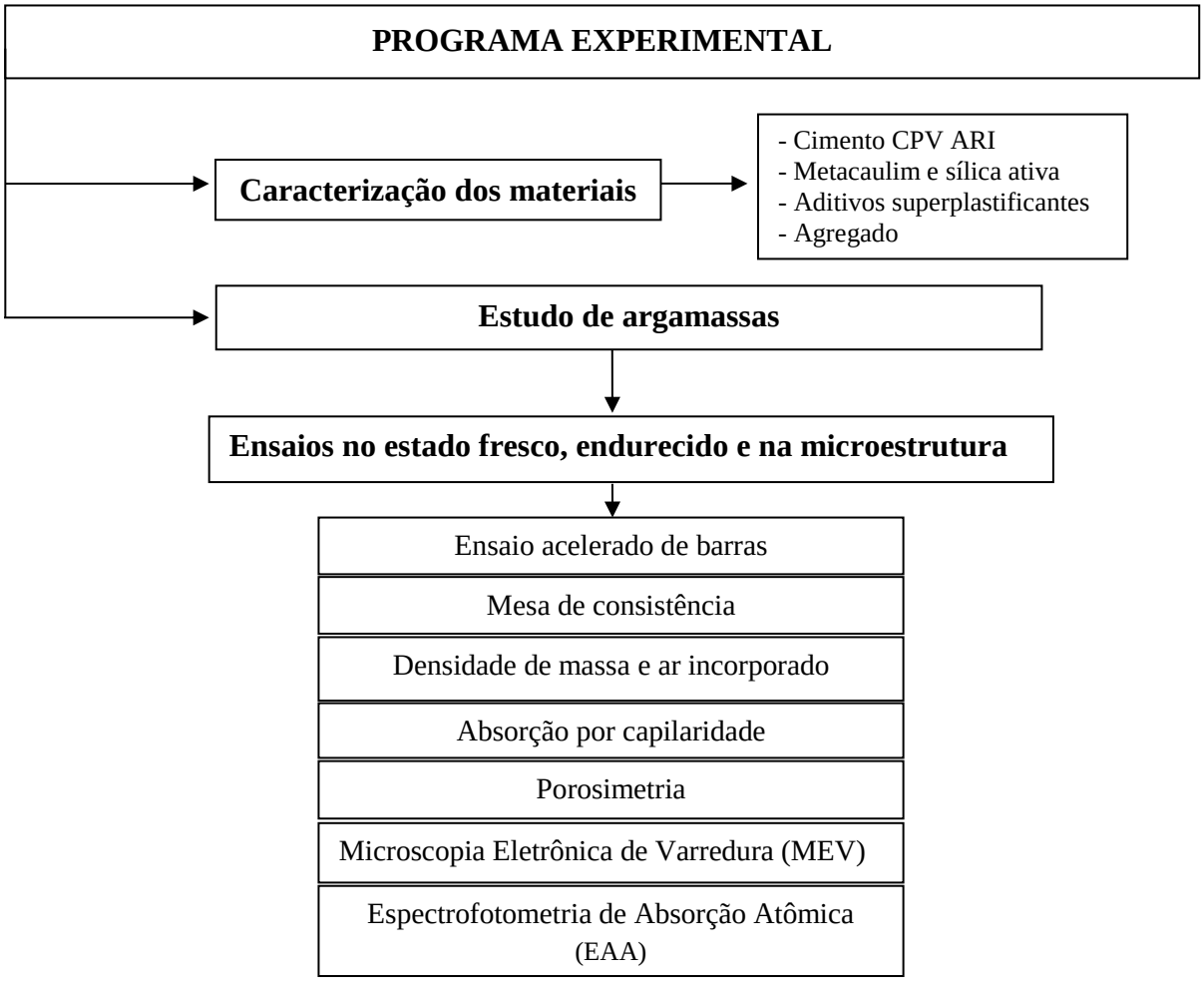
Diante do exposto, torna-se evidente a importância da investigação dessas lacunas, de forma a identificar quais os fatores estão contribuindo na elevação ou redução das expansões da RAA ao utilizar argamassas com superplastificantes. Esta investigação irá contribuir na eficácia da mitigação, auxiliando em possíveis precauções ao utilizar superplastificante com agregado reativo ou com reatividade duvidosa em concreto.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

O programa trata do planejamento experimental do estudo de argamassas e dos materiais, bem como de sua caracterização. No planejamento experimental do estudo de argamassas foi abordada a análise estatística e a organização das atividades, em que são apresentados os ensaios realizados no estado fresco e endurecido, e sua microestrutura. A Figura 15 mostra o fluxograma do programa experimental.

FIGURA 15 - Esquematização do programa experimental.



FONTE: A autora.

3.2 PLANEJAMENTO DO ESTUDO

3.2.1 Organização das atividades

Optou-se pela dosagem de argamassas utilizando o método de ensaio 15577-5 (ABNT, 2008) por ser o mais utilizado, apresentar baixo custo e demandar intervalo de tempo reduzido para analisar a suscetibilidade do cimento em combinação com adições minerais, na mitigação da RAA, fazendo uso de aditivos químicos. O método das barras de argamassa descrito na NBR 15577-5 (ABNT, 2008) possui diversas vantagens, mas também apresenta contestações, principalmente em função da severidade das condições (temperatura e concentração da solução de hidróxido de sódio) em que se obtêm falhas na detecção de agregados de reatividade lenta ao classificar sua reatividade. Diante do fato deste estudo ter como finalidade a investigação da mitigação (influência dos superplastificantes e materiais cimentícios) e não da classificação da reatividade do agregado, este método atende as necessidades desta pesquisa.

Neste tópico foram inseridos alguns resultados preliminares realizados com os materiais selecionados, e resultados de estudos de teores de pozolanas de alguns autores, no intuito de justificar o uso destes materiais neste estudo, bem como seus teores. Nas argamassas deste estudo foram utilizadas duas adições minerais (metacaulim e sílica ativa), quatro amostras de aditivos químicos, um tipo de cimento e de amostra de rocha (agregado) potencialmente reativa. Optou-se pelo uso de um único teor de pozolana, em substituição ao cimento, para ambas as adições minerais, cujos resultados encontram-se na zona de potencialmente inócuo no gráfico de mitigação da NBR 15577-5 (ABNT, 2008). A escolha de um único teor de pozolana é justificada pelo foco da pesquisa não ser referente à análise da variação do teor das adições minerais, e sim das adições químicas.

A utilização do teor de 15% de pozolanas nas argamassas tem como justificativas duas questões: a primeira é que a proposta da RILEM TC 191-ARP (2004) *"Alkali-reactivity and prevention - Assessment, specification and diagnosis of alkali-reactivity"*, para o ensaio de barras de argamassa, recomenda que quando o metacaulim a ser utilizado apresentar teor de SiO_2 superior a 45%, deverá fazer uso da porcentagem mínima de 15% da adição, e quando o teor de SiO_2 da sílica ativa for superior a 85%, o teor mínimo desta pozolana deverá ser 8%. Estes teores (mínimos) são recomendados pela RILEM TC 191-ARP (2004) com base em investigações laboratoriais de mitigação da RAA utilizando

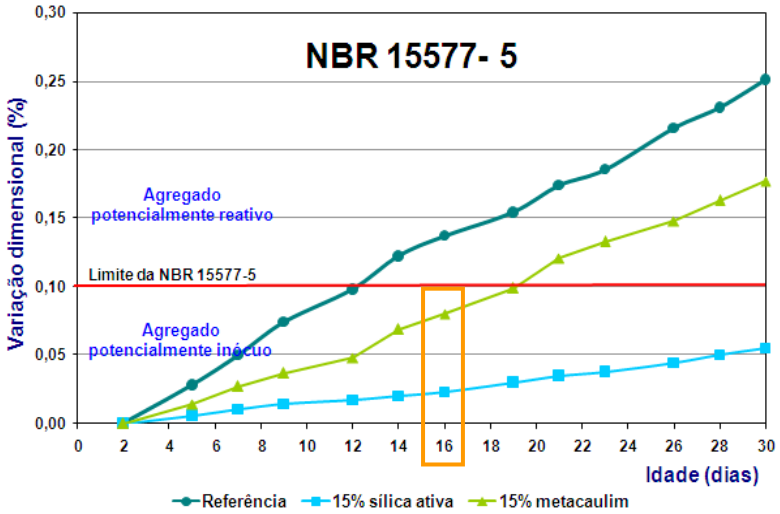
vários tipos de metacaulim e sílica ativa. O resultado de SiO_2 da análise química das pozolanas do estudo são: 51,9% no metacaulim; e 94,2% na sílica ativa. Estes se enquadram nos valores da proposta RILEM TC 191-ARP (2004) em que o teor mínimo de metacaulim deve ser de 15%, optando-se pela utilização de igual teor de sílica ativa, conforme foi abordado anteriormente. Vale salientar que vários autores obtiveram inibições da RAA com essa proporção (15%), conforme listados na Tabela 1. A segunda questão é que, conforme já comentado anteriormente, será utilizado um único teor de adição mineral cujos resultados do ensaio de expansão das barras de argamassa preparadas com ambas as pozolanas encontram-se na zona (área) de potencialmente inócuo no gráfico de variação de expansão. Este teor das adições minerais obtido na referida área do gráfico, realizado no estudo preliminar desta tese, foi de 15% em ambas as pozolanas, conforme se pode observar na Figura 16.

TABELA 1 - Proporções de sílica ativa e metacaulim em que se obteve inibição da RAA.

Autores	**Proporções mitigadas**	
Geyer e Miranda (2006)	Sílica ativa ➔ 8%	Metacaulim ➔ 12%
Andrade e Silva (2006)	Sílica ativa ➔ 15%	Metacaulim ➔ 15%
Munhoz (2007)	Sílica ativa ➔ 10%	Metacaulim ➔ 15%
Hasparyk (1999)	Sílica ativa ➔ 15%	-
Chen, Soles e Malhotra (1993)	Sílica ativa ➔ 15%	-
Gruber et al. (2001)	-	Metacaulim ➔ 10%

FONTE: Elaborada pela autora com dados da literatura.

FIGURA 16 - Variação de expansão das barras preparadas com agregado potencialmente reativo e adições minerais do estudo preliminar desta tese.



FONTE: A autora.

Neste estudo foram utilizados os aditivos superplastificantes à base de policarboxilato, melamina e naftaleno. Optou-se por incluir o plastificante à base de lignosulfonato no intuito de abranger as quatro principais famílias de aditivos (policarboxilato, melamina, naftaleno e lignosulfonato). No texto, a expressão "superplastificantes (SP)" se referem aos dois aditivos redutores de água (plastificante e/ou superplastificante), de forma a facilitar a leitura.

Utilizou-se estes quatro aditivos redutores de água com o teor máximo e mínimo recomendado pelos fabricantes, bem como o teor ótimo obtido com ensaio do Cone de Marsh. O que motivou a utilização destes tipos e teores de aditivos foi devido a alguns estudos terem obtido comportamento diferenciado de expansão, não havendo consenso a respeito de sua causa, conforme abordado na introdução deste estudo.

No APÊNDICE A encontram-se os gráficos de teor ótimo dos aditivos químicos, obtidos com o Cone de Marsh.

Em relação ao teor ótimo dos aditivos superplastificantes, obteve-se variação dependendo do tipo de adição mineral utilizado em substituição ao cimento, no ensaio do Cone de Marsh. Os teores mínimos, ótimos e máximos de cada aditivo químico utilizados nas argamassas deste estudo são:

- Lignosulfonato ➔ mínimo (0,6% com sílica ativa, 0,6% com metacaulim); ótimo (0,8% com sílica ativa, 0,8% com metacaulim); máximo (1,0% com sílica ativa, 1,0% com metacaulim);

- Policarboxilato ➔ mínimo (0,4% com sílica ativa, 0,4% com metacaulim); ótimo (0,8% com sílica ativa, 0,7% com metacaulim); máximo (1,2% com sílica ativa, 1,2% com metacaulim);

- Melamina ➔ mínimo (0,5% com sílica ativa, 0,5% com metacaulim); ótimo (1,0% com sílica ativa, 1,1% com metacaulim); máximo (1,5% com sílica ativa, 1,5% com metacaulim);

- Naftaleno ➔ mínimo (0,6% com sílica ativa, 0,6% com metacaulim); ótimo (0,8% com sílica ativa, 0,7% com metacaulim), máximo (1,5% com sílica ativa, 1,5% com metacaulim).

A dosagem dos aditivos foi expressa em porcentagem da massa de material cimentício, conforme recomenda a NBR 11768 (ABNT, 2011), considerando o teor de sólido desses aditivos. A água contida nos aditivos químicos foi considerada no cálculo da relação água/materiais cimentícios, devido à recomendação da NBR 15577-5 (ABNT, 2008). Optou-se por utilizar um tipo de cimento, bem como um único agregado considerado potencialmente reativo, mostrado no ensaio preliminar de expansão das barras (Figura 16).

Nas argamassas, a relação água/cimento utilizada foi 0,47 e o traço 1:2,25 (cimento/agregado), conforme recomenda o método acelerado das barras de argamassa descrito na NBR 15577-5 (ABNT, 2008). O resumo das argamassas dosadas encontra-se especificado no Quadro 2, e o resumo do tipo e da quantidade de materiais utilizados para produção dessas argamassas, encontra-se no Quadro 3. As siglas que constam no Quadro 2 indicam os conjuntos de misturas, são exemplos destas siglas:

CP = com 100% de cimento Portland, sem pozolana nem aditivo químico;
SA = com 85% de cimento Portland e 15% de sílica ativa;
MK = com 85% de cimento Portland e 15% de metacaulim;
SA-ME(óti) = com 15% de sílica ativa, 85% de cimento e teor ótimo de melamina;
MK-PO(óti) = com 15% de metacaulim, 85% de cimento e teor ótimo de policarboxilato;
Obs.: **mín** = mínimo; **óti** = ótimo; **máx** = máximo.

QUADRO 2 - Resumo das combinações dos materiais das argamassas do ensaio de expansão das barras.

Cimento, adições e aditivos	**Agregado**
CP	1 tipo de agregado reativo
SA	
SA-(PO), (ME), (LI), (NA) (% mínimo, ótimo, máximo)	
MK	
MK-(PO), (ME), (LI) e (NA) (% mínimo, ótimo, máximo)	
Total de combinações de materiais das argamassas	27

FONTE: A autora.

QUADRO 3 - Resumo da dosagem das argamassas.

Amostra	**Materiais das argamassas em massa (g)**				
	Cimento	**Adição**	**Agregado**	**Aditivo (sól.+líq.)**	**Água Utilizada**
CP	440	-	990	-	206,80
SA	374	66	990	-	206,80
MK	374	66	990	-	206,80
SA-LI(mín)	374	66	990	2,64	205,42
SA-NA(mín)	374	66	990	2,64	204,56
SA-ME(mín)	374	66	990	2,20	205,10
SA-PO(mín)	374	66	990	1,76	205,60
MK-LI(mín)	374	66	990	2,64	205,42
MK-NA(mín)	374	66	990	2,64	204,56
MK-ME(mín)	374	66	990	2,20	205,10
MK-PO(mín)	374	66	990	1,76	205,60
SA-LI(óti)	374	66	990	3,52	204,96
SA-NA(óti)	374	66	990	3,52	203,80
SA-ME(óti)	374	66	990	4,40	203,35
SA-PO(óti)	374	66	990	2,64	205,00
MK-LI(óti)	374	66	990	3,52	204,96
MK-NA(óti)	374	66	990	3,08	204,18
MK-ME(óti)	374	66	990	4,84	203,00
MK-PO(óti)	374	66	990	2,64	205,00
SA-LI(máx)	374	66	990	4,40	204,50
SA-NA(máx)	374	66	990	6,60	201,19
SA-ME(máx)	374	66	990	6,60	201,63
SA-PO(máx)	374	66	990	5,28	203,20
MK-LI(máx)	374	66	990	4,40	204,50
MK-NA(máx)	374	66	990	6,60	201,19
MK-ME(máx)	374	66	990	6,60	201,63
MK-PO(máx)	374	66	990	5,28	203,20

FONTE: A autora.

No Quadro 4 pode-se observar o resumo da estruturação do estudo, mostrando os ensaios realizados em argamassas e a descrição do que se pretende obter com estes ensaios.

QUADRO 4 - Resumo da estruturação do estudo.

Natureza da análise	**Ensaio**	**Amostra**	**Foco dos ensaios**
Estudo no estado fresco quanto à RAA	Mesa de consistência - NBR 13276 (ABNT, 2005)	Argamassa com 4 aditivos e 3 teores (% mín, óti e máx) com o MK e SA.	- Analisar a interferência da dispersão das partículas ao utilizar superplastificantes quanto a expansão da RAA, pois a dispersão (consistência) altera propriedades no estado fresco e endurecido podendo interferir na expansão. - Verificar se o maior espalhamento da argamassa com superplastificante acarreta aumento da absorção capilar e esta relação com a RAA.
	Ar incorporado e densidade de massa - NBR 13278 (ABNT, 2005)	Argamassa com 4 aditivos e 3 teores (% mín, óti e máx) com MK e SA.	- Verificar a existência de correlação entre teores de ar incorporado (no estado fresco) com a expansão da RAA.
Estudo no estado endurecido quanto à RAA	Expansão de barras - NBR 15577-5 (ABNT, 2008)	Argamassa com 4 aditivos e 3 teores (% min, oti e max) com MK e SA	- Determinar o comportamento da expansão/mitigação das argamassas, analisando a interferência dos teores e tipos dos superplastificantes neste comportamento.
	Absorção por capilaridade - Adaptação da NBR 9779 (ABNT, 2013)	Argamassa com 4 aditivos e 2 teores (% mín e máx) com MK e SA.	- Investigar a influência dos superplastificantes nos poros capilares através da absorção por capilaridade na expansão da RAA.
	Porosimetria - ASTM D4404, (2004)	Argamassa com 4 aditivos e 2 teores (% mín e máx) com SA.	- Investigar a influência dos mesoporos, microporos e porosidade total na expansão da RAA.
Estudo da microestru-tura quanto à RAA	Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)	Argamassa com 4 aditivos e 1 teor (% máx) com MK e SA.	- Analisar o teor alcalino (Na_2O, K_2O e Na_2Oeq) das argamassas, sobretudo, da alcalinidade dos superplastificantes quanto à interferência na RAA.
	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	Argamassa com 4 aditivos e 1 teor (% máx) com MK e SA.	- Analisar a composição do gel da RAA. - Verificar a existência de considerável quantidade de poros que estejam acomodando gel e com isso reduzindo a expansão da RAA.

FONTE: A autora.

Os métodos de ensaios realizados neste estudo são referentes à argamassa no estado fresco, endurecido e na microestrutura. O ensaio acelerado das barras (ensaio de expansão) foi analisado em duas idades, aos 16 e 30 dias. O motivo da análise deste ser aos 16 dias foi por causa da norma de mitigação da RAA com uso de pozolana (NBR 15577-5, ABNT, 2008) determinar que a classificação dessa mitigação seja realizada nesta idade. Apesar desta norma determinar a classificação nesta idade, a literatura recomenda que este ensaio seja estendido aos 30 dias para realização de uma análise complementar, pois o limite de reatividade da norma do ensaio acelerado para classificação do agregado, NBR 15577-4 (ABNT, 2008) é aos 30 dias. Diante do fato da argamassa apresentar, nesta idade, comportamento de expansão proporcional ao comportamento na idade de 16 dias, e por motivo de alguns ensaios deste estudo necessitarem fazer uso dos corpos de prova do ensaio de expansão, que no caso foi estendido aos 30 dias, optou-se por investigar os demais ensaios na idade de 30 dias. O ensaio de absorção por capilaridade e porosimetria por intrusão de mercúrio foram investigados aos 2 dias após a moldagem, ou seja, no período anterior à imersão das barras de argamassa em solução de NaOH.

As barras de argamassa apresentam dimensões de (2,5 x 2,5 x 28,5) cm. Para realização do ensaio de absorção por capilaridade, estas foram secionadas dando origem a corpos de prova cúbicos (2,5 cm^3), sendo formados quatro cubos de cada argamassa. Os cubos podem ser visualizados na Figura 17. As dimensões destes corpos de prova cúbicos são diferentes das dimensões recomendadas pela norma de absorção por capilaridade, por motivo deste estudo intencionar a investigação da absorção de corpos de prova com mesma seção transversal (2,5 x 2,5) cm do ensaio de expansão das barras.

FIGURA 17 – Cubo de 2,5 cm^3.

FONTE: A autora.

Para a realização dos ensaios microestruturais, parte dos prismas foram fragmentados para atingir as características geométricas condizentes com os ensaios MEV e porosimetria, bem como para obter características granulométricas apropriadas à realização do método EAA. Estas características geométricas e granulométricas estão especificadas no item 3.4, em que é abordado cada método de ensaio utilizado.

3.2.2 Análise estatística

Na análise estatística dos resultados experimentais de ensaios utilizou-se o programa computacional Assistat versão 7.7. Foi realizada análise de variância (ANOVA) a fim de investigar a significância do efeito dos parâmetros referentes aos ensaios laboratoriais.

A utilização deste programa computacional objetivou verificar, estatisticamente, a influência das variáveis com seus grupos de fatores investigados nos ensaios laboratoriais, bem como a existência de possíveis interações entre estes fatores. Nas tabelas obtidas no teste de variância constam os seguintes parâmetros:

GL = Grau de liberdade (número de variações menos 1)
SQ = Soma dos quadrados dos resíduos das médias de cada grupo em relação à média total.
QM = Média quadradas (SQ/GL)
$F = QM/MQ_{resíduo}$
$F_{crítico}$ = Valor crítico ou tabelado
P = Probabilidade

Na análise destas tabelas, quando F assume valor maior que $F_{crítico}$, significa que a variável em questão exerce influência significativa ao nível de uma determinada significância (confiabilidade). Neste estudo foi adotada uma significância de 1% e 5% de probabilidade, significando que os resultados podem apresentar uma confiabilidade de 99% ou 95%.

Esta análise de variância (ANOVA) pode ser associada com o coeficiente de correlação (R) entre duas variáveis dos ensaios laboratoriais deste estudo. Este coeficiente tem outro associado, designado por coeficiente de determinação (R^2) que mede a qualidade do ajustamento de uma linha de regressão. O coeficiente de correlação mensura

a direção e o grau da relação linear entre duas variáveis quantitativas (MOORE, 2007), e pode ser interpretado da seguinte forma (DANCEY; REIDY, 2005):

"R" de 0,1 a 0,3 - Fraca correlação
"R" de 0,4 a 0,6 - Moderada correlação
"R" de 0,7 a 1,0 - Alta correlação

Os resultados da análise estão apresentados no Capítulo 4 (Resultados e discussões).

3.3 MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO

Os materiais utilizados neste estudo foram o cimento, agregado, as adições minerais e os aditivos superplastificantes, conforme mostra a seguinte relação:

- ***Caracterização química***

  - *Fluorescência de Raios-X (FRX)* ➔ cimento, agregado, adições minerais e aditivos químicos.

- ***Caracterização mineralógica***

  - *Difração de Raios X (DRX)* ➔ cimento e adições minerais;
  - *Análise petrográfica (NBR 15577-3, 2008)* ➔ Agregado.

- ***Caracterização física***

  - *Massa específica (NBR NM 23, 2001); Superfície específica BET* ➔ adições minerais;
  - *Área específica Blaine (NBR NM 76, 1998); Massa específica (NBR NM 23, 2001); Finura #200 (NBR 11579,2012)* ➔ cimento;
  - *Densidade (NBR 10908, 2008); Teor de sólidos (NBR 10908, 2008)* ➔ aditivos químicos.

- ***Caracterização mecânica***

  - *Tempo de início e fim de pega (NBR NM 65/2003); Resistência à compressão (NBR 7215, 1997); Expansibilidade em autoclave (ASTM C 151, 2009)* ➔ cimento;

- Atividade pozolânica do cimento com sílica ativa (NBR 5752, 2012) e do cimento com metacaulim (NBR 15894-1, 2010) aos 7 e 28 dias ➔ adição mineral.

3.3.1 Cimento

O cimento escolhido para realização dos ensaios foi o CPV ARI (de baixa alcalinidade), por não possuir material pozolânico, o que possibilita maior identificação da influência dos tipos de adições minerais no processo de expansão, sem interferência de adições presentes no cimento, e pelo motivo do CPV ARI fazer parte da lista de cimentos recomendado para realização do ensaio de expansão (NBR 15577-5, ABNT 2008). Este cimento pode conter até 5% de material carbonático (fíller calcáreo).

Na caracterização do cimento, parte dos ensaios físicos e mecânicos foram realizados na Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), situado em São Paulo, e parte no Laboratório de Estruturas e no Laboratório de Solos e Instrumentação (LSI), localizados no Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE. Na Tabela 2 encontram-se as características físicas e mecânicas do cimento.

TABELA 2 - Características físicas e mecânicas do cimento.

Propriedades físicas e mecânicas	**Cimento**	**Exigências**	
Área específica blaine (m^2/kg)	461	$\geq$ 300 m^2/kg	NBR 5733 (1991)
Massa específica (g/cm^3)	3,21	-	-
Finura malha n° 200, 75µm (%)	0,40	$\leq$ 6,0%	NBR 5733 (1991)
Tempo de início de pega (min)	112	$\geq$ 60 min	NBR 5733 (1991)
Tempo de fim de pega (min)	198	$\leq$ 600 min	NBR 5733 (1991)
Resistência à compressão 3 dias (MPa)	43,2	$\geq$ 24	NBR 5733(1991)
Resistência à compressão 7 dias (MPa)	46,9	$\geq$ 34	
Resistência à compressão 28 dias (MPa)	54,7	-	
Expansibilidade em autoclave (%)	0,05	< 0,20%	NBR 15577-4 (2008) ASTM C 1260 (2005)

FONTE: A autora.

A caracterização química (Fluorescência de raios X) foi feita com utilização do equipamento espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku, modelo RIX 3000, equipado com tubo de Rh. O referido ensaio foi realizado no Núcleo Laboratorial para Estudos Geoquímicos e de Isótopos Estáveis (NEGLABISE), situado na Universidade

Federal de Pernambuco (UFPE). Os dados da Tabela 3 mostram as características químicas do cimento.

TABELA 3 - Características químicas do cimento.

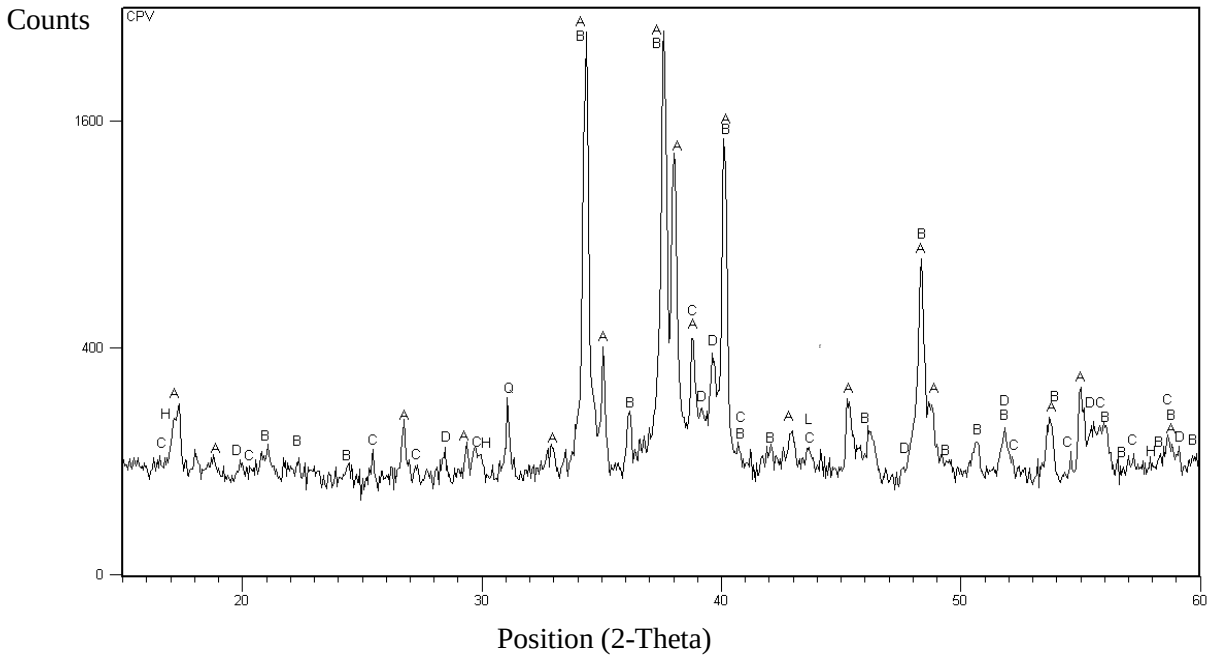
Propriedades determinadas	**%**	**Exigências**	
Óxido de cálcio (CaO)	68,20	-	-
Dióxido de silício (SiO_2)	19,17	-	-
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	3,70	-	-
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	4,00	-	-
Óxido de magnésio (MgO)	-	$\leq 6,5$	NBR 5733/91
Óxido de enxofre (SO_3)	2,85	$\leq 3,5$ para $C_3A < 8\%$ $\leq 4,5$ para $C_3A > 8\%$	
Óxido de cálcio livre (CaO)	1,44	-	-
Álcalis totais			
Óxido de sódio (Na_2O)	0,10	-	-
Óxido de potássio (K_2O)	0,70	-	-
Equivalente alcalino (Na_2Oeq) %	0,56	-	-
Álcalis solúveis (disponíveis)			
Óxido de sódio (Na_2O)	0,08	-	-
Óxido de potássio (K_2O)	0,70	-	-
Equivalente alcalino (Na_2Oeq) %	0,54	-	-
Perda ao fogo	0,78	$\leq 4,5$	NBR 5733/91
Resíduo insolúvel	0,42	$\leq 1,0$	NBR 5733/91

NOTA: $Na_2Oeq = \%Na_2O + 0,658.\%.K_2O$

FONTE: A autora.

A análise mineralógica (ensaio de Difração de Raios-X) do cimento foi realizada na Unidade de Concretos e Cimentos no departamento de ensaios químicos do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), com utilização do difratômetro Philips, modelo X'Pert. A radiação X usada foi Kα do cobalto nas seguintes condições de ensaio: faixa de varredura de 2θ (15° a 60°), velocidade de varredura de 0,05° 2θ/s, tensão de filamento de 35 Kv e corrente de filamento de 45 mA. Este ensaio foi realizado com amostras de granulometria inferior a 106 μm. O software utilizado foi o X'Pert High Score versão 3.0. Na Figura 18, pode ser visualizado o difratograma do cimento utilizado.

FIGURA 18 - Difratograma do cimento CPV ARI: A – C_3S; B – C_2S; C – C_3A; D – C_4AF; H – CH; Q – Quartzo.



FONTE: A autora.

3.3.2 Adição mineral

Conforme foi abordado anteriormente, as adições minerais selecionadas para utilização neste estudo foram o metacaulim e a sílica ativa, com teor de 15% em substituição ao cimento, ambas utilizadas para mitigação da RAA. A escolha do metacaulim foi baseada na alta demanda de utilização na Região Nordeste do Brasil, e a escolha da sílica ativa foi feita por apresentar uma das maiores mitigações dentre as pozolanas utilizadas, conforme investigaram alguns autores citados na Tabela 1. A Tabela 4 mostra o resultado da caracterização das adições minerais.

A caracterização física das adições minerais (BET) foi realizada no Laboratório de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), com o equipamento modelo 2420 da MICROMERITICS.

TABELA 4 - Características químicas, mecânicas e físicas das adições minerais.

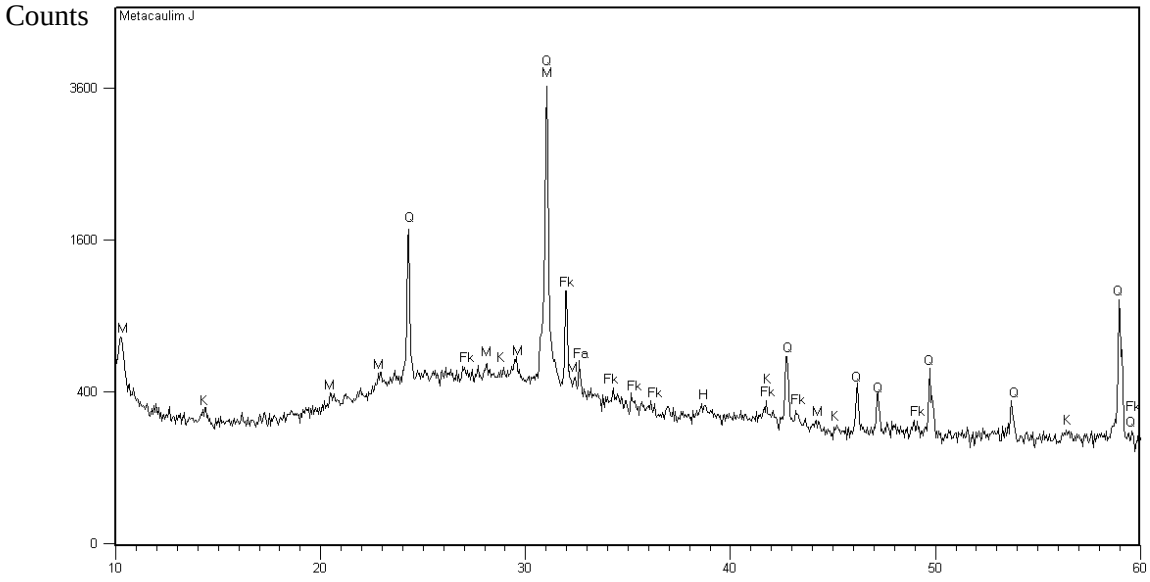
Propriedades químicas (%)	**Metacaulim**	**Sílica ativa**	**Exigências de normas da ABNT**	
Dióxido de silício (SiO_2)	51,9	94,2	≥ 44,0 e ≤ 65,0 ---------- ≥ 85	NBR 15894-1 (2010) metacaulim NBR 13956 (1997) sílica ativa
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	33,4	0,21	≥ 32,0 e ≤ 46,0	NBR 15894-1 (2010) metacaulim
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	9,1	0,16	-	-
Óxido de cálcio (CaO)	0,8	0,89	≤ 1,5(CaO+MgO)	NBR 15894-1 (2010) metacaulim
Óxido de magnésio (MgO)	0,2	0,31	-	-
Óxido de enxofre (SO_3)	0,1	0,19	≤ 1,0	NBR 15894-1 (2010) metacaulim
Álcalis totais				
Óxido de potássio (K_2O)	1,20	0,76	-	-
Óxido de sódio (Na_2O)	0,10	0,30	≤ 0,5	NBR 15894-1 (2010) metacaulim
Equivalente alcalino total (Na_2Oeq)	0,89	0,80	≤ 1,5	NBR 15894-1 (2010) metacaulim NBR 13956 (1997) sílica ativa
Álcalis solúveis (disponíveis)				
Óxido de potássio (K_2O)	0,00	0,15	-	-
Óxido de sódio (Na_2O)	0,00	0,11	-	-
Equivalente alcalino total (Na_2Oeq)	0,00	0,21	-	-
Perda ao fogo	3,11	2,80	≤ 4,0 ---------- ≤ 6,0	NBR 15894-1 (2010) metacaulim NBR 13956 (1997) sílica ativa.
Propriedades mecânicas	**Metacaulim**	**Sílica ativa**	**Exigências de normas da ABNT**	
Atividade pozolânica com cimento aos 28 dias (%)	79	88	- ---------- ≥ 75%	NBR 15894-1 (2010) metacaulim NBR 12653(1992) sílica ativa
Propriedades físicas	**Metacaulim**	**Sílica ativa**	**Exigências de normas da ABNT**	
Superfície específica BET(m^2/g)	17,25	20,02	≥ 15 ---------- ≥ 15 e ≤ 30	NBR 15894-1 (2010) metacaulim NBR 13956 (1997) sílica ativa.
Massa específica (g/cm^3)	2,61	2,21	-	-

NOTA: $Na_2Oeq = \%Na_2O + 0,658.\%.K_2O$

FONTE: A autora.

O ensaio de Difração de Raios-X do metacaulim foi realizado na Unidade de Concretos e Cimentos no Laboratório de ensaios químicos do LNEC com os mesmos parâmetros do ensaio de difração de raio-X do cimento, conforme abordado no tópico 3.3.1, diferindo na faixa de varredura, encontrando-se entre 2θ (10° a 60°). Halo amorfo de elevada intensidade acarreta elevada pozolanicidade do material. No difratograma do metacaulim (Figura 19) observa-se a existência de halo amorfo de baixa intensidade com picos que caracterizam alguma cristalinidade no material. Apesar da existência desses picos, o metacaulim apresentou um bom índice de atividade pozolânica (79%), que pode ser justificado pelo tamanho das partículas e, consequentemente, elevada superfície específica que acarreta maior facilidade de reagir com CH pois, de acordo com Malhotra e Mehta (1996), as características físicas, como tamanho de partícula e sua superfície específica, são alguns dos principais fatores que podem garantir a alta atividade pozolânica.

FIGURA 19 - Difratograma do metacaulim: M – Moscovita (Mica); K – Caulinita; Q – Quarto; Fk – Microclina (Feldspato potássico); Fa – Albita (Feldspato sódico); H – Hematita.

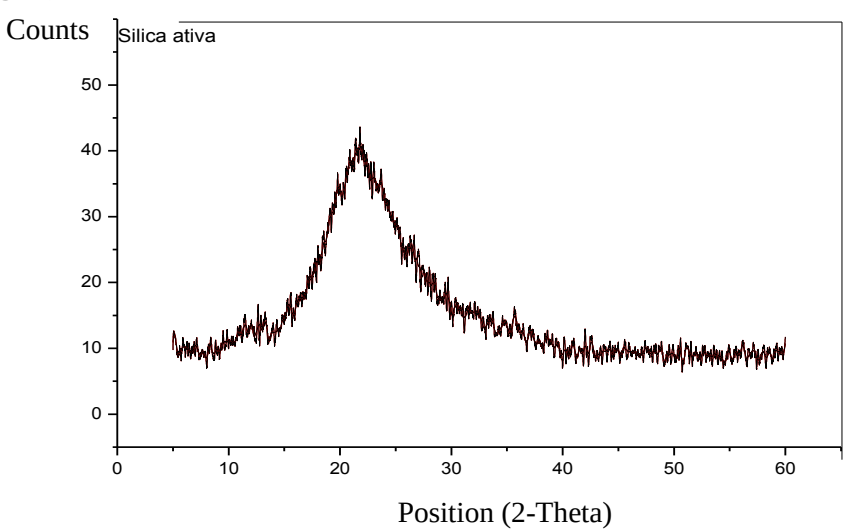


FONTE: A autora.

O Ensaio de Difração de Raios-X da sílica ativa foi realizado com utilização da radiação X de cobre (1,54 A). A faixa de varredura é de 2θ (5° a 60°), velocidade de varredura de 0,02° 2θ/s, tensão de filamento de 40 Kv e corrente de filamento de 30 mA. Este ensaio foi realizado com o difratômetro SIEMENS, modelo D5000, no Centro de

Ciências Exatas e da Natureza (CCEN) no Laboratório de Física da UFPE com amostras de granulometria inferior a 106 µm. No difratograma da sílica ativa (Figura 20) pode-se observar um halo de amorfismo entre 15 e 30 graus, mostrando-se ser composta de sílica amorfa ou não cristalina. Esta característica denota uma alta pozolanicidade do material, sendo reforçada pelo elevado índice de pozolanicidade (88 %) que esta adição apresentou. Para ser considerado material pozolânico, as prescrições da norma da ABNT desses materiais (NBR 12653, 2012) estabelecem um percentual mínimo de 75% da resistência à compressão da argamassa de referência (sem pozolana).

FIGURA 20 - Difratograma da sílica ativa.



FONTE: A autora.

3.3.3 Agregado

O agregado selecionado foi o Milonito, proveniente de uma pedreira localizada na cidade de Vitória de Santo Antão - PE, tendo como principal mineralogia deletéria o quartzo microcristalino. A escolha do agregado foi feita por este apresentar maior reatividade dentre os vários tipos investigados por Silva (2009) em sua dissertação. A Figura 21 apresenta o maciço rochoso da pedreira em questão, e a Figura 22 uma amostra de rocha desta pedreira.

FIGURA 21 – Maciço rochoso da pedreira.

FONTE: A autora.

FIGURA 22 - Amostra de rocha coletada na pedreira.

FONTE: A autora.

A rocha foi coletada na própria pedreira, onde os maciços rochosos já haviam sido demolidos e encontrava-se amontoada para posterior britagem. A rocha foi triturada em moinhos de mandíbula, visando à obtenção da granulometria requerida para os ensaios. A Tabela 5 apresenta as principais características do agregado pulverizado investigado através da Fluorescência de raios X.

TABELA 5 - Características químicas do agregado.

Propriedades determinadas	**(%)**
Dióxido de silício (SiO_2)	64,56
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	11,82
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	6,20
Óxido de cálcio (CaO)	3,75
Óxido de magnésio (MgO)	0,60
Trióxido de enxofre (SO_3)	0,20
Óxido de sódio (Na_2O)	4,45
Óxido de potássio (K_2O)	6,05
Equivalente alcalino (Na_2Oeq)	8,43

NOTA: $Na_2Oeq = \%Na_2O + 0{,}658\%.K_2O$

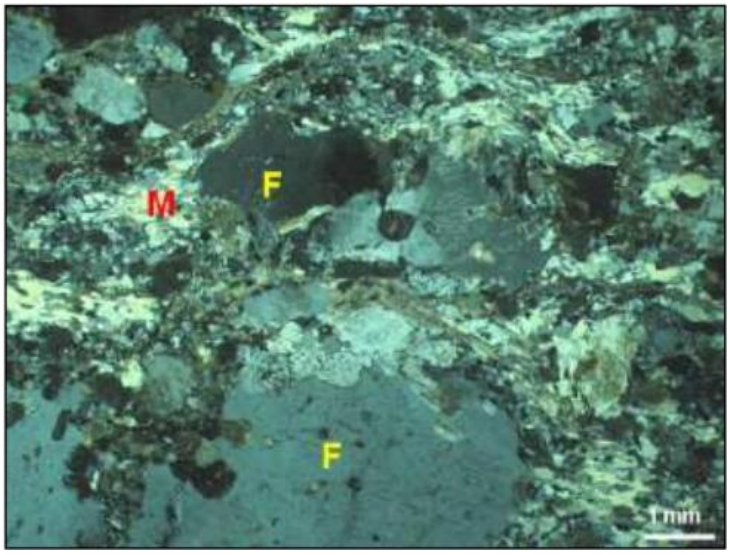
FONTE: A autora.

A análise petrográfica da referida amostra de rocha foi realizada no Departamento Mineralógico da ABCP de São Paulo. Através de observações, utilizando microscópio estereoscópio e óptico, foram investigadas a granulação, características mineralógicas,

textura, estrutura e potencialidade reativa desse agregado, através da NBR 15577-3 (ABNT 2008).

Através da análise microscópica óptica de luz transmitida do agregado (Figura 23), pode ser visualizada a massa mais fina triturada (M) de sílica microcristalina bordejando os minerais maiores de feldspatos (F).

FIGURA 23 - Análise petrográfica do agregado utilizado. Ampliação 10x.



FONTE: A autora.

A amostra possui como mineralogia principal os feldspatos (plagioclásio e microclínio) e o quartzo. Os minerais subordinados identificados na referida amostra são: biotita, carbonato, epidoto, apatita, sericita-muscovita e opacos. Identificou-se uma alta deformação e alteração mediana na amostra. O tipo de rocha é Metamórfica, sendo classificada como milonito, que é o produto de deformação cataclástica de rochas estáveis trituradas e moídas entre as massas de rochas em movimento sobre zonas de falhas, através de deformações tectônicas, transformando-as em rochas Metamórficas. As fases minerais reativas desta amostra são caracterizadas pela presença de quartzo microcristalino, quartzo bastante deformado com desenvolvimento de subgrãos e feldspatos alterados. As características citadas evidenciam a deformação tectônica sofrida pela rocha, responsáveis pela reatividade do agregado, sendo tal rocha classificada como potencialmente reativa aos álcalis do concreto.

3.3.4 Aditivo químico

O aditivo químico escolhido foi o superplastificante (comercial) por ser atualmente muito utilizado na construção civil e recomendado por várias normas, inclusive a brasileira, para uso em ensaios laboratoriais em que se investiga a mitigação da RAA com uso de adições minerais. Conforme citado anteriormente, se utilizou as quatro bases químicas de aditivos redutores de água que são o policarboxilato, lignosulfonato, naftaleno e a melamima (Figura 24), sendo as três primeiras de um fabricante, e a última de outro.

FIGURA 24 - Aditivos químicos utilizados no estudo: (1) naftaleno; (2) lignosulfonato; (3) policarboxilato; e (4) melamina.

FONTE: A autora.

O uso das quatro bases químicas de aditivos redutores de água foi motivado porque alguns autores encontraram comportamento diferenciado de expansão, conforme foi mencionado no Capítulo 1 (Introdução). Na Tabela 6 encontram-se as dosagens dos aditivos superplastificantes utilizadas neste estudo.

TABELA 6 – Dosagens dos aditivos químicos em argamassas com sílica ativa e metacaulim.

Aditivo químico	**Dosagem do aditivo químico (%)**		
	Mínimo	**Ótimo**	**Máximo**
Lignosulfonato	0,6% sílica ativa 0,6% metacaulim	0,8% sílica ativa 0,8% metacaulim	1,0% sílica ativa 1,0% metacaulim
Policarboxilato	0,4% sílica ativa 0,4% metacaulim	0,6% sílica ativa 0,6% metacaulim	1,2% sílica ativa 1,2% metacaulim
Naftaleno	0,6% sílica ativa 0,6% metacaulim	0,8% sílica ativa 0,7% metacaulim	1,5% sílica ativa 1,5% metacaulim
Melamina	0,5% sílica ativa 0,5% metacaulim	1,0% sílica ativa 1,1% metacaulim	1,5% sílica ativa 1,5% metacaulim

FONTE: A autora.

A Tabela 7 apresenta as principais características químicas e físicas dos aditivos químicos.

TABELA 7 - Características físicas e químicas dos aditivos.

Característica física				
Descrição	**Naftaleno**	**Melamina**	**Policarboxilato**	**Lignosulfonato**
Aparência	Líquido marrom escuro	Líquido incolor	Líquido amarelo claro a ambar	Líquido marrom
Densidade (g/cm^3)	1,21	1,12	1,06	1,20
Teor de sólido (%)	40,90	21,60	32,00	44,80
pH*	7,84	8,20	3,61	6,70
Característica química (%)				
Descrição	**Naftaleno**	**Melamina**	**Policarboxilato**	**Lignosulfonato**
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	0,2	0,1	3,8	0,4
Óxido de cálcio (CaO)	3,3	0,4	5,1	42,1
Trióxido de enxofre (SO_3)	90,5	93,2	68,5	50,0
Dióxido de silício (SiO_2)	0,8	0,6	9,3	1,5
Óxido de sódio (Na_2O)	4,9	5,4	1,7	2,9
Óxido de potássio (K_2O)	0,1	0,1	1,0	1,2
Equivalente (Na_2Oeq) **	4,96	5,46	2,36	3,69

NOTA: * O pH normalmente considera-se como característica físico/química;

** $Na_2Oeq = \%Na_2O + 0{,}658.\%.K_2O$

FONTE: A autora.

Observa-se, na referida tabela que o naftaleno e a melamina apresentaram resultado de pH superior a 7, os demais aditivos (policarboxilato e lignosulfonato) apresentaram pH inferior a este valor. O pH dos aditivos químicos são condizentes com o Na_2Oeq, encontrando-se maior valor na melamina, e o menor no policarboxilato.

3.4 MÉTODOS DE ENSAIOS

3.4.1 Ensaio acelerado

O método acelerado das barras de argamassa, NBR 15577-5 (ABNT, 2008), consiste na moldagem de três barras, na intenção de analisar a combinação cimento/adição mineral com uso de agregado reativo e aditivo químico através do aumento ou redução do comprimento dessas barras de argamassa imersas em solução alcalina pré-estabelecida ao longo do tempo.

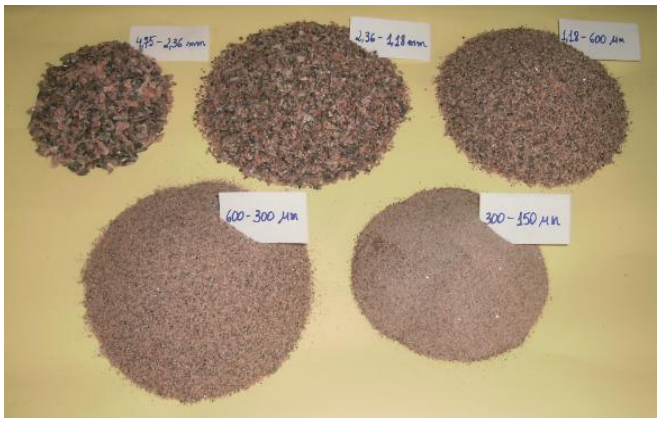
O agregado foi submetido ao processo de britagem para atingir as frações granulométricas estabelecidas na referida norma, conforme especificado na Tabela 8 e na Figura 25.

TABELA 8 - Granulometria do agregado para ensaio acelerado de expansão.

Peneira com abertura de malha		**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: A autora.

FIGURA 25 - Granulometria em massa do agregado para ensaio acelerado de expansão.



FONTE: A autora.

As adições minerais foram previamente passadas na peneira de abertura 250 µm e em seguida misturadas (manualmente) com o cimento durante um minuto. Nas argamassas, utilizou-se a relação água/cimento 0,47, água/materiais secos 0,14 e o traço 1:2,25 (cimento/agregado), conforme recomenda a NBR 15577-5 (ABNT, 2008).

Os aditivos químicos foram inseridos no momento de repouso da argamassa, ou seja, após o período inicial de hidratação do cimento, visando obter maior dispersão e defloculação das partículas. Schwartzentruber, Roy e Cordin (2006) indicam que esta medida aumenta a eficiência do superplastificante, pois ao se adicionar o aditivo no início da mistura, este pode ficar aprisionado entre os grãos de cimento anidro e os primeiros produtos de hidratação, reduzindo sua disponibilidade para atuar na dispersão e defloculação das partículas dos materiais cimentícios.

A dosagem desses aditivos foi expressa em porcentagem da massa de material cimentício, em conformidade com a NBR 11768 (ABNT, 2011). A água contida nos aditivos químicos foi considerada nos cálculos da relação água/materiais cimentícios, conforme recomenda a NBR 15577-5 (ABNT, 2008).

Após a mistura dos materiais na argamassadeira (Figura 26), conforme a NBR 15577-4 (ABNT, 2008), os corpos-de-prova foram moldados (Figura 27) em duas camadas com alturas aproximadamente iguais, realizando-se um adensamento uniformemente distribuído com 20 golpes do soquete por camada, para obtenção de uma barra de argamassa homogênea. Em seguida, os moldes com argamassa foram estocados em câmara úmida durante 24 horas. Após o tempo decorrido, as barras foram removidas dos moldes, colocando-as no recipiente com aquecimento acoplado, contendo água suficiente para imergi-las totalmente e selado em seguida. Os corpos de prova no recipiente (Figura 28) foram submetidos à temperatura inicial de 23 °C até 80 °C, onde permaneceram por 24 horas. Após este período, as barras foram removidas do recipiente para a realização da leitura inicial utilizando relógio comparador (micrômetro comparador) com sensibilidade de 0,001 mm. Após realizar as leituras, as barras foram imersas em outro recipiente (Figura 29), também com aquecimento acoplado, contendo solução de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 1N a 80°C (solução previamente aquecida), realizando-se leituras periódicas (três vezes por semana).

FIGURA 26 - Argamassa na cuba.

FONTE: A autora.

FIGURA 27 - Moldagem das barras.

FONTE: A autora.

FIGURA 28 - Barras imersas em água.

FONTE: A autora.

FIGURA 29 - Barras imersas em solução de NaOH.

FONTE: A autora.

A NBR 15577-4 (ABNT, 2008), análise da reatividade do agregado, considera que as barras apresentando expansões médias inferiores a 0,19% aos 30 dias, a partir da data de moldagem, o agregado é classificado como potencialmente inócuo, e expansões superiores a este valor, classifica-se como potencialmente reativo. A NBR 15577-5 (ABNT, 2008) é empregada na análise da mitigação ao utilizar adição mineral. Nesta norma, expansões médias inferiores a 0,10% aos 16 dias, a partir da data da moldagem ou 14 dias em solução agressiva, o agregado recebe a classificação de potencialmente inócuo; e expansões superiores a este valor, o agregado classifica-se como potencialmente reativo. A mitigação é determinada levando em consideração o resultado de expansão das barras com e sem adição mineral. A variação de comprimento ou expansão de cada barra de argamassa, numa determinada idade, representa a diferença entre seu comprimento na idade considerada e seu comprimento inicial (leitura inicial), sendo expressa em porcentagem. A porcentagem de expansão numa determinada idade foi calculada considerando-se a média das expansões das três barras de argamassa correspondentes. Através deste ensaio, foi investigado o comportamento da expansão/mitigação das argamassas, analisando a interferência dos teores e tipos dos superplastificantes na RAA.

3.4.2 Mesa de consistência

Através do ensaio da mesa de consistência (Figura 30) pode-se ter uma boa ideia da estabilidade da mistura, pois os golpes aplicados durante este ensaio podem provocar segregação e se a mistura não estiver estável, as partículas maiores de agregado se separam e se deslocam para a borda, ou a pasta tende a se afastar do centro da mesa de consistência (NEVILLE, 1997).

Os procedimentos adotados seguiram a NBR 13276 (ABNT, 2005) que consiste na medição do espalhamento de uma quantidade de argamassa (moldada em fôrma tronco-cônica) aplicando-se 30 quedas padronizadas na mesa de consistência. Foi realizada a medição do espalhamento de cada mistura (Figura 31), coletando três medições em cada argamassa. Os valores atribuídos à consistência das argamassas são: argamassa seca compreende valor de espalhamento inferior a 250 mm; plástica consiste entre 260 e 300 mm; e fluida consiste em espalhamento superior a 360 mm.

FIGURA 30 - Cone na mesa de consistência (*flow table*).

FONTE: A autora.

FIGURA 31 - Argamassa sem adições e aditivos na mesa de consistência.

FONTE: A autora.

Este ensaio foi utilizado com o propósito de analisar se há interferência da consistência da massa fresca ao utilizar os três teores de superplastificantes (mínimo, ótimo e máximo) quanto à expansão da RAA, pois a dispersão das partículas interfere na consistência, e consequentemente altera algumas propriedades no estado fresco e endurecido, podendo interferir na expansão da RAA. Através deste ensaio também será verificado se a perda da estabilidade e maior espalhamento das argamassas com superplastificante acarreta aumento da absorção capilar e qual a relação com a RAA.

3.4.3 Densidade de massa e ar incorporado

Para realização da densidade de massa e ar incorporado na argamassa fresca utilizou-se o procedimento da norma NBR 13278 (ABNT, 2005), que consiste em introduzir argamassa no recipiente cilíndrico formando três camadas de altura aproximadamente iguais, aplicando 20 golpes por camada, realizando o rasamento e em seguida a pesagem, com repetição do ensaio.

De posse dos resultados da massa das argamassas, calcula-se a densidade de massa. O teor de ar é calculado levando em consideração os resultados da densidade de massa, obtidos com a utilização do referido recipiente, e considerando os resultados da densidade de massa teórica das argamassas, sem vazios, conforme especifica a referida norma. Este ensaio foi realizado com o intuito de investigar a existência de correlação entre o resultado de teor do ar incorporado (vazios existentes na massa fresca) e a RAA.

3.4.4 Absorção por capilaridade

Sabendo que a água tem um importante papel no desencadeamento da RAA e que os corpos de prova no ensaio de expansão são submetidos ao contato com líquido, foi dada atenção às propriedades de transporte da água nas argamassas, fazendo uso da absorção por capilaridade. O ensaio de absorção auxiliou na investigação da porosidade das argamassas com aditivos superplastificantes, em que foi investigada a ascensão capilar na idade de 2 dias após a moldagem, que é o período anterior à imersão dos corpos de prova na solução alcalina.

Na realização do ensaio de absorção por capilaridade, foi utilizado recipiente plástico com tampa contendo na base interna finas paletas plásticas para garantir que os corpos de prova ficassem afastados do fundo do recipiente, permitindo um contato efetivo entre sua face inferior e a água. As barras foram secionadas em cubos de 2,5 cm^3, conforme se comentou anteriormente. Foram determinadas as massas dos cubos secos em estufa a (105 ±5) ˚C até obtenção de massa constante, ou seja, quando a diferença entre duas pesagens consecutivas do mesmo corpo de prova entre períodos de 24hs de permanência na estufa não excedia 0,5% do menor valor obtido. Após o resfriamento, realizou-se a pesagem desses corpos de prova e em seguida foram submetidos à imersão em 2 mm de água (Figura 32) a partir da superfície superior da base (paletas), durante 1h, 3hs, 6hs e 24hs, com obtenção das massas nestes períodos. Este ensaio foi realizado baseado na norma NBR 9779 (ABNT, 2012), diferindo no nível da água de imersão dos cubos e na duração do ensaio, pois a referida norma recomenda que o nível de água seja (5 ± 1) mm às 3hs, 6hs 24hs, 48hs e 72hs, por motivo dos corpos de prova apresentarem dimensões bem superiores (cilíndricos com dimensões de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura). Diante disso, optou-se por limitar o tempo do ensaio de absorção em 24hs. Observou-se que no estudo de Feiteira e Ribeiro (2013) foi utilizado o mesmo procedimento de absorção, utilizando cubos de 2,5 cm^3.

FIGURA 32 – Ensaio de absorção por capilaridade.

FONTE: A autora.

De posse dos resultados deste ensaio, foi investigada a influência dos superplastificantes nos poros capilares quanto a absorção por capilaridade na idade de 2 dias, pois necessitava-se relacionar as absorções por capilaridade com as expansões obtidas.

3.4.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Com base na disponibilidade do equipamento de porosimetria e no custo elevado de cada ensaio no equipamento, optou-se por realizar este ensaio utilizando uma pozolana, sílica ativa, por ser considerada de maior compactação da massa (menor porosidade). Esta pozolana foi utilizada com as quatro amostras de aditivos químicos, com teor mínimo e máximo.

Este ensaio foi realizado com base na norma ASTM D4404-84 em que fornece resultado do volume de poros acessíveis. Os equipamentos utilizados foram o *Filling Apparatus* e *Autoscan* 60 da marca *Quantachrome*. As amostras fragmentadas foram colocadas em um dilatômero que representa um recipiente de vidro de 10 cm de comprimento, com diâmetro interno de 6 mm. O dilatômero contendo a amostra de argamassa (Figura 34) foi vedado com um dispositivo contendo a extremidade metálica (Figura 35), e em seguida conectado a um equipamento denominado *Filling apparatus* (Figura 36), para preenchimento com mercúrio (Hg), utilizando vácuo. Após o preenchimento, o dilatômero foi posicionado na autoclave do porosímetro (Figuras 37 e 38), onde foram aplicadas pressões crescentes (até 1500 kgf/cm^2), sendo registrado automaticamente o volume de mercúrio injetado nessas pressões.

FIGURA 33 - Argamassa fragmentada para o ensaio de porosimetria.

FONTE: A autora.

FIGURA 34 - Dilatômero com a amostra.

FONTE: A autora.

FIGURA 35 - Dilatômero com dispositivo de vedação.

FONTE: A autora.

FIGURA 36 - Equipamento *Filling apparatus* para preenchimento do dilatômero.

FONTE: A autora.

FIGURA 37 - Autoclave.

FONTE: A autora.

FIGURA 38 - Porosímetro.

FONTE: A autora.

A porosidade total e distribuição dos poros são obtidas considerando o volume de mercúrio injetado em cada pressão aplicada. Este ensaio foi realizado com as amostras de

argamassa na idade de 2 dias, permitindo a investigação da influência dos mesoporos, microporos e porosidade total na expansão da RAA.

3.4.6 Espectrofotometria de absorção atômica

Como existe dificuldade na extração da solução dos poros, utilizando relação água/cimento relativamente baixa, ensaios que determinam o teor de álcalis solúveis utilizando água quente ou ácido nítrico (HNO_3) podem ser utilizados. O método de extração em água quente determina o teor de álcalis solúvel em água no concreto (BÉRUBÉ et al., 2000). Desenvolvido no Canadá, este é um ensaio utilizado para medir as concentrações de álcalis solúveis (disponíveis) na solução dos poros de concretos. Berubé et al. (2000) constataram que os álcalis contidos no CSH e no produto da RAA não são extraídos por este ensaio.

O referido ensaio, com uso de água quente, foi utilizado neste estudo com o objetivo de determinar o teor de álcalis solúveis (Na_2O e K_2O), fazendo uso do espectrofotômetro de absorção atômica (Figuras 41 e 42).

FIGURA 39 - Amostras com água sendo aquecidas em elevada temperatura.

FONTE: A autora.

FIGURA 40 - Filtragem do material após a elevada temperatura.

FONTE: A autora.

FIGURA 41 - Equipamento de espectrofotometria de absorção atômica.

FONTE: A autora.

FIGURA 42 - Amostras sendo ensaiadas.

FONTE: A autora.

Para a realização deste ensaio, foram moldados corpos de prova com o mesmo procedimento do ensaio das barras de argamassa, porém estes foram armazenados em recipiente plástico com tampa de vedação e envolvidos em sacos plásticos lacrados, de forma a não perder umidade, sendo estocados em estufa a 80˚C durante 30 dias. Este procedimento foi realizado para atender as mesmas condições do ensaio acelerado, porém sem serem submetidos ao contato em solução de NaOH. Esta forma de armazenamento e estocagem também foi realizada por Leemann, Lothenbach e Thalmann (2011) em seu estudo, investigando a alcalinidade das argamassas na RAA.

As amostras de argamassa foram trituradas e passadas na peneira 106 µm. Duas porções de 1 g de cada material foram colocadas em um copo (vidro) de 400 ml e 100 ml de água deionizada na temperatura de 100˚C foi colocada em cada copo. Em seguida estes copos foram apoiados na chapa pré-aquecida durante 10 minutos, realizando-se agitação periódica. Após esse tempo, a chapa foi desligada e a filtragem foi realizada após 24hs de descanso desse material. No conteúdo filtrado, acrescentou-se água até completar dois balões de 1000 ml (volume final aferido) para determinação das concentrações de sódio e potássio através do espectrofotômetro de absorção atômica. Como as concentrações obtidas de sódio (C_{Na}) e de potássio (C_K) são normalmente muito elevadas, é necessário aplicar o fator de diluição (f_d) em cada uma das soluções, multiplicando a concentração por este fator, pelo volume do balão de diluição da solução (V) e pela massa da amostra de argamassa em pó (M), conforme se observa nas equações a seguir:

$$\% Na = C_{Na} \cdot f_d \cdot V \cdot (M)^{-1} \quad (1)$$

$$\% K = C_K \cdot f_d \cdot V \cdot (M)^{-1} \quad (2)$$

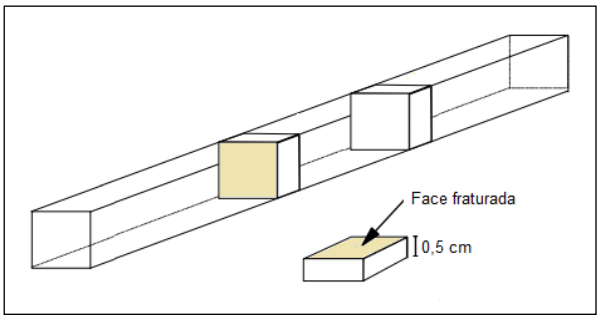
Neste ensaio, obteve-se o teor de álcalis solúveis (Na_2O, K_2O e Na_2Oeq) das argamassas no que se refere à interferência destes na RAA.

3.4.7 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada para fornecer informações sobre a morfologia da amostra, sendo normalmente complementada pelo EDS, que é responsável pela identificação e quantificação dos elementos químicos da mesma.

Uma barra de argamassa de cada traço foi fraturada em dois locais, e em seguida a face oposta de cada fratura foi cortada formando uma amostra com aproximadamente 5 mm de altura (Figura 43).

FIGURA 43 - Amostra fraturada para análise no microscópio.

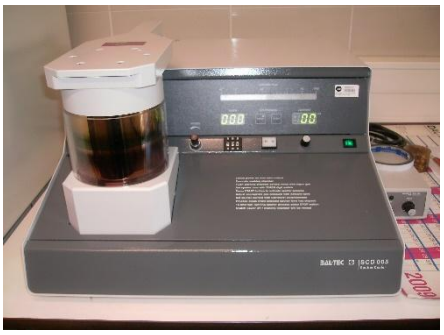


FONTE: A autora.

Após o corte dos corpos de prova, retirou-se a umidade das amostras na intenção de paralisar a hidratação na idade requerida, com utilização de acetona (100%). As amostras foram imersas em acetona durante 24 horas e após esse período foram armazenadas em estufa a 40°C durante 6 horas, sendo em seguida estocadas no dessecador. A paralisação da hidratação utilizando acetona foi utilizada por Collier et al. (2008).

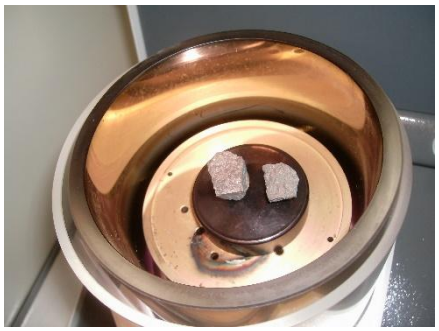
Antes da realização do ensaio, as amostras foram metalizadas em vácuo de 10^{-4} (Pa) (Figura 44), recebendo uma espessura de aproximadamente 10 nm de ouro, no intuito de otimizar as imagens. As Figuras 45 e 46 mostram amostras metalizadas. Esse ensaio foi realizado no LNEC com uso do microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM-6400 e com microanalisador INCA X-Sight da *Oxford Instruments* (Figura 47). As argamassas com teor máximo de cada aditivo superplastificante foram investigadas na idade de 30 dias, utilizando o referido equipamento.

FIGURA 44 - Equipamento de metalização.



FONTE: A autora.

FIGURA 45 - Amostras metalizadas.



FONTE: A autora.

FIGURA 46 - Amostra metalizada fixada no porta-amostras.

FONTE: A autora.

FIGURA 47 - Equipamento para o ensaio do MEV.

FONTE: A autora.

Em todas as amostras selecionadas para o MEV, foram feitas EDS para melhor análise deste estudo, sendo a maioria desses EDS obtida de géis da RAA. Através deste ensaio, procurou-se identificar a presença da etringita tardia nas argamassas de forma a verificar se a expansão tem a contribuição deste tipo de etringita; analisar a composição química dos géis formados; identificar maior ou menor existência de poros nas argamassas a fim de analisar a acomodação de géis da RAA.

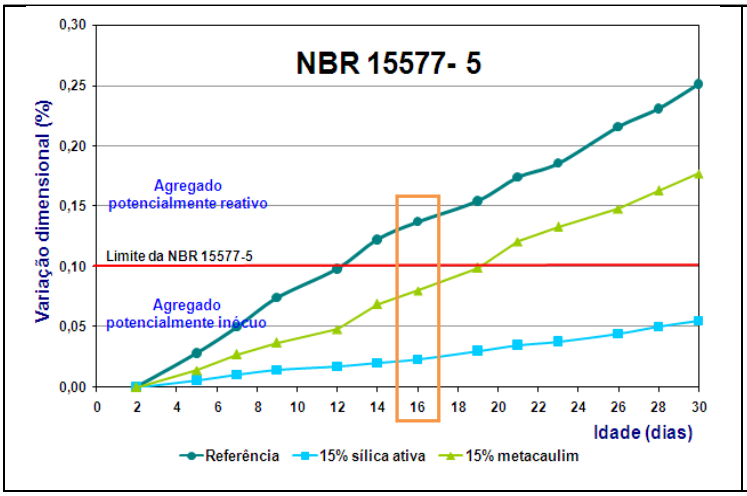
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ENSAIO ACELERADO

Na Figura 48 encontra-se o gráfico de expansões médias ao longo de 30 dias, obtido para as barras de argamassa com as duas adições minerais. Observa-se que a pozolana sílica ativa apresentou maior mitigação, em virtude provavelmente da sua elevada atividade pozolânica, conforme se pode observar no resultado da difração de raios-X (Figura 20 no item 3.3 materiais e caracterização), em que apresenta elevada amorficidade, identificada pela acentuada formação de halo, bem como pelo ensaio de atividade pozolânica onde apresentou elevado índice (88%).

Observa-se ainda na Figura 48 que o metacaulim contribuiu consideravelmente na redução da expansão da RAA (menor expansão que a amostra de referência). Isto é justificado pela boa pozolanicidade que este material apresentou, podendo ser conferido no ensaio de difração de raios-X (Figura 19), pois houve formação de halo amorfo, embora tenha apresentado picos cristalinos. Quando comparado com a elevada intensidade do halo da sílica ativa, o metacaulim apresentou halo de intensidade bem menor, acarretando em menor mitigação que a argamassa com sílica ativa. O índice de pozolanicidade do metacaulim também foi menor que o da sílica ativa o que contribuiu para a esta última apresentar maior mitigação.

FIGURA 48 – Variação dimensional das barras com sílica ativa e metacaulim.



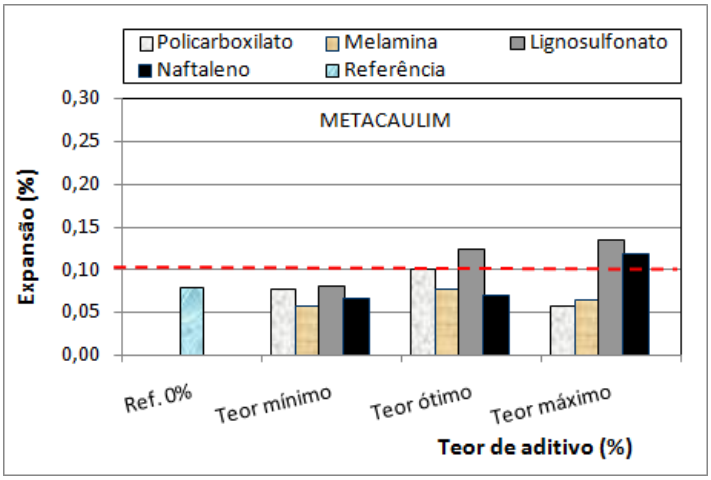
Tipo de SP	Média da expansão (%)
	16 dias
MK	0,080
SA	0,023
Ref.	0,137
-	**30 dias**
MK	0,187
SA	0,064
Ref.	0,260

FONTE: A autora.

Esse comportamento de mitigação da sílica ativa e do metacaulim já era esperado, pois na literatura o teor de mitigação das amostras com sílica ativa é maior do que com metacaulim. Pelo fato do foco deste estudo ser a análise dos aditivos superplastificantes em amostras com pozolanas (sílica ativa e metacaulim), e não a análise das pozolanas, a investigação da mitigação somente com adições minerais com diferentes teores não foi realizada.

Com base nos resultados de expansão das argamassas aos 16 dias com uso do metacaulim e aditivos superplastificantes (Figura 49), observa-se que existe um crescimento à medida que se incorpora maiores teores do aditivo lignosulfonato e naftaleno. No caso do lignosulfonato, o incremento foi na ordem de 1,25%, 55,0% e 67,5% nas argamassas com teor mínimo, ótimo e máximo, respectivamente, em relação à argamassa de referência. Quanto ao naftaleno, à medida que aumenta o teor de aditivo, aumenta a expansão, porém os teores mínimo e ótimo ficaram abaixo do teor de expansão da argamassa de referência, encontrando-se um decréscimo na ordem de (-18,5%) e (-12,5%), respectivamente, e incremento de 47,5% com teor máximo. Nas argamassas, utilizando os demais aditivos químicos, houve variação quanto ao tipo e teor utilizado, elevando ou reduzindo a expansão. As argamassas com policarboxilato tiveram uma redução de (-3,75%) no teor mínimo e (-28,7%) no teor máximo, e um incremento de 25% no teor ótimo deste superplastificante. Com a melamina obteve-se redução em todos os teores, (-0,27%, -3,75% e -18,75%) nas argamassas com teor mínimo, ótimo e máximo, respectivamente, em relação a argamassa de referência.

FIGURA 49 – Resultado de expansão de argamassa aos 16 dias com uso de metacaulim e os três teores dos aditivos químicos.



Tipo de SP	Média da expansão (%) - 16d
	% Mínimo
PO	0,077
ME	0,058
LI	0,081
NA	0,065
-	% Ótimo
PO	0,100
ME	0,077
LI	0,124
NA	0,070
-	% Máximo
PO	0,057
ME	0,065
LI	0,134
NA	0,118
-	0%
Ref.	0,080

*Nota: Aos 16 dias de expansão o limite da norma é 0,10%.

FONTE: A autora.

Os resultados da análise estatística estão apresentados na Tabela 9 através da ANOVA.

TABELA 9 – Análise de variância para expansão das argamassas com metacaulim aos 16 dias, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do Teste F	F crítico	P	Efeito
Fator 1 - Tipo de aditivo químico	3	0,00363	95,4186	4,7181	<0,001	**
Fator 2 - Teor de aditivo químico	2	0,00189	49,7495	5,6136	<0,001	**
Int. F1xF2	6	0,00167	43,8269	3,6667	<0,001	**
Resíduo	24	0,00004				
	Total 35					

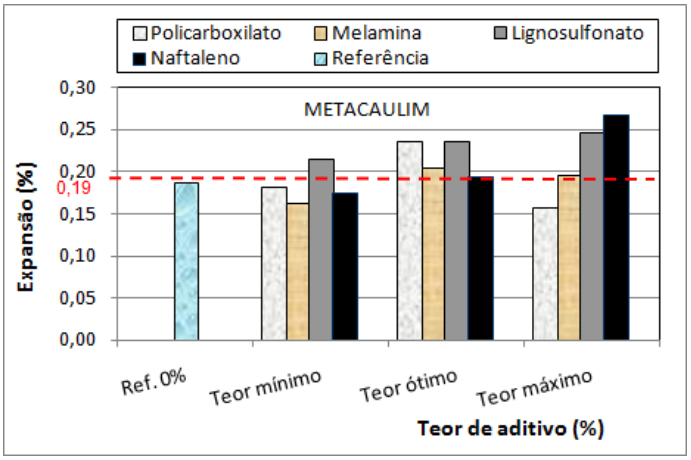
** Significativo ao nível de 1% de significância (p<0,01).

Com base nos resultados da ANOVA, verifica-se que (Tabela 9) os fatores Tipo de aditivos químicos e seus Teores provocam resultados significativos ao nível de 1% de significância, sendo o tratamento Tipo de aditivos químicos o que mais influencia nos resultados.

Nos resultados de expansão das argamassas aos 30 dias com uso do metacaulim e aditivos químicos (Figura 50), observa-se que o lignosulfonato e o naftaleno elevam as expansões à medida que aumenta o teor destes aditivos, tendo este último superplastificante apresentado um leve decréscimo em relação a amostra de referência ao utilizar o teor mínimo. O lignosulfonato elevou as expansões na ordem de 15,0%, 25,7% e 31,6% com teor mínimo, ótimo e máximo respectivamente em relação à argamassa de referência. Nas argamassas com teor mínimo de naftaleno houve decréscimo na ordem de -6,42% e com teores ótimo e máximo houve incrementos de 3,74% e 42,78%, respectivamente.

Nas argamassas utilizando os demais aditivos químicos houve variação quanto ao tipo e teor utilizado, elevando ou reduzindo a expansão em relação à argamassa de referência. O policarboxilato reduziu a expansão na ordem de -2,67% com teor mínimo e -16,04% com teor máximo, e houve acréscimo de 26,2% no teor ótimo. Nas argamassas com melamina houve redução de -12,83% com teor mínimo, e com teores ótimo e máximo houve aumento de 9,62% e 4,81%, respectivamente.

FIGURA 50 – Resultado de expansão de argamassa aos 30 dias com uso de metacaulim e os três teores dos aditivos químicos.



Tipo de SP	Média da expansão (%) -30d
	% Mínimo
PO	0,182
ME	0,163
LI	0,215
NA	0,175
-	% Ótimo
PO	0,236
ME	0,205
LI	0,235
NA	0,194
-	% Máximo
PO	0,157
ME	0,196
LI	0,246
NA	0,267
-	0%
Ref.	0,187

*Nota: Aos 30 dias de expansão o limite da norma é 0,19%.

FONTE: A autora.

Os resultados da análise estatística estão apresentados na Tabela 10 através da ANOVA.

TABELA 10 – Análise de variância para expansão das argamassas com metacaulim aos 30 dias, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do Teste F	F crítico	P	Efeito
Fator 1 - Tipo de aditivo químico	3	0,00372	48,0932	4,7181	<0,001	**
Fator 2 - Teor de aditivo químico	2	0,00432	55,8833	5,6136	<0,001	**
Int. F1xF2	6	0,00329	42,5390	3,6667	<0,001	**
Resíduo	24	0,00008				
Total	35					

** Significativo ao nível de 1% de significância (p<0,01).

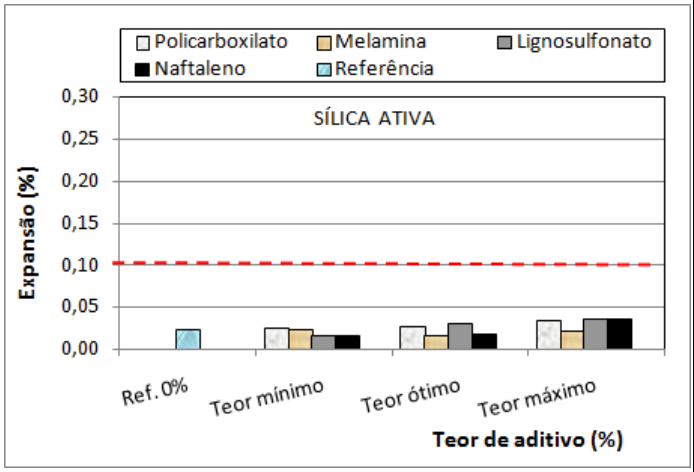
De posse dos resultados da ANOVA (Tabela 10), observa-se que os fatores Tipos de aditivos químicos e seus Teores provocam resultados significativos ao nível de 1% de significância.

Observou-se nas argamassas aos 16 dias de expansão (Figura 49) que apesar de haver mitigação (expansão inferior a 0,10%) com teor mínimo dos aditivos químicos com 15% de metacaulim, não houve este comportamento ao ensaiar esta adição utilizando teor ótimo de policarboxilato e lignosulfonato, e teor máximo de lignosulfonato e naftaleno, encontrando-se na zona de potencialmente expansiva. O mesmo comportamento também foi observado nas argamassas aos 30 dias do ensaio de expansão (Figura 50), utilizando

a maioria dos aditivos químicos com teores ótimo e máximo. Estes resultados são preocupantes, visto que dependendo do tipo e teor de aditivo utilizado pode afetar o comportamento de uma pozolana em relação à sua eficiência à mitigação, baseando-se nos limites normativos de expansão, conforme a NBR 15577-5 (ABNT, 2008), deixando evidente a necessidade de investigação da forma de obtenção de teores de superplastificantes recomendado para ser utilizado no ensaio de expansão. A forma de obtenção dos teores de aditivos segundo esta norma é através do espalhamento da argamassa e será investigada posteriormente.

Baseado nos resultados de expansão aos 16 dias com uso da sílica ativa e dos aditivos químicos (Figura 51), os aditivos lignosulfonato e naftaleno apresentam crescimento de expansão à medida que eleva o teor de superplastificante. Porém no teor mínimo de ambos houve um leve decréscimo em relação à amostra de referência. O lignosulfonato e naftaleno com teor mínimo apresentaram redução da expansão na ordem de (-30,4%) e (-34,8%), respectivamente, em relação ao teor de referência. O aditivo policarboxilato, no teor máximo, apresentou comportamento oposto aos dois gráficos anteriores (Figura 49 e 50) com uso de metacaulim pois, ao invés de reduzir, houve elevação da expansão, apresentando crescimento de expansão à medida que eleva o teor de superplastificante. O policarboxilato apresentou aumento de expansão na ordem de 8,7%, 21,7% e 52,2% com teor mínimo, ótimo e máximo respectivamente em relação à argamassa de referência. E a argamassa com teor mínimo de melamina teve acréscimo de 4,3%, e com teor ótimo e máximo houve redução de (-30,4%) e (-4,4%), respectivamente.

FIGURA 51 - Resultado de expansão de argamassa aos 16 dias com uso de sílica ativa e os três teores dos aditivos químicos.



Tipo de SP	Média da expansão (%) - 16d
	% Mínimo
PO	0,025
ME	0,024
LI	0,016
NA	0,015
-	% Ótimo
PO	0,028
ME	0,016
LI	0,029
NA	0,017
-	% Máximo
PO	0,035
ME	0,022
LI	0,035
NA	0,035
-	0%
Ref.	0,023

*Nota: Aos 16 dias de expansão o limite da norma é 0,10%.

FONTE: A autora

Os resultados da análise estatística estão apresentados na Tabela 11 através da ANOVA.

TABELA 11 - Análise de variância para expansão das argamassas com sílica ativa aos 16 dias, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos (mínimo, ótimo e máximo).

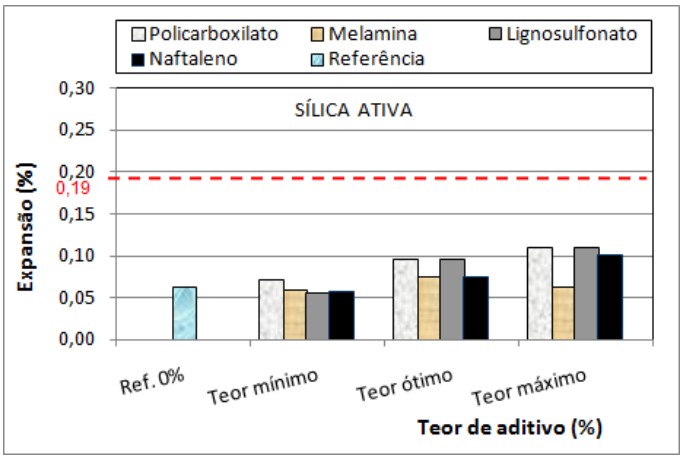
Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do Teste F	F crítico	P	Efeito
Fator 1 - Tipo de aditivos químicos	3	0,00008	7,2749	4,7181	<0,001	**
Fator 2 - Teor de aditivos químicos	2	0,00051	46,0627	5,6136	<0,001	**
Int. F1xF2	6	0,00012	11,2322	3,6667	<0,001	**
Resíduo	24	0,00001				
Total	35					

** Significativo ao nível de 1% de significância (p<0,01).

Na Tabela 11, pode-se observar que os fatores Tipos de aditivos químicos e seus Teores provocam resultados significativos ao nível de 1% de significância.

Nos resultados de expansão das argamassas aos 30 dias com uso da sílica ativa e dos aditivos químicos (Figura 52), observa-se que há uma tendência do aumento da expansão em função do aumento do teor de aditivo químico. O aditivo policarboxilato aos 30 dias com teor máximo apresentou comportamento oposto aos gráficos das Figuras 49 e 50 com uso de metacaulim, pois ao invés de reduzir houve elevação da expansão.

FIGURA 52 – Resultado de expansão de argamassa aos 30 dias com uso de sílica ativa e os três teores dos aditivos químicos.



Tipo de SP	Média da expansão (%) - 30d
	% Mínimo
PO	0,072
ME	0,059
LI	0,056
NA	0,057
-	% Ótimo
PO	0,097
ME	0,075
LI	0,096
NA	0,075
-	% Máximo
PO	0,110
ME	0,063
LI	0,110
NA	0,100
-	0%
Ref.	0,064

*Nota: Aos 30 dias de expansão o limite da norma é 0,19%.

FONTE: A autora.

TABELA 12 – Análise de variância para expansão das argamassas com sílica ativa aos 30 dias, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos (mínimo, ótimo e máximo).

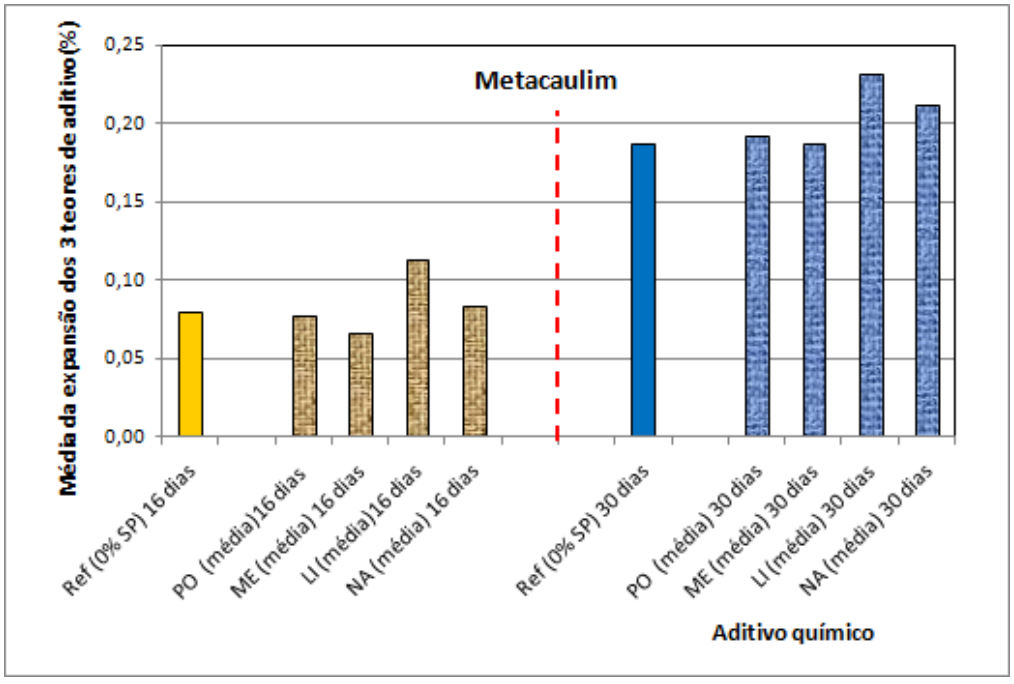
Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do Teste F	F crítico	P	Efeito
Fator 1 - Tipo de aditivo químico	3	0,00127	52,7484	4,7181	<0,001	**
Fator 2 - Teor de aditivo químico	2	0,00390	161,5800	5,6136	<0,001	**
Int. F1xF2	6	0,00041	17,0153	3,6667	<0,001	**
Resíduo	24	0,00002				
Total	35					

** Significativo ao nível de 1% de significância (p<0,01).

Com base nos resultados da ANOVA (Tabela 12), verifica-se que os fatores Tipos de aditivos químicos e seus teores provocam resultados significativos ao nível de 1% de significância, sendo o tratamento Teor de aditivo químico o que mais influencia nos resultados.

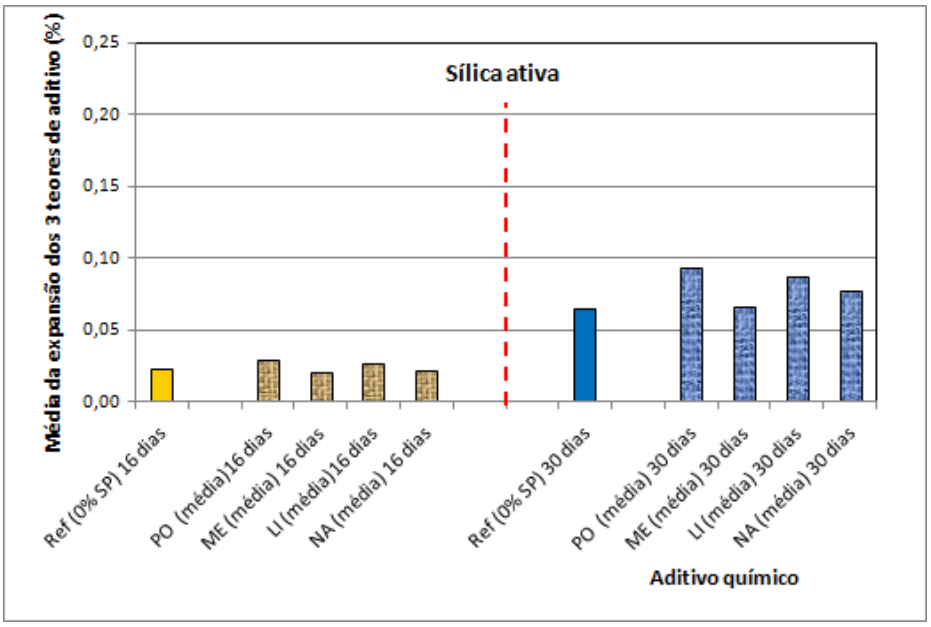
As Figuras 53 e 54 são relacionadas às médias da expansão dos três teores (mínimo, ótimo e máximo) de cada aditivo superplastificante com metacaulim e sílica ativa, respectivamente.

FIGURA 53 – Médias das expansões dos três teores (mínimo, ótimo e máximo) de todos os aditivos superplastificantes com metacaulim.



FONTE: A autora.

FIGURA 54 - Médias das expansões dos três teores (mínimo, ótimo e máximo) de todos os aditivos superplastificantes com sílica ativa.



FONTE: A autora.

Ainda em relação às referidas figuras, quando a expansão da argamassa de referência é comparada com as médias (mínimo, ótimo e máximo) das argamassas com os superplastificantes e as pozolanas, aos 16 e 30 dias, observa-se uma tendência da média da argamassa com o superplastificante melamina situar-se no mesmo patamar ou um pouco abaixo da argamassa de referência, e das médias do policarboxilato, lignosulfonato e nafataleno ficarem acima da argamassa de referência.

Diante do exposto, observa-se que:

- No resultado da argamassa com superplastificante melamina houve variação de expansão quanto ao teor utilizado (mínimo, ótimo e máximo) com as duas pozolanas nas duas idades (16 e 30 dias). Porém estes resultados tendem a permanecerem próximos ao valor de referência, sendo um indício de que este superplastificante pode ser recomendado para utilização em campo.

- No resultado dos superplastificantes lignosulfonato e naftaleno houve aumento progressivo de expansão com os três teores utilizados com as duas pozolanas nas duas idades (quanto maior o teor de aditivo químico maior a expansão das amostras). Vale salientar que o teor mínimo destes dois superplastificantes com sílica ativa se obteve

resultado de expansão próximo ao valor de referência. O aumento ou redução da expansão pode estar relacionado com vários fatores. Uma hipótese é que o aumento da expansão utilizando tanto o metacaulim quanto a sílica ativa com os superplastificantes lignosulfonato e naftaleno tenha sido influenciado pela absorção por capilaridade em relação à amostra de referência, pois é provável que maiores absorções provoquem maiores expansões. Outra hipótese é que o aumento da expansão também pode estar relacionado com a composição dos materiais (alcalinidade) incluindo os superplastificantes.

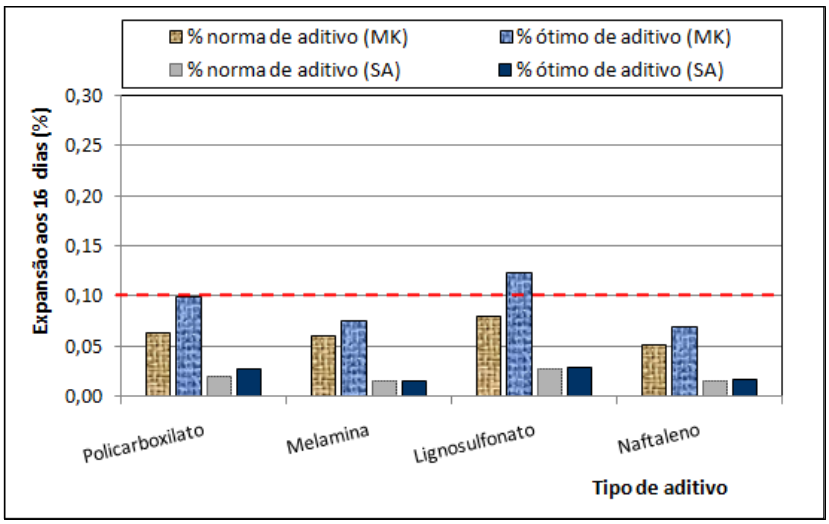
No resultado do superplastificante policarboxilato com sílica ativa, houve um aumento progressivo da expansão com o aumento do teor de superplastificante utilizado. No entanto, houve redução da expansão com teor máximo deste aditivo com metacaulim, obtendo-se aumento progressivo com teor mínimo e ótimo deste superplastificante. Uma hipótese dessa acentuada redução da expansão é que este teor de superplastificante com metacaulim tenha acarretado maior porcentagem de porosidade aberta (poros sem interconexão), e que tenha acomodado o gel RAA nos poros, provocando a redução da expansão.

Para verificação da ocorrência ou não destas hipóteses, foram analisados os ensaios de ar incorporado, absorção por capilaridade, porosimetria, espectrofotometria de absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura no decorrer deste estudo, os quais foram previamente planejados.

Conforme se visualizou nas análises estatísticas, bem como nos gráficos de expansão mostrados anteriormente (Figuras 49 a 52), tanto as amostras com metacaulim quanto com sílica ativa e os aditivos químicos apresentaram, aos 16 e 30 dias, comportamentos de expansão similar (tendência proporcional), e por isso optou-se por analisar os demais ensaios aos 30 dias, com exceção do ensaio de absorção por capilaridade e porosimetria que foram investigados nas primeiras idades (aos 2 dias) a partir da moldagem.

Os dados das Figuras 55 e 56 mostram os resultados de expansão das argamassas aos 16 e 30 dias, respectivamente, com uso de metacaulim e sílica ativa e os superplastificantes com teor ótimo e teor obtido através do espalhamento indicado na NBR 15577-5 (ABNT, 2008) (teor de norma) que é ±7,5% do espalhamento da argamassa previamente preparada com o cimento Portland.

FIGURA 55 - Resultado de expansão de argamassa aos 16 dias com uso de metacaulim e sílica ativa com os superplastificantes com teor ótimo e teor obtido através do espalhamento especificado na norma de expansão.

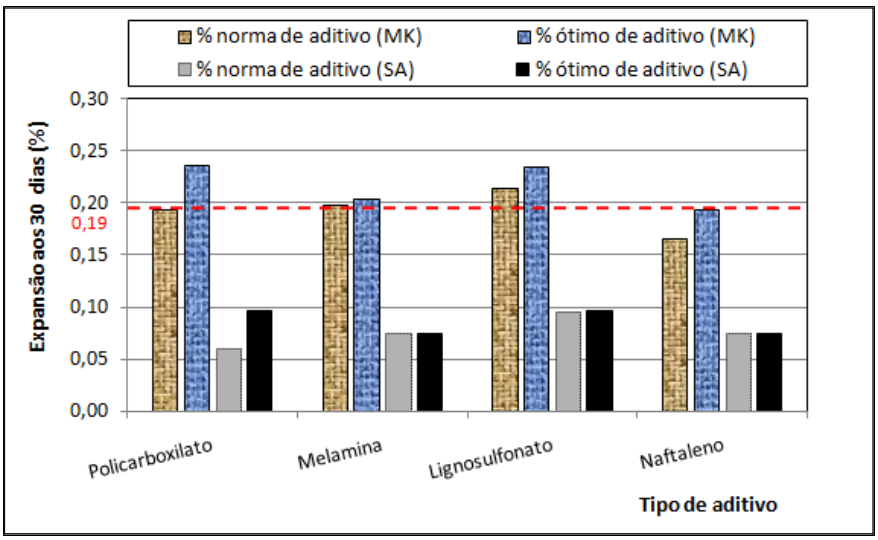


	Média da expansão (%) - 16 dias			
Tipo de aditivo	Metacaulim		Sílica ativa	
	% de aditivo (norma)	% Ótimo de aditivo	% de aditivo (norma)	% Ótimo de aditivo
Policarboxilato	0,064	0,100	0,021	0,028
Melamina	0,062	0,077	0,016	0,016
Lignosulfonato	0,081	0,124	0,029	0,029
Naftaleno	0,053	0,070	0,017	0,017
Ref. (0% SP)	0,080		0,023	

FONTE: A autora.

Na Tabela 13 encontram-se os valores do espalhamento da referida norma ±7,5% que corresponde ao intervalo de 205 mm a 238 mm. Nas Figuras 55 e 56 se observa, sobretudo nas amostras com metacaulim e teor ótimo dos superplastificantes, resultados de expansões mais elevados quando comparado com o teor de norma (teor de superplastificantes para obter ±7,5% do espalhamento da argamassa com cimento Portland). Este resultado é importante, visto que ao ensaiar a expansão conforme a norma (apenas para atingir a consistência), pode-se subestimar as expansões quando na prática o teor de superplastificante utilizado em campo é o ótimo e para obtê-lo, na maioria das vezes, o teor de aditivo utilizado é mais elevado, conforme se pôde constatar neste estudo. Diante disso, optou-se por adotar o teor ótimo dos superplastificantes.

FIGURA 56 - Resultado de expansão de argamassa aos 30 dias com uso de metacaulim e sílica ativa com os superplastificantes com teor ótimo e teor obtido através do espalhamento especificado na norma de expansão.



Tipo de aditivo	Média da expansão (%) - 30 dias			
	Metacaulim		Sílica ativa	
	% de aditivo (norma)	% Ótimo de aditivo	% de aditivo (norma)	% Ótimo de aditivo
Policarboxilato	0,161	0,236	0,061	0,097
Melamina	0,174	0,205	0,075	0,075
Lignosulfonato	0,215	0,235	0,096	0,096
Naftaleno	0,166	0,194	0,075	0,075
Ref. (0% SP)	0,187		0,064	

FONTE: A autora.

TABELA 13 - Valores do espalhamento de norma ±7,5% (205,0 a 238,0 mm).

Aditivo químico	**Metacaulim**			**Sílica ativa**		
	NORMA ±7,5%	**16 dias**	**30 dias**	**NORMA ±7,5%**	**16 dias**	**30 dias**
Policarboxilato	0,2% (233,0 mm)	0,064	0,161	0,3% (235,0 mm)	0,021	0,061
Melamina	0,8% (232,0 mm)	0,062	0,174	1,0% (212,0 mm)	0,016	0,075
Lignosulfonato	0,6% (236,0 mm)	0,081	0,215	0,8% (229,0 mm)	0,029	0,096
Naftaleno	0,4% (217,0 mm)	0,053	0,166	0,8% (235,0 mm)	0,017	0,075

FONTE: A autora.

4.2 MESA DE CONSISTÊNCIA

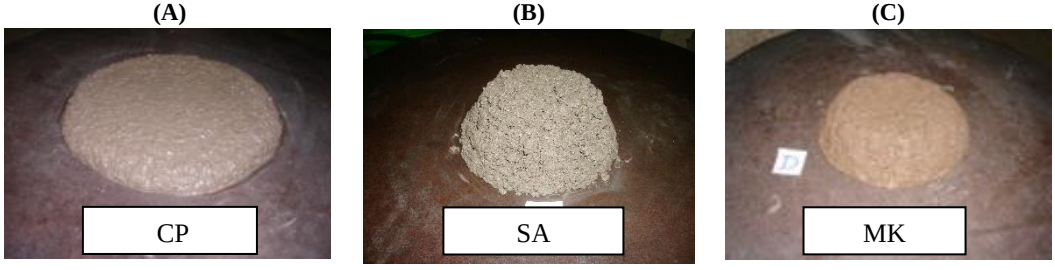
No Quadro 5 consta o resultado de espalhamento das argamassas com teor mínimo, ótimo e máximo, em que as argamassas que apresentaram maiores espalhamentos foram as duas pozolanas com o aditivo químico policarboxilato. Nas Figuras 57 a 59 pode-se observar o espalhamento dessas argamassas após os golpes no *flow table*.

QUADRO 5 – Resultado de espalhamento (após os 30 golpes no *flow table*) com uso de sílica ativa, metacaulim e os três teores dos aditivos químicos.

Argamassa	Espalhamento (mm)			Observação
	% mín (1)	% óti (2)	% máx (3)	
CP	221,6 (sem pozolana nem aditivo)			Consistência seca
SA	135,0			Consistência seca (não espalhou)
SA-PO	245,0	298,0	370,0	1 - Consistência seca 2 - Consistência plástica 3 - Consistência fluida
SA-ME	160,5	212,0	227,5	1 - Consistência seca 2 - Consistência seca 3 - Consistência seca
SA-LI	217,5	229,5	249,5	1 - Consistência seca 2 - Consistência seca 3 - Consistência seca
SA-NA	192,5	235,0	287,5	1 - Consistência seca 2 - Consistência seca 3 - Consistência plástica
MK	163,3			Consistência seca
MK-PO	270,0	333,0	357,5	1 - Consistência plástica 2 - Consistência de plástica a fluida 3 - Consistência de plástica a fluida
MK-ME	183,0	246,0	260,0	1 - Consistência seca 2 - Consistência seca 3 - Consistência plástica
MK-LI	236,0	252,0	258,5	1 - Consistência seca 2 - Consistência de seca a plástica 3 - Consistência de seca a plástica
MK-NA	242,5	254,0	287,5	1 - Consistência seca 2 - Consistência de seca a plástica 3 - Consistência plástica

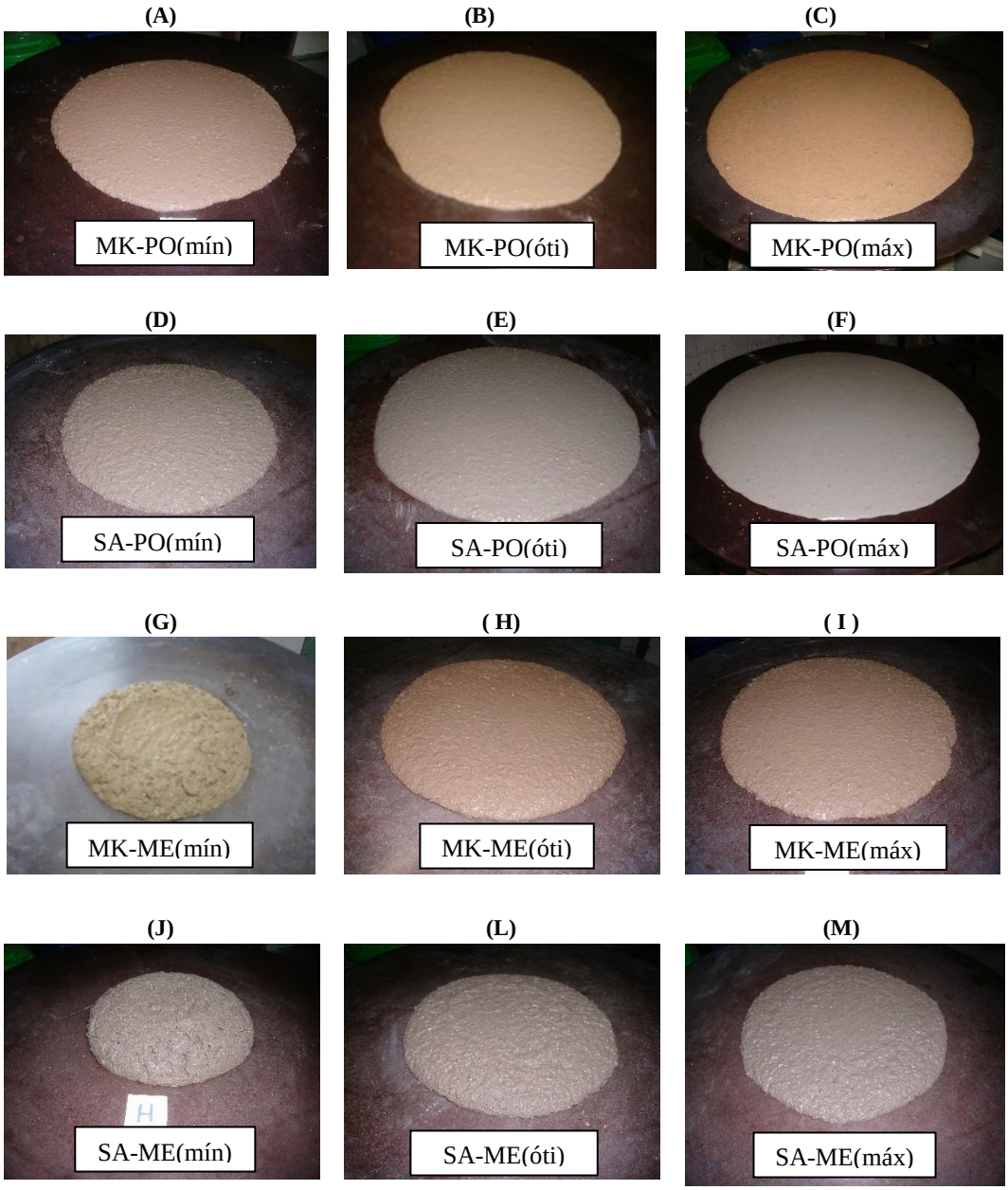
FONTE: A autora.

FIGURA 57 - Argamassas com e sem as pozolanas após os 30 golpes no *flow table*.



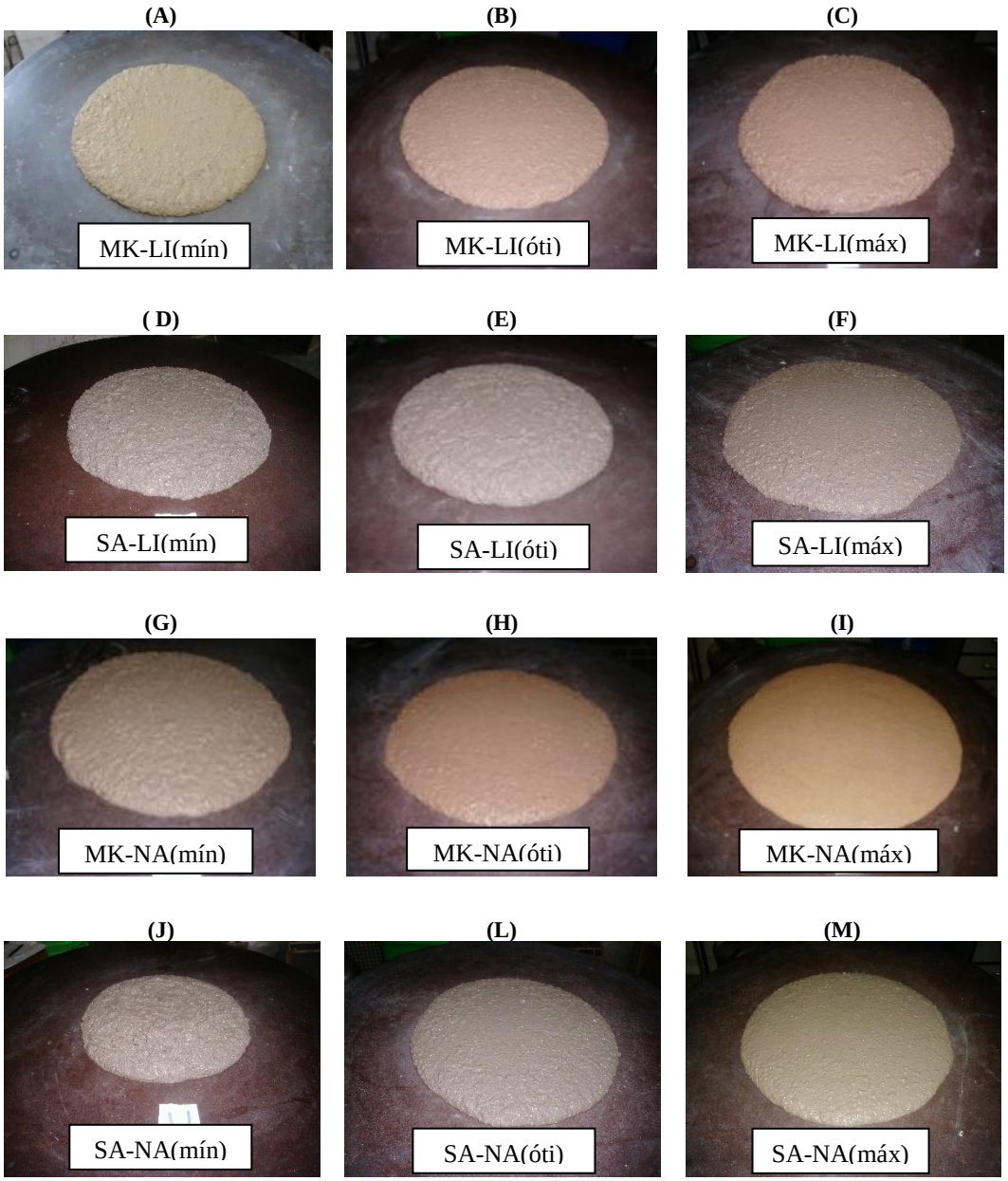
FONTE: A autora.

FIGURA 58 - Argamassas com as adições minerais e os três teores de policarboxilato e melamina após os 30 golpes no *flow table*.



FONTE: A autora.

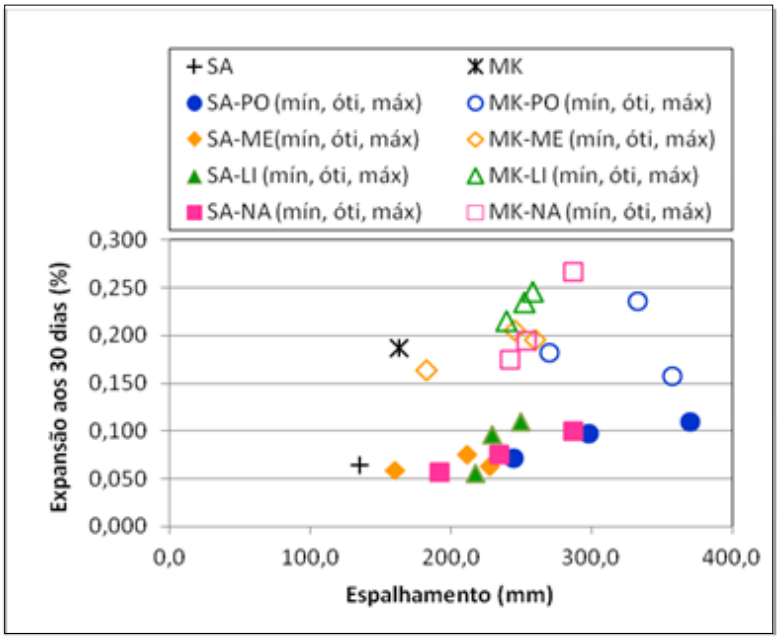
FIGURA 59 - Argamassas com as adições minerais e os três teores de lignosulfonato e naftaleno após os 30 golpes no *flow table*.



FONTE: A autora.

De acordo com a Figura 60, verifica-se que o espalhamento é diretamente proporcional a expansão das barras, com excessão do aditivo policarboxilato com metacaulim em que o elevado espalhamento (teor máximo de aditivo químico) acarretou redução da expansão. Na argamassa com o teor máximo de melamina com as duas pozolanas houve uma discreta redução da expansão, obtendo-se valor bem próximo do teor ótimo deste aditivo. As argamassas com teor máximo de policarboxilato e as duas pozolanas apresentaram maiores espalhamentos, não havendo exsudação nas bordas.

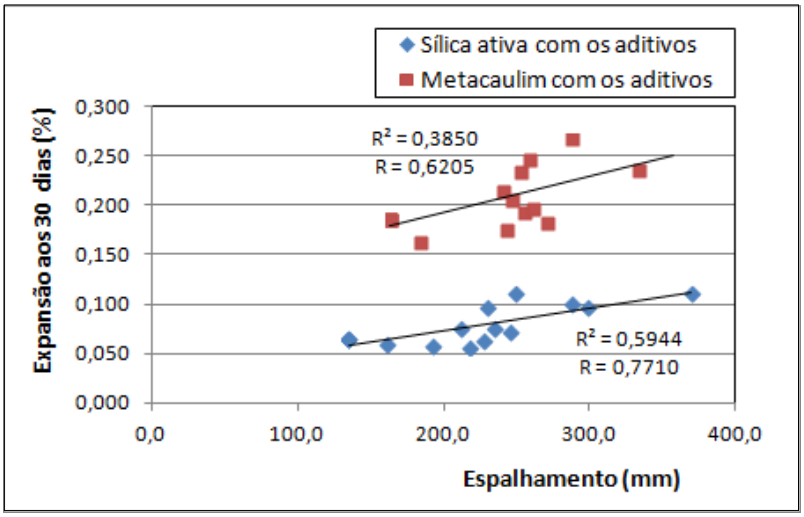
FIGURA 60 - Gráfico de espalhamento *versus* expansão de argamassa aos 30 dias, com uso de sílica ativa e metacaulim, e os três teores dos aditivos químicos.



FONTE: A autora.

A Figura 61 é referente a correlação do espalhamento das argamassas *versus* expansão.

FIGURA 61 - Correlação entre o espalhamento e a expansão de argamassas aos 30 dias, com uso de sílica ativa e metacaulim, e os três teores dos aditivos químicos.



FONTE: A autora.

Na realização desta Figura, desconsiderou-se o ponto do teor máximo de policarboxilato com metacaulim, pois este encontrava-se discrepante em relacão à tendência dos demais pontos do gráfico de metacaulim e sílica ativa, a qual com teor

máximo apresenta expansão superior ao mínimo. Na Figura 61 observa-se a correlação do metacaulim com os 3 teores de superlastificantes, obtendo-se valor R = 0,62 (moderada correlação). As argamassas com sílica ativa e os superplastificantes (Figura 61) apresentaram maior correlação (R = 0,77) em comparação às amostras com metacaulim. Constatou-se que existe correlação entre o espalhamento e a expansão, sendo comprovado por obter valor de R moderada e alta para a argamassa com metacaulim e com sílica ativa com os superplastificantes, respectivamente.

Uma hipótese para a tendência de aumento de expansão em função do aumento do espalhamento é que elevados espalhamentos tenha acarretado aumento da expansão em decorrência da obtenção de menores teores de ar (fuga de ar incorporado) no estado fresco e endurecido, obtendo argamassa com menor porosidade, sendo esta argamassa submetida a tensões do gel da RAA, causando fissuração (aumento de expansão) por falta de espaço para este gel se acomodar em alguns locais.

Para verificação da ocorrência ou não desta hipótese, foram analisados o ensaio de teor de ar e porosimetria, bem como o MEV através da visualização de excesso ou escassez de poros.

4.3 DENSIDADE DE MASSA E AR INCORPORADO

Na Tabela 14 consta o resultado da densidade de massa e teor de ar aprisionado das argamassas, no estado fresco, utilizando as adições minerais e os aditivos químicos.

TABELA 14 – Densidade de massa e teor de ar das argamassas no estado fresco utilizando as adições minerais e os aditivos químicos.

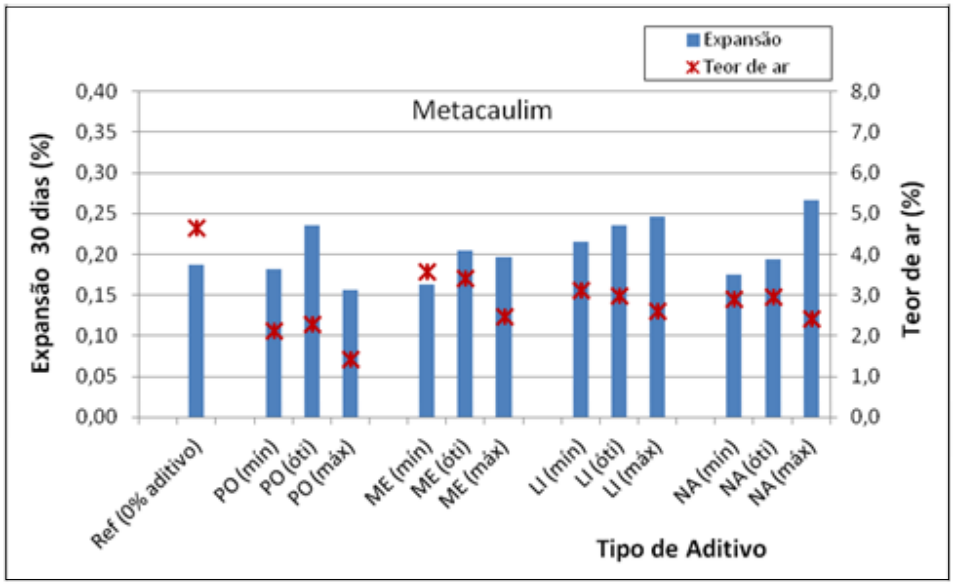
Argamassa	Densidade de massa (kg/m^3)				Teor de ar (%)			
	0% (SP)	% mín (SP)	% óti (SP)	% máx (SP)	0% (SP)	% mín (SP)	% óti (SP)	% máx (SP)
CP	2202	-	-	-	3,0	-	-	-
SA	2096	-	-	-	6,5	-	-	-
SA-PO		2181	2180	2210	-	2,78	2,82	1,47
SA-ME	-	2155	2179	2182	-	3,91	3,12	2,72
SA-LI	-	2165	2164	2173	-	3,46	3,52	3,12
SA-NA	-	2162	2164	2169	-	3,59	3,50	3,29
MK	2151	-	-	-	4,6	-	-	-
MK-PO	-	2208	2204	2224	-	2,13	2,30	1,44
MK-ME	-	2175	2179	2200	-	3,59	3,41	2,48
MK-LI	-	2185	2188	2197	-	3,13	2,99	2,61
MK-NA	-	2190	2189	2201	-	2,92	2,96	2,43

FONTE: A autora.

Na Tabela 14, as argamassas com teor máximo de aditivo químico com as duas pozolanas apresentaram menores teores de ar e, consequentemente, maiores densidades de massa, dentre os teores analisados. Sabe-se que o teor de ar incorporado adicionado ao concreto é bastante benéfico até certo ponto, visto que melhora a trabalhabilidade dos concretos e argamassas, reduzindo a relação água/cimento. Porém, em concretos de consistência fluida, o superplastificante facilita a fuga de um teor elevado de ar, sendo perdido normalmente até 3% deste ar. A perda de ar do concreto ou argamassa é também em função do tipo de superplastificante (RAMACHANDRAN, 1995).

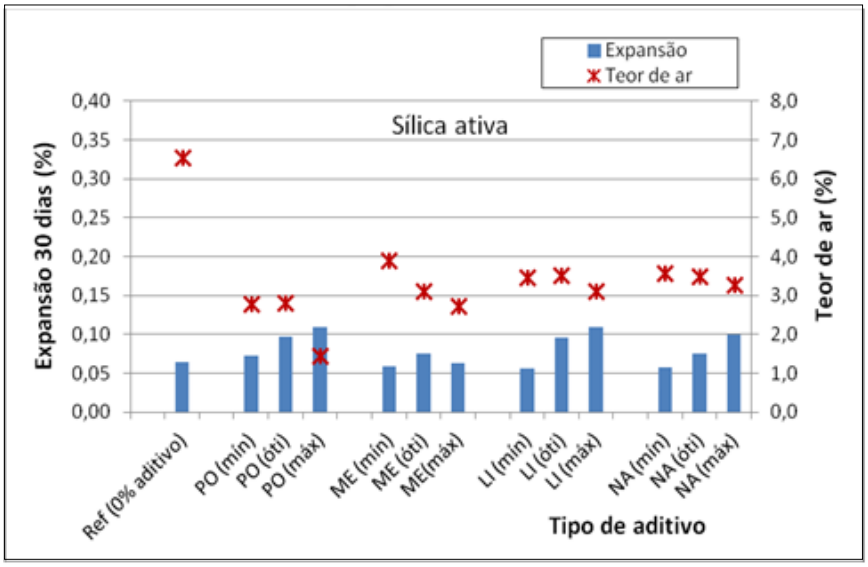
As Figuras 62 e 63 mostram o teor de ar *versus* expansão das argamassas com uso de metacaulim e os superplastificantes, e com uso de sílica ativa e estes superplastificantes, respectivamente.

FIGURA 62 – Teor de ar *versus* expansão das argamassas com uso de metacaulim e os superplastificantes.



FONTE: A autora.

FIGURA 63 - Teor de ar *versus* expansão das argamassas com uso de sílica ativa e os superplastificantes.



FONTE: A autora.

Nas Tabelas 15 e 16 constam os resultados da análise estatística através da ANOVA.

TABELA 15 – Análise de variância para o teor de ar das argamassas com metacaulim e superplastificantes, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do Teste F	F crítico	P	Efeito
Fator 1 - Tipo de aditivo químico	3	1,07543	13,7377	5,9525	0,0002	**
Fator 2 - Teor de aditivo químico	2	2,50305	31,9743	6,9266	<0,0001	**
Int. F1xF2	6	0,06192	0,7910	0,186	0,594	NS
Resíduo	12	0,07828				
Total	23					

** Significativo ao nível de 1% de significância (p<0,01).
NS – não significativo (p>=0,05)

TABELA 16 – Análise de variância para o teor de ar das argamassas com sílica ativa e superplastificantes, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do Teste F	F crítico	P	Efeito
Fator 1 - Tipo de aditivo químico	3	1,66689	48,3449	5,9525	<0,0001	**
Fator 2 - Teor de aditivo químico	2	0,84570	24,5280	6,9266	<0,0001	**
Int. F1xF2	6	0,20123	5,8362	4,8206	0,0047	**
Resíduo	12	0,03448				
Total	23					

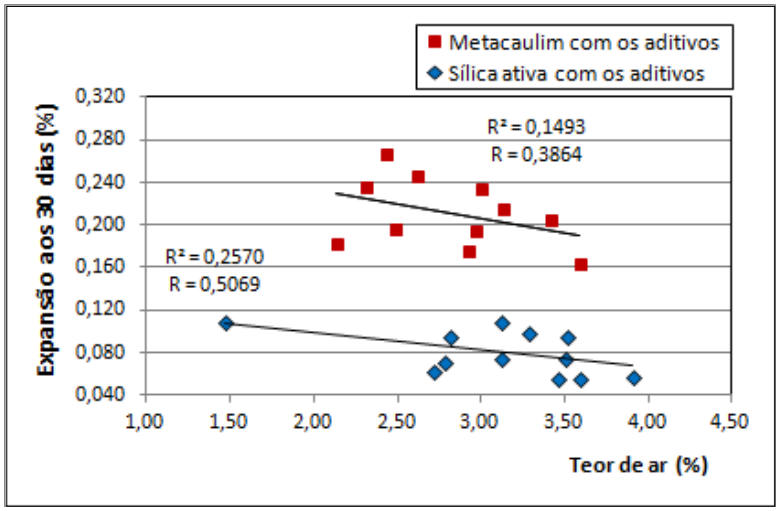
** Significativo ao nível de 1% de significância (p<0,01).

Com base nas Tabelas 15 e 16, os fatores Tipos de aditivos químicos e seus Teores provocam resultados significativos ao nível de 1% de significância com as duas pozolanas. Quanto à interação desses dois fatores nas argamassas com metacaulim, o resultado não foi significativo, obtendo-se valor do F bem próximo do $F_{crítico}$.

As Figuras 62 e 63 mostram que existe uma tendência do teor de ar das argamassas frescas estarem relacionados com a expansão, pois apesar da maior parte das amostras terem apresentado resultado inversamente proporcional (quanto menor o teor de ar maior a expansão), não apresentaram esse comportamento as amostras de sílica ativa com teor máximo de melamina, e metacaulim com teor máximo de policarboxilato e melamina, que reduziram a expansão com baixo teor de ar da argamassa fresca.

A Figura 64 é referente a correlação do teor de ar *versus* expansão.

FIGURA 64 - Correlação entre o teor de ar e a expansão de argamassas aos 30 dias, com uso de metacaulim e sílica ativa com os três teores dos aditivos químicos.

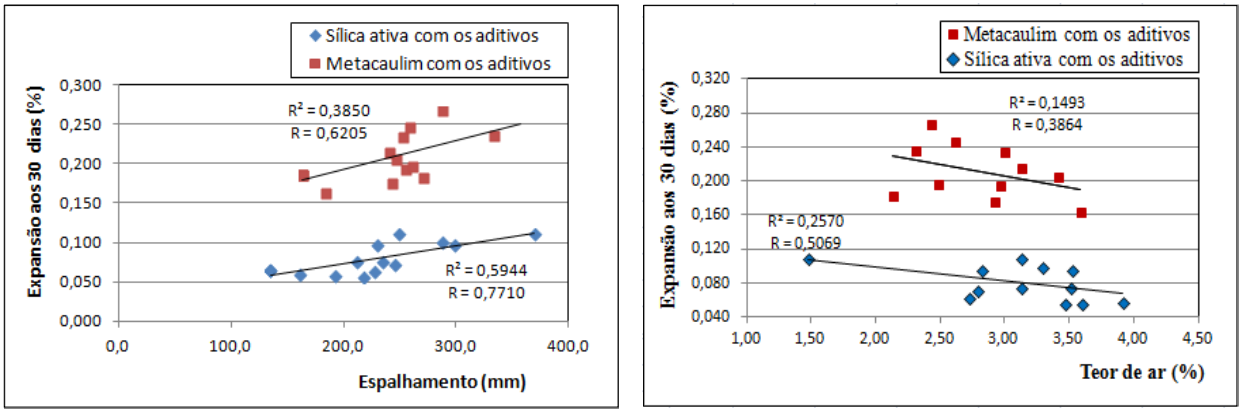


FONTE: A autora.

Na elaboração da Figura 64, desconsiderou-se o ponto do teor máximo de policarboxilato com metacaulim, pois este encontrava-se discrepante em relacão a tendência dos demais pontos do gráfico de metacaulim e sílica ativa, em que com teor máximo apresenta expansão inferior ao mínimo. Na referida figura, observa-se maior correlação (R = 0,5, moderada correlação) do teor de ar *versus* expansão com sílica ativa com os superplastificantes, em comparação com as amostras com metacaulim (R = 0,38, fraca correlação). A Figura 65 mostra: (a) o espalhamento *versus* expansão das argamassas; e (b) o teor de ar *versus* expansão das argamassas.

FIGURA 65 - Gráficos de correlação: (a) espalhamento *versus* expansão das argamassas; (b) teor de ar *versus* expansão das argamassas.

(a) (b)



FONTE: A autora.

Diante dos resultados dos ensaios das argamassas no estado fresco (espalhamento e teor de ar), Figura 65, em que se incluem os três teores e os quatro tipos de aditivos superplastificantes em uma única correlação, observou-se que os resultados desses ensaios *versus* a expansão apresentaram de fraca a alta correlação, enfatizando a existência de correlação entre o teor de ar e a expansão, bem como a expansão e o espalhamento.

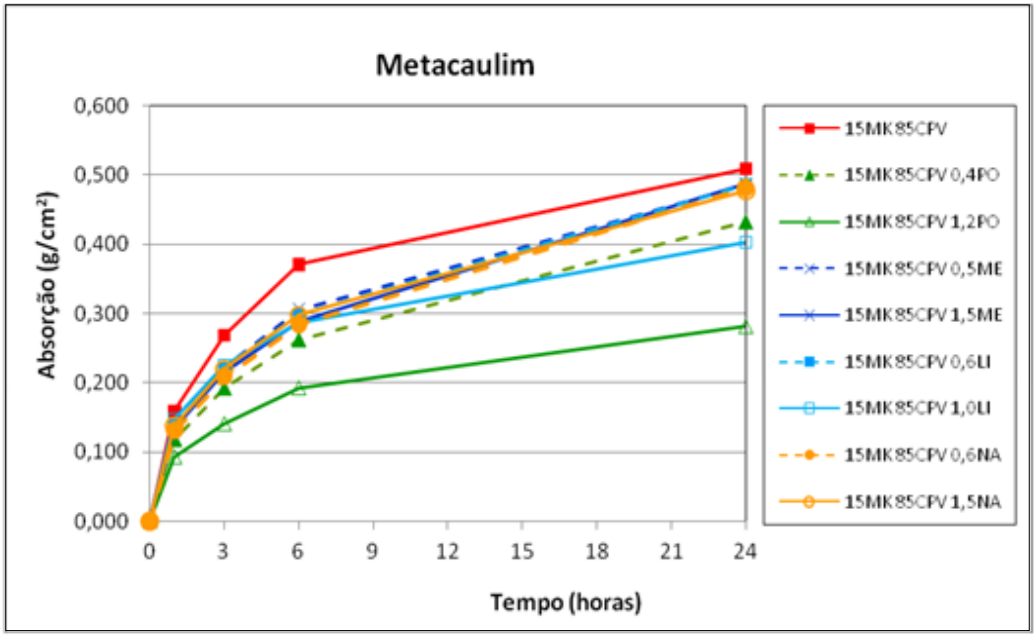
Em relação à hipótese do aumento de expansão ser em função do aumento do espalhamento da argamassa, observou-se que os maiores espalhamentos acarretam aumento da expansão em decorrência da obtenção de menores teores de ar no estado fresco, sendo enfatizada por apresentar moderada (R = 0,50) e fraca (R = 0,38) correlação, pois esta última, apesar de fraca, há existência de correlação. A baixa correlação indica que podem existir outros fatores que também estão contribuindo na expansão.

4.4 ABSORÇÃO POR CAPILARIDADE

Conforme já descrito no tópico 3.4.4, a absorção por capilaridade nas argamassas foi realizada com amostras em idade inicial (2 dias após a moldagem), pois a absorção a partir dessa idade contribui na formação do gel da RAA, visto que as barras foram imersas em solução de NaOH nesta idade no ensaio de expansão. A mudança na estrutura do espaço poroso pode ser realizada, tanto por meio de diminuição do volume total de vazios, como também com modificações na distribuição de tamanho de poros.

As Figuras 66 e 67 se referem ao resultado de absorção por capilaridade das argamassas com metacaulim e sílica ativa com teor mínimo e máximo dos aditivos químicos. Observa-se nestas figuras que a menor absorção por capilaridade foi obtida com as amostras com o teor máximo de policarboxilato, tanto com metacaulim como com sílica ativa, e a maior absorção foi obtida com estas adições sem o uso de superplastificante (amostra de referência). De acordo com Feiteira e Ribeiro (2013), poros de maiores dimensões contribuem para reduzir a absorção capilar através da interrupção da rede de poros capilares. Segundo Isaia (2011), a absorção capilar é o mecanismo de transporte pelos poros através do efeito de sucção da água nas paredes destes poros, e os mesoporos (0,0025 a 0,05 µm de diâmetro) e macroporos (superior a 0,05 µm) formam o sistema de capilaridade do concreto.

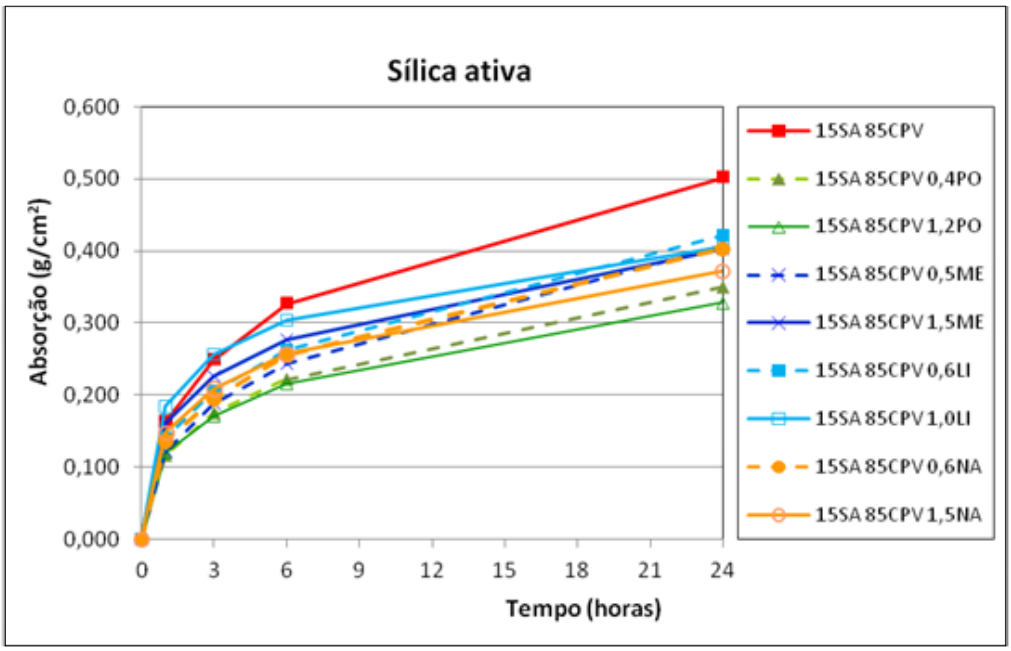
FIGURA 66 - Absorção por capilaridade das argamassas, no período de 24hs, com metacaulim e teor mínimo e máximo de aditivos químicos. Amostras do ensaio de absorção aos 2 dias após a moldagem.



Tipo de SP	Média -1h	3hs	6hs	24h
MK	0,159	0,268	0,370	0,508
MK-PO(mín)	0,118	0,192	0,262	0,432
MK-ME(mín)	0,134	0,222	0,306	0,486
MK-LI(mín)	0,138	0,221	0,298	0,485
MK-NA(mín)	0,131	0,209	0,284	0,481
MK-PO(máx)	0,093	0,141	0,193	0,282
MK-ME(máx)	0,134	0,216	0,289	0,487
MK-LI(máx)	0,147	0,225	0,286	0,402
MK-NA(Max)	0,138	0,220	0,298	0,478

FONTE: A autora.

FIGURA 67 - Absorção por capilaridade das argamassas, no período de 24hs, com sílica ativa e teor mínimo e máximo de aditivos químicos. Amostras do ensaio de absorção aos 2 dias após a moldagem.



Tipo de SP	Média -1h	3hs	6hs	24hs
SA	0,163	0,249	0,327	0,502
SA-PO(mín)	0,116	0,175	0,222	0,350
SA-ME(mín)	0,121	0,188	0,244	0,408
SA-LI(mín)	0,140	0,205	0,262	0,422
SA-NA(mín)	0,136	0,195	0,255	0,403
SA-PO(máx)	0,121	0,171	0,216	0,328
SA-ME(máx)	0,160	0,226	0,277	0,402
SA-LI(máx)	0,184	0,256	0,304	0,406
SA-NA(máx)	0,148	0,209	0,257	0,372

FONTE: A autora.

Os resultados da análise estatística estão apresentados na Tabela 17 e 18 através da ANOVA.

TABELA 17 – Análise de variância para absorção capilar com metacaulim aos 2 dias, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do Teste F	F crítico	P	Efeito
Fator 1 - Tipo de aditivo químico	3	0,02795	211,6407	4,7181	<0,0001	**
Fator 2 - Teor de aditivo químico	1	0,02832	214,4252	7,8229	<0,0001	**
Int. F1xF2	3	0,01016	76,9293	4,7181	<0,0001	**
Resíduo	24	0,00013				
Total	31					

** Significativo ao nível de 1% de significância (p<0,01).

TABELA 18 - Análise de variância para absorção capilar com sílica ativa aos 2 dias, aplicando as variáveis: Tipos de aditivos químicos (policarboxilato, melamina, lignosulfonato e naftaleno) e Teores de aditivos químicos (mínimo, ótimo e máximo).

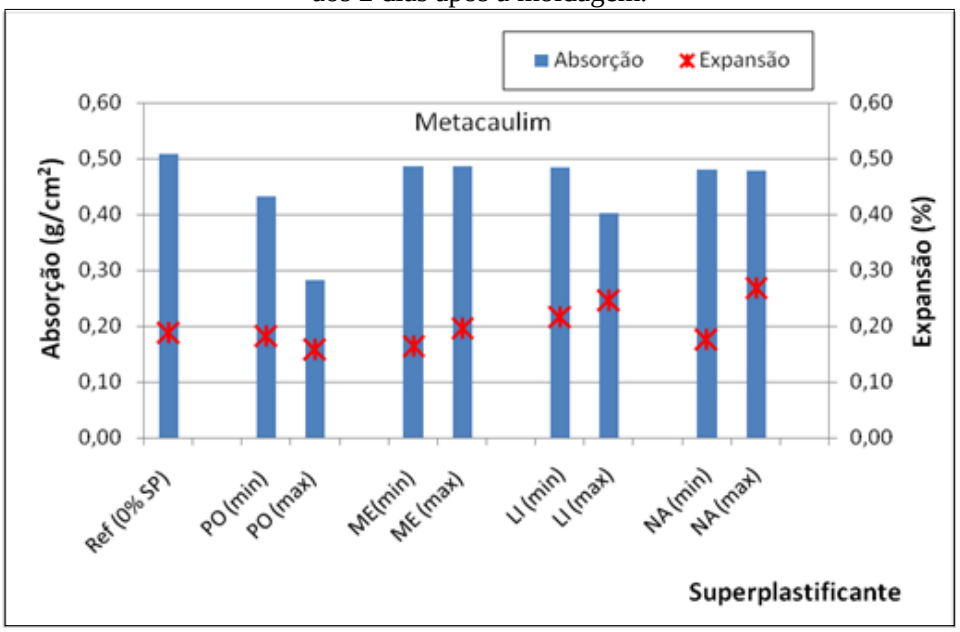
Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do Teste F	F crítico	P	Efeito
Fator 1 - Tipo de aditivo químico	3	0,00905	39,7894	4,7181	<0,0001	**
Fator 2 - Teor de aditivo químico	1	0,00289	12,6910	7,8229	0,0015	**
Int. F1xF2	3	0,00022	0,97590	0,071	0,4205	**
Resíduo	24	0,00023				
Total	31					

** Significativo ao nível de 1% de significância (p<0,01).

Com base nos resultados da ANOVA, verifica-se que os fatores Tipos de aditivos químicos e seus Teores provocam resultados significativos ao nível de 1% de significância com as duas pozolanas.

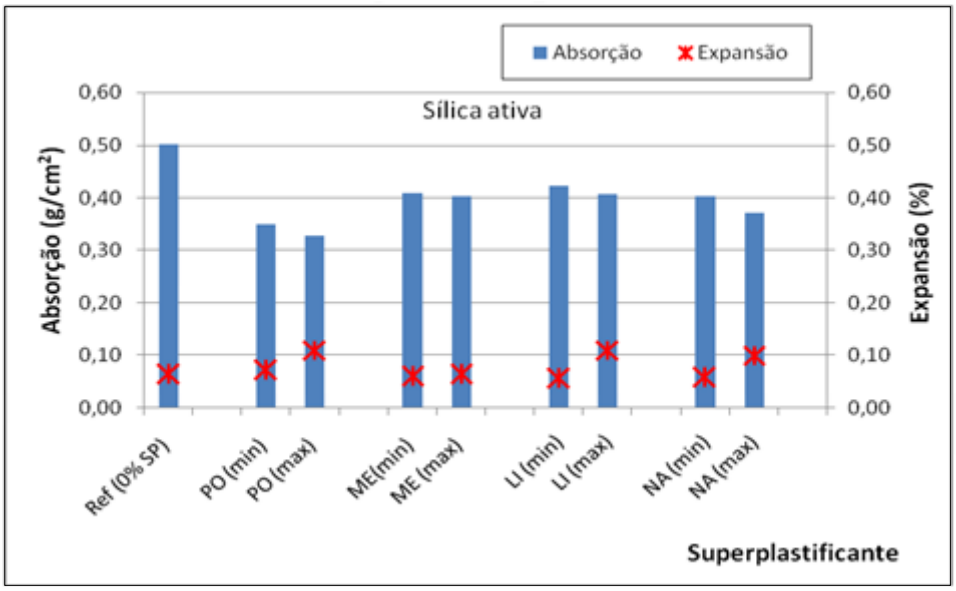
Nas Figuras 68 e 69 pode-se observar o comportamento da absorção capilar *versus* expansão das barras com metacaulim e sílica ativa, respectivamente. Este resultado de absorção é referente à imersão das amostras em 2 mm de água no período de 24hs.

FIGURA 68 – Absorção por capilaridade no período de 24hs *versus* expansão das argamassas com metacaulim e teor mínimo e máximo de aditivos químicos. Amostras do ensaio de absorção aos 2 dias após a moldagem.



FONTE: A autora.

FIGURA 69 – Absorção por capilaridade no período de 24hs *versus* expansão das argamassas com sílica ativa e teor mínimo e máximo de aditivos químicos. Amostras do ensaio de absorção aos 2 dias após a moldagem.

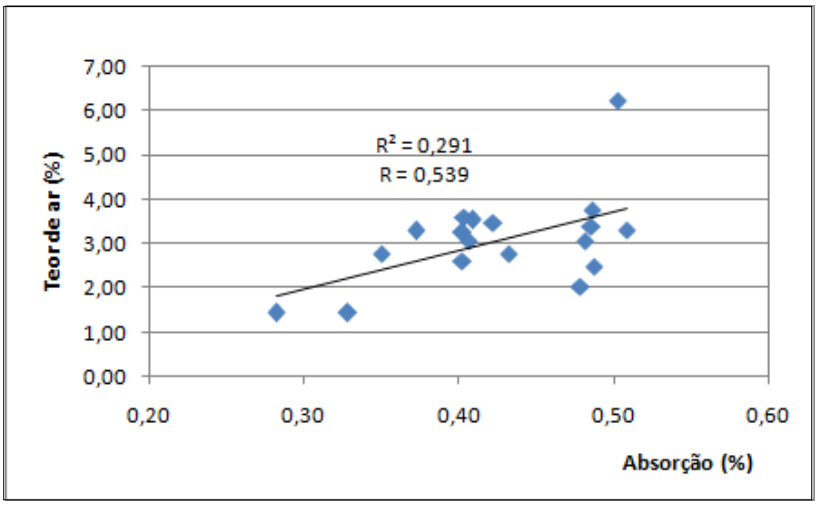


FONTE: A autora.

Observa-se, nas Figuras 68 e 69, que as maiores absorções de cada conjunto (mínimo e máximo) de superplastificante deram origem a menores expansões, não apresentando relação diretamente proporcional neste resultado, pelo fato de existirem outros fatores envolvidos no comportamento da expansão. Este comportamento não foi encontrado na amostra com metacaulim com o aditivo policarboxilato.

Ainda em relação às Figuras 68 e 69, as menores absorções capilares foram obtidas com as amostras com maiores teores de aditivo, conforme pode ser justificado pela redução de teor de ar com amostras de teor máximo de superplastificante, obtido no ensaio de teor de ar no estado fresco. Esse reduzido teor de ar obtido nas argamassas com teor máximo de aditivo, provavelmente, contribuiu na redução da absorção capilar, conforme se observa uma moderada correlação (Figura 70).

FIGURA 70 – Gráfico de correlação do teor de ar *versus* absorção capilar das argamassas com as pozolanas e os aditivos químicos.



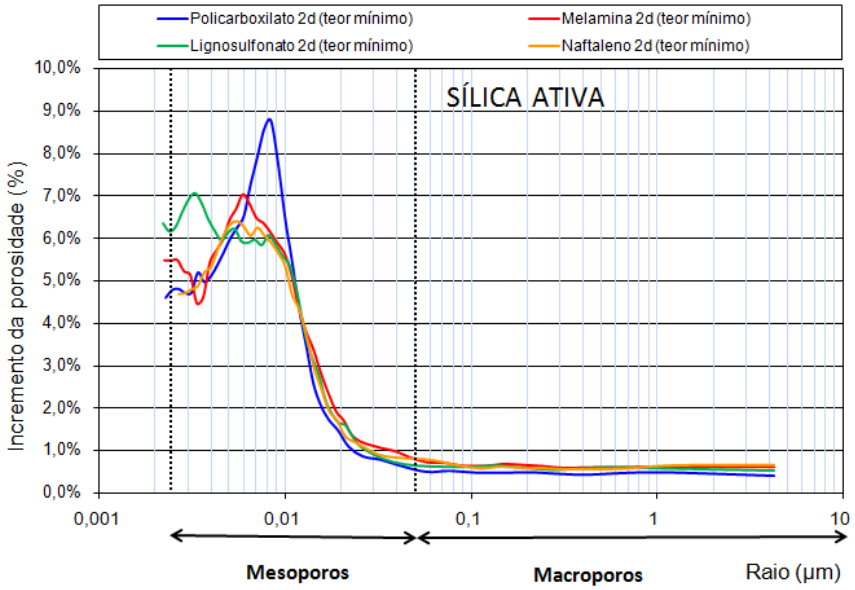
FONTE: A autora.

Para complementar a investigação da interferência dos superplastificantes na porosidade da argamassa quanto à RAA, de forma a investigar a elevação da absorção capilar relacionada com a redução da expansão, faz-se necessária a análise da porosimetria por intrusão de mercúrio. De acordo com Multon (2004 *apud* MARTIN; BAZIN; TOUTLEMONDE, 2012) um aumento da porosidade permite que os géis da RAA se formem sem exercer pressão.

4.5 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

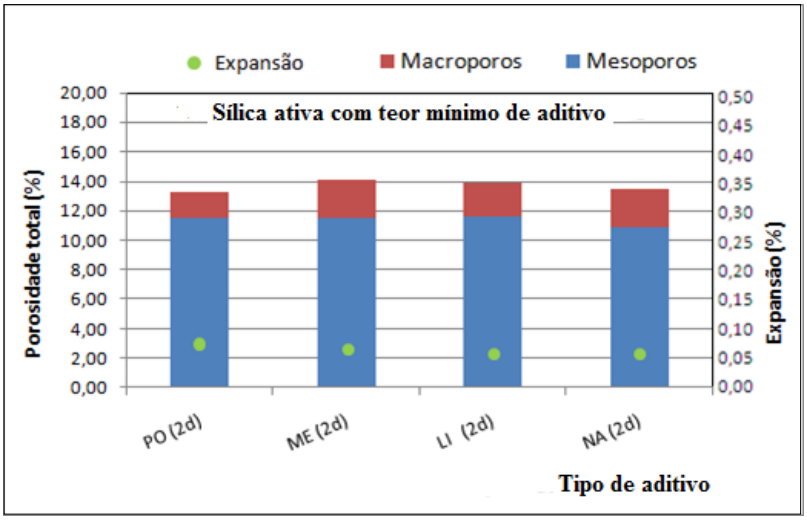
A análise da porosidade deste ensaio foi realizada com base na quantificação da porosidade total e na distribuição de poros, sendo classificados em mesoporos (diâmetro entre 0,0025 e 0,05 µm) e macroporos (diâmetro superior a 0,05 µm). Os mesoporos e macroporos formam o sistema de capilaridade do concreto (ISAIA, 2011). Os resultados da porosimetria por intrusão de mercúrio das argamassas selecionadas estão apresentados nas Figuras 71 a 74.

FIGURA 71 – Evolução do incremento da porosidade das argamassas com sílica ativa e o teor mínimo dos aditivos superplastificantes na idade de 2 dias.



FONTE: A autora.

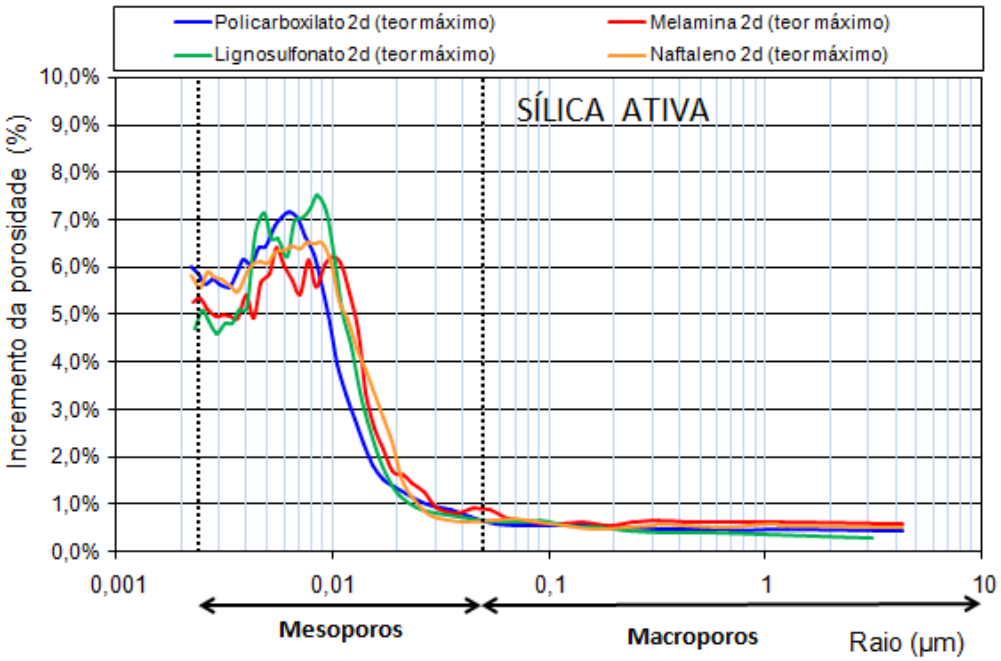
FIGURA 72 – Distribuição de poros das argamassas com sílica ativa e o teor mínimo de superplastificantes aos 2 dias.



Tipo de SP +SA	Idade de ensaio	Porosidade total (%)	Mesoporos (%)	Macroporos (%)
SA-PO(mín)	2 dias	13,3	86,24	13,76
SA-ME(mín)		14,1	81,75	18,25
SA-LI(mín)		13,9	83,72	16,28
SA-NA(mín)		13,5	80,95	19,05

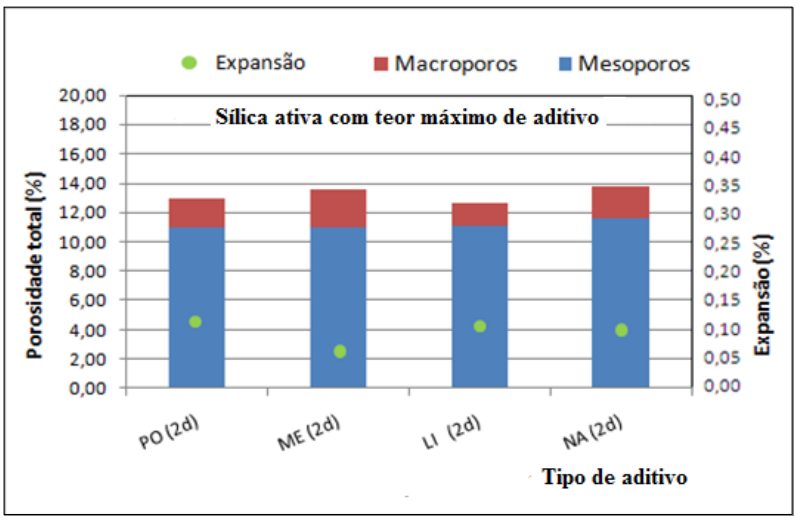
FONTE: A autora.

FIGURA 73 – Evolução do incremento da porosidade das argamassas com sílica ativa e o teor máximo dos aditivos aos 2 dias.



FONTE: A autora.

FIGURA 74 – Distribuição de poros das argamassas com sílica ativa e o teor máximo de superplastificantes aos 2 dias *versus* expansão aos 30 dias.



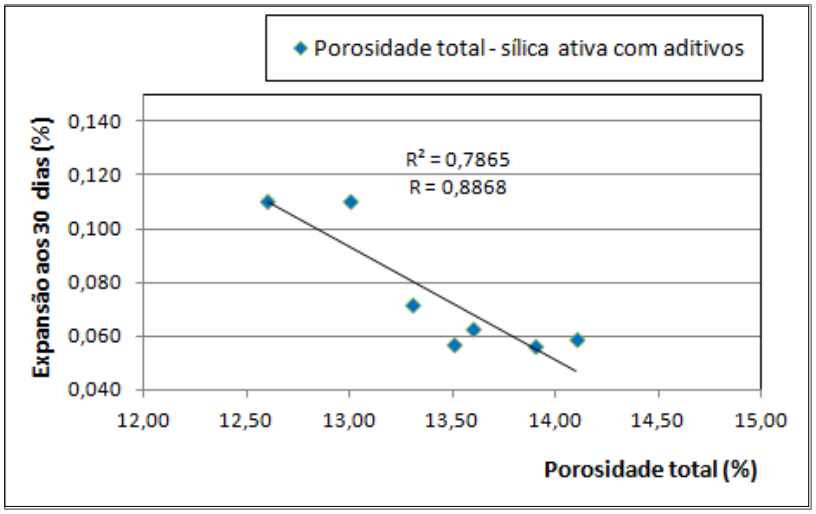
Tipo de SP +SA	Idade de ensaio	Porosidade total (%)	Mesoporos (%)	Macroporos (%)
SA-PO(máx)	2 dias	13,0	84,88	15,12
SA-ME(máx)		13,6	81,06	18,94
SA-LI(máx)		12,6	87,81	12,19
SA-NA(máx)		13,8	83,93	16,07

FONTE: A autora.

Com relação às Figuras 72 e 74, nas amostras de sílica ativa com o teor mínimo e máximo dos quatro superplastificantes, houve variação da porosidade total dependendo do aditivo utilizado. As argamassas com teor mínimo de policarboxilato e com teor máximo de policarboxilato e lignosulfonato apresentaram menores teores de porosidade total. Observou-se que o teor de porosidade total é inversamente proporcional à expansão, visto que dentre as amostras com teor mínimo de aditivo, a maior expansão foi obtida na amostra de menor teor de porosidade total (com policarboxilato), conforme pode ser visto na Figura 72. Na Figura 74, com teor máximo de aditivo, as maiores expansões também foram obtidas com as amostras de menores teores de porosidade total (com policarboxilato e lignosulfonato). Em relação aos teores de macroporos e mesoporos das amostras, não se observou relação com a expansão.

A Figura 75 é referente à correlação da porosidade total *versus* expansão. Esta correlação é referente à porosidade total da sílica ativa com os teores mínimos e máximos dos quatro aditivos químicos, obtendo-se alta correlação (R = 0,88).

FIGURA 75 – Correlação entre a porosidade total e a expansão de argamassas aos 30 dias, com uso de sílica ativa com os teores mínimos e máximos dos aditivos químicos.

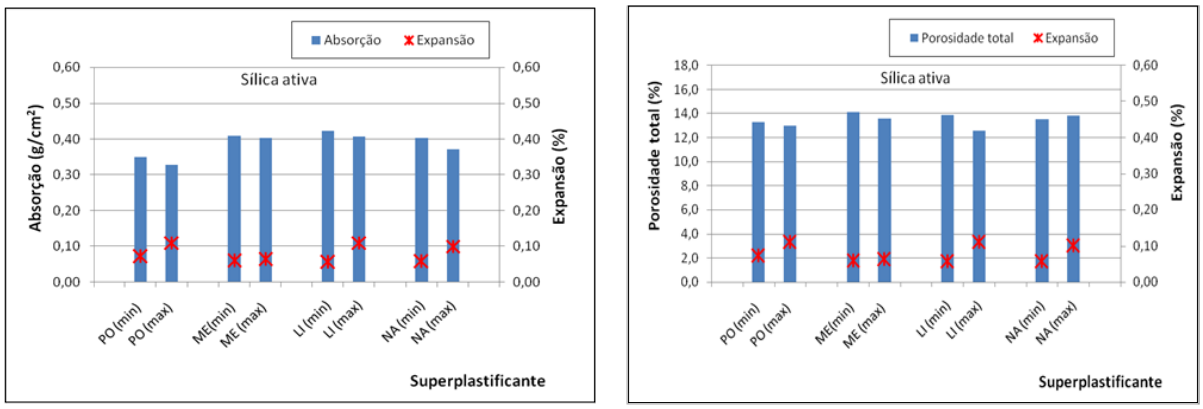


FONTE: A autora.

Na Figura 76(a) e (b) são referentes ao resultado de absorção capilar e porosidade total, respectivamente, ambas relacionadas com a expansão das barras, com o propósito de analisar conjuntamente absorção capilar, porosimetria e expansão, obtendo-se uma síntese dos ensaios no estado endurecido.

FIGURA 76 – Gráficos da sílica ativa e os teores mínimo e máximo dos superplastificantes: (a) absorção capilar *versus* expansão; (b) porosidade total *versus* expansão.

(a) (b)



FONTE: A autora.

Na Figura 76 (a) pode-se observar que as maiores absorções acarretaram menores expansões, sendo este comportamento observado com teor mínimo de aditivo químico. O motivo das menores absorções terem acarretado maiores expansões com teor máximo de superplastificantes é justificado por apresentar menor quantidade de poros (porosidade total), conforme se observa na Figura 76(b) com teor máximo de aditivos, e menor absorção (Figura 76a). Porém, apesar das amostras com teor máximo dos aditivos químicos apresentarem menor absorção, a quantidade de líquido absorvido nessas amostras foi suficiente para elevar a expansão. Isso é justificado pelo fato das amostras com teores máximo destes superplastificantes terem apresentado menor porosidade, o que faz com que essas argamassas não tenham espaço suficiente para acomodar o gel da RAA, acarretando na elevação das tensões dessa reação deletéria.

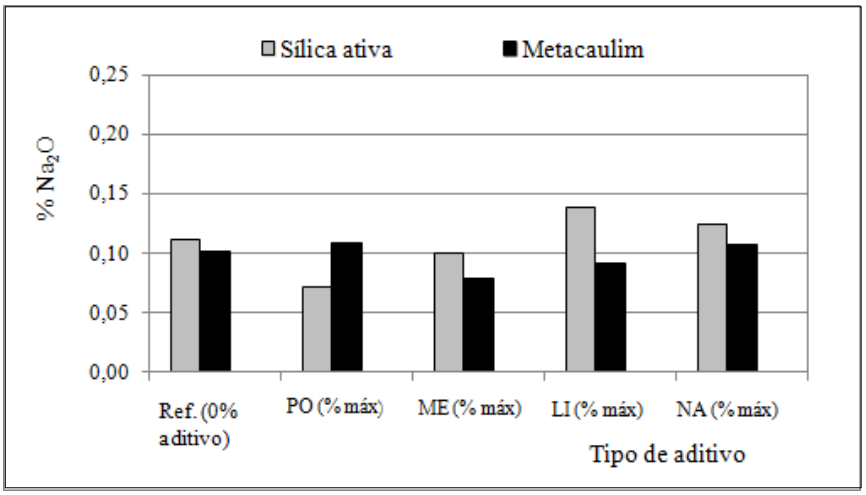
4.6 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Conforme já descrito, a porcentagem em álcalis é expressa em porcentagem de Na_2Oeq que se obtém através da relação entre os teores de sódio e potássio, conforme a expressão: $Na_2Oeq=\%Na_2O+0{,}658.\%.K_2O$. O fator de multiplicação 0,658 representa a divisão entre as massas moleculares do óxido de sódio pelo óxido de potássio. A determinação dos álcalis solúveis é importante neste estudo, visto que permite obter as concentrações dos álcalis que são susceptíveis a reagir com a sílica para desencadear a RAA.

Nas Figuras 77 e 78 se observa os teores de álcalis solúveis de Na_2O e K_2O, respectivamente, e na Figura 79 observam-se os teores de Na_2Oeq, ambos na idade de 30 dias, para as várias composições das argamassas, obtidos pelo método de extração de álcalis solúveis utilizando água quente.

Observa-se na Figura 77 que as amostras com sílica ativa e os aditivos químicos apresentaram teor de Na_2O mais elevados, com exceção da amostra com policarboxilato, em comparação com as amostras com metacaulim e esses aditivos. As amostras com sílica ativa (0,11% = Na_2O da sílica ativa) apresentaram teores de álcalis solúveis maiores que as amostras com metacaulim (0,0% = Na_2O do metacaulim), e deste modo podem estar contribuindo na elevação da alcalinidade.

FIGURA 77 – Teores de Na_2O na idade de 30 dias para as diversas composições de argamassas obtidas por espectrofotometria de absorção atômica.



Adição	Ref. (0% aditivo)	PO (% máx)	ME (% máx)	LI (% máx)	NA (% máx)
Sílica ativa	0,111	0,071	0,100	0,138	0,124
Metacaulim	0,102	0,108	0,079	0,092	0,107

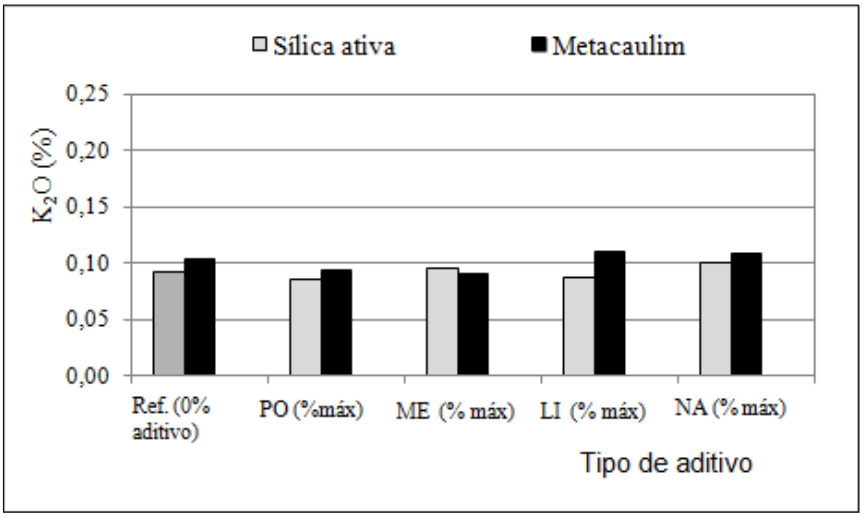
FONTE: A autora.

Em relação à Figura 78, observa-se que as amostras com metacaulim e os aditivos apresentaram teor de K_2O maiores que as amostras com sílica ativa, com exceção das amostras do aditivo melamina com metacaulim e sílica ativa que apresentaram teores de K_2O bem próximo entre si.

Apesar do teor de K_2O das amostras com metacaulim e os aditivos serem maiores, o metacaulim não apresentou teor de álcalis solúveis (0,0% = K_2O do metacaulim),

deixando evidente que outros materiais estão contribuindo na alcalinidade. Os maiores teores de K_2O dos aditivos superplastificantes obtidos no ensaio de caracterização foram 1,0% de policarboxilato e 1,2% do lignosulfonato. No entanto essas amostras não tiveram grande variação quanto ao teor de K_2O obtido no ensaio de espectrofotometria de absorção atômica, conforme se pode verificar na Figura 78. Os aditivos melamina e naftaleno obtiveram teor de K_2O bastante reduzido (0,1%) no ensaio de caracterização. Porém também não houve grande variação de álcalis solúveis nas argamassas com esses aditivos.

FIGURA 78 – Teores de K_2O na idade de 30 dias para as diversas composições de argamassa, obtidos por espectrofotometria de absorção atômica.



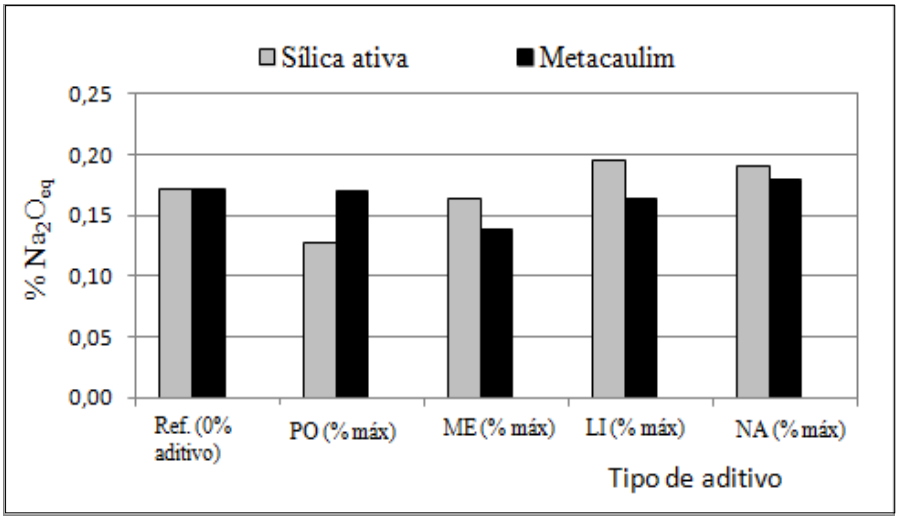
% K_2O (30 dias)					
Adição	**Ref. (0% aditivo)**	**PO (% máx)**	**ME (% máx)**	**LI (% máx)**	**NA (% máx)**
Sílica ativa	0,092	0,086	0,096	0,087	0,101
Metacaulim	0,103	0,094	0,091	0,110	0,109

FONTE: A autora.

Na Figura 79 pode-se observar que as amostras com sílica ativa e os superplastificantes, apresentaram teores de Na_2Oeq solúvel maiores que com metacaulim e esses superplastificantes, com exceção da amostra com policarboxilato. Isso pode ter ocorrido pelo fato do equivalente alcalino solúvel da sílica ativa (0,21% = Na_2Oeq da sílica ativa) ser maior que das amostras com metacaulim (0,0%). Observou-se que a argamassa preparada com o superplastificante de maior teor de alcalinidade (melamina com 5,46% de Na_2O conforme a Tabela 7), não foi a que apresentou maior teor de

equivalente alcalino no ensaio de EAA. Isso mostra que existe outro material que está contribuindo na alcalinidade das argamassas, que provavelmente é o agregado o qual apresentou elevada alcalinidade, conforme se pode observar na Tabela 5.

FIGURA 79 – Teores de Na_2Oeq na idade de 30 dias para as diversas composições de argamassa, obtidos por espectrofotometria de absorção atômica.

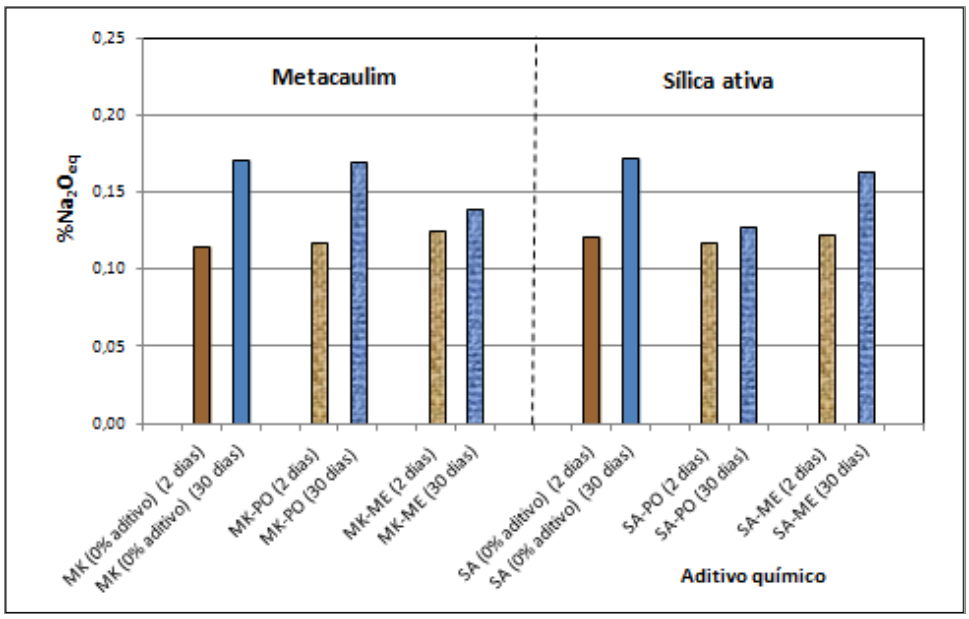


Na_2Oeq (30 dias)					
Adição	**Ref. (0% aditivo)**	**PO (% máx)**	**ME (% máx)**	**LI (% máx)**	**NA (% máx)**
Sílica ativa	0,172	0,128	0,163	0,195	0,191
Metacaulim	0,171	0,170	0,139	0,164	0,179

FONTE: A autora.

A Figura 80 refere-se ao resultado do ensaio de espectrofotometria de absorção atômica, constando amostras com o metacaulim e a sílica ativa em duas idades (2 e 30 dias), utilizando as duas amostras que obtiveram reduzido teor de equivalente alcalino constatado no referido ensaio, o policarboxilato e a melamina.

FIGURA 80 - Teores de Na_2Oeq na idade de 2 e 30 dias para argamassas com sílica ativa e metacaulim com teor máximo de policarboxilato e melamina, obtidos por espectrofotometria de absorção atômica.



Média de Na_2Oeq (2 dias e 30 dias)			
MK (0%SP) (2 dias)	0,114	SA (0%SP) (2 dias)	0,120
MK (0%SP) (30 dias)	0,171	SA (0%SP) (30 dias)	0,172
MK-PO(máx) (2 dias)	0,118	SA-PO(máx) (2 dias)	0,117
MK-PO(máx) (30 dias)	0,170	SA-PO(máx) (30 dias)	0,128
MK-ME(máx) (2 dias)	0,125	SA-ME(máx) (2 dias)	0,123
MK-ME(máx) (30 dias)	0,139	SA-ME(máx) (30 dias)	0,163

FONTE: A autora.

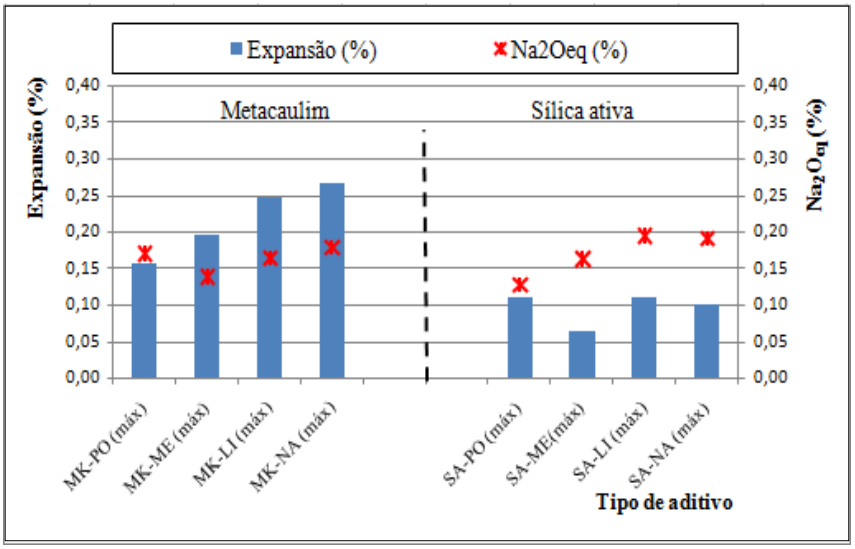
Na Figura 80 observa-se que as amostras, na idade de 30 dias, apresentam teor de equivalente alcalino maior que aos 2 dias. Isso provavelmente se deve ao fato do agregado ter desprendido (dissolução) álcalis com o passar do período de 30 dias, pois se não estivesse ocorrendo, os teores de álcalis solúveis ao final deste tempo estariam reduzidos em função dos compostos hidratados (CSH e etringita) se encontrarem em formação durante igual período, e ainda os álcalis destes compostos por não serem solúveis, reduziria o teor alcalino.

Observa-se na Figura 79 que o teor de equivalente alcalino da maioria das amostras com metacaulim e os superplastificantes apresentaram variação em comparação com a amostra de referência. As amostras com metacaulim e o naftaleno, bem como com sílica ativa e o naftaleno e lignosulfonato elevaram o equivalente alcalino em relação às amostras de referência. Conforme já descrito, nas amostras analisadas não se observou regularidade no aumento do teor de álcalis solúveis em função dos teores de equivalente

alcalino dos superplastificantes. Isso mostra que o agregado está interferindo na alcalinidade, pois muito provável que estes agregados desprenderam álcalis, elevando os teores alcalinos das amostras. De acordo com Dorion e Bérubé (2000) e Berubé et al. (2000), uma quantidade de álcalis do agregado pode ser desprendida com o tempo, particularmente os agregados ricos em feldspatos. É importante frisar que, além do quartzo, a mineralogia principal do agregado utilizado neste estudo são os felsdspatos, conforme identificado no item 3.3.3, corroborando para enfatizar a interferência do agregado na alcalinidade dessas argamassas. Isso mostra que o teor de álcalis dos agregados está contribuindo significativamente para esse comportamento.

A Figura 81 mostra o gráfico de expansão *versus* Na_2Oeq com as pozolanas e teor máximo de superplastificantes na idade de 30 dias. Ao comparar o ensaio de equivalente alcalino com o de expansão das barras, observa-se que as amostras com os superplastificantes com sílica ativa e metacaulim, apresentaram comportamento semelhante, em que o aumento da expansão é em função do aumento do Na_2Oeq, com exceção da amostra com policarboxilato.

FIGURA 81 – Gráfico de expansão *versus* Na_2Oeq das argamassas com as pozolanas e teor máximo de superplastificantes na idade de 30 dias.

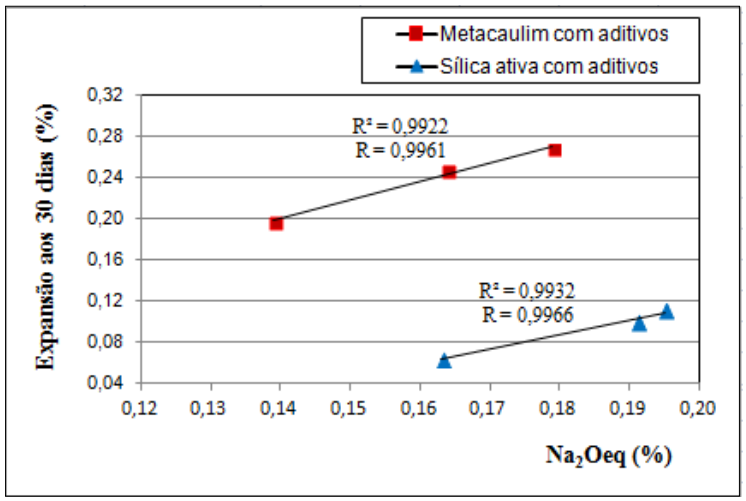


Metacaulim	Expansão (%)	Na_2Oeq (%)	Sílica ativa	Expansão (%)	Na_2Oeq (%)
MK-PO (máx)	0.157	0.170	SA-PO (máx)	0.110	0.128
MK-ME (máx)	0.196	0.139	SA-ME(máx)	0.063	0.163
MK-LI (máx)	0.246	0.164	SA-LI (máx)	0.110	0.195
MK-NA (máx)	0.267	0.179	SA-NA (máx)	0.100	0.191

FONTE: A autora.

Na Figura 82 observa-se o gráfico de correlação do Na_2Oeq *versus* expansão com as pozolanas e teor máximo de superplastificantes na idade de 30 dias, em que se excluiu o ponto da amostra com policarboxilato com as pozolanas por se encontrar discrepante em relação aos demais.

FIGURA 82 – Gráficos de correlação de equivalente alcalino *versus* expansão das argamassas com as pozolanas e os aditivos (melamina, lignosulfonato e naftaleno).



FONTE: A autora.

Observa-se na referida figura que o resultado da correlação, tanto das amostras com metacaulim quanto com sílica ativa, se apresentou bastante elevado, obtendo valor R = 0,99 (alta correlação). Este resultado corrobora para enfatizar a interferência da solubilidade dos agregados no comportamento da RAA.

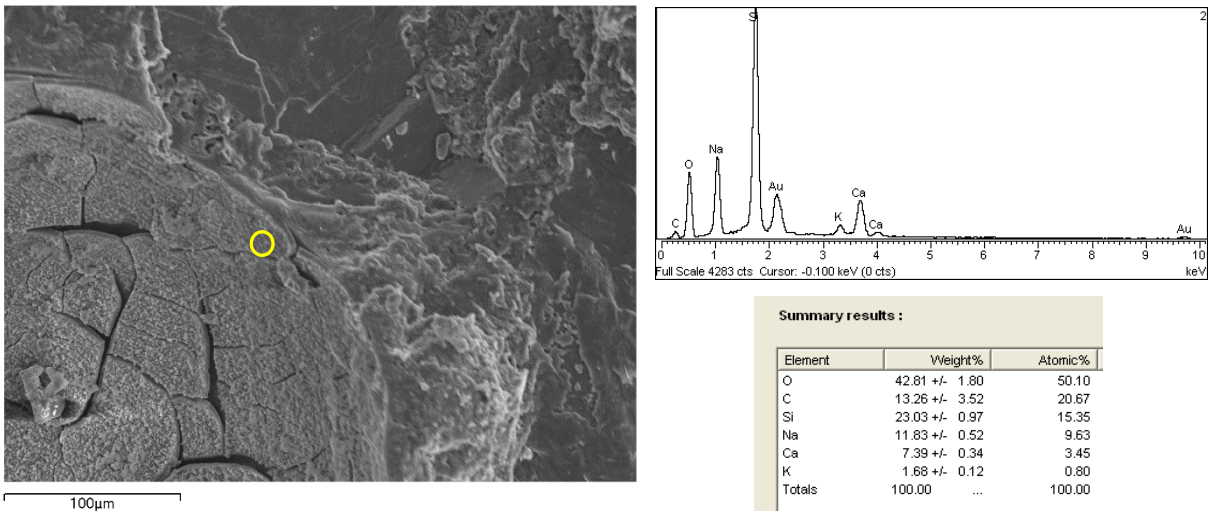
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras de argamassa foram investigadas através do MEV e EDS utilizando o detector de elétrons secundários. As Figuras 83 a 87 são referentes às amostras de argamassa com metacaulim e o teor máximo dos quatro aditivos químicos. Os círculos amarelos representam os locais em que foram realizados EDS.

Observou-se na amostra com metacaulim sem superplastificante a presença de poros com gel da RAA em vários locais, encontrando-se na Figura 83(a) poro com gel gretado da RAA na superfície de um agregado.

FIGURA 83 – Amostra MK: a) Poro preenchido com produto da reação; b) EDS do gel gretado da RAA.

(a) (b)



Summary results :

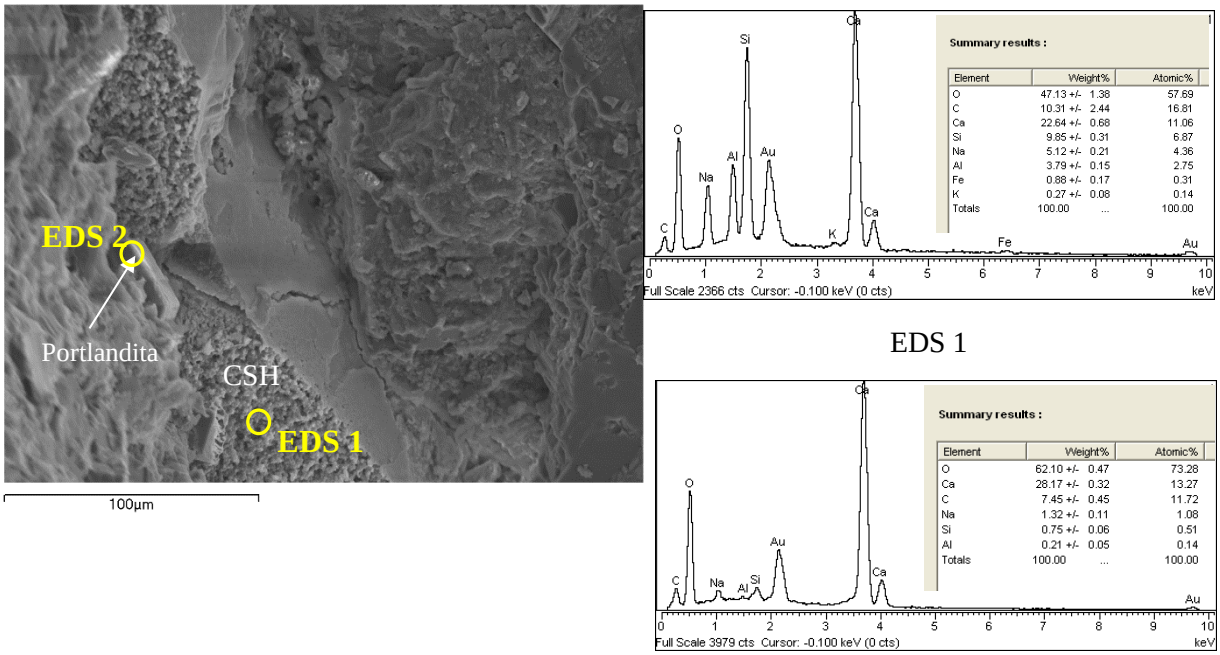
Element	Weight%	Atomic%
O	42.81 +/- 1.80	50.10
C	13.26 +/- 3.52	20.67
Si	23.03 +/- 0.97	15.35
Na	11.83 +/- 0.52	9.63
Ca	7.39 +/- 0.34	3.45
K	1.68 +/- 0.12	0.80
Totals	100.00 ...	100.00

FONTE: A autora.

Na amostra 84a pôde-se identificar o composto CSH e a portlandita, sendo comprovados pelo EDS de cada composto. Nesta amostra, não se observou local com gel da RAA em poros, e sim este gel revestido na superfície de uma parcela de agregados, conforme se observa na Figura 84c. Esta amostra de argamassa apresenta aspecto denso, com porosidade muito baixa.

FIGURA 84 - Amostra MK-PO(máx): a) Micrografia dos compostos formados na amostra; b) EDS 1 e EDS 2; c) Gel da RAA na superfície do agregado; d) EDS 3 do gel da RAA apresentando uma composição sílico-cálcico alcalino.

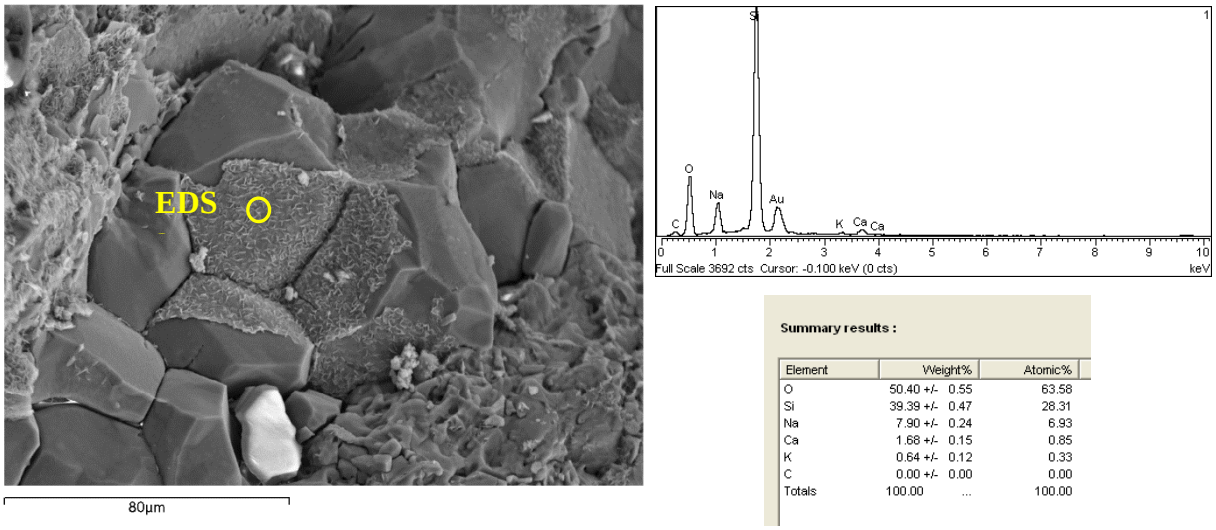
(a) (b)



EDS 1

EDS 2

(c) (d)



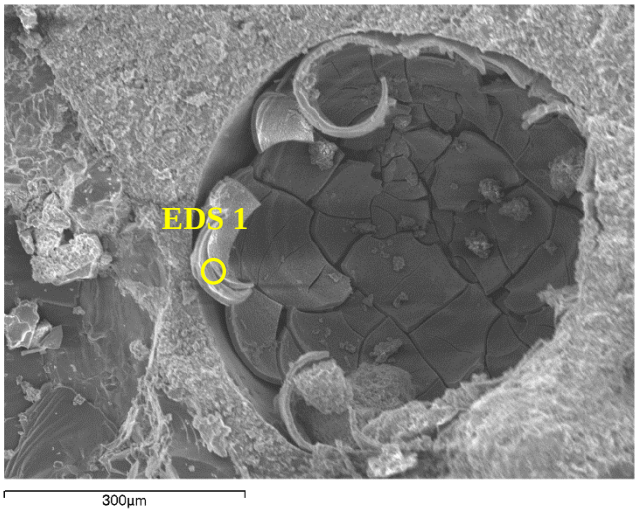
FONTE: A autora.

Em relação à amostra da Figura 85, se visualizou o produto hidratado CSH e a portlandita. Observou-se, na amostra analisada, um único poro com gel, sendo este gel

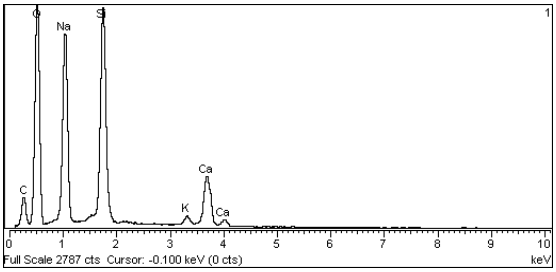
amorfo gretado (Figura 85a), bem como uma área com grande quantidade do gel da RAA (Figura 85c).

FIGURA 85 - Amostra MK-ME(máx): a) Poro preenchido com produtos da reação; b) EDS 1 do gel; c) área com gel da RAA; d) EDS 2 do gel.

(a)



(b)

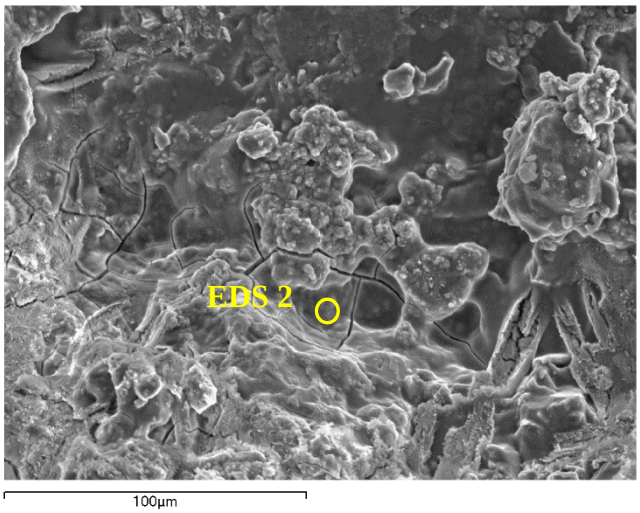


EDS 1

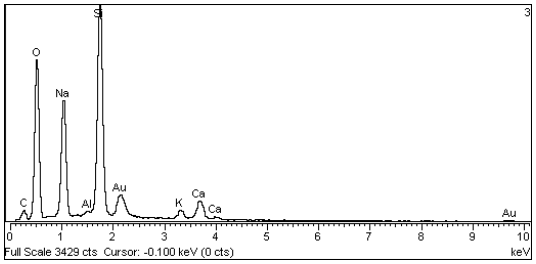
Summary results :

Element	Weight%	Atomic%
O	52.90 +/- 1.47	55.60
C	19.12 +/- 2.20	26.76
Na	13.43 +/- 0.40	9.83
Si	9.51 +/- 0.28	5.69
Ca	4.40 +/- 0.15	1.85
K	0.64 +/- 0.05	0.27
Totals	100.00 ...	100.00

(c)



(d)



EDS2

Summary results :

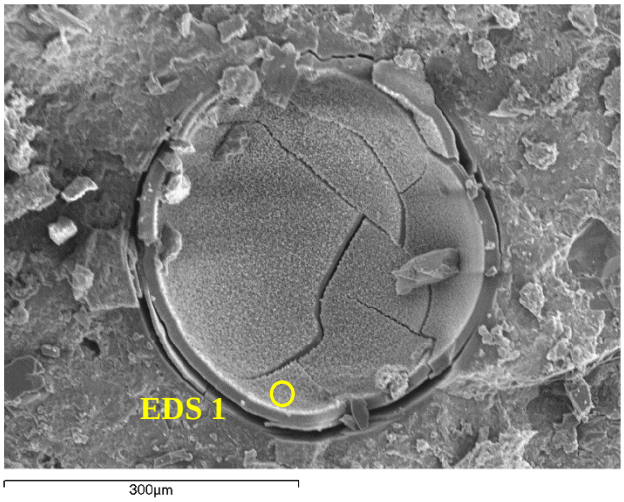
Element	Weight%	Atomic%
O	54.19 +/- 1.71	59.03
C	13.73 +/- 2.68	19.92
Na	13.06 +/- 0.44	9.90
Si	15.24 +/- 0.50	9.46
Ca	2.56 +/- 0.12	1.11
K	1.02 +/- 0.07	0.46
Al	0.18 +/- 0.05	0.12
Totals	100.00 ...	100.00

FONTE: A autora.

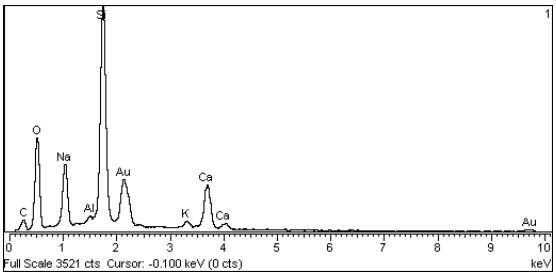
Na amostra da Figura 86 observam-se poros revestidos por gel da RAA (Figura 86a) e agregados revestidos por este gel (Figura 86c). Também observou-se área com grande quantidade de gel da RAA com aspecto gelatinoso, nomeado amorfo.

FIGURA 86 - Amostra MK-LI(máx): a) Poro preenchido com produtos da reação; b) EDS 1 do gel da RAA; c) Agregado revestido por gel da RAA; d) EDS 2 do gel da RAA.

(a)



(b)

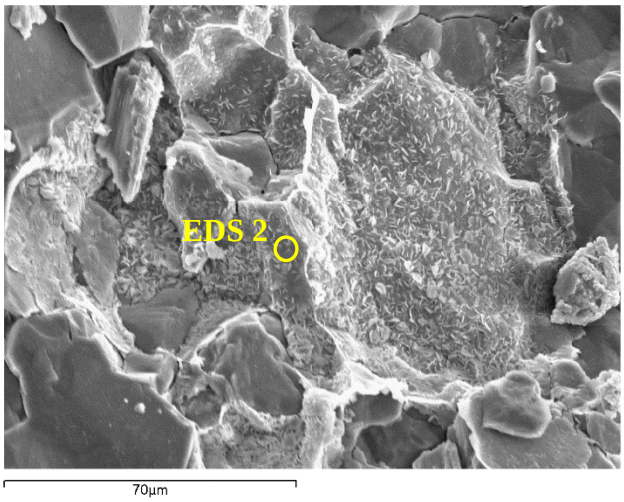


EDS 1

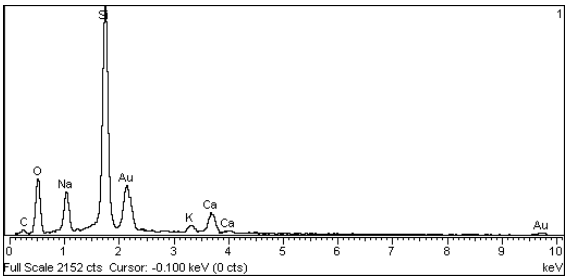
Summary results :

Element	Weight%	Atomic%
O	49.23 +/- 2.04	55.17
C	15.03 +/- 3.44	22.43
Si	18.48 +/- 0.78	11.79
Na	8.40 +/- 0.38	6.55
Ca	7.56 +/- 0.34	3.38
K	0.92 +/- 0.10	0.42
Al	0.38 +/- 0.08	0.25
Totals	100.00 ...	100.00

(c)



(d)



EDS 2

Summary results :

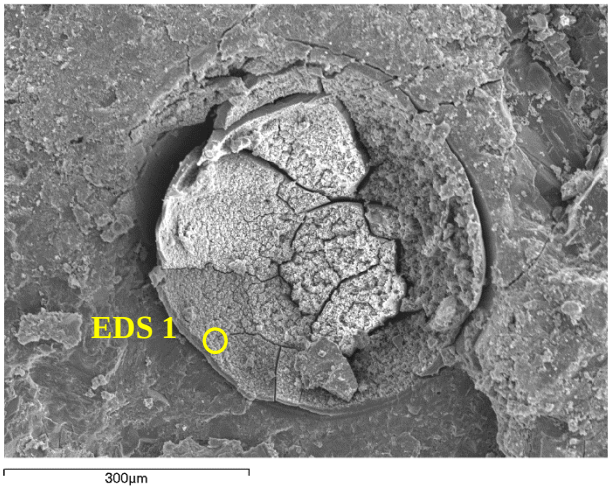
Element	Weight%	Atomic%
O	48.40 +/- 0.77	62.40
Si	33.99 +/- 0.57	24.96
Na	9.28 +/- 0.33	8.33
Ca	6.32 +/- 0.27	3.25
K	2.00 +/- 0.20	1.06
C	0.00 +/- 0.00	0.00
Totals	100.00 ...	100.00

FONTE: A autora.

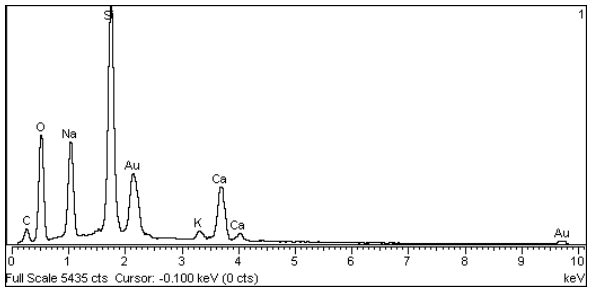
Na amostra com metacaulim e o superplastificante naftaleno, pôde-se observar poros preenchidos com gel da RAA (Figura 87a e c).

FIGURA 87 - Amostra MK-NA(máx): a) Poro preenchido com produtos da reação; b) EDS 1 do gel da RAA; c) Gel da RAA; d) EDS 2 do gel da RAA.

(a)



(b)

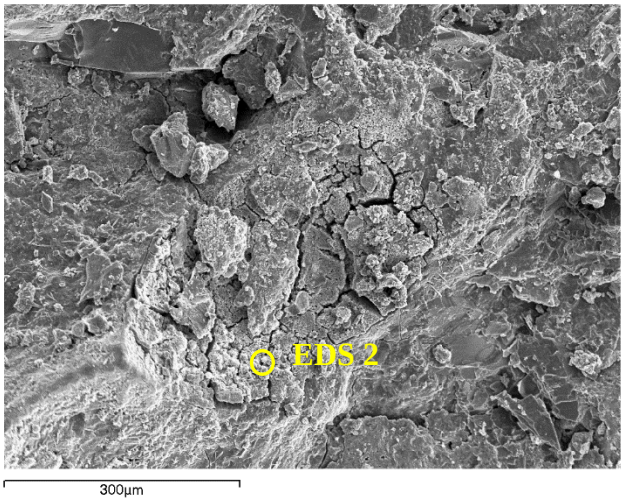


EDS 1

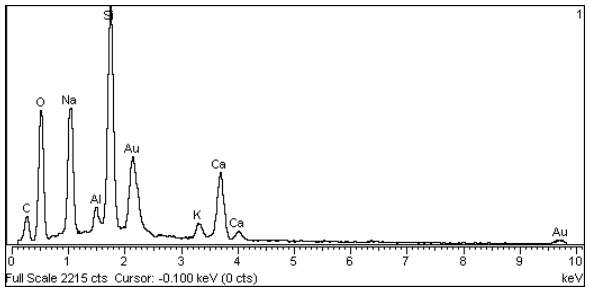
Summary results :

Element	Weight%	Atomic%
O	49.42 +/- 1.56	56.20
C	12.91 +/- 2.69	19.56
Si	17.06 +/- 0.55	11.05
Na	11.33 +/- 0.38	8.96
Ca	8.18 +/- 0.28	3.71
K	1.09 +/- 0.08	0.51
Totals	100.00 ...	100.00

(c)



(d)



EDS 2

Summary results :

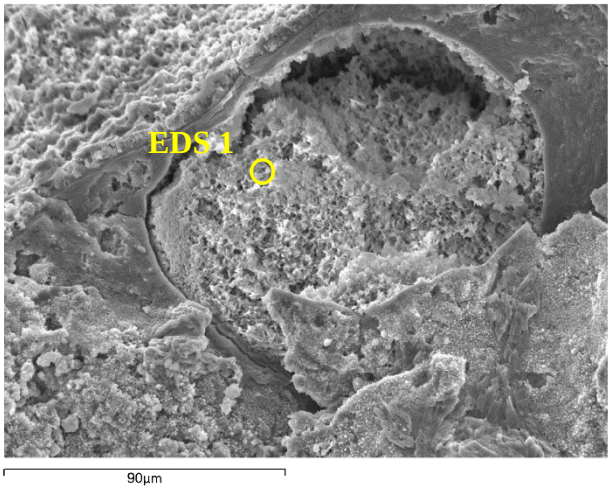
Element	Weight%	Atomic%
O	45.74 +/- 1.85	49.63
C	20.45 +/- 3.11	29.56
Na	11.46 +/- 0.49	8.65
Si	12.19 +/- 0.51	7.54
Ca	6.98 +/- 0.31	3.02
Al	1.28 +/- 0.10	0.82
K	1.41 +/- 0.11	0.63
Fe	0.49 +/- 0.15	0.15
Totals	100.00 ...	100.00

FONTE: A autora.

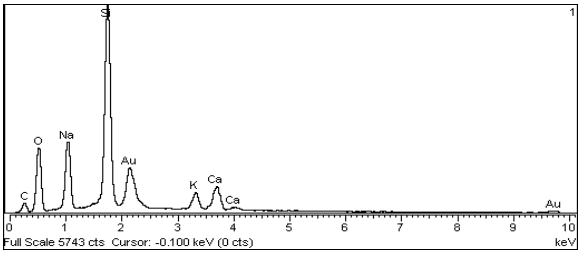
As Figuras 88 a 92 são referentes às amostras de argamassa com sílica ativa e os quatro aditivos químicos. Na amostra 88 se observou poros preenchidos por gel cristalino da RAA. Identificou-se também cristais de portlandita em uma área extensa da pasta.

FIGURA 88 - Amostra SA: a) Poro preenchido com produto cristalino da reação (gel); b) EDS 1 do gel; c) Micrografia do composto portlandita formado; d) EDS 2 da portlandita.

(a)



(b)

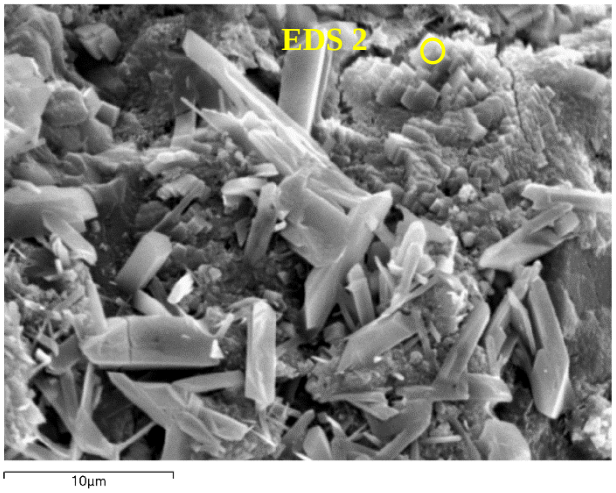


EDS 1

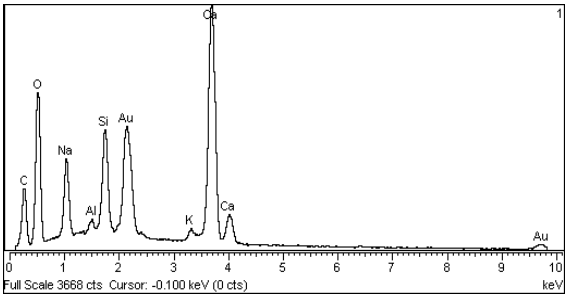
Summary results :

Element	Weight%	Atomic%
O	43.58 +/- 1.50	49.06
C	17.14 +/- 2.76	25.69
Si	20.62 +/- 0.71	13.22
Na	10.80 +/- 0.39	8.46
Ca	4.89 +/- 0.20	2.20
K	2.98 +/- 0.14	1.37
Totals	100.00 ...	100.00

(c)



(d)



EDS 2

Summary results :

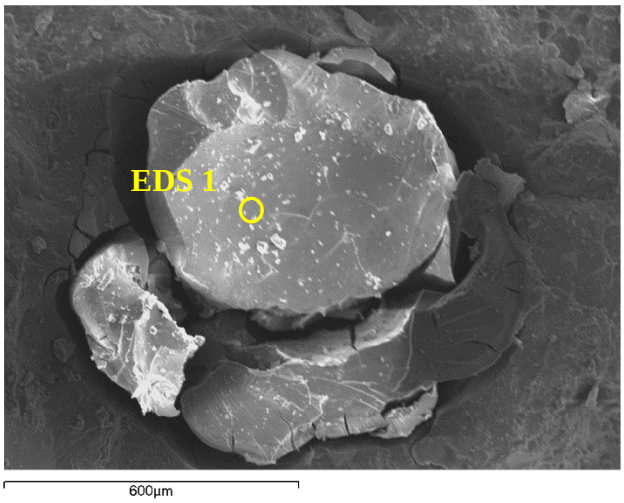
Element	Weight%	Atomic%
O	49.30 +/- 0.98	53.07
C	22.62 +/- 1.45	32.44
Ca	18.07 +/- 0.38	7.76
Na	5.01 +/- 0.14	3.75
Si	3.97 +/- 0.10	2.43
Al	0.48 +/- 0.05	0.30
K	0.56 +/- 0.06	0.24
Totals	100.00 ...	100.00

FONTE: A autora.

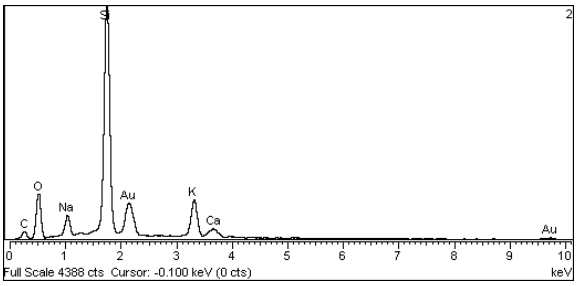
Em relação à amostra da Figura 89, foram identificados vários poros preenchidos e revestidos com gel amorfo da RAA.

FIGURA 89 - Amostra SA-PO(máx): a) Poro preenchido com gel maciço da RAA; b) EDS 1 do gel; c) Gel da RAA no poro; d) EDS 2 do gel da RAA.

(a)



(b)

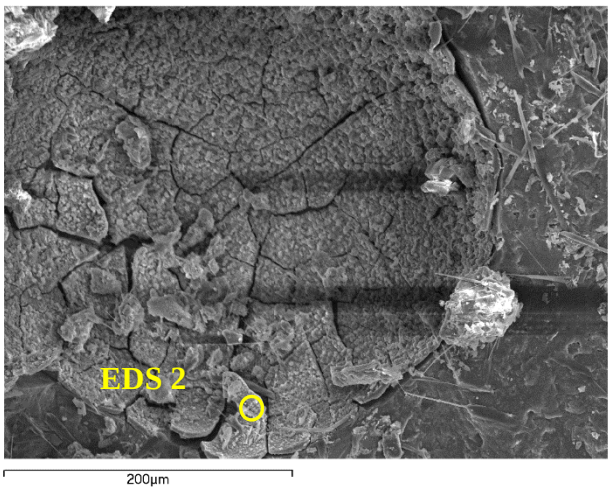


EDS 1

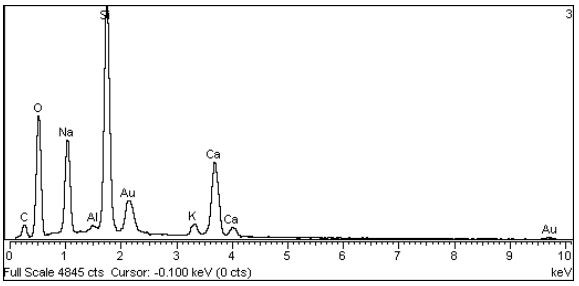
Summary results :

Element	Weight%	Atomic%
O	40.48 +/- 1.95	45.98
C	19.38 +/- 3.74	29.32
Si	26.28 +/- 1.25	17.01
K	8.09 +/- 0.41	3.76
Na	3.65 +/- 0.22	2.88
Ca	1.83 +/- 0.15	0.83
Mg	0.30 +/- 0.08	0.22
Totals	100.00 ...	100.00

(c)



(d)



EDS 2

Summary results :

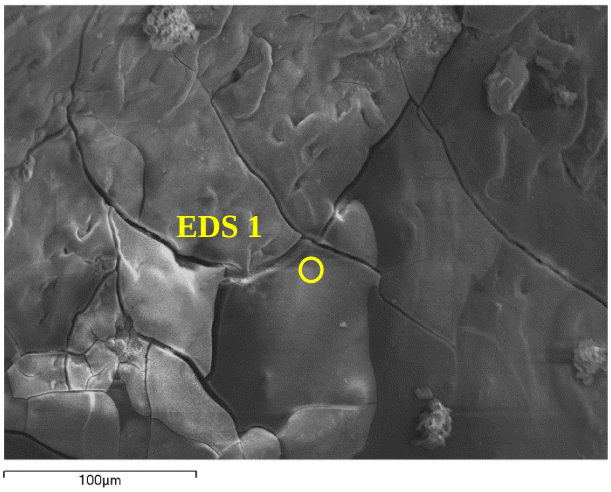
Element	Weight%	Atomic%
O	50.07 +/- 1.28	56.47
C	14.07 +/- 2.12	21.13
Si	14.84 +/- 0.39	9.54
Na	9.91 +/- 0.28	7.78
Ca	9.50 +/- 0.27	4.28
K	1.31 +/- 0.07	0.61
Al	0.30 +/- 0.05	0.20
Totals	100.00 ...	100.00

FONTE: A autora.

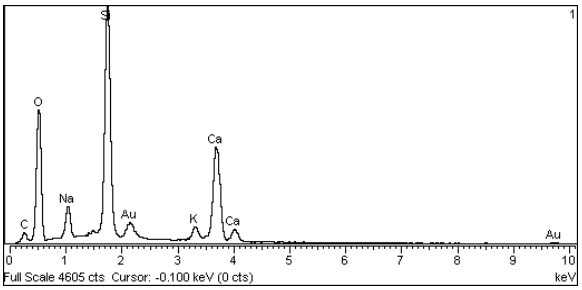
Na amostra da Figura 90(a) se observou poros preenchidos por gel gretado. Observou-se também a portlandita em forma de cristais (Figura 90c).

FIGURA 90 - Amostra SA-ME(máx): a) Poro preenchido com gel gretado da RAA; b) EDS 1 do gel; c) Micrografia do composto portlandita; d) EDS 2 da portlandita.

(a)



(b)

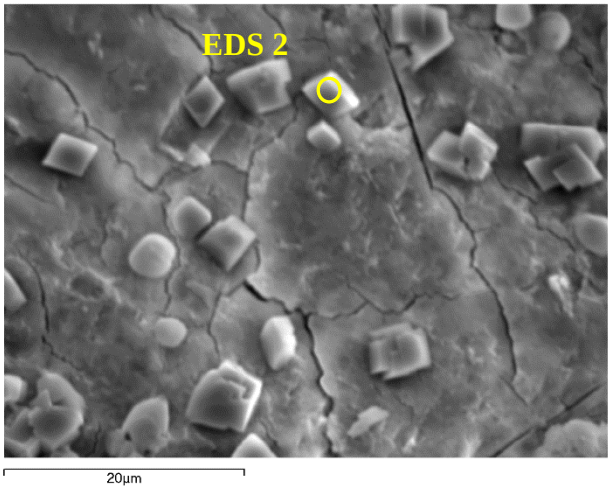


EDS 1

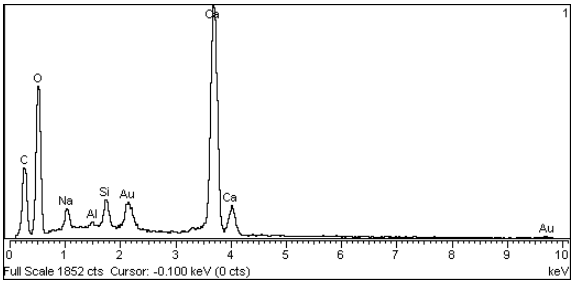
Summary results :

Element	Weight%	Atomic%
O	57.95 +/- 1.42	67.23
C	8.23 +/- 2.19	12.72
Si	15.59 +/- 0.40	10.30
Ca	13.01 +/- 0.35	6.03
Na	3.75 +/- 0.14	3.03
K	1.46 +/- 0.08	0.69
Totals	100.00 ...	100.00

(c)



(d)



EDS 2

Summary results :

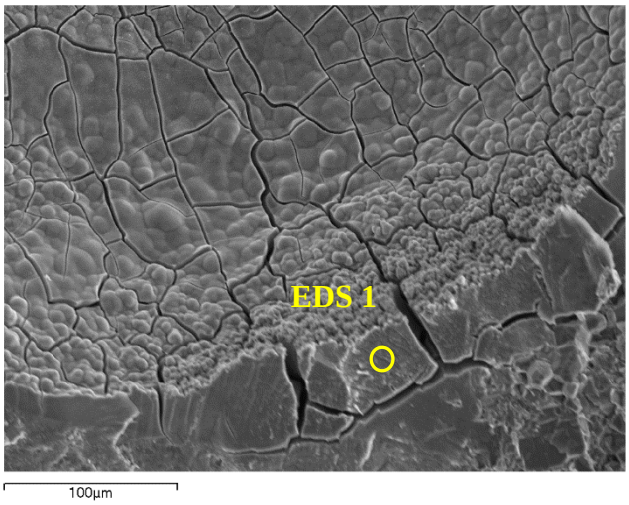
Element	Weight%	Atomic%
O	55.12 +/- 0.61	58.61
C	21.72 +/- 0.60	30.76
Ca	20.01 +/- 0.30	8.49
Na	1.71 +/- 0.12	1.27
Si	1.20 +/- 0.07	0.73
Al	0.23 +/- 0.06	0.14
Totals	100.00 ...	100.00

FONTE: A autora.

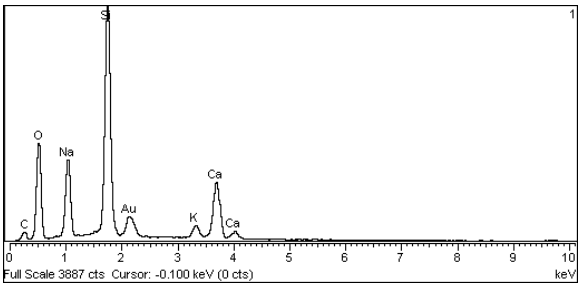
Na figura 91(a) observa-se poro revestido por gel amorfo gretado, e na Figura 91(c) observa-se o composto portlandita formando feixes de cristais lamelares.

FIGURA 91 - Amostra SA-LI(máx): a) Poro preenchido com gel da RAA maciço gretado; b) EDS 1 do gel; c) Micrografia do composto portlandita com formação de feixes de cristais lamelares.

(a)



(b)

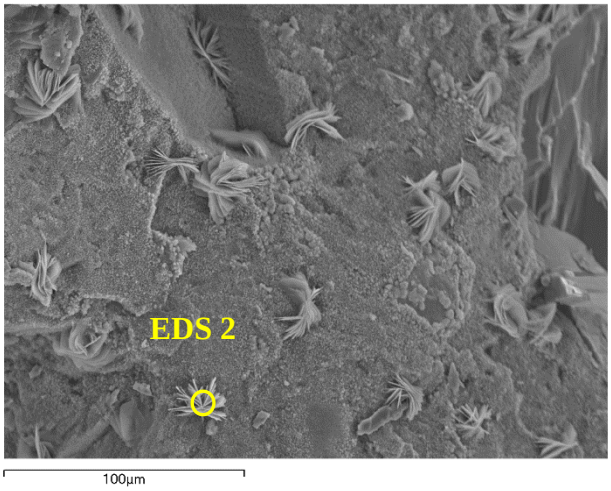


EDS 1

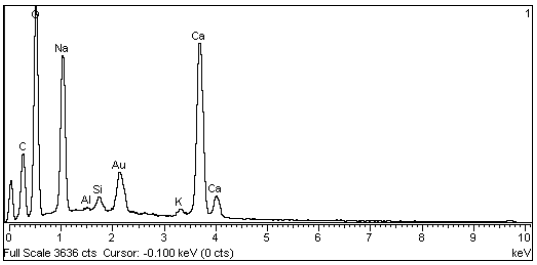
Summary results :

Element	Weight%	Atomic%
O	49.64 +/- 1.72	58.07
C	10.13 +/- 3.03	15.78
Si	18.94 +/- 0.67	12.62
Na	10.27 +/- 0.39	8.36
Ca	9.28 +/- 0.35	4.33
K	1.74 +/- 0.11	0.83
Totals	100.00 ...	100.00

(c)



(d)



EDS 2

Summary results :

Element	Weight%	Atomic%
O	53.71 +/- 0.87	56.05
C	21.92 +/- 1.21	30.46
Na	10.40 +/- 0.20	7.55
Ca	13.00 +/- 0.24	5.42
Si	0.50 +/- 0.04	0.30
K	0.37 +/- 0.04	0.16
Al	0.10 +/- 0.03	0.06
Totals	100.00 ...	100.00

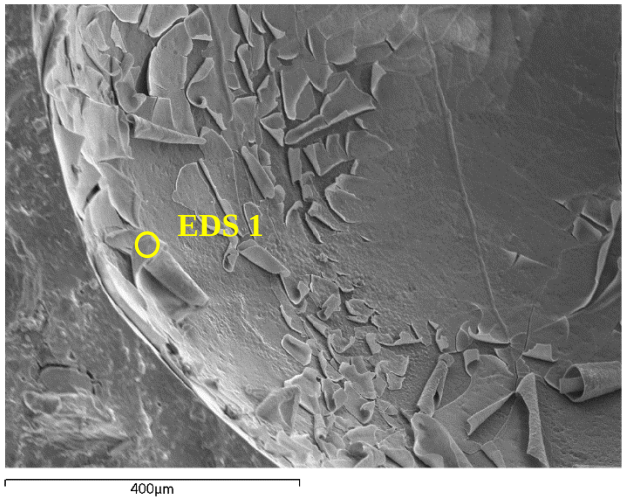
FONTE: A autora.

Observa-se na amostra da Figura 92 a existência de poros revestidos com gel da RAA (Figura 92a) e poros preenchidos por este gel, bem como, gel da RAA com aspecto

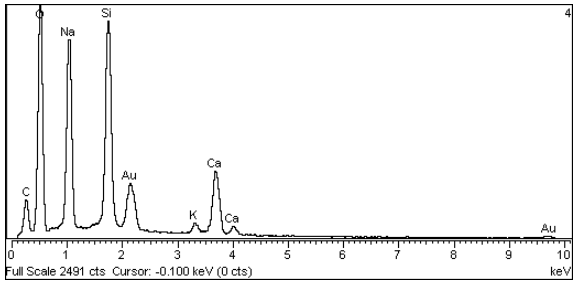
gelatinoso (amorfo). A superfície da amostra encontra-se com cristais cúbicos de portlandita.

FIGURA 92 - Amostra SA-NA(máx): a) Poro revestido com gel da RAA; b) EDS 1 do gel; c) Micrografia do composto portlandita com morfologia cúbica; d) EDS 2 da portlandita.

(a)



(b)

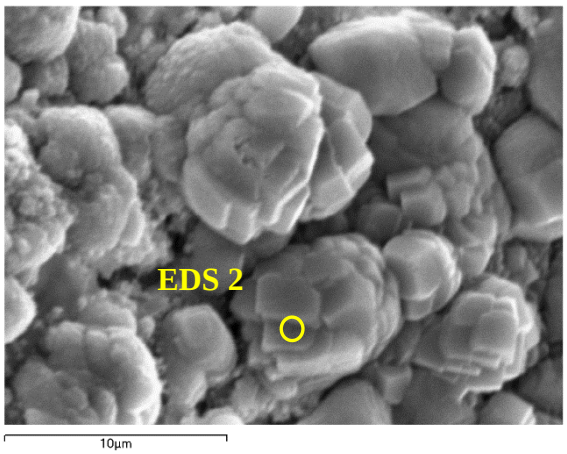


EDS 1

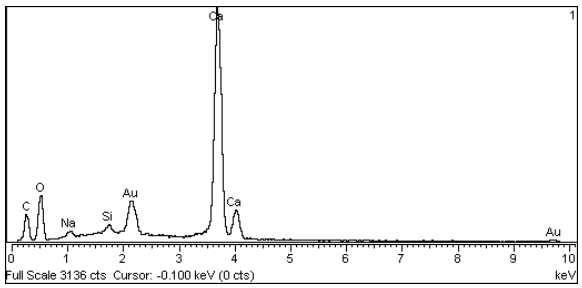
Summary results :

Element	Weight%	Atomic%
O	52.98 +/- 1.54	56.01
C	18.56 +/- 2.31	26.15
Na	13.30 +/- 0.42	9.78
Si	9.15 +/- 0.29	5.51
Ca	5.36 +/- 0.19	2.26
K	0.64 +/- 0.06	0.28
Totals	100.00 ...	100.00

(c)



(d)



EDS 2

Summary results :

Element	Weight%	Atomic%
O	45.10 +/- 0.72	54.75
C	16.07 +/- 0.57	25.99
Ca	37.31 +/- 0.54	18.08
Na	0.84 +/- 0.12	0.71
Si	0.67 +/- 0.08	0.47
Totals	100.00 ...	100.00

FONTE: A autora.

Baseado nas análises realizadas no MEV e EDS, verificou-se a presença do gel da RAA em todas as amostras, prevalecendo o gel amorfo gretado. Os produtos encontrados neste estudo possuem, em sua maioria, os elementos químicos silício, cálcio e potássio,

mostrando-se coerente com os géis da RAA encontrados na literatura. De acordo com Hasparyk (1999), a morfologia dos géis pode se relacionar com diferentes estágios em que eles se encontram. Acredita-se que o gel gretado é mais expansivo por apresentar maior umidade, sendo esta extraída através do vácuo do equipamento de ensaio do MEV, obtendo essa característica gretada. Em todas as amostras contendo os aditivos superplastificantes e nas amostras de referência foram encontrados géis amorfos gretados, obtendo-se em algumas amostras os géis com morfologia cristalizada.

Sabendo-se que a expansão provocada pela etringita tardia pode contribuir no resultado da expansão provocada pela RAA, procurou-se identificar esta etringita nas amostras. Entretanto não se identificou em nenhuma das amostras investigadas, a presença de etringita expansiva.

Os principais óxidos, o valor de CaO/SiO_2 e Na_2Oeq encontrados nos géis da RAA, fazendo uso de EDS, podem ser observados no Quadro 6.

Os dados do Quadro 6 mostram a oscilação dos teores de álcalis (K_2O e Na_2O), não existindo uma tendência dependendo do teor e tipo de superplastificante utilizado. Não se observou relação entre o Na_2Oeq encontrado nos géis e o teor de álcalis solúveis nas argamassas, obtidos no ensaio de EAA. Também não se encontrou correlação entre o teor alcalino dos superplastificantes e a alcalinidade desses géis.

Constatou-se que os géis da RAA que revestem os poros tendem a apresentar maiores valores de CaO/SiO_2 em comparação com os que revestem os agregados. Isso se deve ao fato de maior quantidade de agregado estar disponível para reagir com os álcalis, o que gera géis com maior teor de SiO_2, conforme observa-se nas amostras com agregados revestidos com gel da RAA (Quadro 6). Nas amostras observadas no EDS não constatou-se correlação entre os valores de CaO/SiO_2 e Na_2Oeq dos géis, e nem com estes e a reduzida ou elevada expansão das barras de argamassa, visto que as maiores expansões não foram em função da redução do CaO/SiO_2 ou aumento do teor de Na_2Oeq dos géis.

Nos resultados obtidos desta tese, não se verificou diferenças significativas nos géis das amostras de referência e contendo os aditivos superplastificantes.

QUADRO 6 - Relação entre as taxas da composição dos géis da RAA.

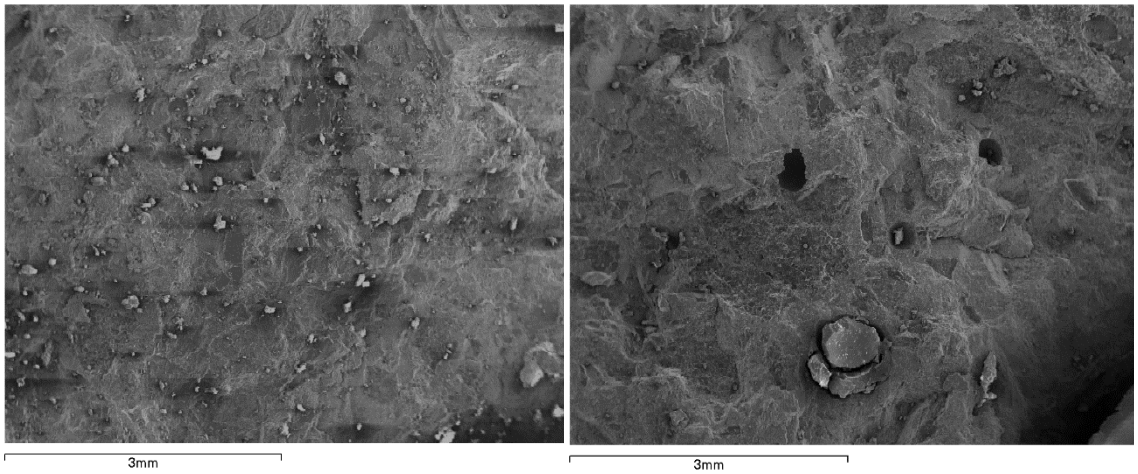
Argamassa	Principais óxidos do gel da RAA						
	K_2O	**Na_2O**	**SiO_2**	**CaO**	**CaO/SiO_2**	**Na_2Oeq**	**Local do EDS**
SA	3,59	14,56	44,11	6,85	0,16	16,92	Poro com gel cristalizado
SA	6,04	6,61	37,71	16,3	0,43	10,58	Poro com gel amorfo
SA-PO(máx)	9,75	4,92	56,18	2,56	0,05	11,33	Poro com gel amorfo
SA-PO(máx)	5,44	6,96	49,76	19,95	0,40	10,54	Gel amorfo
SA-PO(máx)	1,58	13,36	31,75	13,30	0,42	14,4	Poro com gel amorfo
SA-PO(máx)	14,59	4,56	68,37	8,88	0,13	14,15	Poro com gel amorfo
SA-ME(máx)	7,66	7,74	50,51	13,03	0,26	12,76	Poro com gel amorfo
SA-ME(máx)	9,22	5,26	56,18	10,79	0,19	11,32	Poro com gel amorfo
SA-ME(máx)	1,76	5,05	33,35	18,21	0,55	6,21	Poro com gel amorfo
SA-LI(máx)	2,10	13,84	40,52	12,99	0,32	15,22	Poro com gel amorfo
SA-LI(máx)	4,91	16,93	46,96	9,07	0,19	20,16	Poro com gel amorfo
SA-LI(máx)	7,38	10,31	54,51	14,60	0,27	15,17	Gel maciço amorfo
SA-LI(máx)	1,69	11,90	33,48	15,02	0,45	13,01	Gel amorfo
SA-NA(máx)	4,69	6,04	49,68	18,84	0,38	9,12	Poro com gel amorfo
SA-NA(máx)	4,89	8,90	31,87	11,54	0,36	12,11	Poro com gel amorfo
SA-NA(máx)	8,46	5,32	42,27	10,53	0,25	10,89	Poro com gel amorfo
SA-NA(máx)	0,70	7,41	42,55	10,65	0,25	7,87	Gel amorfo
MK	0,58	14,33	19,08	5,88	0,31	14,71	Poro com gel amorfo
MK	2,02	15,95	49,27	10,35	0,21	17,28	Poro com gel amorfo
MK	1,19	24,06	27,62	8,90	0,32	24,85	Poro com gel amorfo
MK-PO(máx)	0,77	10,65	84,26	2,35	0,03	11,16	Gel revestindo o agregado
MK-PO(máx)	1,52	9,19	38,08	25,4	0,67	10,19	Gel amorfo
MK-PO(máx)	1,82	11,19	29,05	6,96	0,24	12,39	Poro c/ gel cristalizado
MK-ME(máx)	1,23	17,60	32,60	3,58	0,11	18,41	Gel amorfo
MK-ME(máx)	0,77	18,10	20,34	6,16	0,30	18,61	Poro com gel amorfo
MK-LI(máx)	1,76	8,05	45,99	18,90	0,41	9,20	Poro com gel amorfo
MK-LI(máx)	2,84	16,19	63,19	10,47	0,17	18,06	Gel revestindo o agregado
MK-LI(máx)	1,89	14,06	33,48	6,09	0,18	15,30	Gel amorfo
MK-LI(máx)	2,41	12,51	72,71	8,85	0,12	14,09	Gel revestindo o agregado
MK-NA(máx)	1,26	13,70	38,93	12,12	0,31	14,53	Gel amorfo
MK-NA(máx)	0,95	7,97	28,73	13,82	0,48	8,59	Poro com gel amorfo
MK-NA(máx)	1,13	9,56	50,06	29,26	0,58	10,30	Poro com gel amorfo
MK-NA(máx)	2,51	16,00	34,89	11,35	0,33	17,65	Poro com gel amorfo

FONTE: A autora.

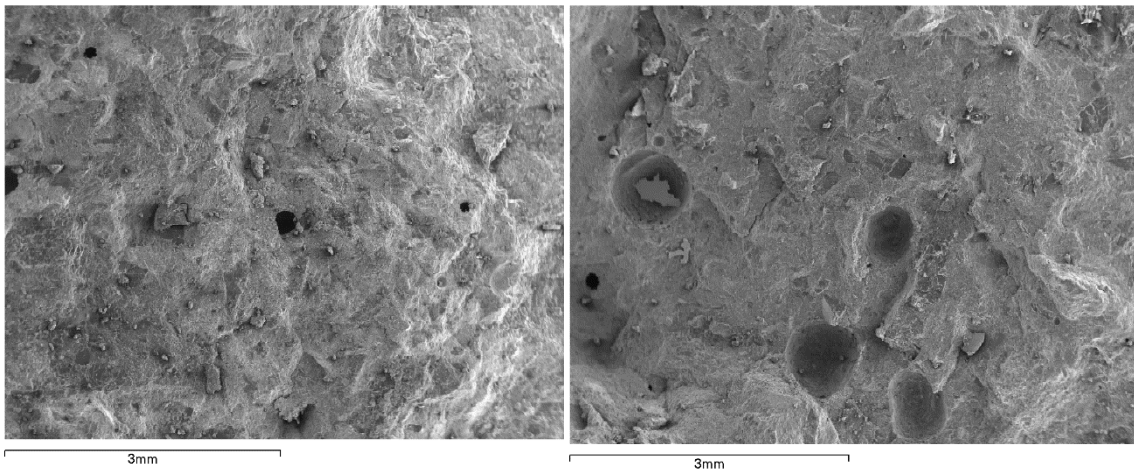
As Figuras 93 e 94 se referem à superfície das amostras com metacaulim e sílica ativa com o teor máximo dos aditivos químicos, através das observações no MEV. Na amostra com metacaulim e policarboxilato não foram visualizados poros na sua superfície, encontrando-se a amostra com aspecto denso (Figura 93a). Entretanto, nas demais amostras os poros foram visualizados.

FIGURA 93 - Aspecto da superfície das amostras com o metacaulim e a sílica ativa com teor máximo dos aditivos policarboxilato e melamina, através da observação do MEV.

(a) MK-PO(máx) (b) SA-PO(máx)



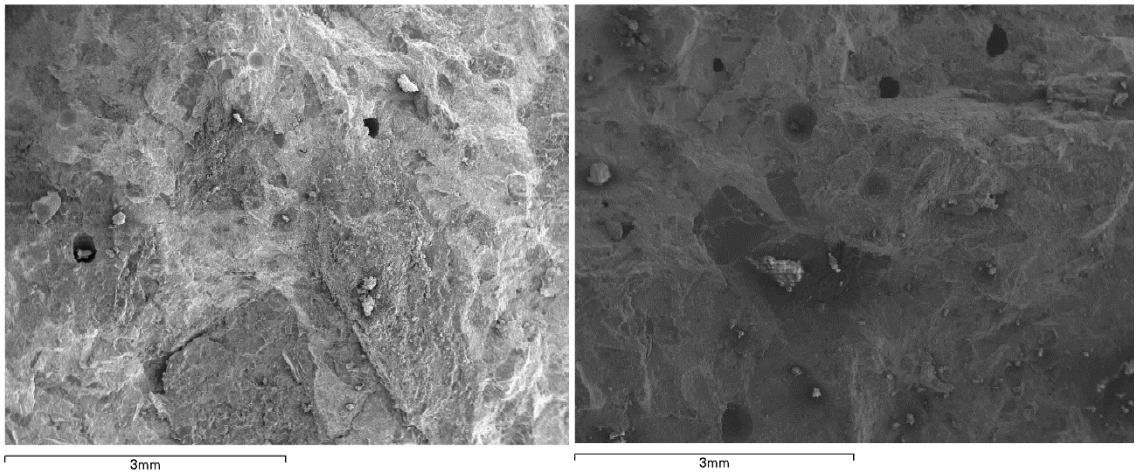
(c) MK-ME(máx) (d) SA-ME(máx)



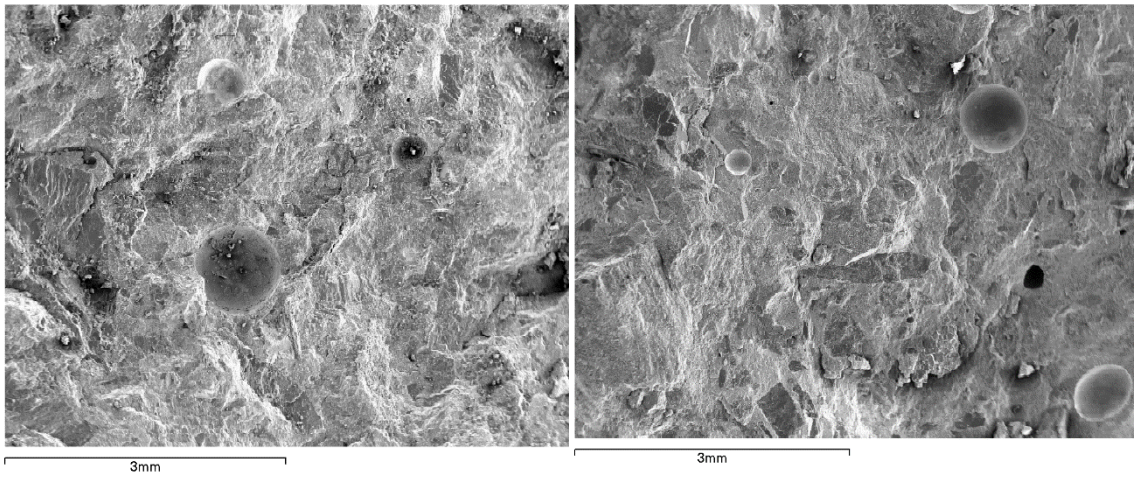
FONTE: A autora.

FIGURA 94 - Aspecto da superfície das amostras com o metacaulim e a sílica ativa com teor máximo dos aditivos lignosulfonato e naftaleno, através da observação do MEV.

(a) MK-LI(máx) (b) SA-LI(máx)



(c) MK-NA(máx) (d) SA-NA(máx)



FONTE: A autora.

Diante do exposto, ao se referir ao aumento do teor alcalino da amostra com policarboxilato e o metacaulim, em função da redução da expansão, tem-se o seguinte comentário: Não foi encontrado gel da RAA revestindo ou preenchendo os poros, somente este gel sobre a superfície de uma parcela de agregados, conforme se pode visualizar na Figura 84(c). Essa amostra, no estado endurecido, apresentou aspecto denso com porosidade muito baixa quando observada através do MEV (Figura 93a) e baixa absorção capilar (Figura 66), quando comparada com as demais amostras. Por ter apresentado baixa porosidade e elevado teor de Na_2Oeq no EAA, observa-se que a redução da expansão nesta amostra não pode ter sido em função da acomodação do gel

nos poros, o que pode ser comprovado por praticamente não ter sido visualizado poros (Figura 93a). E em uma investigação mais microscópica, utilizando a mesma técnica (MEV), não foram encontrados poros com gel como se visualizou nas demais amostras. Através do elevado teor de Na_2Oeq desta amostra, comprova-se que há a dissolução do agregado contribuindo na elevada alcalinidade, pois o teor alcalino do policarboxilato é menor do que dos demais aditivos e, no entanto, a alcalinidade é elevada.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, foram realizadas algumas considerações com base nos resultados e nas condições de estudo estabelecidas no programa experimental. Assim, são apresentadas as conclusões relacionadas ao estudo de forma a cumprir os objetivos propostos, e em seguida são indicadas algumas sugestões para pesquisas futuras.

5.1 CONCLUSÕES

Com base nas análises realizadas neste estudo, conclui-se que o tipo e teor de superplastificantes interferem na expansão das argamassas, existindo tendência das maiores expansões serem obtidas com o crescimento dos teores de aditivos com as duas pozolanas (metacaulim e sílica ativa).

Elevados espalhamentos das argamassas com superplastificantes contribuem no aumento das expansões em decorrência da obtenção de reduzidos teores de ar dessas argamassas no estado fresco, mostrando que a consistência interfere no comportamento da expansão. O reduzido teor de ar, encontrado nas argamassas com teor máximo dos aditivos, contribuiu na redução da absorção capilar.

O estado fresco das argamassas com superplastificantes (consistência e teor de ar) apresentou interferência no comportamento das expansões.

As menores absorções capilares das argamassas com superplastificantes acarretaram maiores expansões, tendo contribuição nas menores quantidades de poros observados na porosidade total, o que faz com que essas argamassas não tenham espaço suficiente para acomodar o gel, podendo ter causado a elevação das tensões da RAA. Embora já se saiba que a porosidade tem interferência na RAA, a contribuição deste fator (porosidade) neste estudo é que a sua interferência nesta reação deletéria foi em função dos superplastificantes.

No estado endurecido das argamassas com superplastificantes, conclui-se que:

- A porosidade total influencia na expansão;
- A quantidade de poros influencia na absorção e na expansão;
- A menor porosidade acarreta a falta de espaço suficiente para acomodar o gel da RAA, elevando as tensões dessa reação deletéria.

Não se constatou evidências no aumento do teor de álcalis solúveis das argamassas em função dos teores de Na_2Oeq dos superplastificantes. Deste modo, não se comprovou a contribuição dos álcalis destes aditivos nas expansões da RAA.

Foi comprovada a interferência do Na_2Oeq através da solubilidade dos agregados no comportamento da RAA.

Nos compostos químicos do gel da RAA, conclui-se que:

- Não houve relação entre o Na_2Oeq encontrado nos géis e o teor de álcalis solúveis das argamassas;
- Não se observou relação entre os valores de CaO/SiO_2 e Na_2Oeq dos géis com a expansão das barras de argamassa;
- Os géis da RAA revestindo os poros tenderam a apresentar maiores valores de CaO/SiO_2 em comparação com os géis revestindo os agregados, não se comprovando relação entre estes géis com a expansão das barras de argamassa.

O estado fresco e endurecido das argamassas com superplastificantes contribuíram no comportamento da RAA. A maior influência dos aditivos superplastificantes nas expansões da RAA está relacionada às propriedades das argamassas nestes dois estados (fresco e endurecido).

Houve contribuição considerável desta manifestação patológica no estudo da microestrutura, relacionada à alcalinidade nos poros, através da solubilidade do agregado.

As argamassas com o superplastificante melamina mostrou um baixo teor de álcalis solúveis e de expansão, concluindo que este tipo de aditivo (melamina) é o mais indicado para ser utilizado com metacaulim ou sílica ativa na mitigação da RAA.

A expansão da RAA foi mais elevada quando utilizou o teor ótimo dos superplastificantes, em comparação com o teor de norma (teor de superplastificantes para obter ±7,5% do espalhamento da argamassa com cimento). Como os aditivos superplastificantes são utilizados em campo considerando seu teor ótimo, o uso do teor de norma pode estar subestimando as expansões. Diante disso, recomenda-se que esta constatação seja levada em consideração em futuras revisões da norma NBR 15577-5 (ABNT, 2008).

5.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Para complementar o presente estudo e para um melhor entendimento do mesmo, seguem algumas sugestões para futuras pesquisas relacionadas às questões que necessitam ser aprofundadas:

- Investigar a interferência dos superplastificantes quanto à solubilidade dos agregados, no que se refere aos álcalis solúveis;
- Investigar o superplastificante policarboxilato com metacaulim, fazendo uso de outros ensaios laboratoriais de forma a identificar outros fatores que estejam interferindo no comportamento da expansão da RAA;
- Investigar a composição dos géis nas argamassas com aditivos superplastificantes, fazendo uso de métodos de ensaios sem que os corpos de prova estejam imersos em solução alcalina, correlacionando com a expansão da RAA;
- Investigar a interferência da lixiviação em argamassas com aditivos superplastificantes e pozolanas na RAA.

REFERÊNCIAS

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS**.** ASTM C1260: **Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method)**. Philadelphia, Section 4. pp.4, 2005.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS**.** ASTM D4404-84. **Standard test method for determination of pore volume and pore volume distribution of soil and rock by mercury intrusion porosimetry**. Philadelphia, pp.5. 2004.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. ASTM C151, **Standard test method for autoclave expansion of hydraulic cement.** ASTM International, West Conshohocken, PA, pp.3.2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5733/1991: **Cimento Portland de alta resistência inicial.** Rio de Janeiro, 1991.

_____.NBR 5752/2012: **Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias**. Rio de Janeiro, 2012.

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

_____.NBR 9779/2012: **Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade**. Rio de Janeiro, 2013.

_____.NBR 10908/1992: **Aditivos para argamassa e concreto - Ensaios de caracterização**. Rio de Janeiro, 1992.

_____.NBR 11579/2012: **Cimento Portland - Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº 200)**. Rio de Janeiro, 2012.

_____.NBR 11768/2011: **Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos.** ABNT/CB-18, 2011.

_____.NBR 12653/2012: **Materiais pozolânicos – Especificação**. Rio de Janeiro, 2012.

_____.NBR 13276/2005: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência**. Rio de Janeiro, 2005.

_____.NBR 13278/2005: **Argamassa para Assentamento de Paredes e Revestimento de Paredes e Tetos.** Rio de Janeiro, 2005.

_____.NBR 13956/1997: **Sílica ativa para uso em cimento Portland, concreto, argamassa e pasta de cimento Portland – Especificação.** Rio de Janeiro, 1997.

_____.NBR 15577-1/2008: **Guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto.** Rio de janeiro, 2008.

_____.NBR 15577-3/2008: **Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto**. Rio de Janeiro, 2008.

_____.NBR 15577-4/2008: **Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado**. Rio de Janeiro, 2008.

_____.NBR 15577-5/2008: **Determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado**. Rio de Janeiro, 2008.

_____.NBR 15894-1/2010: **Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 1:** Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.

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

_____.NBR NM 65/2003: **Cimento Portland - Determinação do tempo de pega**. Rio de Janeiro, 2003.

_____.NBR NM 76/1998: **Cimento Portland – determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de blaine).** Rio de Janeiro, 1998.

AÏTCIN, P. C. **Concreto de Alto Desempenho**. São Paulo: Ed. PINI, 2000. p. 113-179.

ANDRADE, W. T; SILVA, J. R. **Reação álcali-agregado e diagnóstico do potencial de reatividade dos agregados e do potencial de inibição de RAA com uso de três cimentos e de adições minerais disponíveis na Região Metropolitana do Recife**. Sinduscon/PE, Recife, 2006.

BERUBÉ, M. A.; FRENETTE, J.; RIVEST, M.; VÉZINA, D. **Measurement of the alkali content of concrete using hot-water extraction.** Proceedings of 11th International Conference on Alkali-aggregate Reaction. Québec, Canadá, 2000.

BONEN, D.; SARKAR, S. L. **The Superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss**. Cement and Concrete Research, Vol. 25. 1995.

CAMPITELI, V. C. **Porosidade no concreto.** Boletim técnico 09/87, USP, São Paulo, 1987.

CHANDRA, S. BJÕRNSTRÕM, J. **Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars –** Part I. Cement and Concrete Research. 2002. 32 (10). pp. 1605-1611.

CHEN, H.; SOLES, J.A.; MALHOTRA, V.M. **Investigations of supplementary cementing materials for reducing alkali aggregate reactions.** Cement and Concrete Composites., vol 15, 75-85. 1993.

COMITÊ BRASILEIRO DE BARRAGENS - CBDB. Panorama brasileiro e relato técnico do simpósio. In: SIMPÓSIO SOBRE REATIVIDADE ÁLCALIAGREGADO

EM ESTRUTURAS DE CONCRETO, 1. 1997, Goiânia. **Relatório final**. Rio de Janeiro: CBDB, 135 p 1999.

COLLEPARDI, S.; COPPOLA, L.; TROLI, R.; COLLEPARDI, M. **Mechanisms of actions of different superplasticizers for high-performance concrete**. Second International Conference on High Performance Concrete and Quality of Concrete Structures. Gramado, RS, Brasil, 1999.

COLLIER, N.C.; SHARP, J.H.; MILESTONE, N.B.; HILL, J.; GODFREY, I.H. **The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes**. Cement and Concrete Research, 38, , pp. 737–744. 2008.

COLLINS, C.; IDEKER, J.; WILLIS, G.; HURST, J. Alkali-Silica Reaction: **The Cancer of Concrete**. Civil and Environmental Engineering. Georgia Institute of Technology. Disponível em: <http://www.<ce.gatech.edu/~kkurtis/gwillis/learn4.htm>Acesso em: 13 nov. 2008.

DAY, L. **The effect of secondary ettringite formation on the durability of concrete:** a literature analysis. Research and development bulletin RD108T. 1992.

DANCEY, C. P.; REIDY, J. **Estatística sem matemática para psicologia:** usando SPSS para windows. Porto Alegre, Artmed. São Paulo: Bookman, 2005.

DIAMOND, S. **A review of alkali-silica reaction and expansion mechanisms 1.** Alkalis in cements and in concrete pore solutions. Cement and Concrete Research. v5. p. 329-346. 1975.

DIAMOND, S. **Chemistry and other characteristics of ASR gels**. 11Th international Conference on alkali-aggregate reaction. Quebec, 2000.

DIVET, L. **La formation différée de l'ettringite dans les bétons de parties d'ouvrages massives. Synthèse des études de ponts dégradés.** Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées. p.244- 245. 2003.

DORION, J. F.; BERUBÉ, M. A. **Distribution of alkalies in concrete structures affected by alkali-silica reactivity and contribution by aggregates.** Proceedings of 11th International Conference on alkali-aggregate reaction. Québec, Canadá, 2000.

FARIAS, L. A.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S. **Estudo preliminar de diferentes bases de aditivos e adições na RAA**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. Anais... IBRACON, 2007.

FEITEIRA, J.; RIBEIRO, M. **Polymer action on alkali-silica reaction in cement mortar**. Cement and Concrete Research. 44, 97-105. 2013.

FLATT, R. J. Y.; HOUST, F. **A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers.** Cement and Concrete Research. 31, 1169-1176. 2001.

FOURNIER, B.; BERUBÉ, A. **Alkali-Aggregate reaction in concrete:** a review of basic concepts and engineering implications. Paper, Ottawa, 2000.

FOURNIER, B.; BÉRUBÉ, M. A.; FOLLIARD, K. J.; THOMAS, M. **Report on the diagnosis, prognosis, and mitigation of alkali-silica reaction (ASR) in transportation structures**. Pavement Technology. Washington, 2010.

GEYER, A. L. B.; MIRANDA, R. C. **Estudo de reatividade potencial dos agregados com diferentes adições para concreto utilizado em Goiânia**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. Anais... IBRACON, 2006.
GILLOTT, J. E. **Mechanism and Kinetic of expansion in the alkali-carbonate rock reaction.** Canadian Journal of Earth Science. Volume 1, 1964, pp 121-145.

GLASSER, F. P.; SWAMY, R. N. **The alkali-silica reaction in concrete.** Glasgow/London: Blackie / New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

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

GRUBER, K. A.; RAMLOCHAN, T.; BODDY, A.; HOOTON, R. D.; THOMAS, M. D. A. **Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin.** Cement and Concrete Composites, 23. 479-484. 2001.

GU, P.; XIE, P.; BEAUDOIN, J. J.; JOLICOEUR, C. **Investigation of the retarding effect of superplasticizers on cement hydration by impedance spectroscopy and other methods.** Cement and Concrete Research, Vol. 24. n.3, pp.433-442. 1994.

HANNA, E.; LUKE, K.; PERRATON, D.; AITCIN,P. C. **Rheological behavior of Portland cement in the presence of superplasticizer**. Conf. on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Otawa, Canada. Ed. By Malhotra, V. M. American Concrete Institute, Detroit, USA, 171-188. 1989

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

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

ISAIA, G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. 1. ed. São Paulo, IBRACON, 1 e 2v. 2011.

KADRI, E. H.; AGGOUN, S.; SCHUTTER, *G.* **Interaction between C_3A, silica fume and naphthalene sulphonate superplasticiser in high performance concrete.** Construction and Building Materials, 23 3124–3128. 2009.

KAWABATA, Y.; YAMADA, K.; MATSUSHITA, H. **The effect of composition of cement hydrates with supplementary cementitious materials on ASR expansion**. 14th International Conference of Alkali-Aggregate Reaction - ICAAR, Austin, 2012.

KIM, B.G.; JIANG, S.; JOLICOEUR, *C.;* AÏTCIN, P. C. **The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste**. Cement and Concrete Research, 887 – 893. 2000.

KUPERMAN, S. C.; VIEIRA, S. R. S.; FERREIRA, W. V. F.; TIBA, R. T. **Tentativas para determinação do término da reação álcali-agregado na estrutura de uma tomada d'agua.** In: Simpósio sobre reatividade álcali-agregado em estruturas de concreto, 1997, Goiânia. Anais... CBGB/FURNAS/IBRACON, 1997.

LARIVE, C; LOUARN, N. **Diagnosis of alkali-aggregate reaction and sulphate reaction in French structures.** Proceedings of the 9th International Conference on Alkali Aggregate Reactions in Concrete, London, pp. 587–598. 1992

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

MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials.** Advances in Concrete Technology, v. 1, Gordon and Breach Publishers, 1996.

MALVAR, L. J.; CLINE, G. D.; BURKE, D. F.; ROLLINGS, R.; SHERMAN, T. W.; GREENE, J. L. **Alkali-Silica reaction mitigation:** state of the art and recommendations. ACI Materials Journal, v. 99, n. 5, p. 480-489. 2002.

MARTIN, R. P.; BAZIN, C.; TOUTLEMONDE, F. **Alkali aggregate reaction and delayed ettringite formation:** common features and differences. Université Paris Est. Bridges and Structures Department, Paris, France. ICAAR, 2012.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto:** Microestrutura, Propriedades e Materiais. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto:** Estrutura, Propriedades e Materiais. São Paulo: Ed. PINI, p. 273-290. 1994.

MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete.** Upper Saddle River, Prentice Hall, 2nd ed., U.S.A, 2003.

MIRANDA, C. R. **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de petróleo:** processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química. 281 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Exército Brasileiro, Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia. 2008.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of Soil Behavior**. 2 ed. John Wiley & Sons Inc. 437 p. America. 1992.

MOORE, D. S. **The basic practice of statistics**. New York, Freeman. 2007.

MULTON, S. **Evaluation expérimentale et théorique des effets mécaniques de l'alcali-reaction sur des structures modèles**. ERLPC (OA 46), Laboratoire Central des Ponts et Chaussées: pp 423. 2004.

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

NEHDI, M.; MINDESS, S.; AïTCIN, P-C. **Rheology of highperformance concrete:** effect of ultrafine particles. Cement and Concrete Research**,** 28, 687-697, 1998.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto.** 2ª edição, PINI, 1997.

NITA, C. **Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA.** 2006. 112p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.

PANDOLFELLI, V. C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas –** Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico. 2a Ed. ISBN 85- 86425-15-X. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. 224 p.

PREZZI, M.; MONTEIRO, P. J. M.; SPOSITO, G. **The alkali-silica reaction, Part I:** use of the double-layer theory to explain the behavior of reaction-product gels. ACI Materials Journal, v. 94, n. 1, p. 10-17, 1997.

RAMACHANDRAN, V. S. **Admixture interactions in concrete**. IN: RAMACHANDRAN, V. S. Concrete Admixture Handbook: Properties Science and Technology. Canada: 2nd edition, 1995, p. 95-136.

RAMACHANDRAN, V. S.; MALHOTRA, V.M. **Superplasticizers.** IN: RAMACHANDRAN, V. S. Concrete Admixture Handbook: Properties Science and Technology. Canada: 2nd edition, 1995, p. 410-517.

RILEM, T.C. **191-ARP: Alkali-reactivity and prevention -** Assessment, specification and diagnosis of alkali-reactivity. Materials and structures. Journal. 2004, Vol.38, pp. 787-792.

RIXOM, R.; MAILVAGANAM, N. **Chemical admixtures for concrete**. London: E&FN SPON, 3rd edition. 1999. 437p.

RONCERO, J. **Effect of superplasticizers on the behavior of concrete in the fresh and hardened states:** implications for high performance concretes. Universitat Politécnica de Catalunya. Barcelona. Thesis, 2000.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. **Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review.** Cement & Concrete composites, v. 23, 2001.

SCHWARTZENTRUBER, L. D.; ROY, R. L. CORDIN, J. **Rheological behaviour of fresh cement pastes formulated from a self compacting concrete (SCC).** Cement and Concrete Research,36(7), 1203-1213. 2006.

SAKAI, Y.; NAKAMURA, C.; KISHI, T. **Correlation between permeability of concrete and threshold pore sizeobtained with epoxy-coated sample.** Journal of Advanced Concrete Technology – Materials, Structures and Environment. Vol. 11, 189 - 195. Japan Concrete Institute, 2013.

SILVA, C. F. C. **Análise de métodos de prevenção da reação álcali-agregado: Análise petrográfica e método acelerado de barras de argamassa.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade de Pernambuco. 109f. 2009.

SILVA, C. F. C.; MONTEIRO, E. C. B.; GUSMÃO, A. D. **Análisis de métodos de prevención de la reacción álcali-agregado:** Análisis petrográfico y método acelerado para barras de mortero. Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY, 15-1, p 9-17, ISSN: 1665-529-X. 2011.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** Thomas Telford edition published, 2ª edition, 1997. 459p.

TIECHER, F. **Reação álcali-agregado**: avaliação do comportamento de agregados do sul do Brasil quando se altera o cimento utilizado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.182p. 2006.

TOSUN, K.; FELEKOGLU, B.; BARADAN, B. **The effect of cement alkali content on ASR susceptibility of mortars incorporating admixtures**. Building and Environment. 2007.

UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SAWAKI, D. **The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixtures**. Cement and Concrete Research; Vol. 27. p.37–50. 1997.

UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SHIRASAKA, T.; SAWAKI, D. **Effect of admixture on hydration of admixture on cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste**. Cement and Concrete Research, Vol. 22. n.6, pp.1115-1129. 1992.

UCHIKAWA, H.; SAWAKI, D.; ANEHARA, S. **Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste.** Cement and Concrete Research, 25(2). p. 353-364. 1995.

YAMADA, K.; OGAWA, S.; HANEHARA, S. **Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase.** Cement and Concrete Research, 31, 375 – 383. 2001.

YAMADA, K.; TAKAHASHI, T.; HANEHARA, S.; MATSUHISA, M. **Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer.** Cement and Concrete Research 30(2). p.197-207. 2000.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Resultado do teor ótimo dos aditivos químicos obtidos com o Cone de Marsh.

Na produção das pastas foi utilizado o cimento, os aditivos superplastificantes, as adições minerais e água. Essas pastas foram ensaiadas com o objetivo de determinar o teor ótimo dos aditivos superplastificantes. Os gráficos das Figuras B.1 a B.16 apresentam o comportamento dessas pastas submetidas ao ensaio do Cone de Marsh *versus* espalhamento com mini-slump, bem como o gráfico do ensaio do Cone de Marsh, ambos utilizando cinco teores de aditivos superplastificantes.

Figura B.1 – Metacaulim + lignosulfonato.

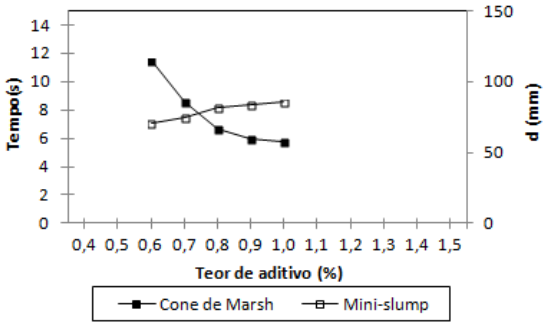


Figura B.2 - Metacaulim + lignosulfonato.

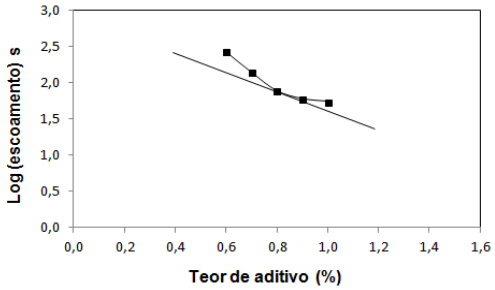


Figura B.3 – Sílica ativa + lignosulfonato.

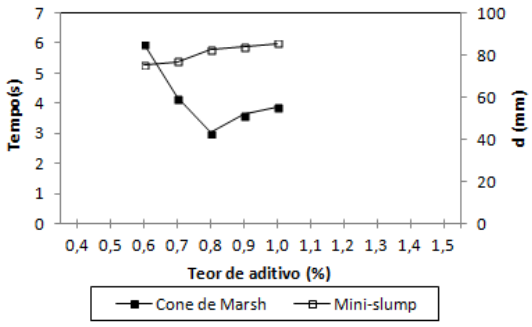


Figura B.4 – Sílica ativa + lignosulfonato.

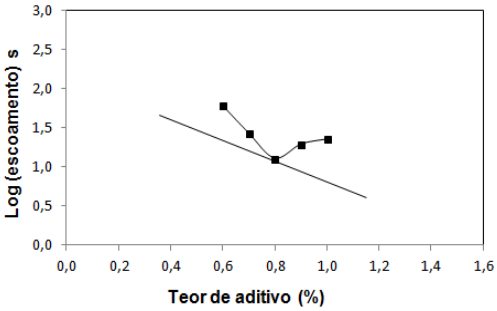


Figura B.5 – Metacaulim + melamina.

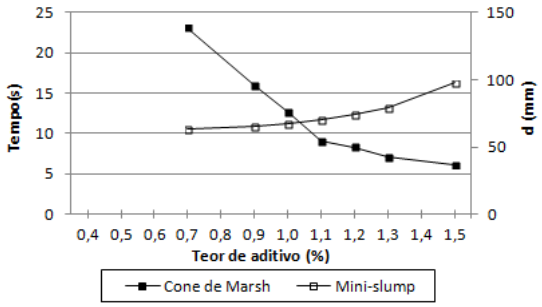


Figura B.6 – Metacaulim + melamina.

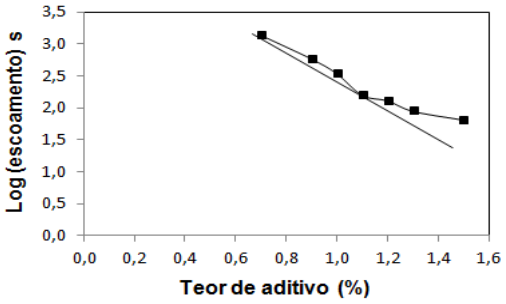


Figura B.7 – Sílica ativa + melamina.

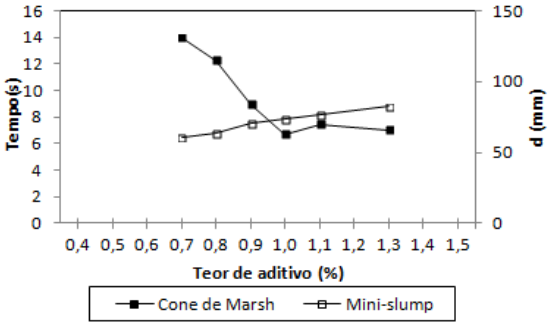


Figura B.8 – Sílica ativa + melamina.

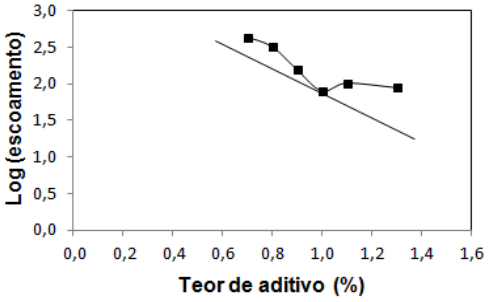


Figura B.9 – Metacaulim + naftaleno.

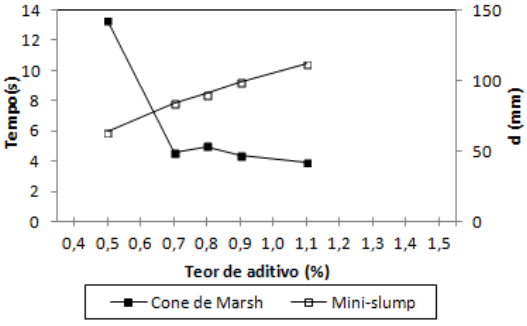


Figura B.10 – Metacaulim + naftaleno.

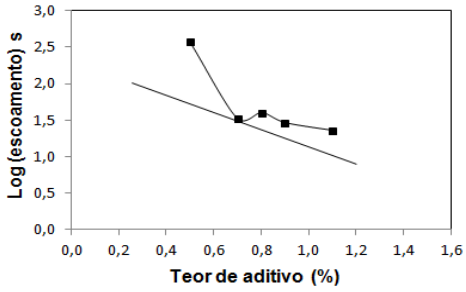


Figura B.11 – Sílica ativa + naftaleno.

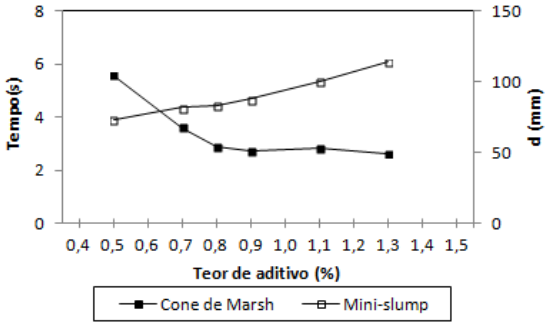


Figura B.12 – Sílica ativa + naftaleno.

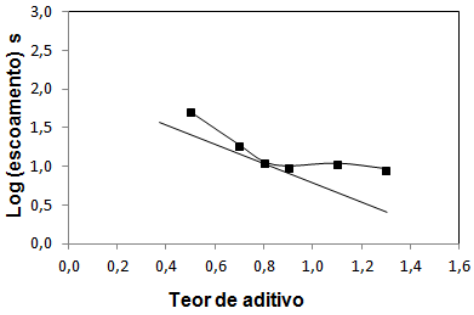


Figura B.13 – Metacaulim + policarboxilato.

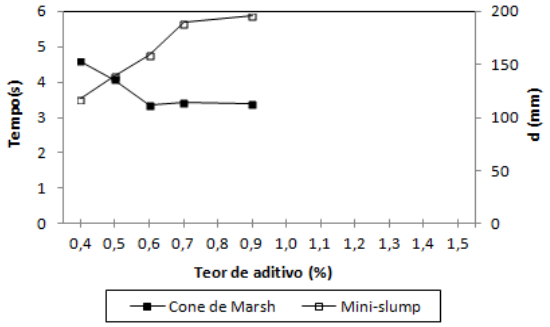


Figura B.14 – Metacaulim + policarboxilato.

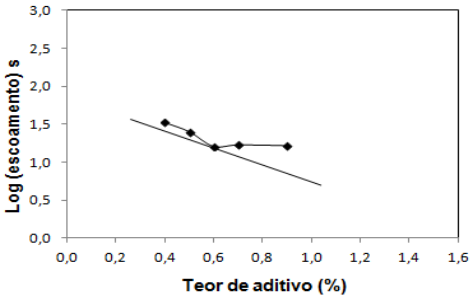


Figura B.15 – Sílica ativa + policarboxilato.

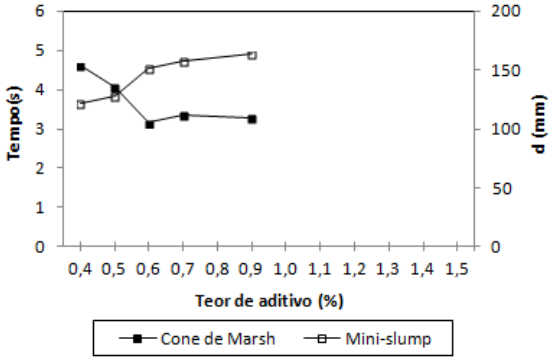
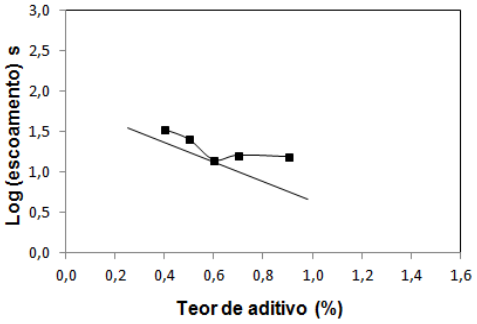


Figura B.16 – Sílica ativa + policarboxilato.



FONTE: A autora.