

Maryah Costa de Moraes

**ESTUDO DA RETRAÇÃO EM SISTEMAS ÁLCALI-ATIVADOS
HÍBRIDOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS RESÍDUOS
INDUSTRIAIS CZP E CCA**

Dissertação de Mestrado submetido ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Santa Catarina, na área de concentração em construção civil e linha de pesquisa em materiais e projetos construtivos, para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil
Orientador: Prof. Dr. Cheriaf Malik

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Moraes, Maryah Costa de

Estudo da retração em sistemas álcali-ativados híbridos produzidos a partir dos resíduos industriais CZP e CCA / Maryah Costa de Moraes ; orientador, Cheriaf Malik , 2019.

177 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Sistemas álcali ativados. 3. Retração. 4. Cinza pesada. 5. Cinza de casca de arroz. I. , Cheriaf Malik. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Maryah Costa de Moraes

**ESTUDO DA RETRAÇÃO EM SISTEMAS ÁLCALI-AATIVADOS
HÍBRIDOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS RESÍDUOS
INDUSTRIAIS CZP E CCA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFSC.

Florianópolis/SC, 20 de fevereiro de 2019.

Prof. Glicério Trichês, Dr.
Coordenador do PPGEC

Prof.^a Cheriaf Malik, Dr.
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Sérgio Cirelli Angulo, Dr. (Videoconferência)
Universidade de São Paulo

Prof.^a Philippe Jean Paul Gleize, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Fernando Pelisser, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais, Valéria e William (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser guia durante minha caminhada, pela saúde e perseverança que depositas-te em mim.

Agradeço ao professor Malik Cheriaf pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa, pelos ensinamentos transmitidos, confiança e compreensão.

À professora Janaíde, coordenadora do laboratório Valores, pelo recebimento no grupo de pesquisa e pelo apoio imprescindível no desenvolvimento do trabalho.

Ao CAPES e CNPq pelo apoio financeiro, através da concessão de bolsa de mestrado e projeto de pesquisa.

À minha mãe, Valéria, pelo amor incondicional, apoio incessante e por acreditar em mim. A toda a minha família pelo carinho e atenção, apesar da distância.

Aos meus avós, Joel, Maria, Nair e Paulo, por serem um porto seguro em todos os momentos da vida e pelo incentivo em investir na minha educação. E a minha bisavó, Alcelícia, pelo grande amor e carinho por toda minha vida.

Agradeço imensamente ao meu companheiro de vida, Islas, por percorrer esse caminho ao meu lado com tanta disponibilidade, pelo apoio em incontáveis vezes e pelo carinho e paciência nos momentos mais difíceis.

A professora, Caroline, por me ingressar na pesquisa acadêmica e incentivar a percorrer esse caminho da pós-graduação, por todas boas energias depositadas. E aos professores do PPGEC e todos os outros que ao passarem por mim deixaram suas marcas, assim como as pessoas envolvidas no programa de pós-graduação, em especial a Priscila.

Aos colegas de pós-graduação e do grupo Valores pela troca de informações, auxílio sempre que precisei e momentos de descontração, em especial a Cheila pelo apoio na reta final.

Ao professor Philippe, e ao técnico do Nanotec, André, pela disponibilidade e agilidade no desenvolvimento de ensaio e aquisição de resultados. Também aos outros membros da banca, Sérgio e Fernando, pelas contribuições ao trabalho.

Aos laboratórios LMCC, LCME, EQA e LABEEE pela disponibilidade de equipamentos e acompanhamento de ensaios com apoio técnico de grande qualidade.

A todos vocês, o meu MUITO OBRIGADA!

“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo.”

Martin Luther King

RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar o efeito da retração em sistemas álcali-ativados (AA), por este parâmetro apresentar grande influência na durabilidade do produto, e por resultados frequentes de pesquisas onde os AA's vêm apresentando magnitudes relativamente superiores de retração comparado ao cimento Portland (CP). Para isso, esse trabalho avaliou a retração na matriz de AA's híbridos a base de cinza pesada (CZP) e cinza da casca de arroz (CCA). As retrações foram avaliadas em pastas, para a retração química, e em argamassa para a retração por secagem e autógena, sendo que as variações dimensionais destas argamassas foram observadas periodicamente até os 90 dias de idade. Três condições de secagem foram usadas por meio da exposição das argamassas em diferentes ambientes de umidades relativas ($UR > 85\%$, $UR \approx 60\%$ e $UR < 40\%$). Comparativamente, as análises foram realizadas em sistemas compostos somente com cimento Portland, com mesma relação a/c. As argamassas também foram caracterizadas quanto às propriedades mecânicas, resistência à compressão, tração na flexão e módulo de elasticidade dinâmico por meio de ultrassom. A identificação da microestrutura e porosidade formadas foram realizadas com uso de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), levantamento das isotermas de adsorção e dessorção por nitrogênio, e absorção por capilaridade. E, para finalizar, os produtos de reação dos sistemas AA foram identificados pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e MEV. A partir dessas análises, chegou-se a parâmetros que influenciam nas magnitudes dessas retrações, onde a retração química não se apresentou como responsável por esses mecanismos, sendo estes decorrentes principalmente da retração autógena, até quatro vezes superior nos AA's em comparação ao traço de referência. E também quanto a sensibilidade pela variação de umidade relativa do ambiente dos AA's frente a retração por secagem. Sendo que a magnitude dessas retrações foi justificada principalmente pelas reorganizações na microestrutura dos aluminossilicatos, menor quantidade de água ligada quimicamente nesses géis amorfos, gerando maior quantidade de água livre no sistema, e mecanismo de auto-dessecação decorrente da maior quantidade de micro poros do sistema híbrido de CCA

Palavras-chave: Álcali-ativado. Cinza Pesada. Cinza de Casca de Arroz. Retração. Microestrutura.

ABSTRACT

The main purpose of this study was to investigate the influence of shrinkage on alkali-activated cements (AAC), since it has a great influence on the durability of the product, and based on published literature where the AAC's present relatively higher magnitudes of shrinking compared to Portland Cement (PC). The present study compares the behavior of hybrid AAC's based on bottom ash and rice husk ash during chemical, autogenous and hydraulic shrinkages, as the dimensional variations of the mortars were observed periodically until 90 days of age. Three drying conditions were used by exposing the mortars at three relative humidity environments ($RH > 85\%$, $RH \approx 60\%$ and $RH < 40\%$). All systems were compared to Portland Cement, with the same w/c ratio. The mortars were also characterized for mechanical properties, compressive strength, tensile strength and dynamic elasticity modulus by ultrasound. Microstructure analysis was carried out by means of SEM analysis, adsorption and desorption isotherms (N_2), and water absorption by capillarity. The reaction products of the AAC systems were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-Ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TA) and SEM. From this analyzes, we reached parameters that influence the magnitudes of these shrinkages, where the chemical shrinking did not appear as responsible for these mechanisms, these being mainly due to the autogenous shrinking, up to four times higher on the AAC's when compared to the reference. As well as the sensitivity of the AAC's to humidity variation in the drying shrinkage. The magnitude of the shrinkages was justified mainly by the reorganizations on the aluminosilicates microstructure, lower amount of chemically bound water in this amorphous gels, leading to a greater amount of free water on the system, and self desiccation mechanism due to the greater amount of micro pores in the hybrid rice husk ash system.

Key Words: Alkali-activated cement. Bottom Ash. Rice Husk Ash. Shrinking. Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Subdivisões do sistemas AA's em função ao conteúdo de Ca e Al.....	29
Figura 2 – Representação gráfica da estrutura geopolimérica.....	31
Figura 3 – Mecanismos da reação de AA's com alto teor de cálcio.....	33
Figura 4 – Mecanismos de reação de AA's com baixo teor de cálcio...	35
Figura 5 – Mecanismos de reação de cimentos híbridos.....	37
Figura 6 – Mecanismos de adsorção de água em um capilar de pasta de cimento.....	44
Figura 7 – Ilustração sobre relação entre retração química e autógena.	46
Figura 8 – Diagrama esquemático do processo de retração por secagem da pasta de cimento em processo de secagem com UR 50%	48
Figura 9 - Tipos de isotermas.....	50
Figura 10 – Retração por secagem AASC e OPCC expostos a partir de um dia a UR 50% e 23°C, a/c = 0,5	55
Figura 11 – Distribuição acumulativa do tamanho de poros do AASC e OPCC	56
Figura 12 – Gráfico de retração pela perda de umidade para AA e OPC	60
Figura 13 – Ilustração da nanoestrutura do C-S-H durante processo de rearranjo da estrutura decorrente da secagem	62
Figura 14 – Comparação do DRX de amostras de AA curadas a 23°C e 80°C por 28 dias.....	64
Figura 15 - Métodos consolidados para medições de retração química em materiais cimentícios	66
Figura 16 – Fluxograma das etapas da metodologia do presente trabalho	70
Figura 17 - Amostras de pastas endurecidas realizadas nos testes preliminares.....	76
Figura 18 – Configuração da amostra posicionada no cesto da retração química.....	78
Figura 19 – Corpos de prova vedados para análise de retração autógena	80
Figura 20 – Dimensões em mm do molde para ensaio de retração linear	82
Figura 21 - Leitura em relógio comparador	83
Figura 22 – Amostras expostas ao ambiente UR > 85%	84
Figura 23 – Amostras expostas a UR < 40%.....	85
Figura 24 - Prensa de resistência mecânica em argamassa	86
Figura 25 - Microscópio Eletrônico de Varredura	91

Figura 26 - Difratograma dos materiais precursores	94
Figura 27 - Granulometria a laser dos precursores	96
Figura 28 - Granulometria areias	97
Figura 29 - Retração Química dos traços 70_CCA, 70_CZP_35CCA_35CZP e 100_CP	98
Figura 30 - Retração Autógena dos traços 70_CCA, 70_CZP_35CCA_35CZP e 100_CP	100
Figura 31 - Retração autógena aos sete e 28 dias.....	101
Figura 32 - Variação dimensional por secagem UR \approx 60%	102
Figura 33 - Variação de massa UR \approx 60%	103
Figura 34 - Variação dimensional por secagem UR > 85%	105
Figura 35 - Variação de massa UR > 85%	106
Figura 36 - Umidade relativa no interior da câmara seca	108
Figura 37 - Variação dimensional por secagem em UR < 40%	109
Figura 38 - Variação de massa UR < 40%	110
Figura 39 - Influência da UR em sistemas AA	111
Figura 40 - Resistência à compressão com diferentes UR's de cura aos sete dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP ...	113
Figura 41 - Resistência à compressão com diferentes UR's de cura aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP.....	114
Figura 42 - Resistência à Compressão autógena dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	116
Figura 43 - Resistência à Tração na Flexão dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	117
Figura 44 - Módulo de Elasticidade Dinâmico dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	118
Figura 45 - Absorção de água por imersão regime de cura autógena dos sistemas AA's	121
Figura 46 - Absorção de água por imersão UR < 40% dos sistemas AA's	121
Figura 47 - Absorção de água por imersão UR \approx 60% dos sistemas AA's	122
Figura 48 - Absorção de água por imersão UR > 85% dos sistemas AA's	122
Figura 49 - Calor de Hidratação dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	124
Figura 50 - Taxa de calor liberado dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	125
Figura 51 - Elevação na temperatura decorrente das reações dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	126

Figura 52 - Isotermas UR \approx 60% aos sete dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	127
Figura 53 - Isotermas UR 60% aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	128
Figura 54 - Distribuição de poros acumulada (BJH) UR 60% aos sete dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP.....	130
Figura 55 - Distribuição de poros (BJH) UR 60% aos sete dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP.....	131
Figura 56 - Distribuição de poros acumulada (BJH) UR 60% aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	132
Figura 57 - Distribuição de poros (BJH) UR 60% aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	132
Figura 58 - Difratograma das pastas AA aos sete dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	134
Figura 59 - Difratograma das pastas AA aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	135
Figura 60 - TG e DTG 70_CCA_7d.....	136
Figura 61 - TG e DTG 70_CZP_7d.....	136
Figura 62 - TG e DTG 35CCA_35CZP_7d	137
Figura 63 - TG e DTG 100_CP_7d.....	137
Figura 64 - DTG aos sete dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP.....	138
Figura 65 - DTG aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP.....	139
Figura 66 - FTIR aos 7 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP.....	142
Figura 67 - FTIR aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP.....	142
Figura 68 - MEV 70_CCA	143
Figura 69 - Espectro de EDX ponto 1 figura 53.....	144
Figura 70 - Espectro de EDX ponto 2 figura 53.....	144
Figura 71 - MEV 70_CZP	145
Figura 72 - Espectro de EDX ponto 1 figura 56.....	145
Figura 73 - Espectro de EDX ponto 2 figura 56.....	146
Figura 74 - MEV 35CCA_35CZP.....	146
Figura 75 - Espectro de EDX ponto 1 figura 59.....	147
Figura 76 - MEV 100_CPV-ARI	147
Figura 77 - Espectro de EDX ponto 1 figura 61.....	148
Figura 78 - Espectro de EDX ponto 2 figura 61.....	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pesquisas que relacionam retração em sistemas AA com microestrutura	52
Tabela 2 – Propriedades do silicato de sódio utilizado nesta pesquisa..	72
Tabela 3 – Composições e relações molares dos testes preliminares....	73
Tabela 4 - Análise de comportamento das soluções S1 e S2 quanto a relações molares e resistência à compressão	74
Tabela 5 – Composições dos sistemas analisados na presente pesquisa	75
Tabela 6 - Relações molares dos sistemas Álcali-ativados a serem analisados	75
Tabela 7 - Análise química dos materiais precursores CCA, CZP e CPV-ARI.....	93
Tabela 8 - Massa específica e Blaine CZP, CCA, CPV-ARI, areia fina e areia média	95
Tabela 9: Dimensões características das partículas dos materiais precursores	96
Tabela 10 - Correlação entre retração química e grau de reação.....	99
Tabela 11 - Análise de Variância para retração por secagem aos 28 dias	112
Tabela 12 - Análise de Variância para Resistência à Compressão aos 28 dias	114
Tabela 13 - Velocidade de propagação de ondas do ensaio de módulo de elasticidade dinâmico (mm/μs)	118
Tabela 14 - Absorção e porosidade aberta dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP.....	119
Tabela 15 - Análise de Variância para a porosidade aberta dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	120
Tabela 16 - Grau de Reação dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP.....	123
Tabela 17 - Superfície específica BET UR \approx 60% dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP	129
Tabela 18 - Perda de massa (%) da análise termogravimétrica (TG) entre as faixas 50 a 200 °C para os traços álcali-ativados e de controle	139
Tabela 19 - Perda de massa (%) da análise termogravimétrica (TG) até 600 °C para os traços álcali-ativados e de controle.....	140
Tabela 20 - Porcentagem em massa dos elementos por EDS 70_CCA (%).....	144
Tabela 21 - Porcentagem em massa dos elementos EDS 70_CZP (%)	146

Tabela 22 - Porcentagem em massa dos elementos EDS 35CCA_35CZP (%)	147
Tabela 23 - Porcentagem em massa dos elementos EDS 100_CP (%)	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Álcali-ativado
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
A/C – Relação água/cimento
ASTM – American Society for Testing and Materials
CCA – Cinza de Casca de Arroz
CP – Cimento Portland
CV – Cinza Volante
CZP – Cinza Pesada
DRX – Difractometria de Raios-X
DSC – Calorimetria exploratória diferencial
DTG – Derivada da termogravimétrica
E – Escória de Alto-forno
EDX – Espectroscopia de Raios-X
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR – Norma Brasileira
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
SCM – Materiais Cimentícios Suplementares
SS – Silicato de Sódio
TG – Análise Termogravimétrica
UR – Umidade Relativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	JUSTIFICATIVA.....	25
1.2	OBJETIVOS	26
1.2.1	Objetivo geral	26
1.2.2	Objetivos específicos	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	CIMENTO ÁLCALI-ATIVADO	27
2.1.1	Histórico	27
2.1.2	Classificações	28
2.1.3	Mecanismos em AA's com alto teor de cálcio	32
2.1.4	Mecanismos em AA's com baixo teor de cálcio	34
2.1.5	Mecanismos em cimentos híbridos	35
2.1.6	Relações molares em sistemas Álcali-ativados.....	38
2.2	MATERIAIS PRECURSORES	39
2.2.1	Cinza Pesada.....	39
2.2.2	Cinza de Casca de Arroz	41
2.3	RETRAÇÃO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS	42
2.3.1	Forças atuantes na retração	43
2.3.2	Retração plástica	45
2.3.3	Retração química	45
2.3.4	Retração autógena.....	46
2.3.5	Retração hidráulica.....	47
2.3.6	Retração térmica	48
2.3.7	Retração por Carbonatação	48
2.4	ISORTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO	49
2.5	RETRAÇÃO EM SISTEMAS ÁLCALI-ATIVADOS.....	50
2.5.1	Estudos da retração em AA's.....	51
2.5.2	Mitigação da retração em AA's	63

2.5.3	Síntese de retração em sistemas AA's	64
3	MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1	MATERIAIS.....	70
3.1.1	Materiais Precursores.....	70
3.1.2	Ativador Alcalino.....	71
3.1.3	Areia.....	72
3.2	TESTES PRELIMINARES	72
3.3	MÉTODOS	75
3.3.1	Programa Experimental Preliminar	75
3.3.2	Ensaio de Retração.....	77
3.3.3	Propriedades Mecânicas e Reatividade.....	85
3.3.4	Ensaio de Microestrutura	88
4	RESULTADOS	93
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	93
4.1.1	Composição Química	93
4.1.2	Difração de Raios-X.....	94
4.1.3	Massa Específica	95
4.1.4	Granulometria a laser dos precursores.....	95
4.1.5	Granulometria das Areias.....	97
4.2	RETRAÇÃO.....	98
4.2.1	Retração Química	98
4.2.2	Retração Autógena	99
4.2.3	Retração Hidráulica	102
4.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS E REATIVIDADE.....	112
4.3.1	Resistência mecânica	112
4.3.2	Porosidade Aberta	119
4.3.3	Grau de Reação.....	123
4.3.4	Calorimetria	123
4.4	ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	127

4.4.1	Gráficos de Isotermas	127
4.4.2	Superfície específica BET	129
4.4.3	Distribuição de poros BJH	130
4.5	MICROESTRUTURA	134
4.5.1	Difração de Raios-X	134
4.5.2	Análise Termogavimétrica	135
4.5.3	Espectrometria de Infravermelho (FTIR)	140
4.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	143
5	CONCLUSÃO	149
	REFERÊNCIAS	151
	APÊNDICE A	161
	APÊNDICE B	163
	APÊNDICE C	165
	APÊNDICE D	167
	APÊNDICE E	169
	APÊNDICE F	171
	APÊNDICE G.....	173
	APÊNDICE H.....	177

1 INTRODUÇÃO

Tem crescido o número de pesquisas em torno do desenvolvimento de materiais de construção civil com uma visão mais sustentável. O cimento Portland é um dos materiais mais utilizados nesse ramo, onde se tem uma previsão que para o ano de 2020 serão consumidos $3,6 \times 10^9$ toneladas (PACHECO-TORGAL et al., 2015). Com isso, são variados os produtos que visam sua substituição parcial, onde estes têm como intuito gerar menor poluição durante sua produção.

O cimento álcali-ativado é uma dessas alternativas de substituição parcial ao CP, mistura entre um material precursor sólido rico em sílica amorfa com um sal alcalino. O material sólido cimentante pode ser da classe de silicato de cálcio ou alumino silicato, e com isso suas reações e produtos decorrentes da reação com o ativador alcalino podem ser diferentes, mas os estudos demonstram que ambos têm possibilidade de substituição ao Portland e boa durabilidade e comportamento mecânico (DEVENTER et al., 2010).

Como a produção de sistemas álcali-ativados baseia-se em benefícios ambientais, como a substituição parcial do cimento Portland, tem-se atribuído também a esse material a vantagem ambiental de incorporar em sua matriz resíduos, desde que isso seja viável química e logisticamente. Tornando-o assim um material diferente a cada região de acordo com os resíduos disponíveis.

Um dos obstáculos que devem ser investigados para a aplicação em escala industrial dos cimentos álcali-ativados é quanto a grande magnitude das retrações que ocorrem nesses sistemas (MASTALI et al., 2018). Sendo que isso pode ocasionar fissuras e deformações no concreto em peças restringidas, o que facilita o ingresso de agentes agressivos na matriz destes elementos, podendo chegar ao ponto do comprometimento de estruturas de edificações.

Com relação à retração em sistemas AA tem-se interesse no entendimento dos mecanismos a algum tempo, onde Collins e Sanjayan (2000) produziram um concreto com escória álcali-ativada que obteve uma retração por secagem três vezes superior à do cimento Portland, mesmo estes sendo dosados como concreto comum.

Sequencialmente, foram realizados vários outros trabalhos que avaliaram o que possui influência na magnitude de diferentes tipos de retração, como a distribuição de poros do material, temperatura de cura, microestrutura do produto da reação, umidade entre outros efeitos.

Muitos estudos vêm relatando que a distribuição de poros possui influência no processo de auto-dessecação na retração, onde a maior

porção de microporos provoca maiores tensões capilares, acarretando em maiores deformações (COLLINS e SANJAYAN, 2000; LEE et al., 2014). Contudo, outros autores afirmam que a retração em sistema AA é resultado de outros mecanismos, onde os sistemas que tiveram maiores variações dimensionais foram os que possuíam menor volume de microporos, justificando que uma reorganização e polimerização dos géis aluminossilicatos são os verdadeiros responsáveis (MA e YE, 2015; YE e RADLÍNSKA, 2016; FANG et al., 2018). Além disso, o tipo de sistema possui grande influência nas retrações, sendo que o material precursor e ativador alcalino utilizados podem acarretar em menor grau de reação, maior volume de água livre no sistema e consequentemente em maiores retrações (HOJATI e RADLÍNSKA, 2017; MASTALI et al., 2018).

Entretanto, a maioria das pesquisas tem investigado, em geral, cimentos álcali-ativados de escória de alto-forno e cinzas volantes (CV), sendo que as características e composições do material precursor têm grande influência no desenvolvimento e mitigação de retrações (YUAN et al., 2014; MA e YE, 2015; SONG et al., 2016; YE e RADLÍNSKA, 2016; HOJATI e RADLÍNSKA, 2017).

Em estudos mais recentes realizados em sistemas álcali-ativados a partir de resíduos menos estudados, como cinza pesada e cinza de casca de arroz, se teve que a argamassa produzida com 50% de CZP apresentou retrações duas vezes superiores às provenientes de apenas CV e a amostra de controle com cimento Portland (XIE e OZBAKKALOGLU, 2015). Tem-se também resultados em que o produto de um sistema AA híbrido produzido a partir de CZP apresentou retrações por secagem inferiores às do produto produzido apenas com CP. Ao incorporar CCA na mistura, com o intuito de melhorar característica auto adensável da argamassa, mesmo que em baixa porcentagem, teve-se aumento significativo das retrações nos sistemas (TAMBARA JÚNIOR et al., 2018)

Considerando a necessidade de aplicações para esse tipo de resíduos menos utilizados, como CZP e CCA, sendo uma opção os sistemas álcali-ativados, se faz necessária uma abordagem sobre o comportamento de retração nesse tipo de material. Considerando que esta pode ser regida pela quantidade de água livre no sistema e produtos de reação formados, quanto pela maior proporção de micro poros levando ao processo de auto-dessecação.

Deste modo, a presente pesquisa teve como intuito avaliar essa propriedade, capaz de influenciar na durabilidade do material, em diferentes tipos de retrações, como química, autógena e por secagem,

sendo que esta última foi avaliada para diferentes exposições de umidade relativa de cura. Onde através dos resultados obtidos em análises mecânicas e microestruturais tem-se o intuito de justificar os parâmetros que governam a magnitude dessas retrações.

1.1 JUSTIFICATIVA

Muitos estudos vêm demonstrando o potencial de AA's em alcançar valores relativos as taxas de retração numa magnitude superior aquelas encontradas em produtos à base de cimento Portland.

São variadas as abordagens de pesquisas em torno da retração em sistemas AA, os mais numerosos são referentes a influência da variação da concentração e tipo de ativadores alcalinos em sistemas a base de CV em diferentes tipos de retrações, química, autógena e por secagem (MA e YE, 2015; HOJATI e RADLÍNSKA, 2017). Assim como análise da retração por secagem em sistemas AA à base de escória de alto-forno com variação da umidade relativa de cura (YE e RADLÍNSKA, 2016). Tem-se também estudos que analisaram a influência da microestrutura na retração por secagem em sistemas AA de escória de alto-forno (YUAN et al., 2014). Além disso, tem-se estudos de retração por secagem em sistemas à base de cinza pesada (XIE e OZBAKKALOGLU, 2015) e métodos para redução da retração por meio de cura interna em sistemas AA de escória (SONG et al, 2016).

Um ponto bastante destacado nas pesquisas é sobre o rearranjo da microestrutura desses materiais, que pode ser decorrente da polimerização, sendo este um dos efeitos que podem provocar essas retrações superiores, assim como a incorporação de álcalis nos produtos de reação (YUAN et al., 2014; MA e YE, 2015; YE e RADLÍNSKA, 2016).

Outra característica importante que pode afetar a magnitude das retrações é a distribuição de poros dos AA's, pois comparado ao cimento Portland, algumas pesquisas apresentaram sistemas com microestrutura mais refinada, com maior quantidade de micro e mesoporos, o que de acordo com os autores tem afetado na magnitude da retração autógena, por acarretar em maiores tensões superficiais no processo de auto-dessecação (COLLINS e SANJAYAN, 2000; LEE et al., 2014).

A partir dos problemas que vem sendo levantados, é importante analisar a variação dimensional em sistemas álcali-ativados para alcançar o entendimento dos mecanismos que afetam e contribuem nos valores elevados de retração, possibilitando assim o desenvolvimento de

soluções para esse tipo de problema. E a partir disso, contribuir para maior aprovação de sistemas AA quanto a durabilidade, possibilitando maior utilização desse material, e consequentemente menor demanda de cimento Portland.

Portanto, este estudo teve como finalidade analisar a relação da microestrutura do sistema álcali-ativado com diferentes tipos de retrações, como a química, autógena e por secagem. Buscando respostas sobre quais destes mecanismos de retração são mais afetados pela microestrutura e identificando as reações que ocorrem nesse material proposto.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar mecanismos de retração dos sistemas álcali-ativados híbridos, compostos por cinza pesada (CZP) e cinza de casca de arroz (CCA).

1.2.2 Objetivos específicos

- Definir composições dos sistemas AA com os precursores residuais CCA e CZP;
- Avaliar comportamento dos materiais álcali-ativados, com os precursores residuais CZP e CCA, quanto à diferentes tipos de retração, em função de diferentes UR's de cura: hidráulica, autógena e química;
- Relacionar as propriedades microestruturais e mineralógicas com as variações dimensionais do sistema AA;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CIMENTO ÁLCALI-ATIVADO

2.1.1 Histórico

Já a algum tempo têm-se discussões sobre a utilização de sistemas álcali-ativados nas civilizações antigas da Europa, como Grécia, Egito e Roma, sendo que algumas dessas construções antecederam a ascensão do Império Romano e potencialmente influenciaram a seleção de materiais de construção. Davidovits propôs uma série de teorias detalhadas onde se sugere que os blocos das pirâmides do Egito foram construídos a partir de materiais com química semelhante à de álcali-ativação, sendo que outras pesquisas de análise de amostras retiradas das pirâmides mostram a presença de sílica amorfa em sua composição (PROVIS et al., 2014).

O primeiro marco histórico registrado de produção de cimentos sem clínquer é datado em 1940, quando Purdon conduziu um grande estudo laboratorial com escória e hidróxido de sódio. Contudo, desde 1930 já se tinha estudos de materiais cimentícios ativados com álcalis, sendo que o primeiro a ser registrado foi o estudo de Kuhl com escória ativada com solução de hidróxido de potássio (SHI et al., 2011).

Ainda na década de 40, Purdon relatou uma grande sensibilidade dos sistemas álcali-ativados quanto às condições de ativação e adição de água na mistura, ou seja, AA se mostram sensíveis a variação da solução ativadora, e a partir disso foram realizados muitos estudos que confirmaram essa afirmação. Nos últimos anos grandes avanços foram obtidos e a tecnologia desse tipo de cimento foi usada em significativa escala em trabalhos de infraestrutura na Europa, Américas e Ásia (JUENGER et al., 2011).

Em 1957 já se teve um grande avanço quanto ao entendimento e classificação de cimentos de aluminossilicatos sem cálcio, por Glukhovsky (SHI et al., 2011). Ele nomeou esse material como solo cimento, e classificou em dois grupos de acordo com a composição química, sendo o primeiro o sistema aglomerante alcalino $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ e o segundo o sistema aglomerante alcalino terroso $\text{Me}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{Me}=\text{Na}, \text{K}, \dots$ e $\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \dots$

Inicialmente, os estudos da época foram direcionados para o segundo grupo classificado por Glukhovsky. Contudo já no final dos anos 70, Davidovits conduziu estudos misturando álcalis com caulinita, calcário e dolomita, sendo que o produto formado foi denominado

Geopolímero (por apresentar uma estrutura polimérica). A partir disso tem-se uma linhagem forte de pesquisa sobre esses dois sistemas aglomerantes, sendo que além das vantagens de baixo impacto ambiental eles também demonstram boa performance mecânica e boa durabilidade (VAN DEVENTER et al., 2010; SHI et al., 2011).

2.1.2 Classificações

O sistema álcali-ativado (AA) é caracterizado pela junção de dois componentes, o material cimentício, também conhecido como precursor, e o ativador alcalino. Sendo que geralmente o componente responsável pela ativação são hidróxidos alcalinos e sais alcalinos, como NaOH, KOH, Na_2SiO_3 , entre outros. Como precursor, pode-se utilizar materiais que apresentem em sua composição quantidades consideráveis de sílica e alumina, também podendo conter cálcio, entretanto o mais importante é que a estrutura desse material se encontre em estado amorfo. Entre os materiais utilizados como precursores estão escória de alto-forno, cinza volante, metacaulim, cinza pesada, e outros variados tipos de resíduos e subprodutos industriais (SHI et al., 2011; JUENGER et al., 2011).

Com o intuito de difundir informações em larga escala para o mundo sobre as tecnologias do cimento álcali-ativado, em 2007 o comitê técnico RILEM (TC 224 – AAM) começou a reunir e resumir experiências sobre esse tipo de material, em estudos em pastas de cimento, argamassas, concretos, estruturas, procedimentos de teste, durabilidade, dentre outras, tendo como objetivo desenvolver recomendações básicas e especificações para introduzir esse material no mercado com condições de competir com o cimento Portland (PALOMO et al., 2014).

Uma classificação de cimentos álcali-ativados quanto ao material precursor utilizado foi dada por Shi et al. (2011), onde se fez uma divisão em cinco grupos:

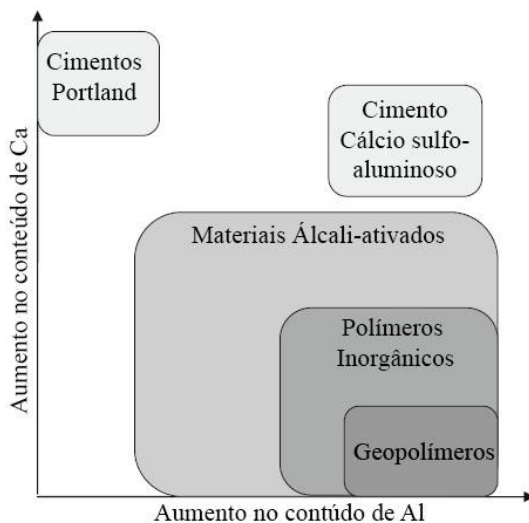
- Cimento de escória álcali-ativada;
- Cimento de pozolana álcali-ativada: cinza volante, pozolana natural, metacaulim;
- Cimento de cal com pozolana/escória álcali-ativado: mistura de cal com algum tipo de pozolana ou escória, muito utilizado antes da descoberta do Portland;
- Cimento álcali-ativado misturado com Cimento cálcio aluminoso;

- Cimento híbrido: mistura de materiais que contenham a porcentagem de CaO , SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3 > 20\%$. São divididos em dois grupos, o primeiro grupo sendo a mistura de adições minerais ($>70\%$) com o clínquer do cimento Portland, como clínquer + escória ou clínquer + cinza volante. E o segundo grupo se baseiam em misturas sem o conteúdo de clínquer Portland, como escória + cinza volante (PALOMO et al., 2014);

Essa grande variabilidade em tipos de materiais precursores, que também podem ser chamados de materiais cimentícios suplementares (SCM), é um desafio para aplicação em escala industrial desse tipo de material. Isso ocorre por cada SCM's possuir características próprias que influenciam fortemente no tipo de cura que deve ser adotado para a produção de cimento álcali-ativados, além da quantidade necessária de ativador alcalino, diferentes métodos de processamento e até variação do projeto de mistura (MEHTA e SADDIQUE, 2016).

Decorrente disto são realizadas subdivisões no cimento álcali-ativado para distinguir os mecanismos das reações e estruturação dos produtos formados. Uma das subdivisões foi elaborada por VAN DEVENTER et al. (2010), como apresentada na figura 1.

Figura 1 – Subdivisões do sistemas AA's em função ao conteúdo de Ca e Al



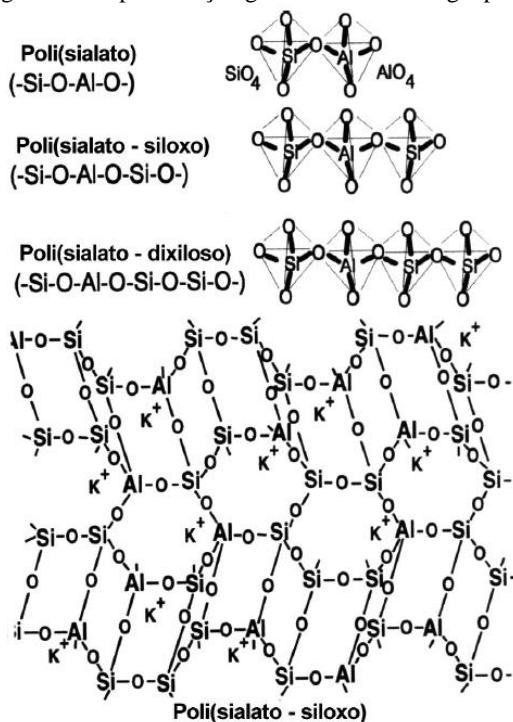
Fonte: Adaptado de VAN DEVENTER et al., 2010.

Segundo os autores, materiais álcali-ativados englobam os grupos de polímeros inorgânicos e Geopolímeros, sendo que o primeiro se refere a materiais que apresentem como produtos da primeira fase de reação uma rede desordenada de silicatos com maior relação $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$, o que acarreta em maior predominância de ligações do tipo Q^3 e Q^4 , como exemplo se tem cimentos com misturas de escória com cinza volante, ou uma cinza volante com alto ou médio teor de cálcio, tais ligações são identificadas pela técnica de RMN (Ressonância Magnética Nuclear).

Sendo o Geopolímero um grupo subsequente aos polímeros inorgânicos, este leva consigo as mesmas características. Além disso, apresenta como produto de sua reação predominantemente aluminossilicatos com estrutura bem coordenada que apresenta em sua grande maioria ligações do tipo Q^4 . A nomenclatura deste material foi relacionada à semelhança com a síntese dos polímeros orgânicos de condensação dado as características hidrotermais de partida.

A estrutura do geopolímero é constituída de uma malha tridimensional com átomos de sílica (SiO_4) e alumina (AlO_4) se intercalando e compartilhando todos os átomos de oxigênio disponíveis. A nomenclatura poli-sialato, abreviação de sílica-óxido-aluminato, foi proposta por Davidovits, sendo que o déficit de carga gerado por essa estrutura é compensado pelos cátions Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , H_3O^+ , entre outros. A figura 2 é uma representação gráfica desse processo (DAVIDOVITS, 1994; PINTO, 2004).

Figura 2 – Representação gráfica da estrutura geopolimérica



Fonte: PINTO, 2004.

Provis et al., 2015, confirmam que a nanoestrutura de materiais álcali-ativados é fortemente dependente do conteúdo de cálcio presente na composição química do material precursor utilizado. Sendo que, em um material com alto teor de cálcio, como a escória de alto-forno, o produto que geralmente se forma na primeira fase é o aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H), um gel com fases em estrutura amorfa e parcialmente cristalina, com estrutura similar a uma tobermorita (maioria Q^2 , com alguns Q^1 e Q^3), baixa relação Ca/Si comparado ao gel formado pela hidratação do Portland. Já em sistemas com baixo teor de cálcio, como cinzas volantes e metacaulim, o gel geralmente formado é um aluminossilicato alcalino (N-A-S-H), com estrutura similar as zeólitas (Q^4), esse gel possui pouca quantidade de água ligada quimicamente, e decorrente disto alguns pesquisadores defendem a hipótese que ele deveria ser denominado N-A-S(H) (PROVIS et al., 2014; JUENGER et al., 2011).

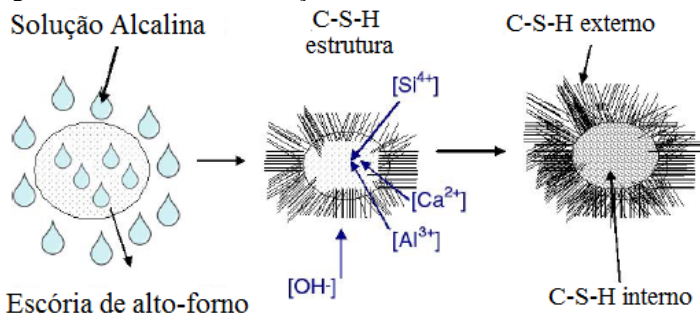
Algumas fases cristalinas como hidrotalcita e zeólitas podem fazer parte das fases secundárias de reação dos sistemas AA, e sua formação é fortemente influenciada pelo tipo de ativador alcalino utilizado. Ativadores baseados em carbonato geralmente formam hidrotalcita, particularmente quando a escória é rica em magnésio, enquanto ativadores baseados em hidróxidos geralmente formam zeólitas em sua fase cristalina. Já os produtos secundários formados por cimentos ativados com silicatos, variam de acordo com o módulo de sílica ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) do ativador e com a mineralogia do material precursor (JUENGER et al., 2011).

2.1.3 Mecanismos em AA's com alto teor de cálcio

O material precursor mais utilizado em sistemas com alto teor de cálcio (35-40%) é a escória de alto-forno, sendo que esta é um subproduto proveniente da produção de ferro gusa, composta por óxidos ácidos (SiO_2 e Al_2O_3) e óxidos básicos (CaO e MgO) que passa por um processo de fundição em altas temperaturas (1600°C) e em sequência é resfriada bruscamente (800°C). Esse processo de redução de temperatura é o responsável por sua estrutura amorfa (90-95%) e possui grande influência em sua reatividade, além de sua composição química (PALOMO et al., 2014).

O desenvolvimento da estrutura de AA com alto teor de cálcio se inicia com a dissolução das partículas do material precursor através do alto pH da solução ativadora, seguido pela nucleação e crescimento das fases sólidas iniciais, interação e mecanismos obrigatórios nas fronteiras das fases formadas, reações progressivas através da dinâmica química de equilíbrio e difusão de espécies reativas através da formação de produtos com avançado tempo de cura. Esse processo pode ser melhor visualizado no esquema da figura 3 (PROVIS et al., 2015).

Figura 3 – Mecanismos da reação de AA's com alto teor de cálcio



Fonte: Adaptado de PALOMO et al., 2014.

Puertas et al. (2011) analisaram as diferenças de composição e estrutura entre o C-S-H formado por Portland e do C-A-S-H formado por AA com dois tipos de ativador alcalino, NaOH e silicato de sódio. Com relação à estrutura formada, o produto resultante da hidratação do Portland se caracteriza como uma estrutura em forma de cadeia, com baixo conteúdo de Al e baixa relação $\sum Q^2/Q^1$, e um comprimento médio de cadeia de três a cinco tetraedros. No AA produzido a partir de uma solução de NaOH o C-A-S-H formado contém Al em sua composição (em posições de ponte) e alto conteúdo de $Q^2(1Al)$, baixas porcentagens de Q^3 , comprimento médio de cadeia de nove tetraedros e alta relação $\sum Q^2/Q^1$. Já para o C-A-S-H formado pelo AA com silicato de sódio como ativador, teve-se alta porcentagem de Al em posições tetraédricas, alta relação $\sum Q^2/Q^1$ e alto conteúdo de Q^3 e um comprimento médio de cadeia em torno de 11 tetraedros. A presença de Q^3 no gel do AA indica que as cadeias de gel se entrelaçam com a formação de estrutura laminar em algumas áreas.

Foi observado também que este gel contém em sua estrutura a incorporação de álcalis (geralmente Na). O mecanismo de incorporação de álcalis na estrutura do C-A-S-H pode se dar pela neutralização dos grupos ácidos Si-OH, geralmente para géis com baixa relação Ca/Si. Para relação Ca/Si elevada pode ocorrer a troca dos cátions Na^+ e Ca^+ .

Decorrente desta incorporação, alguns autores nomeiam esse gel como C-(N)-A-S-H. A partir disso, se tem que vários mecanismos podem operar separados ou ao mesmo tempo para influenciar a absorção de íons alcalinos (PROVIS et al., 2015; PALOMO et al., 2014).

2.1.4 Mecanismos em AA's com baixo teor de cálcio

Cinza volante e metacaulim são os materiais precursores, com baixo teor de cálcio, mais utilizados em ativações alcalinas, sendo que o metacaulim é pouco utilizado pela indústria devido seu alto custo, e a cinza volante é um subproduto das termoelétricas.

Em 1994 Glukhovsky propôs três estágios, bem distintos, para a ativação alcalina de aluminossilicatos, baseado em termos postulados para a síntese de zeólitas, (a) destruição-coagulação; (b) coagulação-condensação e (c) condensação-cristalização (PALOMO, 2014).

Alguns anos depois, Fernández-Jiménez e Palomo, 2005, propuseram um modelo gráfico do desenvolvimento da microestrutura destes cimentos álcali-ativados com baixo teor de cálcio.

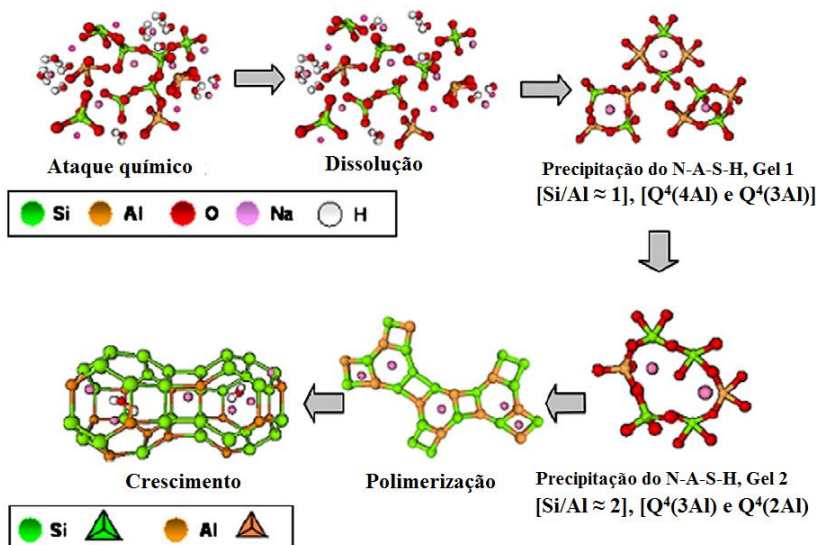
O primeiro passo proposto por eles se dá pela dissolução do material precursor em estado vítreo/amorfo quando este entra em contato com uma solução alcalina ($\text{pH} > 10$). Com isso os silicatos e aluminatos são liberados, provavelmente em monômeros. Com a aglutinação dessas pequenas moléculas para formação de grandes moléculas ocorre a precipitação e formação do gel, sendo que este apresenta um menor grau de ordenação estrutural. Nessa etapa, os tetraedros de Si e Al se ligam para formar quatro unidades secundárias de tetraedros onde predominam ligações do tipo Q^4 (4Al). Os cátions que neutralizam a carga elétrica dos tetraedros de sílica e alumina ficam posicionados nas lacunas da estrutura. Também é importante salientar que neste estágio, o gel apresenta uma maior concentração de alumina, e isso pode ser atribuída a mais rápida dissolução desta quando comparado a da sílica, devido às ligações Al-O serem mais fracas do que as Si-O.

Decorrente disso, quando a dissolução dos grupos de Si-O se torna maior, ocorre a evolução do Gel 1 (fase rica em Al) para o Gel 2 (fase rica em Si). A partir de análises de RMN observou-se um declínio nas ligações do tipo Q^4 (4Al), e se deu uma maior intensidade de sinais com a presença de estruturas mais fechadas e condensadas [Q^4 (3Al) e Q^4 (2Al)]. A partir disso tem-se uma maior polimerização da estrutura, e o aumento da relação Si/Al contribui para propriedades mecânicas dos géis de aluminossilicato formado.

Todo esse processo de ordenação tridimensional ocorre a nível atômico e manométrico, sendo que a nível microestrutural o que se pode observar é que o produto resultante da principal reação é um gel de aluminossilicato alcalino amorfo (N-A-S-H), cuja composição química é dependente do material precursor e do ativador alcalino (FERNÁNDEZ-

JIMÉNEZ et al., 2005; SHI et al., 2011). Conforme pode-se observar na figura 4.

Figura 4 – Mecanismos de reação de AA's com baixo teor de cálcio



Fonte: Adaptado de SHI et al., 2011.

Os produtos secundários formados fazem parte do grupo das zeólitas, sendo que estudos recentes têm demonstrado que o gel do tipo N-A-S-H e os produtos secundários são significativamente influenciados pelo regime e tempo de cura (PALOMO et al., 2014).

2.1.5 Mecanismos em cimentos híbridos

Estudos avaliam compatibilidade entre géis resultantes das reações, C-S-H (produto resultante da hidratação do cimento Portland) e N-A-S-H (produto da álcali-ativação de material aluminossilicoso). Tem-se avaliado que o que mais influencia na quantidade desses produtos são as relações Ca/Si e Si/Al e o pH da solução. A presença de médio-alto conteúdo de cálcio leva a formação de C-A-S-H e uma grande presença de alumina e sílica favorece a formação de (C, N)-A-S-H (SHI et al., 2011). Tem-se também que uma solução ativadora levemente alcalina (2M NaOH) o produto que mais prevalece é o C-S-

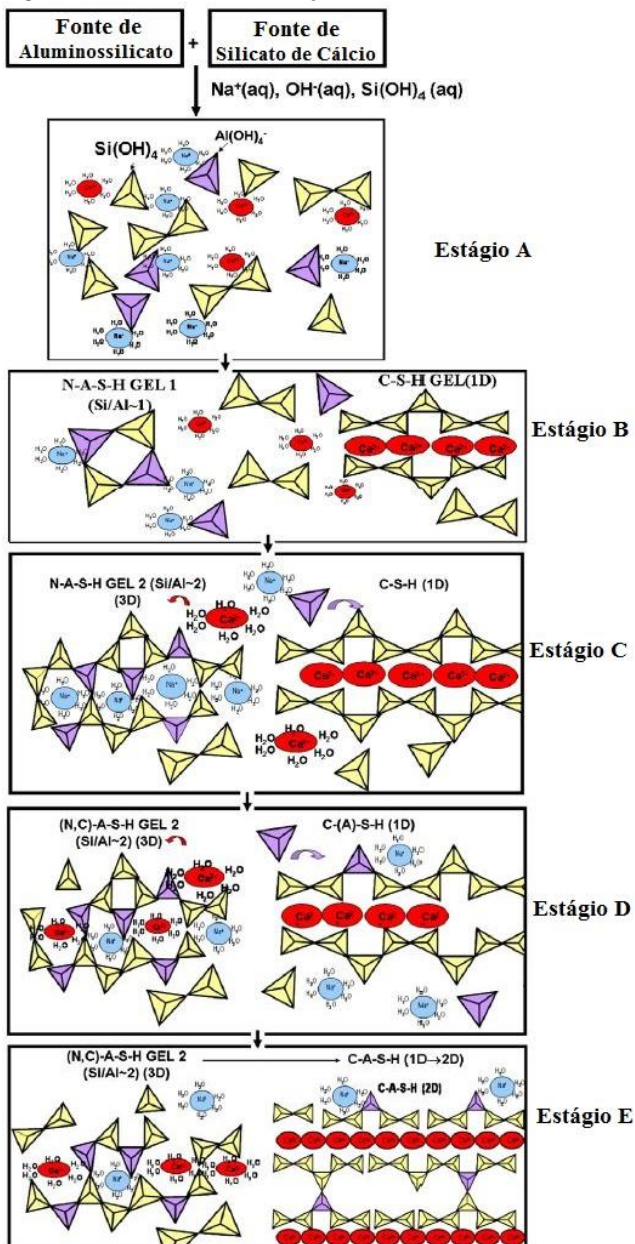
H, enquanto que em soluções altamente básicas (10M NaOH) o gel em maior quantidade é o N-A-S-H (PALOMO et al., 2014).

Em estudos da reação de AA's de cinza volante com escória de alto-forno, foram obtidos dois produtos diferentes. O principal produto da reação é proveniente da escória, sendo um silicato de cálcio hidratado com baixa cristalinidade, rico em Al, que também apresenta Na em sua estrutura. As cadeias lineares de tetraedros de sílica são ligadas com camadas centrais de Ca-O. Já o produto reativo proveniente da cinza volante foi um aluminossilicato alcalino com estrutura 3D $[Q^4(3Al)]$ (PUERTAS e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2003).

Contudo, estudos vêm demonstrando que a precipitação desses dois géis não ocorre de forma isolada, mas que existe uma interação entre eles que altera suas estruturas e composições ao longo do processo. Tem-se que o alto pH e a presença de Al na fase aquosa tem efeito significativo na estrutura e composição do gel de C-S-H, além de que a presença de cálcio modifica o tipo de gel proveniente de álcali-ativação do aluminossilicato, onde o sódio é parcialmente substituído pelo Ca, formando assim o (N, C)-A-S-H (GARCIA-LODEIRO et al., 2011; PALOMO et al., 2014).

A partir disso, Garcia-Lodeiro et al., 2013, propuseram um modelo esquemático dos processos que ocorrem na estruturação desses géis que explica sua interação. Este modelo foi baseado em uma mistura de cimento Portland (30%) com cinza volante (70%) e ativador alcalino (NaOH + silicato de sódio), conforme segue na figura 5.

Figura 5 – Mecanismos de reação de cimentos híbridos



Fonte: Adaptado de GARCIA-LODEIRO et al., 2013.

O estágio A condiz com o início do processo, onde se tem a dissolução das fases de aluminossilicato e silicato de cálcio em solução alcalina, e se dá a saturação com íons de cálcio e silicato ao redor das partículas de cimento e silicato e alumínio em volta das partículas de cinza volante. No estágio B se tem a precipitação dos géis N-A-S-H ($\text{Si/Al} \sim 1$, gel 1) e C-S-H, e já no estágio C com a maior dissolução de Si-O se tem a formação do N-A-S-H ($\text{Si/Al} \sim 2$; gel 2) e no C-S-H a absorção de Si aumenta a polimerização do gel.

A partir do estágio D iniciam as interações entre os géis, onde os íons Ca^{2+} que não estão ligados ao C-S-H, interagem com o N-A-S-H, formando assim o (N, C)-A-S-H. Similarmente, o C-S-H se liga com os íons de alumínio, preferencialmente em posições de ponte, dando origem ao C-A-S-H. Esta é a situação que prevalece em cimentos híbridos até os 28 dias.

O estágio E demonstra a situação do cimento híbrido após um ano, onde ainda se tem íons de cálcio disponíveis na matriz para interagir com o (N, C)-A-S-H. Os efeitos causados pelo Ca^{2+} , para formação de Si-O-Ca, provocam a distorção das ligações Si-O-Al, as induzindo ao estresse e provocando uma ruptura destas. Com isso, o gel N-A-S-H perde alumínio e se torna menos polimerizado, assim como o C-A-S-H formado.

Ao mesmo tempo, o C-A-S-H continua se ligando com mais íons de sílica e alumina em posições de ponte. Ainda depois de anos este sistema não entra em equilíbrio, sendo possível a presença de fases não reagidas de cinza volante e partículas de cimento, atuando na matriz como fases secundárias (GARCIA-LODEIRO et al., 2013).

2.1.6 Relações molares em sistemas Álcali-ativados

As relações molares entre os principais compostos químicos encontrados nos sistemas álcali-ativados são alguns dos fatores que influenciam nas características desses produtos, como na resistência mecânica e distribuição de poros.

A relação molar Si/Al é umas das mais importantes, sendo esta composta pelos principais elementos dos sistemas AA com baixo teor de cálcio, geopolímeros, que promovem a formação do gel N-A-S-H. Tem-se que essa relação não deve ser inferior a 1, pois a formação de tetraedros de alumina acarretariam em repulsão eletrostática. Onde as menores relações Si/Al promovem a formação de estruturas tridimensionais mais comuns, semelhante a zeólitas. Contudo essa

relação pode alcançar valores muito elevados, de acordo com o material precursor utilizado, o que acarreta em sistemas com ligações poliméricas muito extensas (PINTO, 2004)

Como já se viu, quanto maior a proporção de sílica maior deveria ser o desempenho desse material, pois as ligações do Si-O-Si apresentam maior resistência comparada as de Si-O-Al ou Al-O-Al. Contudo, outros mecanismos atuam nesse processo, acarretando que o melhor desempenho ocorra em relações Si/Al intermediárias, entre 1,7 a 2,2 (DAVIDOVITS, 1982).

Esse fator também tem influência na distribuição de poros dos sistemas, onde maiores relações Si/Al propiciam a formação de sistemas mais homogêneos, decorrente da menor reorganização do gel antes do endurecimento, com isso tem-se uma distribuição de poros na ordem de 5 a 10 nm. Enquanto baixas relações Si/Al acarretam em sistemas com poros de dimensões maiores e mais interconectados (DUXSON et al., 2005).

Outra relação molar importante é a Na/Al, onde o Na^+ pode ser incorporado a estrutura do gel para balancear a carga do Al^{3+} , onde a relação ideal seria um. Quando esse valor se apresenta maior que o ideal, pode ocasionar em eflorescência devido ao sódio livre, já quando essa relação é inferior ao ideal pode-se ter uma dissolução incompleta do material precursor (LAHOTI et al., 2017).

Davidovits, 1982, também recomenda que as relação mais ligadas aos ativadores alcalino $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ fique entre 0,20 a 0,48 e que $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ entre 10 a 25.

2.2 MATERIAIS PRECURSORES

São inúmeros os estudos com cimento álcali-ativado atualmente, e são utilizados diversos tipos de materiais precursores, sendo que a maior parte se baseia na aplicação da escória de alto-forno e cinza volante. Porém muitos outros resíduos, ricos em sílica e/ou alumina com potencial amorfo, que não possuem uma aplicação direta vêm sendo testados para a aplicação nesse tipo de cimento.

2.2.1 Cinza Pesada

A Cinza pesada (CZP) é um subproduto da combustão do carvão para geração de energia elétrica ou vapor. Esta é coletada do fundo dos fornos, ao contrário da cinza volante (CV) que é coletada no topo. A

diferença entre esses dois tipos de cinza pode ser vislumbrada no formato e tamanho dos grãos e na porcentagem de material amorfo, onde a CV tende a apresentar grãos mais finos e esféricos e com maior porcentagem de material amorfo. Já a CZP possui grãos maiores e mais angulares, com maior porosidade e superfície irregular (PROVIS et al., 2015).

Além disso, quando em contato com o cimento Portland a cinza pesada apresenta pozolanicidade apenas após 28 dias, sendo que a moagem pode melhorar esse desempenho, possibilitando assim que seja utilizada como adição nesse tipo de material comercializado. A porcentagem gerada destes dois resíduos varia de acordo com o tipo de forno, variando em uma proporção de 80%-60% de cinza volante para 40%-20% de cinza pesada (PACHECO-TORGAL et al., 2015, CHERIAF et al., 1999).

Apesar de apresentar características menos reativas do que a cinza volante, a cinza pesada tem sido estudada em cimentos álcali-ativados. Isto é decorrente do fato deste resíduo geralmente não ser aceito como adição no cimento Portland, devido a sua baixa reatividade e conteúdo significativo de metais pesados. Entretanto, com a combinação de suas características e com a possibilidade de um pré-tratamento, esse resíduo tem apresentado resultados satisfatórios em sistemas álcali-ativados (PROVIS et al., 2015; XIE e OZBAKKALOGLU, 2015).

Alguns estudos com resultados satisfatórios sobre geopolímeros de CZP foram realizados na Tailândia, onde com relações de silicato de sódio por hidróxido de sódio de 1,5, concentração de 5, 10 e 15 M de NaOH e cura térmica de 65°C e 75°C por 48 horas (CHINDAPRASIRT et al., 2009; SATHONSAOWAPHAK et al., 2009; CHOTETANORM et al., 2013).

Topçu e Toprak, 2011, realizaram um estudo onde obtiveram melhores resultados para um geopolímero de cinza pesada com cura úmida a temperatura ambiente do que com uma cura térmica com baixa umidade relativa. Para alcançar esses resultados satisfatórios, foi necessário que a cinza passasse por um processo de moagem para aumentar a sua área de superfície específica de 930 cm²/g para 4100 cm²/g.

Têm-se também registros da produção de cimento álcali-ativado híbrido, ou seja, um alto percentual de cinza pesada misturada com uma pequena quantidade de cimento Portland e ativador alcalino. Onde foram avaliados os produtos de hidratação gerados por este sistema, sendo estes o C-S-H, C-A-S-H e N-A-S-H (DONATELLO et al., 2014).

2.2.2 Cinza de Casca de Arroz

Cinza de casca de arroz (CCA) é gerada a partir da queima da casca de arroz, um resíduo agroindustrial, usualmente aplicado como fonte de energia. Apresenta uma composição de sílica superior a 80%, com pequenas proporções de impurezas, como Fe_2O_3 , K_2O , CaO , entre outros. Esta sílica pode se apresentar de forma amorfa ou cristalina, sendo que a porção amorfa é a parte reativa desse material. Devido a essa grande porção de sílica, a CCA já é amplamente empregada como pozolana em adição no cimento Portland. Para ser utilizada como material precursor na álcali-ativação necessita de uma fonte secundária de alumina para possibilitar a formação dos produtos das reações (C-A-S-H e N-A-S-H) (PROVIS et al., 2015; RATTANASAK et al., 2010).

Em estudos realizados com composições de CV com CCA, tem-se que relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ muito altas resultam em dificuldades para ganho de resistência mecânica, tendo-se que uma relação ideal seria de aproximadamente 3 a 4. Em uma destas pesquisas para se obter a relação molar de sílica alumina ideal resultou em uma proporção de 30% de cinza de casca de arroz e 70% de cinza volante. Outro fato observado foi que para esses tipos de sistema necessita-se de altas temperaturas de cura, em torno de 80°C (DETPHAN e CHINDAPRASIRT, 2009; NAZARI et al., 2011).

Em estudos com alto teor de cinza de casca de arroz tem sido adotadas medidas para incorporação de alumina no sistema, seja com $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou NaAlO_2 . Para a produção a partir do aluminato de sódio como ativador alcalino, chegando assim com uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,5 e cura térmica de 80°C , obteve-se resistência mecânica de aproximadamente 30 MPa com um dia de cura (STURM et al., 2016).

Já com a incorporação de hidróxido de alumínio no teor de 10% obteve-se o melhor desempenho com a ativação a partir de 10 M de NaOH e relação de Silicato de Sódio para NaOH de 1,5. Entretanto, as amostras se mostraram instáveis quando em contato com água, apresentando desintegração, para resolver esse problema os pesquisadores adotaram a incorporação de 1% em massa de ácido bórico e temperatura de cura de 115°C (RATTANASAK et al., 2010).

Outra aplicação que vem sendo bastante avaliada para a aplicação da cinza de casca de arroz é a sua sintetização para utilizar como ativador alcalino, assim como o silicato de sódio. Bernal et al., 2012, comprovou a possibilidade desta aplicação ao comparar o desempenho quanto a resistência à compressão e microestrutura de geopolímeros

produzidos com variados ativadores alcalinos, o mais comumente utilizado silicato de sódio, e também uma fonte de sílica amorfa sintetizada (sílica ativa), para se comparar com o resíduo (CCA) sintetizado.

2.3 RETRAÇÃO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Deformações e fissuras são problemas conhecidos e preocupantes quanto à deterioração de estruturas e patologias estéticas causadas tanto em concretos quanto em argamassas. As retrações decorrentes da pasta de cimento podem ser responsáveis quando ocorrem em peças com restrições de deformações, ocasionando em tensões e fissuras, prejudicando assim durabilidade de uma edificação, facilitando o acesso ao interior das peças de agentes agressivos, como íons corrosivos.

A retração em materiais cimentícios, como concretos e argamassas, geralmente, é resultante de retrações que ocorrem na pasta de cimento, e estas são deformações lineares e volumétricas independentes de ações externas, como o carregamento em estruturas, variação de temperatura do meio ou ataque de CO₂. Este fenômeno está intimamente ligado com a umidade relativa do meio ambiente e da pasta de cimento, sendo gerado pelo deslocamento de água nos poros capilares e nos poros de gel (JUENGER e JENNINGS, 2002; WALLAH e HARDJITO, 2015).

Os poros de pastas de cimento geralmente são preenchidos com moléculas de água, devido à grande variação de tamanho de poros e permeabilidade destes. Tem-se uma ampla classificação de água presente nas pastas de cimento levando em conta a dificuldade ou facilidade de sua remoção, como pode-se acompanhar a seguir segundo classificações de Mehta e Monteiro, 2006:

A *Água Capilar* está presente em poros maiores, chamados macroporos, com dimensões superiores a 50 nm, é o volume de água livre da influência de forças de atração exercidas por superfícies sólidas. Sua remoção não acarretará em variações de volume. Devido a isso, também é conhecida como água livre. Existe também a água retida por capilares menores (5 a 50 nm), sendo que esta pode acarretar em retrações no sistema devido à sua liberação.

Água Adsorvida fica próxima a superfície dos sólidos, sendo assim, é sujeita a forças de atração, e suas moléculas ficam fisicamente adsorvidas na superfície dos sólidos da pasta. Uma porção dessa água pode ser perdida por secagem em umidades relativas inferiores a 30%, sendo assim uma das responsáveis pela retração da pasta por secagem.

Água Interlamelar fica associada à estrutura do C-S-H ou outros produtos da reação (C-A-S-H, N-A-S-H), ou seja, esta ocupa espaços entre as camadas internas dos produtos de hidratação. Esse tipo de água só é perdida em umidades relativas inferiores a 11%, sendo que sua perda leva a retrações consideráveis na estrutura dos produtos de reação.

Água quimicamente combinada é uma parte integrante da estrutura de produtos hidratados do cimento, essa água só é perdida pela decomposições dos produtos de hidratação em temperatura superiores a 100 °C.

2.3.1 Forças atuantes na retração

O deslocamento de cada tipo de água resulta em mecanismos variados que acarretam na contração da pasta de cimento decorrente de tensões geradas na matriz de poros. Os principais mecanismos propostos pela bibliografia são os seguintes:

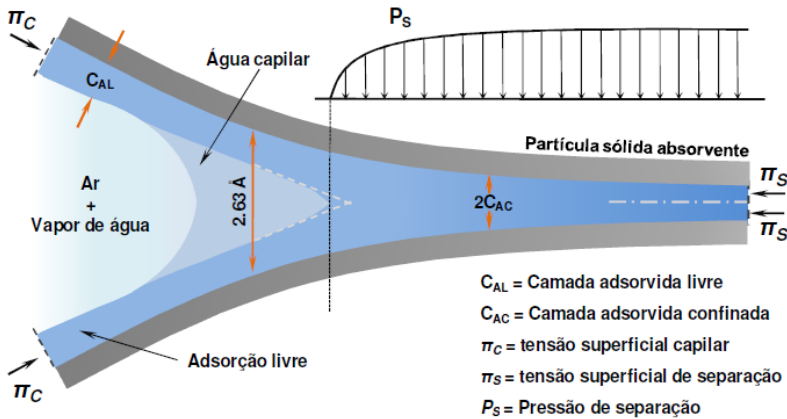
Tensão Superficial: é decorrente do desequilíbrio de forças na superfície do material devido a cargas não neutralizadas presentes na interface, sendo que a neutralização pode ocorrer pela adsorção de uma camada fina de água na superfície do sólido.

Como materiais cimentícios possuem uma grande área específica em sua estrutura devido a formação e disposições dos produtos da reação do cimento, se tem muitas interfaces sólido-líquido. Quando esse material poroso é submetido a umidades relativas abaixo de 40%, ocorre uma secagem progressiva destas camadas de água adsorvida, e isso acarreta em um aumento da tensão superficial entre água e a superfície sólida. Este aumento na tensão superficial acarreta em uma compressão da superfície sólida e isso leva a uma contração, o que devido a grande área superficial leva a uma retração macroscópica significativa (LURA, 2003).

Tensão Capilar: ocorre na região de poros capilares (mesoporos) parcialmente preenchidos com água, onde a variação do raio de meniscos ar-água acarreta em tensão capilar. O menisco pode ser formado pela perda de umidade da matriz interna da pasta de cimento para o ambiente, ou para as reações de hidratação dos grão de cimento anidros. A diminuição no raio destes meniscos acarreta no aumento da pressão capilar, sendo que isso leva ao aumento das forças de atração entre as partículas levando assim a retração do material.

Pressão de Separação: Como existe uma variação entre a distância das superfícies dos sólidos nos poros do material, tem-se que a pressão de separação é uma tensão normal que ocorre nas seções mais estreitas entre os sólidos, sendo que esta impede a aproximação entre essas camadas, conforme pode ser visualizado na figura 6, chamada por camada adsorvida confinada. Quando ocorre variação da umidade relativa interna da matriz, a camada de água adsorvida é reduzida. Isso resulta na redução da pressão de separação o que leva a retração do concreto.

Figura 6 – Mecanismos de adsorção de água em um capilar de pasta de cimento



Fonte: BAZANTE, 1972 apud MELO NETO, 2008.

Movimento da água intercamadas: o contato íntimo da água intercamadas com a superfície sólida e a tortuosidade que esta provoca em seu deslocamento necessita de um alto gradiente de energia hidrocópica para ocorrer. Com isso, esse fenômeno de deslocamento acarreta em retrações com magnitudes significativas.

Com isso, se tem que as retrações em sua maioria são resultantes pelo deslocamento da água na estruturação dos poros do material, sejam esses macro, meso ou microporos. Esse descolamento pode ocorrer devido à necessidade de equilíbrio da umidade relativa no interior do material com o exterior, ou pelo processo de consumo de água para as reações do cimento. Também é conhecimento comum que as retrações podem ocorrer no estado plástico ou endurecido, e que estas podem ser reversíveis ou irreversíveis. Sendo que esta última classificação se

baseia no processo de recuperação volumétrica através da molhagem da peça após o processo de retração, chamada de retração reversível, onde a retração irreversível seria a parcela da deformação que permaneceu após a molhagem (JUENGER e JENNINGS, 2002).

A partir disso, se tem uma classificação sobre os tipos de retrações decorrentes do deslocamento de água e reações de hidratação da pasta de cimento, sendo que estes são estudos reconhecidos em materiais produzidos com cimento Portland:

2.3.2 Retração plástica

Perda de água por evaporação da superfície do concreto ainda em estado plástico. Sua intensidade é influenciada pela temperatura, umidade relativa do ambiente e velocidade do vento. Esse tipo de retração aumenta quanto maior for o consumo de cimento no concreto e quanto menor for a relação água/cimento (NEVILLE, 1997).

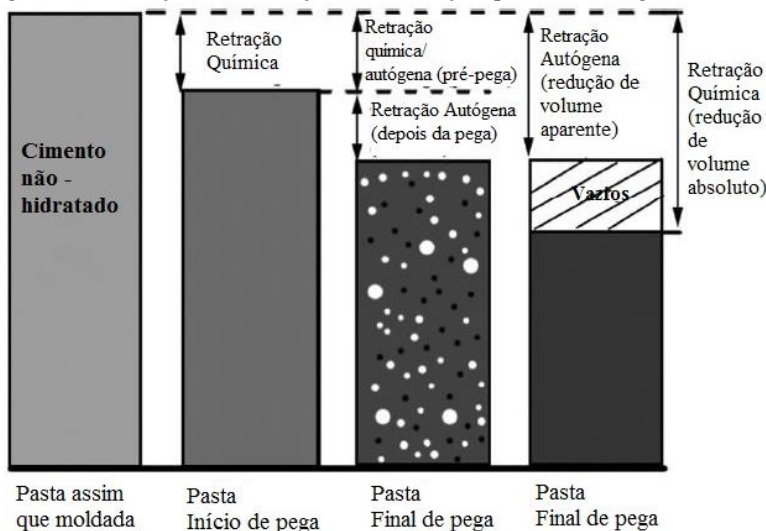
2.3.3 Retração química

A variação do volume da pasta de cimento, nas primeiras idades, decorrente da diminuição dimensional em razão do volume de produtos hidratados do cimento Portland ser inferior ao volume de produtos anidros, também conhecida por contração de Le Chatelier, autor da descoberta do fenômeno. Ou seja, é a redução absoluta do volume interno, descontando-se também o volume formado pelos vazios nesse cálculo (WU et al., 2017).

A retração química por si só não causa variações de volume macroscópica para o concreto ou pastas de cimento, entretanto, é uma das forças motrizes da retração autógena, sendo que esta representa a variação externa do volume do concreto (TAZAWA et al., 1995).

Na figura 7 a seguir pode-se observar a comparação entre retração química e autógena decorrentes da hidratação do cimento e seus estágios no desenvolvimento de pega.

Figura 7 – Ilustração sobre relação entre retração química e autógena



Fonte: Adaptado de WU et al., 2017.

2.3.4 Retração autógena

Deformação durante o processo de hidratação sem que ocorra trocas de umidade com o ambiente externo, ocorre devido a remoção da água dos poros capilares pela hidratação dos grãos de cimento anidros, um processo conhecido com auto-secagem ou auto-dessecação (NEVILLE, 1997). É um processo comum em materiais de alto desempenho, com $a/c < 0.35 - 0,38$.

Como já se sabe, a hidratação do cimento Portland é acompanhada da retração química, sendo que a pasta no estado plástico não é capaz de sustentar os vazios internos criados por esta. Então, quando começa a formação dos primeiros caminhos sólidos, no início de pega, a rigidez aumenta e bolhas de gás começam a nuclear e crescer nos poros maiores, isso provoca a formação de meniscos que promovem tensões de tração no fluido dos poros.

Com a queda da umidade relativa dentro dos poros, ocorre uma alteração na espessura da camada adsorvida nas superfícies sólidas, e isso é acompanhado de mudanças na tensão superficial dos sólidos e na pressão da água adsorvida nesses poros. Como nessa fase da hidratação, a rigidez da pasta é baixa e o comportamento viscoso bastante

pronunciado, a menor tensão que atua no sistema resulta em grandes deformações (LURA et al, 2003).

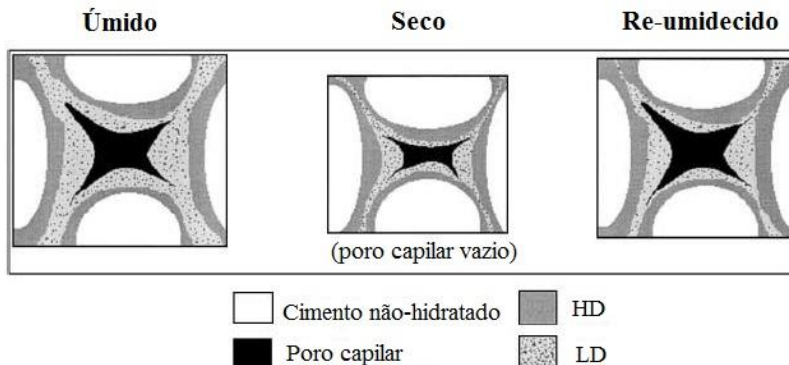
2.3.5 Retração hidráulica

Também conhecida como retração por secagem, baseia-se na variação volumétrica decorrente da perda de água adsorvida no estado endurecido. Parte desta variação é irreversível, sendo diferente das variações volumétricas ocasionadas pela mudança de umidade em ambientes expostos a condições secas e úmidas, que seria a retração reversível (NEVILLE, 1997).

Características que possuem grande influência na retração por secagem são a relação água/cimento e idade da pasta de cimento, pois estes fatores possuem grande influência na porosidade capilar do C-S-H, sendo que a microestrutura desse produto da reação possui grande influência na retração por secagem.

Em estudo que relaciona a morfologia do C-S-H com a retração por secagem, JUENGER e JENNINGS (2002), concluíram que existe uma grande relação entre a retração por secagem irreversível e poros acessíveis pelo teste de adsorção de nitrogênio, ou seja, poros menores (raio de 1 – 4 nm). Estes autores diferenciaram em sua pesquisa dois tipos de C-S-H através dos ensaio de adsorção de nitrogênio e de vapor d'água, onde o C-S-H acessível apenas ao vapor d'água e não ao nitrogênio foi nomeado como de alta densidade (HD – *high density*) e o que era acessível ao nitrogênio, de baixa densidade (LD – *low density*). O HD se mostrou mais resistente a retração por secagem irreversível do que o LD. Isso foi comprovado pela redução no volume de poros, medido na adsorção de nitrogênio, após a amostra passar por um processo de secagem com umidade relativa de 50%, como pode-se ver a figura 8. Ou seja, o volume do C-S-H LD reduziu e não voltou ao ser o que era após ser re-umidificado, como aconteceu com o HD e poros capilares, sendo assim sua retração foi irreversível.

Figura 8 – Diagrama esquemático do processo de retração por secagem da pasta de cimento em processo de secagem com UR 50%



Fonte: Adaptato de JUENGER e JENNINGS, 2002.

2.3.6 Retração térmica

A retração térmica ou contração térmica ocorre devido à reação do cimento com água que tem caráter exotérmico, ou seja, provoca liberação de calor. A partir disso, se tem um aumento na temperatura da pasta de cimento, o que ocasiona em expansão térmica, contudo, quando reduz a taxa de reação, diminui a temperatura da pasta, e a partir disso se tem a contração térmica, o que dependendo a magnitude da variação de temperatura pode ocasionar em grandes quantidades de fissuras (PACHEGO-TORGAL et al, 2015).

2.3.7 Retração por Carbonatação

A retração por carbonatação também é decorrente da perda de água, entretanto, esta é para a reação com CO_2 e formação do ácido carbônico. Ao se medir a retração hidráulica se tem incluído efeitos de carbonatação se no ambiente em que as amostras forem expostas houver a presença significativa de dióxido de carbono, apesar de estas terem naturezas distintas.

A retração por carbonatação é mais evidente quando sujeita a ciclos de molhagem e secagem ao ar com presença de CO_2 , sendo que esta aumenta a proporção de retração irreversível, contribuindo assim para fissuração generalizada da superfície do concreto (NEVILLE, 1997).

2.4 ISORTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

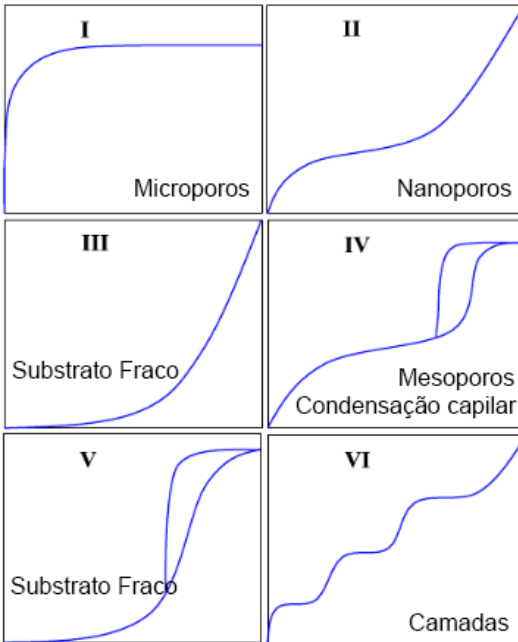
A retração em materiais cimentícios é altamente influenciada pela matriz de porosidade formada e cinética de adsorção e dessorção de fluidos. Para isso, se faz necessário o conhecimento de uma metodologia que identifique o comportamento do material nestes casos. A partir disso, se tem que as isotermas de adsorção e dessorção podem caracterizar propriedades decorrentes da porosidade de um sólido.

A classificação dos tamanhos de poros dada pela IUPAC descreve que microporos possuem diâmetro que não excedem 2 nm, mesoporos possuem diâmetro entre 2 e 50 nm enquanto os macroporos possuem diâmetro superior a 50 nm.

A adsorção ocorre quando as moléculas de um fluido são retidas nas paredes de um sólido, sendo influenciada pela velocidade com que o fluido se difunde em direção ao sólido. A dessorção é o processo inverso da adsorção, onde as moléculas se desprendem das paredes do sólido.

A construção das isotermas de adsorção e dessorção se faz pelo volume de gás adsorvido ou dessorvido em função da pressão do gás. Onde através do formato da curva pode-se identificar o tipo de gráfico em comparação a modelos propostos (BRUNAUER et al., 1938), conforme pode-se acompanhar pela figura 9.

Figura 9 - Tipos de isotermas



Fonte: Adaptado de SULTAN et al., 2018.

As isotermas do tipo I são características de sólidos com microporosidades, onde se tem poucas camadas moleculares. As do tipo II e IV são as mais comumente encontradas, pois ocorrem em sistemas não porosos ou macroporosos, no intervalo de meso ou macroporos, o ponto de inflexão nesses tipos representa o preenchimento da primeira camada. E já os tipos III e V representam sistemas onde as ligações são muito fracas com o substrato em sistemas contendo macro e mesoporos, sendo essas raramente encontradas, nestes casos a adsorção ocorre em multicamadas, sem que ocorra a formação completa da primeira camada.

Através de métodos consolidados de análise das isotermas pode-se definir a superfície específica BET (BRUNAUER e al., 1938) e a distribuição de poros BJH (BARRETT et al., 1951).

2.5 RETRAÇÃO EM SISTEMAS ÁLCALI-ATIVADOS

São inúmeros os fatores que influenciam na retração de cimentos álcali-ativados, como a microestrutura, porosidade, finura e reatividade

do material precursor, tipo e teor do ativador alcalino, condições de mistura e cura, temperatura e tempo de cura. Como os sistemas álcali-ativados apresentam grandes variações decorrente da sua produção a partir de diferentes materiais precursores, com variados tipos e concentrações de ativadores alcalinos, os mecanismos de retração acabam variando significativamente entre eles. Contudo a maioria dos estudos retratam retração superior para diferentes tipos de AA's em relação ao cimento Portland.

2.5.1 Estudos da retração em AA's

Alguns estudos vêm sendo desenvolvidos a partir de um comparativo entre os ensaios de retração hidráulica, química e autógena, com a microestrutura do material, conforme se pode analisar na tabela 1.

Tabela 1 - Pesquisas que relacionam retração em sistemas AA com microestrutura

Autor	Sistema AA	Retração			Poros e Micro estrutura
		Hidráulica	Autógena	Química	
Collins e Sanjayan, 2000	Concreto de escória + SS	-Prismas concreto 7,5x7,5x28,5 cm; - Aos 200 dias AA= 1700 $\mu\epsilon$ para CP= 500 $\mu\epsilon$;	-	-	-Intrusão de Hg;
Melo Neto et al., 2008	Escória + SS, alterando valor de Na ₂ O;	- Prismas de pasta cimento (4x4x16 cm); - 700 a 2500 $\mu\epsilon$ aos 180d;	-Prisma argamassa (2,5x2,5x28,5 cm) - 1600 a 2800 $\mu\epsilon$ aos 100 dias;	-	-Intrusão de Hg; - TG; Calorimetria;
Cartwright et al., 2013	Escória + NaOH e SS;	-	-	<i>Buoyancy method</i> - 0,03 à 0,055 ml/gslag aos sete dias;	-
Lee et al., 2014	Escória/ CV + SS	-Prismas de argamassa (2,5x2,5x28,5 cm); - 2000 a 3000 $\mu\epsilon$ aos 28 dias;	-Prismas de argamassa (2,5x2,5x28,5 cm); - 400 a 1600 $\mu\epsilon$ aos 28 dias;	-Método volum. ASTM C 1608	-Intrusão de Hg; -DRX; -MEV;
Cartwright et al., 2015	Escória + NaOH e Silicato de sódio;	- Prismas argamassa (2,54x2,54x25,4 cm); - 1400 a 3900 $\mu\epsilon$ aos 175 dias;	-Tubo corrugado argamassa (ASTM C1698-09); - 500 a 2300 $\mu\epsilon$ aos 125 dias;	<i>Buoyancy method</i> - 0,025 a 0,035 $\mu\epsilon$ aos 7 dias;	ASTM C642-13;

Continua...

... Continuação

Autor	Sistema AA	Retração			Poros e Micro estrutura
		Hidráulica	Autógena	Química	
Ma e Ye, 2015	CV + SS/ NaOH, variando SiO ₂ ;	- Prismas de pasta (4x4x16 cm); - 700 a 2500 µε aos 180d;	-Tubo corrugado pasta de cimento; - 1300 a 4000 µε aos 28d;	-	-Intrusão de Hg;
Xie e Ozbakkalo glu, 2015	Concreto de CV e CZP + (NaOH 14 M + SS);	-Barras de concreto 10x10x50 cm; - 1400 µε (100CV) a 2300 µε (50CZP50 CV) aos 70 dias; - CP 1100 µε;	-	-	-
Ye e Radlinska, 2016	-Escória + 4M NaOH; - UR de cura;	-“Mini-bar” pasta cimento(1,2 7×1,27 ×13,97 cm); - 3000 à 17000 µε aos 70 dias;	-	-	Isotermas de vapor d’água e N ₂ ; -DRX; -MEV; -RMN ²⁹ Si;
Ye et al., 2017	Escória + (NaOH+ SS);	-“Mini-bar” pasta (1,27×1,27 ×13,97 cm); - 1000 a 2000 µε aos 70 dias;	-	-	-Intrusão de Hg;

Continua...

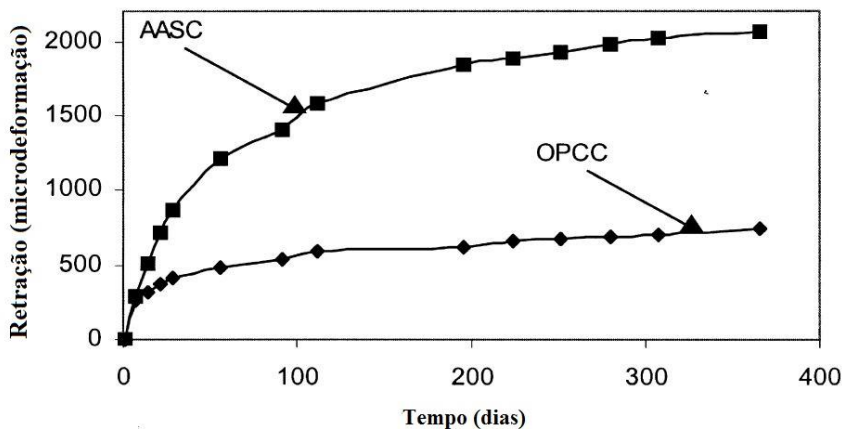
... Continuação

Autor	Sistema AA	Retração			Poros e Micro estrutura
		Hidráulica	Autógena	Química	
Hojati e Radlinska, 2017	Escória/C V + (SS/NaOH) ;	- Prismas de argamassa (2,54x2,54 x25,4 cm); - 1800 a 2800 $\mu\epsilon$ aos 140 d;	-Tubo corrugado (2,9dx42 cm) pastas de cimento; - 800 a 3200 $\mu\epsilon$ aos 70 d;	<i>Buoyancy method</i> ; - 0,01 a 0,04 ml/g aos 10 dias;	-MEV com EDS;
Yuan et al., 2017	Escória/pó de calcário + carbonato de sódio;	-Prismas de pasta de cimento (4x4x16 cm); - 0,6 a 1,6% aos 60 dias, quanto maior a % de calcário maior a retração;	-Tubo corrugado com pasta de cimento (2,9dx 42 cm); - 0,25 a 0,35% aos 60 dias;	-	Isotermas de N ₂ (BET e BJH); Calorimetria;
Fang et al., 2018	Cinza volante/escória + SS/NaOH	-	- Pasta em moldes (7x7x7 cm) aquisição de dados sensores LVTD's; - 1000 a 1800 $\mu\epsilon$ em 24 horas;	- Método volumétrico ASTM C1608-12; - 0,016 a 0,022 mL/g em 24 horas;	Calorimetria; Teste de umidade relativa interna; DRX; MIP;
Kumarappa et al., 2018	Cimento de escória + NaOH/SS	-	- ASTM 1698-09 argamassa em tubo corrugado – (2,9d x 42 cm); - 500 a 5000 $\mu\epsilon$ em 12 meses;	-	Calorimetria; TG; Umidade relativa interna; Tensão superficial

2.5.1.1 Influência da Porosidade

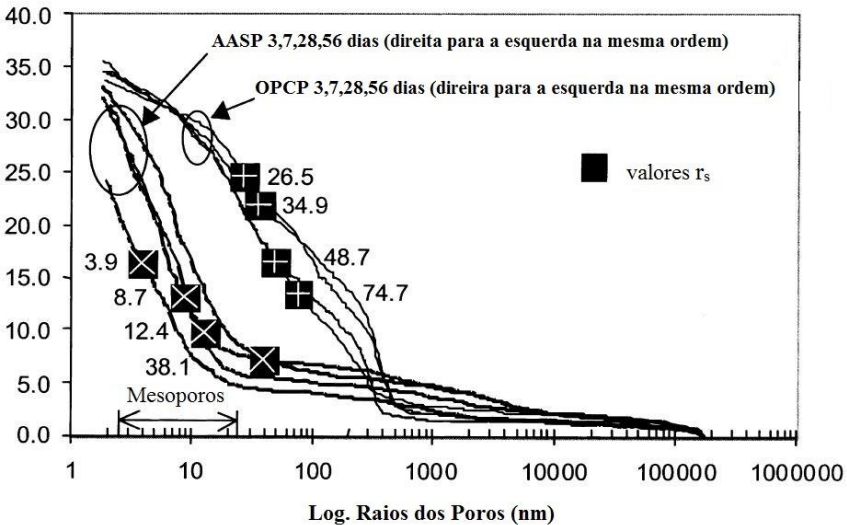
Collins e Sanjayan, 2000, realizaram um estudo de retração em concreto de escória álcali-ativada (AASC) comparando ao cimento Portland (OPCC). Este estudo relaciona a magnitude do fenômeno de retração, figura 10, com a distribuição de tamanho de poros a partir do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, figura 11.

Figura 10 – Retração por secagem AASC e OPCC expostos a partir de um dia a UR 50% e 23°C, a/c = 0,5



Fonte: Adaptado de COLLINS e SANJAYAN, 2000.

Figura 11 – Distribuição acumulativa do tamanho de poros do AASC e OPCC
Porosidade (%)



Fonte: Adaptado de COLLINS e SANJAYAN, 2000.

A retração por secagem do AA foi significativamente superior à do CP, para um concreto equivalente. A distribuição de poros para o álcali-ativado foi de 82% na faixa de mesoporos, enquanto para o Portland foi de 36,4%, concordando com a teoria de que a secagem da água dos mesoporos representa uma maior retração, comparado aos macroporos.

Essa distribuição de tamanho de poros da escória álcali-ativada também foi observada por Melo Neto et al., 2008, onde a quantidade de mesoporos foi influenciada pela concentração do ativador alcalino. Maiores concentrações de ativador apresentam maior quantidade de mesoporos, o que também eleva a quantidade de C-S-H e grau de reação da pasta, resultando em maiores retrações.

Lee et al., 2014, realizaram um comparativo entre retração química, autógena e por secagem com a microestrutura do material produzido, com variadas misturas de escória e cinza volante ativadas com silicato de sódio. Com o ensaio de retração química obteve-se uma menor variação de volume do material álcali-ativado comparado ao Portland, entretanto a retração autógena e por secagem foi consideravelmente superior. Este fato foi explicado pelo maior volume de mesoporos em sua estrutura, o que ocasiona em maior efeito de auto-

dessecação e tensão capilar. Os autores também concluíram que quanto maior foi o incremento de escória e silicato de sódio na mistura menor foi o volume de mesoporos, ou seja, a maior quantidade de cinza volante causou um refinamento na microestrutura que levou a maiores retrações.

Por outro lado, em estudos realizados por Fang et al., 2018, teve-se que os sistemas álcali-ativados com menor retração autógena, em 24 horas de análise, apresentaram um maior volume de poros pequenos. A partir disso, os autores relataram que a retração autógena em sistemas AA's não pode ser somente atribuída ao processo de auto-dessecação, e que provavelmente está ligado a mecanismos de reorganização e rearranjo do gel aluminossilicato. Outro fato observado por esses autores, foi que a retração autógena no estado plástico é função, principalmente, a retração química, ou seja, a contração de volume decorrente das reações da pasta. Quantificando que nas primeiras 24 horas, 70% da variação volumétrica autógena que ocorreu foi decorrente da retração química.

2.5.1.2 Influência do grau de reação

Com relação a menor retração química decorrente de sistemas álcali-ativados, Cartwright et al. (2013), levantaram uma questão ao realizar o ensaio de grau de reação de amostras que passaram pelo teste de retração química, *buoyancy method* (SANT et al., 2006), onde se analisa a variação de massa e volume decorrente das reações do cimento. As amostras de sistemas AA apresentam um grau de reação inferior ao que é comum ao cimento Portland aos sete dias, que é de aproximadamente 30% (BEN HANA et al., 2011), isso impossibilitaria uma comparação da retração química obtida pelo *buoyancy method* entre sistemas AA e o CP. Ao se fazer a correlação entre grau de reação e retração química para obtenção de um valor verídico, com o grau de reação comparável ao do Portland, foi obtido um valor consideravelmente superior nos sistemas AA. O que caracteriza que a maior retração autógena pode sim estar relacionada com a retração química, e que não há uma incompatibilidade de magnitude entre elas (CARTWRIGHT et al., 2015).

2.5.1.3 Influência do material precursor

Quanto a estudos com apenas cinza volante como material precursor (*alkali activated fly ash* - AAFA), foram analisadas as retrações autógena e por secagem com diferentes teores de solução de

silicato de sódio, onde altas concentrações de Na_2O e SiO_2 levaram a grandes retrações autógenas e por secagem. Também foi notado que o mecanismo de retração autógena em pastas AAFA é diferente do mecanismo de auto-dessecação do cimento Portland, sendo que este ocorre devido à contínua reorganização e polimerização da estrutura de gel do aluminossilicato, além de possuir uma fina distribuição de tamanho de poros (MA e YE, 2015).

Outro estudo importante que tenta valorizar a utilização apenas de cinzas volante e pesada para incorporação em AA foi realizado por Xie e Ozbakkaloglu, 2015, onde adotaram como padrão de cura a temperatura ambiente. Através do ensaio de retração por secagem teve-se maiores deformações para misturas com maiores quantidade de incorporação de cinza pesada. A explicação dada pelos autores foi através do grau de geopolimerização, onde as misturas com maiores quantidade de CZP obtiveram menor grau, sendo que a água presente nos grãos anidros é facilmente evaporável, ao contrário da água que já participou das reações do cimento.

Além disso, notou-se que as partículas de CZP são maiores, mais porosas e com superfície mais irregular comparado as partículas de CV, apresentando assim maior capacidade de absorção, e conseqüentemente um maior efeito de desprendimento de água, confirmado pela perda de umidade duas vezes superior nas amostras com 50% CZP e 50% CV, comparadas as de 100% CV.

Com relação à incorporação de pó de calcário na matriz de cimento álcali-ativado de escória, tem-se grande influência nos mecanismos de retração. Com relação à retração por secagem, a incorporação de calcário afeta negativamente, pois quanto maior a porcentagem de adição maior foi à retração, de acordo com os autores a justificativa se faz na maior facilidade de desprendimento de água, e maior proporção de meso e macroporos. Já para a retração autógena, quando a incorporação de pó de calcário é inferior a 30% se tem um aumento significativo nesse parâmetro, isso ocorre devido a maior taxa de reação (YUAN et al., 2017).

1.1.1.1 Influência do ativador alcalino

Ye et al., 2017, demonstrou o comportamento de escória álcali-ativada com diferentes concentrações e tipos de ativadores alcalinos, apenas hidróxido de sódio ou este combinado com silicato de sódio, concluindo que a mudança de ativador modifica a estrutura dos poros e propriedades mecânicas, variando assim o comportamento quanto à

retração. A ativação com silicato de sódio provocou maior refinamento de poros e, conseqüentemente, maiores forças capilares em certas UR. Para a ativação com apenas NaOH, a maior concentração aumentou a retração, reduziu a perda de massa e proporcionou maior refinamento de poros, isso pode ser decorrente do maior grau de reação nesse sistema, enquanto para a menor concentração de NaOH a retração foi inferior do que para as amostras com silicato de sódio. Nesse estudo também foi analisada a influência da variação da umidade relativa na cura das amostras, onde também se observou um comportamento visco-elástico/visco-plástico para a cura em altas UR, que caracteriza o rearranjo estruturas decorrente dos mecanismos de reação em sistemas álcali-ativados.

Hojati e Radlinska, 2017, analisaram o desenvolvimento de retração e resistência mecânica em cimentos álcali-ativados de cinza volante/escória, variando a porcentagem de escória adicionada ao montante (10, 15 e 20%). Nesta pesquisa foram diferenciados os tipos de retração em química, autógena e por secagem (hidráulica). Concluiu-se que maiores proporções de escória adicionada levaram a maiores resistências mecânicas à compressão. Porém, o que mais influenciou as retrações foi a concentração dos ativadores alcalinos, onde na retração química a maior concentração resultou em maior retração, e na autógena ocorreu o inverso, onde as menores concentrações tiveram uma maior magnitude de retração. Os autores justificaram que isso ocorreu devido a menor rigidez dos sistemas com menor molaridade, facilitando com que ocorresse a retração autógena, de acordo com formulações de Mackenzie-Bentz's, onde se propõe que uma menor rigidez leva a maiores deformações. A menor relação escória/CV levou a menores magnitudes de retração autógena e aumentou a retração química, já na hidráulica não teve muita influência.

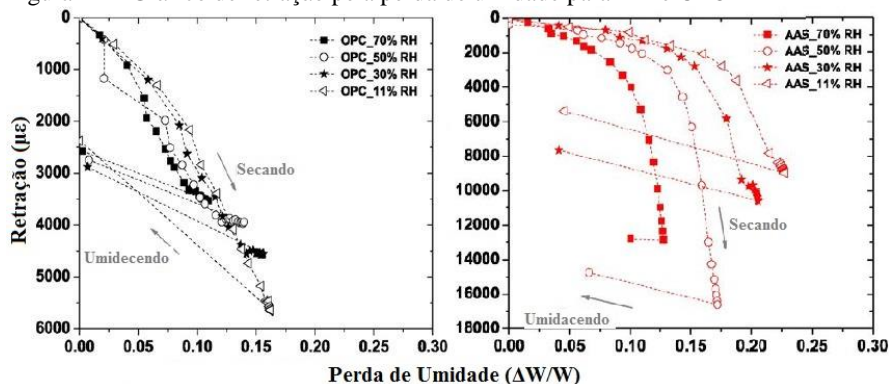
De acordo com Kumarappa et al., 2018, as maiores retrações decorrentes de dosagens superiores de Na_2O e módulo de sílica (Ms), são ocasionadas pelo fato de que as maiores concentrações levam a maior proporção de material precursor reagido, incrementando a tensão superficial nos poros. Este aumento da tensão superficial é decorrente da maior quantidade de íons de sódio ou potássio livres, que ao ligarem com a água livre a tornam fisicamente adsorvida, acarretando uma redução da umidade relativa interna e conseqüentemente em um maior estresse capilar, o que gera maiores retrações.

2.5.1.4 Influência na nanoestrutura

Ye e Radlńska, 2016, realizaram um estudo com escória alcali-ativada com NaOH (4M) bastante completo quanto a resultados que explicam os mecanismos de retração em AA. Os autores buscaram analisar a microestrutura do C-A-S-H para justificar a magnitude da retração nesse tipo de cimento. A variação da umidade relativa (UR) de cura das amostras foi caracterizada como um fator de grande influência dos mecanismos de retração, onde foi observado que para maiores UR (50 e 70%) obteve-se maior retração linear, ao menos duas vezes superiores ao do cimento Portland.

Além disso, também foi observado um comportamento viscoso da microestrutura para as amostras submetidas a umidades relativas superiores, analisado através da perda de massa e taxa de retração, conforme figura 12. Para o OPC, cimento Portland, existe uma correlação entre a retração por secagem e a perda de umidade, o que não segue a mesma linha no AA, sendo que neste a retração pode aumentar drasticamente enquanto a perda de umidade permanece quase constante. Isso indica que a característica viscosa não é devida a perda de umidade, mas provavelmente pelo rearranjo microestrutural. Quando colocado em um período curto de duas horas em água, o OPC apresenta uma característica de que metade de sua retração é reversível. Já para o AA a maior parte de sua estrutura de poros que foi retraída é irreversível, especialmente para as amostras secas a UR de 50 e 70 % (YE e RADLÍNSKA, 2016).

Figura 12 – Gráfico de retração pela perda de umidade para AA e OPC



Fonte: Adaptado de YE e RADLINSKA, 2016.

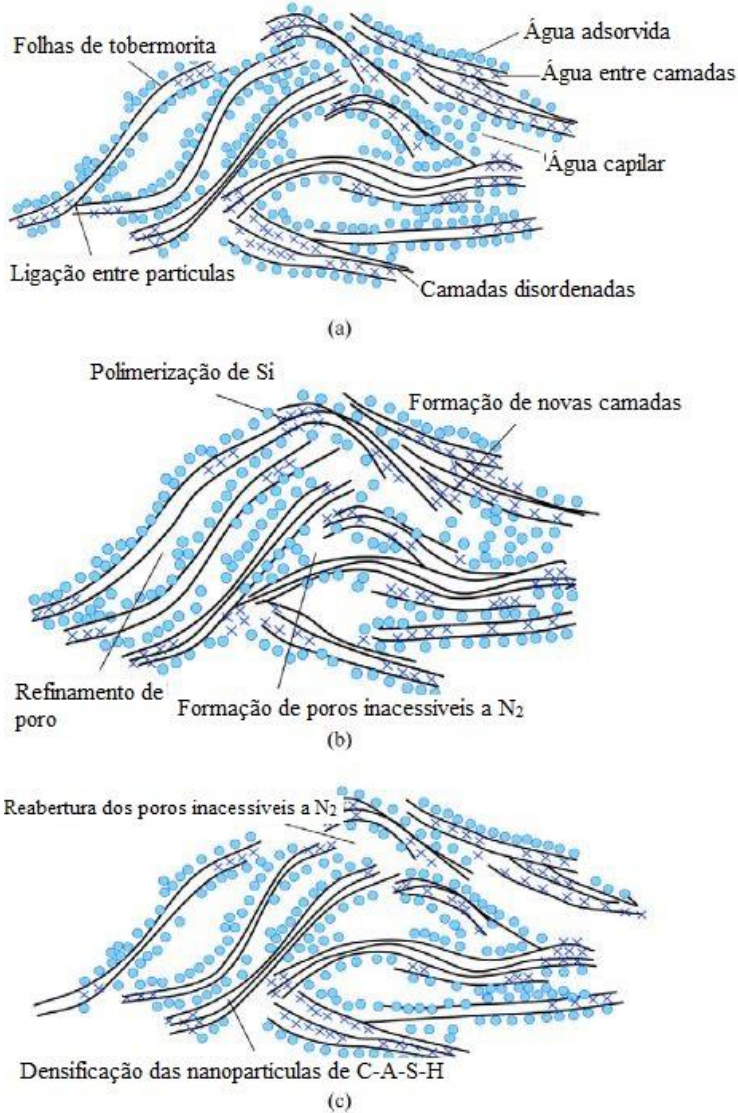
O desempenho visco-elástico/visco-plástico pode ser atribuído ao rearranjo em função do tempo das nano partículas do C-A-S-H.

Entende-se que a retração em altas UR é resultado de um denso empacotamento das nano partículas, que resulta no colapso do gel e refinamento da estrutura de poros, devido a tensões capilares, sendo que esse processo de rearranjo das partículas de C-A-S-H é irreversível (YE e RADLÍNSKA, 2016).

Junger e Jennings, 2001, observam uma característica viscosa em amostras com conteúdo alcalino onde estas continuavam retraindo sem que ocorresse perda de umidade. Com isso, os autores concluem que o cátion alcalino que é incorporado na nanoestrutura de C-A-S-H ou adsorvido em sua superfície é provavelmente o responsável pelo desempenho da retração viscosa, pois estes parecem reduzir a regularidade de empilhamento das camadas de C-A-S-H, e faz com que seja mais fácil dele colapsar e redistribuir após a secagem.

De acordo com a estrutura do C-A-S-H formado, analisou-se um aumento de espessura das camadas (*layers*) quando submetidas à cura com UR de 70%, o que pode indicar a formação de novas camadas reconstruídas durante a reorganização do processo, e também pode sugerir que as camadas entre partículas deslizam entre si, segundo os autores. Foi observado também um grande aumento no comprimento das cadeias, que indica uma polimerização das cadeias de C-A-S-H, onde a Si que inicialmente encontrava-se no final de uma cadeia (Q^1) passa a constituir o meio de uma cadeia (Q^2). A figura 13 representa o processo de reorganização da microestrutura decorrente do processo de secagem (YE e RADLÍNSKA, 2016).

Figura 13 – Ilustração da nanoestrutura do C-S-H durante processo de rearranjo da estrutura decorrente da secagem



Fonte: Adaptado de YE e RADLINSKA, 2016.

Sendo que (a) é o estado antes da secagem, onde o C-A-S-H compreende principalmente folhas do tipo tobermorita amorfa, (b) é

após a secagem, onde o C-A-S-H é redistribuído e organizado, ocorre um refinamento dos poros, polimerização do silicato e formação de novas camadas. Já a imagem (c) se refere a um C-A-S-H que passou por processo de secagem a baixa umidade relativa de 11%, onde este fica mais densificado e perde algumas intercamadas de água.

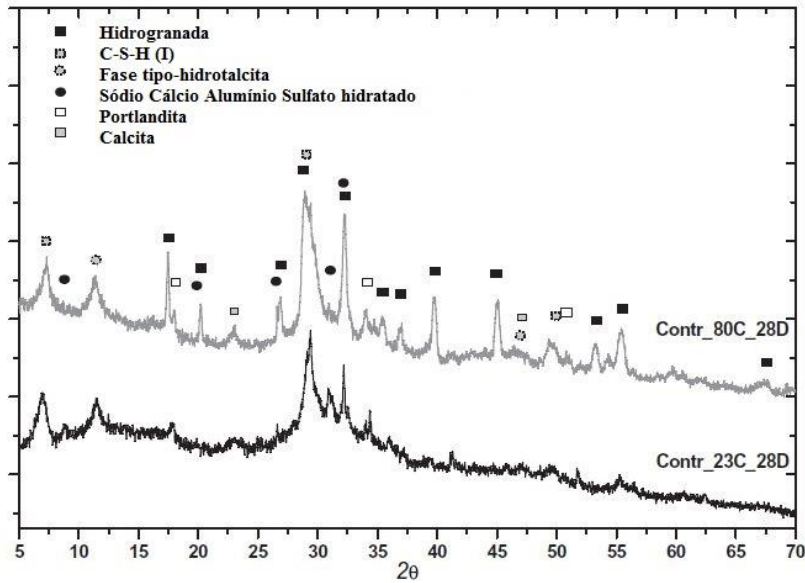
2.5.2 Mitigação da retração em AA's

Yuan et al, 2014, buscaram compensar a retração de concretos com escória álcali-ativada com misturas expansivas (EA), compostas por anidrita e cal extinta, sendo que estes se mostraram efetivos para compensar a retração no concreto. Houve uma maior formação de Portlandita, que proporciona uma compensação nos mecanismos de retração, e não foi detectada a formação de etringita.

Outro meio estudado para reduzir a grande magnitude da retração autógena característica de cimentos álcali-ativados é através de uma cura interna por polímeros superabsorventes (SAP). Para analisar esse efeito foi também medida a umidade relativa interna das amostras. Concluiu-se que conforme se elevou a dosagem de SAP o efeito da cura interna aumentou, e conseqüentemente a retração autógena reduziu. Entretanto se teve uma perda da resistência mecânica das amostras (SONG et al., 2016).

Ye e Radlinska, 2017, buscaram maneiras de mitigar a retração em cimentos álcalis-ativados, com escória de alto-forno como material precursor, através de cura térmica ou incorporação de materiais que produzem produtos expansivos. Chegaram a conclusão de que cura em altas temperaturas pode reduzir a retração em AA's por fornecer uma maior estabilidade ao C-A-S-H formado e promover um fortalecimento das ligações entre as partículas, o que promove maior cristalinidade, como pode ser observado na figura 14.

Figura 14 – Comparação do DRX de amostras de AA curadas a 23°C e 80°C por 28 dias



Fonte: Adaptado de YE e RADLINSKA, 2017.

Pela incorporação de materiais expansivos, foi concluído que a incorporação de gipsita promove uma estruturação de poros mais grosseira, o que reduz a retração, já para a incorporação de CaO se teve um refinamento na estrutura de poros, o que aumentou a retração.

2.5.3 Síntese de retração em sistemas AA's

2.5.3.1 Retração Química

A retração química é relacionada à reatividade do material analisado, isso ocorre pois ela representa a variação de volume decorrente do processo de menor ocupação de volume dos produtos reagidos em relação ao material antes de entrarem em contato. Em sistemas álcali-ativados esse tipo de retração pode apresentar valores menores que do cimento Portland por este material apresentar baixo grau de reação, decorrente de partículas cristalinas que constituem o material precursor (LEE et al., 2014; CARTWRIGHT et al., 2015).

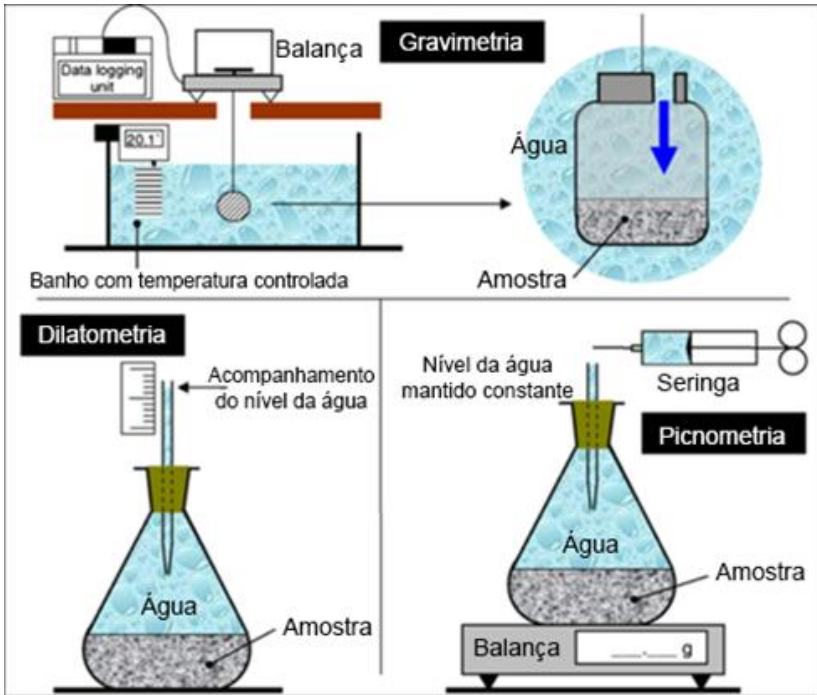
Outro fator que influencia a retração química é a concentração do ativador alcalino utilizado, pois quando este apresenta alto conteúdo de Na_2O e um alto módulo de sílica, tem-se um produto mais reativo, elevando-se o grau de reação e conseqüentemente aumentando a retração química (HOJATI e RADLINSKA, 2017; KUMARAPPA et al., 2018).

Fang et al., 2018, constatou que a retração autógena no estado plástico é decorrente, principalmente, da contração volumétrica química, sendo que após 24 horas entre o primeiro contado entre material precursor e ativador alcalino a retração química representou 70% da retração autógena.

Para o ensaio de retração química, têm-se três métodos consolidados, sendo dois apresentados pela ASTM C 1608-17, conhecidos como dilatômetro (procedimento A) e picnômetro (procedimento B), e por último é o método Gravimétrico, *Buoyancy protocol* (procedimento C) (ASTM C1608-17; SANT et al., 2006; ZHANG et al., 2013; CARTWRIGHT et al., 2015).

Esses métodos foram desenvolvidos para medições de retração química em pastas de cimento hidráulico, pois este possui como característica que os produtos de hidratação ocupam um volume menor do que os materiais (cimento e água) antes que ocorram as reações. Este parâmetro pode ser considerado um indicador e quantificador das reações químicas que ocorrem na pasta de cimento, sendo este diretamente proporcional ao grau de hidratação. Essas normatizações também especificam que esse método não é capaz de avaliar as variações de massa e volume decorrente da retração autógena, sendo que os três métodos mais consolidados estão representados na figura 15.

Figura 15 - Métodos consolidados para medições de retração química em materiais cimentícios



Fonte: ZHANG et al., 2013.

2.5.3.2 Retração Autógena

Em estudos comparando a retração autógena com a porosidade do material tem-se que em alguns casos quando o material apresentou um maior conteúdo de micro e mesoporos teve-se maior retração autógena, o que explicaria que os sistemas AA's possuem o mesmo mecanismo de auto-dessecação que o cimento Portland, sendo que este mecanismo é o mais influente nesse tipo de retração (COLLINS e SANJAYAN, 2000; MELO NETO et al., 2008; LEE et al., 2014).

Por outro lado, alguns autores relataram que a retração autógena em sistemas AA's não pode ser somente atribuída ao processo de auto-dessecação, e que provavelmente está ligado a mecanismos de reorganização e rearranjo do gel aluminossilicato, pois, em seus resultados o sistema que apresentou maior retração, apresentou também menor volume de poros pequenos, sendo este um dos meios que os autores

usaram para atribuir a alta retração autógena ao rearranjo da microestrutura. Segundo os autores, esse processo é similar ao processo de reação química denominado *sol-gel*, onde as pequenas partículas sólidas se conectam para formar uma única fase sólida contínua, sendo que para os aluminossilicatos ao sofrerem essa contínua reorganização e polimerização com o passar do tempo se tornam mais densos, ocupando assim um menor espaço. Esse processo também pode ser sustentado pela transformação de dois tipos de géis nos sistemas álcali-ativados, do gel 1 (rico em Al) para o gel 2 (rico em Si) (MA e YE, 2015; FANG et al., 2018).

Outro fato observado nas retrações autógenas que a diferencia do mecanismo do cimento Portland, é que esta antes do fim de pega da pasta de cimento pode ser atribuída ao processo decorrente da retração química, ou seja, contração de volume decorrente das reações da pasta de cimento, onde os produtos ocupam um volume menor que os reagentes (FANG et al., 2018).

A solução alcalina também tem influência na retração autógena, onde alguns autores afirmam que altas concentrações de Na_2O e Ms (módulo de sílica) elevam a reatividade do sistema acarretando em maiores retrações. Isso ocorre pois as maiores concentrações de ativador promovem uma maior reação de partículas, aumentando a tensão superficial, reduzindo a umidade relativa interna nas amostras e conseqüentemente, acarretando em maior estresse capilar (KUMARAPPA et al., 2018).

Já outros autores afirmaram que menores molaridades de sódio em soluções produziram argamassas com maiores retrações autógenas e menores resistências mecânicas a compressão comparado a sistemas com maior molaridade e menor relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Justificando assim, que sistemas mais rígidos podem acarretar em menores retrações (HOJATI e RADLINSKA, 2017).

2.5.3.3 Retração Hidráulica

A retração por secagem em sistemas álcali-ativados é influenciada pelas características do material precursor, como formato e tamanho dos grãos, que podem acarretar em maior facilidade de absorção e desprendimento de água. Isso pode ocorrer, pois, grãos maiores e mais irregulares, de materiais precursores, podem ter uma dissolução mais dificultada, acarretando em menor grau de reação e com isso, tendo maior número de grãos não reagidos nas matrizes dos sistemas. Sabendo-se que grãos inertes possuem maior facilidade de

desprendimento de água em comparação aos géis de aluminossilicato, além de que podem acarretar em um maior volume de meso e macroporos, tem-se que esses fatores afetam negativamente no desenvolvimento de retrações hidráulicas por facilitar a movimentação de água livre nas matrizes cimentícias (XIE e OZBAKKALOGLU, 2015; YUAN et al., 2017).

Além disso, a retração hidráulica possui mecanismos diferentes do cimento Portland por apresentar uma maior porção de retração irreversível. Isso foi observado em uma análise em que após passar por um processo de secagem, as amostras foram colocadas em água. Enquanto as amostras de CP apresentaram um ganho da metade da retração que tinha ocorrido, as amostras AA tiveram resultado inferiores, demonstrando que maior parte da sua retração por secagem foi irreversível. Os autores justificaram que isso é decorrente do comportamento viscoso desse material, onde este apresenta uma reorganização e reestruturação do gel aluminossilicato, através da polimerização do silicato e formação de novas camadas em sua matriz (YE e RADLINSKA, 2016).

Este material também pode apresentar maior sensibilidade a variação da umidade relativa do ambiente, agravando ou beneficiando nos efeitos da retração por secagem. Onde em altas umidades relativas foi observado a formação de novas camadas no C-A-S-H e também um aumento de comprimento de cadeias. Já em baixas umidade relativas o C-A-S-H se apresentou mais densificado, além de ter perdido algumas intercadas de água em sua matriz. Com isso, se tem que a umidade relativa de cura para sistemas álcali-ativados, atua na microestrutura dos géis de aluminossilicato, e não apenas afetando na água livre na matriz cimentícia (YE e RADLINSKA, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho teve-se como proposta a análise do comportamento de retração de sistemas híbridos álcali-ativados, tendo como principais precursores a CZP e CCA, com relação ao desenvolvimento da microestrutura deste material. O trabalho teve uma divisão de quatro fases, sendo a primeira um estudo preliminar para determinação dos sistemas a serem analisados.

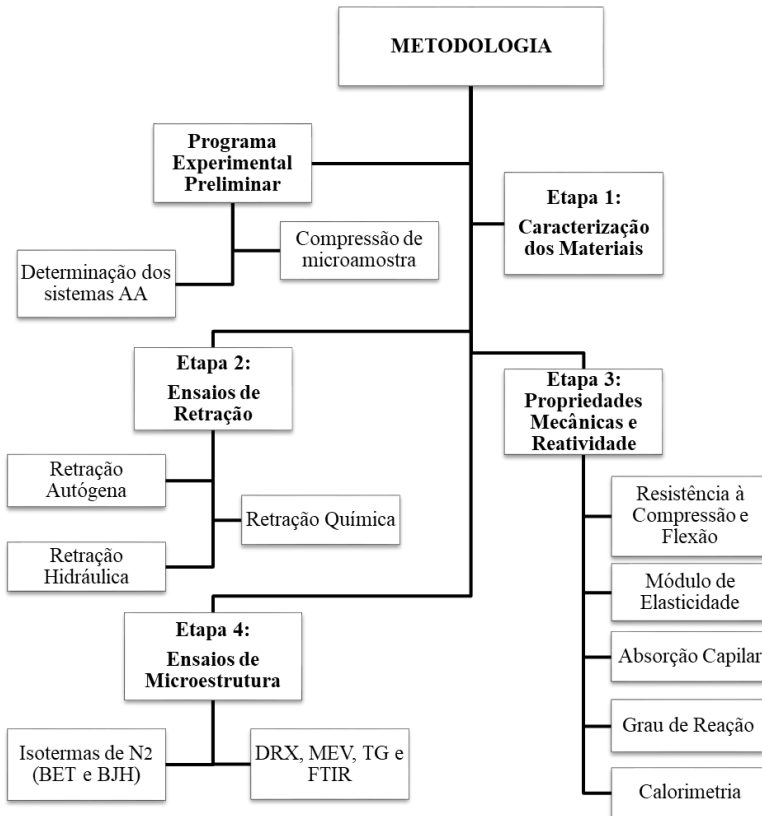
A segunda fase constitui-se dos ensaios de retração em argamassa, considerando condições variadas do meio ambiente ao qual o cimento estará exposto.

Na terceira fase pode-se contemplar o estudo da resistência mecânica, compressão, flexão e módulo de elasticidade, as características de porosidade aberta dos sistemas através de absorção capilar, o desenvolvimento das fases de aluminossilicatos e silicato de cálcio (N, C-A-S-H), através do grau de reação e o comportamento da cinética de reações pelo ensaio de calorimetria.

Para finalizar na quarta fase está composta com o estudo da microestrutura do material, análise da disposição dos poros e conformação das fases cristalinas.

O programa experimental foi realizado conforme as etapas estabelecidas no fluxograma da figura 16.

Figura 16 – Fluxograma das etapas da metodologia do presente trabalho



3.1 MATERIAIS

3.1.1 Materiais Precursores

O lote separado para realização deste estudo foi caracterizado a partir de suas propriedades químicas e físicas, através dos seguintes ensaios:

- Massa específica: ABNT NBR NM 23 (2001);
- Espectrometria de fluorescência de raios-X: técnica de análise por composição química dos materiais precursores;
- Difractometria de raios-X: análise de fases cristalinas;

- Granulometria a laser: obtenção da curva granulométrica e diâmetro dos materiais precursores;

3.1.1.1 Cinza Pesada

Material fornecido pelo Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda, da cidade de Capivari, Santa Catarina. A partir de estudos anteriores realizados no grupo de pesquisa Valores, o material apresentou estrutura amorfa, o que é importante para com que ocorram as reações. Após o tratamento de calcinação e moagem apresentou reatividade medida pela sílica reativa, através da proporção de SiO_2 solúvel, próxima a 40% (TAMBARA JÚNIOR, 2016).

Esse material passou por um tratamento antes de ser utilizado, sendo este a moagem do material por cinco ciclos de 90 min e calcinação a 600°C por uma hora, sendo que foram testadas outras temperaturas de calcinação, onde em valores mais elevados não se teve ganho considerável.

O moinho de bolas foi utilizado com 120 bolas com 29,7 mm de diâmetro, apresentando massa unitária igual a 1,30 kg e 150 bolas com 19,2 mm de diâmetro e massa unitária de 0,35 kg, onde foi moído 5000g de CZP por vez, de acordo com pesquisa realizada anteriormente no laboratório VALORES.

3.1.1.2 Cinza de Casca de Arroz

Obtida a partir da queima controlada em leito fluidizado, do município de Alegrete, Rio Grande do Sul.

Sendo que esse material é basicamente composto por sílica (SiO_2), com estrutura amorfa, índice de reatividade, sílica reativa, de aproximadamente 48% e foi caracterizada como material pozzolânico por apresentar índice superior a 100% (TAMBARA JÚNIOR, 2016).

3.1.1.3 Cimento Portland

Cimento Portland CP-V ARI, Florianópolis. Caracterizado através de sua composição química através de EDX, finura a partir da granulometria a laser e massa específica pelo ensaio do picnômetro.

3.1.2 Ativador Alcalino

O ativador alcalino é uma mistura de solução de hidróxido de sódio (14 M) com silicato de sódio, na proporção 1:2, resultado que

apresentou melhores resultados em estudos anteriores no grupo Valores (TAMBARA JÚNIOR, 2016).

3.1.2.1 Hidróxido de Sódio

Apresenta pureza de 97% em sua composição química.

3.1.2.2 Silicato de Sódio

A Tabela 2 a seguir apresenta as principais especificações do material utilizado.

Tabela 2 – Propriedades do silicato de sódio utilizado nesta pesquisa

Massa específica (kg/m ³)	SiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	H ₂ O (%)
1490	30,36	12,69	56,95

Fonte: DAV Química do Brasil.

3.1.3 Areia

Caracterizada pela Massa Específica segundo a ABNT NBR NM 52 (2009), através do método do picnômetro, onde através da variação de massa do frasco preenchido com apenas água ou com quantidade conhecida de areia, 500g, e água, através da formulação normativa pode-se chegar à massa específica.

Outra caracterização realizada foi a Granulometria, ABNT NBR NM 248 (2003). Onde após a amostra ser devidamente quarteada e seca em estufa, esta foi passada pelas peneiras de série normal e intermediária, obtendo-se assim o material retido em cada uma, e possibilitando a construção da curva granulométrica do material.

3.2 TESTES PRELIMINARES

Para definição dos sistemas álcali-ativados estudados foram realizadas misturas para análise do tempo para o enrijecimento (pega) e confirmação da possibilidade de estudos do material com possibilidade de desmolde de 24 horas sem necessidade de cura térmica.

Nesse primeiro momento também foram analisadas as relações molares obtidas a partir da mistura dos materiais.

Já se tinha como ideia inicial, o estudo de um traço híbrido de CZP, outro de CCA, e uma mistura entre estes dois compostos, para assim se analisar como trabalham juntos. Sabendo-se que uma proporção de 30% de cimento Portland nos traços híbridos

possibilitariam melhores resultados sem cura térmica (TAMBARA JUNIOR, 2016).

A Tabela 3 a seguir demonstra as composições das misturas que foram feitas, respeitando-se sempre a proporção 1:2 de NaOH para Silicato de Sódio no ativador alcalino, fator obtido como melhor opção através de estudos realizados anteriormente no grupo de estudo Valores, como também a proporção de 30% de cimento Portland na mistura (TAMBARA JÚNIOR, 2016).

Tabela 3 – Composições e relações molares dos testes preliminares

Traço	Quantidade ligante (g)			Solução Ativadora 1:2		Relações				
	CC A	CP	CZ P	NaOH (M)	Massa (g)	Si/Al	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	Na/Al	H ₂ O/lig
M1	70	30	0	14	126	55,00	0,12	15,46	34,24	0,54
M2	35	30	35	14	250	6,35	0,21	15,46	1,80	1,07
M3	0	30	70	14	126	1,71	0,15	15,46	1,80	0,61

Com esses testes iniciais, foi possível medir a resistência à compressão das amostras M1, M2 e M3, chegando aos respectivos resultados, 42,71 MPa, 39,69 MPa e 9,84 MPa com sete dias de cura em ambiente a 23°C e UR 60%, nestas amostras não foram inseridas água, sendo o NaOH dissolvido direto no Silicato de Sódio, considerando a água presente nesse silicato para o cálculo da molaridade, necessitando grande quantidade de solução ativadora para homogeneização. Entretanto, as amostras com CCA apresentaram pega instantânea, dificultando a moldagem.

A partir disso, foi testado a mesma metodologia de preparação de solução para uma molaridade menor de 12M de NaOH (S1), essas amostras apresentaram o fim de pega que possibilitava a desmoldagem após 24 horas do primeiro contato entre os materiais, e sem pega instantânea. Contudo, apesar de apresentar um tempo de pega maior, com melhor possibilidade de manusear o material, esta solução não se apresentou ideal quanto à resistência mecânica mínima necessária, tabela 4, tendo em vista que não seria possível realizar cura térmica nesses sistemas, pois isso teria influência nas retrações.

Em função dos resultados parciais, optou-se a testar uma nova solução (S2) em que utilizaria o NaOH com molaridade de 14 M, entretanto sem considerar a água já presente no silicato de sódio para o cálculo da molaridade. Dissolvendo-se o hidróxido de sódio primeiramente em água para depois o misturar com silicato de sódio. Alcançou-se os resultados almejados, com um intervalo maior para o início de pega para se ter um tempo ideal de moldagem, em torno de 30 minutos, com um endurecimento necessário para realizar a desmoldagem após 24 horas do primeiro contato entre os materiais. As análises de resistência mecânica e relações molares desses materiais estão apresentadas na tabela 4.

Tabela 4 - Análise de comportamento das soluções S1 e S2 quanto a relações molares e resistência à compressão

Traço	Precursor para 100g			Solução Ativada - 90g	Relações Molares				H ₂ O /lig	RM C - MPa 3 dias
	CC A	C Z P	C P		Si/ Al	Ca/ Si	Na ₂ O /SiO ₂	Na/ Al		
O1	0	70	30	S1 -12 M	1,48	0,45	0,12	2,72	0,47	2,03
O2	70	0	30	S1 -12 M	46,83	0,24	0,07	49,42	0,47	2,81
O3	35	35	30	S1 -12 M	3,85	0,32	0,09	5,16	0,47	2,33
P1	0	70	30	S2 -14 M	1,61	0,41	0,14	4,63	0,53	5,30
P2	70	0	30	S2 -14 M	49,12	0,23	0,08	83,90	0,53	7,28
P3	35	35	30	S2 -14 M	4,09	0,30	0,10	8,77	0,53	6,42

Com isso, optou-se como traços a serem analisados os híbridos de CZP e CCA com 30% de Portland, e a mistura ternária com 50% CCA e 50% CZP na mesma proporção de Portland que nas misturas binárias, com a solução dois (S2). Uma composição de referência (controle) foi produzida somente com cimento Portland, com o traço padrão, como fator de comparação quantitativo, conforme pode-se acompanhar pela tabela 5.

Tabela 5 – Composições dos sistemas analisados na presente pesquisa

Traço	Proporção de ligantes (%)			Solução Ativadora 1:2 (Solução NaOH: Silicato de Sódio)		Água/ lig.	Traço Arg. (lig.: areia)
	CP	CZ P	CC A	NaOH (M)	Ativador / lig.		
70_CZP	30	70	-	14	0,90	0,53	1:2
70_CCA	30	-	70	14	0,90	0,53	1:2
35CCA_35 CZP	30	35	35	14	0,90	0,53	1:2
100_CP (controle)	100	-	-	-	-	0,53	1:2

A tabela 6 apresenta as relações molares dos sistemas álcali-ativados analisados na presente pesquisa.

Tabela 6 - Relações molares dos sistemas Álcali-ativados analisados na presente pesquisa

Traço	Relações Molares dos Sistemas Álcali-ativados			
	Si/Al	Na/Al	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O
70_CZP	1,61	4,63	0,14	15,46
70_CCA	49,12	83,90	0,08	15,46
35CCA_35CZP	4,09	8,77	0,10	15,46

Através das relações molares, tem-se que o traço híbrido de cinza de casca de arroz (70_CCA) é o que apresenta valores mais distantes dos que são recomendados pela bibliografia. Decorrente da sua alta relação molar Si/Al, esse traço pode apresentar uma distribuição de poros menores (5 – 10 nm), devido a uma menor reorganização do gel antes do endurecimento (DUXSON et al., 2005).

Para os outros traços, as relações estão mais próximas do que se é recomendado pela bibliografia, onde o Na/Al, apresenta superior a um, indicando a possibilidade de ocorrer eflorescências (LAHOTI et al, 2017).

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Programa Experimental Preliminar

Esta primeira fase da pesquisa teve como intuito avaliar os traços escolhidos para o estudo a partir da verificação da reatividade e resistência mecânica adequada proporcionada por estes. Com as

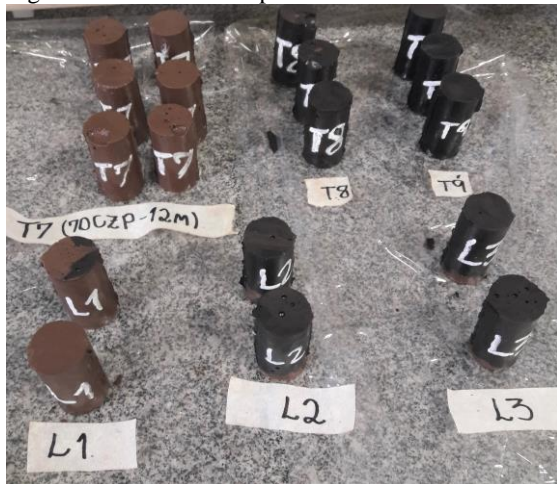
composições finalmente definidas, essa verificação é importante para enfatizar a possibilidade de uso dos precursores CZP e CCA em sistemas com enrijecimento, com possibilidade de desmoldagem a 24 horas, sem uso de cura térmica.

3.3.1.1 Procedimento de mistura das pastas e resistência à Compressão

O método de produção de pastas dos sistemas álcali-ativados analisados se constitui em duas fases, primeiro a preparação da solução ativadora, dissolução do NaOH em água destilada e posterior incorporação do Silicato de Sódio. Após isso, mistura-se a solução com o material precursor em pó até ficar uma pasta homogênea.

Logo em sequência foram moldados os corpos de prova de pastas (20 mm de diâmetro x 40 mm de altura), com adensamento até retirada das bolhas da pasta. As amostras permaneceram no molde nas primeiras 24 horas, após esse período, foram desmoldadas e posicionadas em ambiente com umidade relativa (60%) e temperatura (23 °C) controlada até idade de ruptura. Algumas amostras podem ser visualizadas na figura 17.

Figura 17 - Amostras de pastas endurecidas realizadas nos testes preliminares



O rompimento da amostra foi de acordo com a ABNT NBR 7215 (1996), com velocidade de carregamento da máquina de ensaio de 0,25 ± 0,05 MPa/s, para transmissão de carga de compressão na amostra.

Foram produzidas três amostras por traço e por idade, onde se rompeu com três dias, em prensa de micro amostra no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da UFSC. A partir disso se teve conhecimento de enrijecimento adequado das amostras para confecção de argamassas, conforme foi apresentado na Tabela 4.

3.3.2 Ensaios de Retração

Os ensaios de retração tiveram como intuito analisar três mecanismos diferentes, a química, autógena e por secagem, neste último, três condições de exposição foram realizadas. Os ensaios foram realizados baseados em normativas consolidadas para esse tipo de análise. As medições foram realizadas no laboratório ValoRes – Valorização de Resíduos e Materiais Sustentáveis.

3.3.2.1 Retração Química

Por meio de estudo bibliográfico detectou-se que o método mais utilizado para ensaios em sistemas álcali-ativados é o método gravimétrico (CARTWRIGHT et al., 2013; HOJATI e RADLÍNSKA, 2017), sendo este adotado para o levantamento das variações decorrentes da retração química.

Este ensaio consistiu em posicionar uma quantidade específica de pasta (25g) em um prato de cristalização de vidro (70mm de diâmetro e 50mm de altura), que foi coberto com 10 ml da mesma solução de ativação da pasta. Foram então incorporados a parafina, colocando-se gota a gota um óleo de parafina de baixa densidade ($0,865 \text{ g/cm}^3$), até cobrir a superfície da pasta e encher o prato de cristalização. A figura 18 a seguir representa a configuração da amostra preparada para o ensaio.

Figura 18 – Configuração da amostra posicionada no cesto da retração química



Este foi posicionado em um recipiente cheio de óleo de parafina em banho-maria a 23 °C. Com isso, mede-se a variação a cada 5 minutos da massa flutuante em balança de alta precisão. A retração química pode ser obtida pela equação 1.

$$V_{RQ} = \frac{\Delta V_{pasta}}{g} = \frac{W_{sub(t)} - W_{sub(30)}}{\rho_{oil} \times g} \quad (1)$$

V_{RQ} = retração química (ml/g);

ΔV_{pasta} = alteração de volume da pasta (ml);

g = massa de material cimentício (g);

$W_{sub(t)}$ = massa submersa no tempo t (g);

$W_{sub(30)}$ = massa registrada 30 min após primeiro contato com a solução (g);

ρ_{oil} = densidade da parafina (g/ml);

Para realização deste ensaio foi seguida a metodologia descrita do método gravimétrico para os quatro traços analisados nesta pesquisa, com leitura automática em balança de precisão (0,0001 g \pm) durante o período de até dez dias.

3.3.2.2 Retração Autógena

Para ensaio de retração autógena o método em que se baseou foi a ASTM C 1698-09 – Tensão Autógena em Pastas de Cimento e

Argamassas, que inclui em sua metodologia a aplicação em materiais cimentícios suplementares, utilizando temperatura constante e sem aplicação de forças externas.

Para esse ensaio confeccionou-se corpos de prova prismáticos em moldes metálicos de dimensões 2,5 x 2,5 x 28,5 cm. Os testes foram realizados em argamassas produzidas com a relação em massa de 1:2 (material precursor: areia natural), onde se seguiu a ABNT NBR 16541 (2016). Esse método de mistura também foi utilizado para confecção dos corpos-de-prova da retração hidráulica e ensaios de propriedades mecânica no estado endurecido.

Primeiramente pesou-se os materiais aglomerantes, areia, ativador alcalino e água, nas proporções necessárias para preenchimento dos moldes. Adicionou-se a solução alcalina, ou água no caso do traço de referência, no fundo do misturador mecânico indicado na ABNT NBR 7215 (1996), em sequência adicionou-se o material precursor, e agitou-se em velocidade baixa por 30 segundos. Após esse período, adicionou-se a areia e misturou-se por mais 30 segundos, seguidos de mais 60 segundos de agitação na velocidade alta. Parou-se o misturador por 90 segundos, nesse meio tempo pode-se raspar a superfície interna da pá para garantir que todo material seja homogeneizado. Para finalizar acionou-se o misturador novamente na velocidade alta por mais 60 segundos.

Após a finalização do processo de mistura as argamassas foram moldadas em duas camadas de 25 golpes com soquete, em molde devidamente selado com três camadas de plástico filme de PVC para evitar a perda de água destas, e armazenadas em sala com temperatura constante até o momento da desmoldagem.

A desmoldagem ocorreu após 18 horas do primeiro contato entre os materiais, então os corpos de prova foram imediatamente revestidos com plástico filme de PVC e papel alumínio, de forma que estes não tivessem contato com o meio ambiente que promovesse trocas de umidade, conforme pode-se observar pela figura 19.

Figura 19 – Corpos de prova vedados para análise de retração autógena



A cada medição foi acompanhada a variação de massa, em balança com precisão de 0,1 g, das amostras, indicando que estas estavam isoladas e não apresentaram variações de massa consideráveis.

A partir do momento da configuração final, o comprimento do espécime pôde ser obtido usando relógio comparador. A mudança de comprimento foi medida em intervalos regulares até a idade especificada, a partir dessa variação de comprimentos é possível realizar o cálculo da retração autógena (ASTM C 1698-09).

De acordo com estudos que avaliaram a retração autógena, a duração especificada de ensaios foi de 28 a 180 dias, onde os autores obtiveram medidas de variações consideráveis. O término do ensaio foi dado devido à estabilização nas medidas de retração (CARTWRIGHT et al., 2015; MA e YE, 2015; HOJATI e RADLINSKA, 2017).

Para realização deste ensaio foram produzidas três amostras para cada traço analisado, com duração de 90 dias. O ensaio foi realizado em sala climatizada com temperatura ambiente de 23 ± 2 °C.

Para o cálculo da retração autógena segundo a ASTM C 1698 (2009), tem-se que o comprimento da barra de argamassa inicial, $L(ti)$, no primeiro instante, chamado tempo ti , é dado pela equação 2.

$$L(ti) = L_{ref} + R(ti) - 2 \cdot L_{plug} \quad (2)$$

Onde:

L_{ref} = comprimento da barra de referência;

$R(t)$ = leitura de comprimento realizado no relógio comparador com a amostra posicionada, mm;

$L_{(plug)}$ = comprimento médio entre os *plugs*, mm;

A retração autógena, é obtida a partir da equação 3.

$$\varepsilon_{autógena} = \frac{L(t)-L(ti)}{L(ti)} \cdot 10^6 = \frac{R(t)-R(ti)}{L(ti)} \cdot 10^6 \mu m/m \quad (3)$$

Onde:

ti = tempo da medida inicial, quando a primeira medida de comprimento é executado, min;

Com relação a variação de massa dos CP's a norma considera que a troca de umidade com o ambiente externo resulta em um erro de 80 $\mu m / m$ por grama de mudança de massa, se o valor resultante do erro decorrente da variação de massa exceder em 5% o valor total da retração autógena considera-se o ensaio como inválido, sendo que nesta pesquisa nenhuma amostra ultrapassou esse valor.

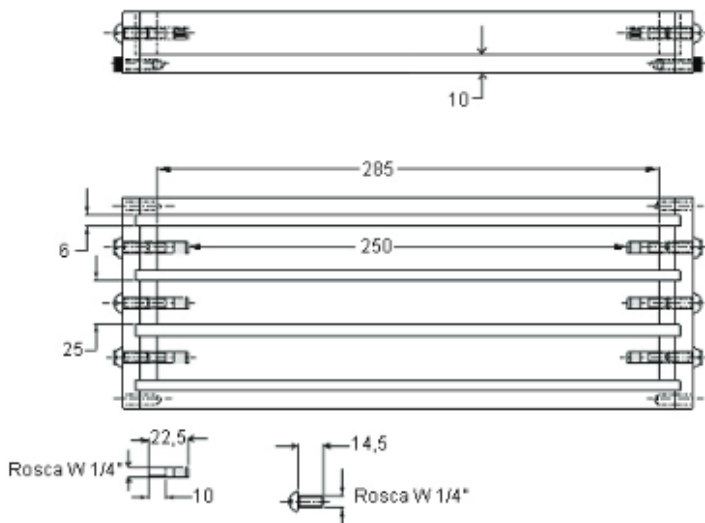
A ASTM C 1698-09 recomenda que as leituras sejam realizadas a partir do fim de pega e com um, três, sete, 14 e 28 dias, contando a partir do dia em que foi realizada a mistura. Ela sugere também que se necessitar de medições mais frequentes, pode-se realizar em intervalos de uma a três horas durante o primeiro dia, duas vezes ao dia durante na primeira semana, uma vez por dia após a primeira semana.

Com isso têm-se que as medições foram realizadas pelo menos duas vezes na semana, até os 28 dias, respeitando as idades impostas pela norma (um, três, sete, 14 e 28 dias) com leituras adicionais intermediárias, sendo que a primeira leitura ocorreu após seis horas da L_0 , sendo analisadas três amostras por traço.

3.3.2.3 Retração Hidráulica

Para o ensaio de retração por secagem, também conhecido como retração hidráulica, foi adotado o método estabelecido pela ABNT NBR 15261 (2005) para determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear). A norma especifica uma temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \pm 5\%$ de umidade relativa, onde os moldes de aço ou outro material rígido devem apresentar as dimensões especificadas pela figura 20.

Figura 20 – Dimensões em mm do molde para ensaio de retração linear



Fonte: ABNT NBR 15261-05.

A preparação da argamassa seguiu-se a ABNT NBR 16541 (2016), conforme descrito no item anterior. Para a moldagem foram executadas duas camadas de 25 golpes com soquete e depois, retirou-se o excesso de argamassa com uma régua.

A desmoldagem foi feita após 48 ± 6 horas, seguidas da leitura inicial dos CP's. Em sequência, os corpos-de-prova foram dispostos em ambiente com umidade controlada até concluir todas as leituras estabelecidas, sendo que estas são contadas a partir da leitura inicial. A partir das leituras, determinam-se as variações dimensionais e de massa das amostras. Na figura 21, tem-se a leitura de uma amostra no relógio comparador.

Figura 21 - Leitura em relógio comparador



Em pesquisas recentes, a duração deste tipo de ensaio tem sido de 70 a 180 dias (MA e YE, 2015; YE e RADLIŃSKA, 2016).

Para realização deste ensaio foram produzidas três amostras para cada traço analisado, com duração de 90 dias, com medições semanais no primeiro mês.

A leitura da retração hidráulica foi obtida pela seguinte equação 4.

$$\varepsilon_t = \frac{L(t)-L(i)}{0,25} \times 10^6 \text{ } [\mu \text{ m/m}] \quad (4)$$

Onde:

ε_t = retração hidráulica na idade de leitura;

$L(t)$ = comprimento da barra na idade de leitura (m);

$L(i)$ = comprimento da barra inicial (m);

0,25 = distância interna livre entre os pinos (m);

Também foi verificada a variação de massa de cada barra para verificar o mecanismo de desprendimento de água para as amostras, as pesagens foram realizadas sempre que ocorreu nova leitura das barras.

No ensaio de retração hidráulica se propôs avaliar diferentes condições de cura variando-se a umidade relativa, sendo este fator muito influente nos resultados como se viu na bibliografia. Sendo estas as umidades relativas de em cura seca abaixo de 40%, cura normal de aproximadamente 60% e cura úmida superior a 85%, para análise da influência da umidade do meio ambiente nesse tipo de retração, com temperatura ambiente de 23 ± 2 °C, As câmaras úmida e seca estão apresentadas nas figuras 22 e 23.

Figura 22 – Amostras expostas ao ambiente UR > 85%



A cura úmida (UR > 85%), figura 22, foi realizada em câmara fechada com lamina de água que não entrava em contato com as amostras. A umidade relativa foi acompanhada por todo o ensaio através de equipamento aquisitor de dados, onde media-se a UR e temperatura a cada 40 minutos.

Figura 23 – Amostras expostas a UR < 40%



A cura seca (UR < 40%), figura 23, foi realizada em câmara vedada, onde adicionou-se sílica gel até se obter a umidade relativa estipulada, sendo esta também acompanhada por aquisitor de dados de umidade relativa e temperatura a cada 30 minutos.

3.3.3 Propriedades Mecânicas e Reatividade

Os ensaios de resistência à compressão e módulo de elasticidade são importantes para analisar o ganho de resistência em argamassa, e comparar os efeitos causados pelo maior enrijecimento das amostras nas retrações. A absorção capilar de água fornece a porosidade aberta dos sistemas. O grau de reação demonstra o consumo de material precursor nas reações dos cimentos. E a calorimetria indica a cinética de reações nas idades iniciais.

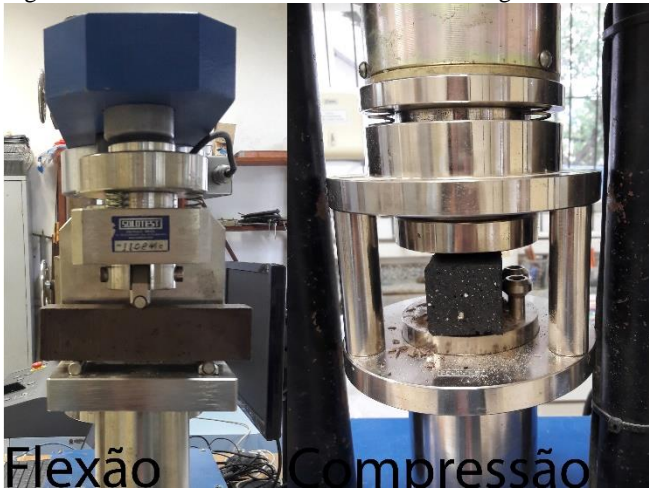
3.3.3.1 Resistência mecânica à compressão e tração na flexão

Para execução das argamassas se propôs utilizar a ASTM C 348-02 (2002), com um traço cimento: areia: água de 1: 2: 0,53. De acordo com a norma, primeiramente foi preparada a solução ativadora, em sequência adicionou-se material precursor e misturou-se em argamassadeira durante 30s na velocidade lenta. Após, adicionou-se o

agregado miúdo misturando por mais 30s na velocidade lenta. Em sequência a mistura ficou durante 30s na velocidade rápida, e então desligou-se o misturador mecânico por 90s, seguido por mais 60 segundos em mistura rápida.

Foram moldados três corpos de prova prismáticos (4,0 cm x 4,0 cm x 16,0 cm) por traço, em duas camadas de 30 golpes em cada. Após desmoldar as amostras, estas foram recobertas com plástico filme para evitar perda de água, e dispostas em sala climatizada com temperaturas de 23 ± 2 °C com umidade relativas de $60 \pm 5\%$. Também foram preparadas amostras que ficaram dispostas em UR seca e úmida. As idades de rompimento analisadas foram de sete e 28 dias, onde estas foram rompidas primeiramente à flexão e em sequência à compressão, conforme pode-se observar na figura 24.

Figura 24 - Prensa de resistência mecânica em argamassa



3.3.3.2 Módulo de Elasticidade

Para determinação do módulo de elasticidade dinâmico utilizou-se o método não destrutivo, determinado através da propagação de ondas ultrassônicas, realizado em moldes prismáticos de argamassa (4x4x16 cm), com idade de sete e 28 dias, segundo recomendações da ABNT NBR 15630 (2008). A partir das leituras no mostrador digital e formulações normatizadas, pode-se obter o módulo de cada amostra, conforme equação 5.

$$E_d = v^2 * \rho * \frac{(1+\mu)*(1-2\mu)}{(1-\mu)} \quad (5)$$

Esse ensaio foi realizado no Laboratório do Grupo de Pesquisa em Ensaios não Destrutivos (GPEND), nas amostras produzidas para rompimento à compressão antes que o ensaio fosse realizado, para se obter um aproveitamento de amostra.

3.3.3.3 Absorção Capilar de água

Para determinação da porosidade aberta por imersão as amostras foram primeiramente secas em estufa a 105 °C até constância de massa por 72 horas (m_s). Depois disto, estas foram dispostas em recipiente com água até ficarem submersas, onde se aferiu a massa após dois, quatro, oito, 24, 48 e 72 horas. Em sequência as amostras foram colocadas em recipiente cheio de água em banho térmico com a água em ebulição por cinco horas. Passado esse período, aferiu-se a massa dos CP's em balança hidrostática (m_i), seguido da aferição da massa saturada (m_{sat}).

Onde a absorção, ou porosidade aberta, das argamassas foi obtida através da equação 6.

$$Absorção = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (6)$$

E o índice de vazios (I_v), ou porosidade aberta, foi calculado através da equação 7.

$$I_v = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_i} \quad (7)$$

3.3.3.4 Grau de Reação

O grau de reação foi obtido através do método de dissolução em ácido, onde se sabe que produtos resultantes da reação de sistemas álcali-ativados são dissolvidos em ácido, portanto, o resíduo que sobra após o ataque ácido são grãos anidros do material precursor (CARTWRIGHT et al, 2013; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2005; JUENGER e JENNINGS, 2002; LUKE e GLASSER, 1987).

As amostras foram esmagadas até serem reduzidas a pó <150µm, e então uma grama de cada amostra foi adicionada em 250 mL solução ácida (1:20) HCl, com pureza 37%, onde agitou-se por três horas a 200 rpm.

Depois disso, a solução passou por processo de filtragem e então foi seca em estufa a 105°C até constância de massa por 24 horas. Após este período, pesou-se o material residual para cálculo da variação de massa decorrente da dissolução em ácido, conforme equação 8.

$$\sigma = \frac{m_{amostra} - m_{residuo}}{m_{amostra}} \quad (8)$$

Esse processo foi realizado aos sete e 28 dias, com os quatro traços analisados em duplicatas, 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP.

3.3.3.5 Calorimetria

O ensaio de calorimetria permite analisar as curvas de calor acumulado e taxa de calor liberado das reações do cimento, e com isso verificar o calor liberado pelas reações.

Para análise das curvas da cinética de temperatura de reações foram selecionados os quatro traços, 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP, com duração de 72 horas, sendo este ensaio também realizado no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da UFSC.

As análises foram realizadas em amostras de pastas, confeccionadas pelo mesmo processo de mistura do programa experimental, onde misturou-se a solução de NaOH (14 M) com o silicato de sódio, e em sequência adicionou-se o material precursor em pó e homogeneizou-se.

Também foi realizado o ensaio de cinética da temperatura, onde através de termopares obteve-se a temperatura de hidratação no interior das amostra, com duração de 48 horas, no laboratório Valores.

3.3.4 Ensaios de Microestrutura

Os ensaios de microestrutura tiveram como objetivo a obtenção da porosidade desse tipo de cimento álcali-ativado, além de verificar a formação de produtos originários das reações e consolidação destes. Através disto, se faz possível a comparação da estruturação do material com o desenvolvimento das retrações.

Para os ensaios de microestrutura as amostras passaram por um processo de interrupção de hidratação, onde se tem a imersão das amostras em acetona por duas horas, ou até que toda a água seja

substituída por acetona na matriz, o que se pode observar pela constância de massa da amostra. Depois deste intervalo, as amostras passaram por um filtro a vácuo, e dispostas em estufa a 50°C por 24h, ou até constância de massa, para garantir a total evaporação da acetona. Para finalizar, estas foram moídas até finura inferior a 150 µm, menos para os ensaios de MEV e Isotermas.

3.3.4.1 Adsorção e dessorção de nitrogênio

Para o conhecimento da estruturação dos poros nas argamassas foi adotado o método das adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras. Onde adsorção é a retenção de moléculas de nitrogênio nas paredes internas dos poros da amostra decorrente de forças mássicas em uma ou mais camadas, enquanto a dessorção é a liberação dessas moléculas anteriormente adsorvidas.

Nesse ensaio obtêm-se os gráficos das isotermas, sendo que estas se relacionam com a estrutura porosa de materiais cimentícios, e também se mostram eficientes para determinação da área de superfície dos poros e o volume de poros em função do raio destes. Então, a partir dos resultados e utilizando os métodos de BET (Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Hellenda), pôde-se determinar a área de superfície específica pelo primeiro, e através do segundo obtêm-se a distribuição de tamanho de poros (YUAN et al., 2017).

As isotermas relacionam a quantidade adsorvida de nitrogênio com a pressão relativa de intrusão. Esse tipo de gráfico possibilita a análise das histereses decorrentes de variadas umidades relativas de cura, diferenciando os efeitos causados na distribuição de poros apenas pela variação da UR de cura. Onde as isotermas se diferem decorrente da distribuição de poros, e as maiores histereses indicam que os poros são mais fechados, prejudicando na dessorção do nitrogênio (YE e RADLIŃSKA, 2016).

A análise de isotermas de nitrogênio foi realizada, então, em argamassa variando os quatro traços estudados e na condição de cura com umidade relativa próxima a 60%. A partir delas também foram obtidas as superfícies BET e distribuição de poros BJH, para análise das histereses. As idades analisadas foram de sete e 28 dias, no laboratório Central de Análises do EQA/UFSC.

3.3.4.2 Difração de Raios-X (DRX)

O ensaio de difração de raios-x consiste na identificação de fases sólidas e cristalinas presentes no material, devido a padrões de interferência de ondas específicas, através do arranjo entre átomos, comprimento e ângulo de ligações entre eles.

A realização deste ensaio teve como intuito a análise da formação de picos cristalinos decorrentes da formação dos produtos de reação, onde materiais com maior porção cristalina possuem uma estruturação mais definida e consolidada (GARCIA-LODEIRO et al, 2011; YE e RADLIŃSKA, 2016).

As amostras de pasta passam pelo processo de interrupção das reações e depois disso foram moídas até se transformarem em um fino pó (<150µm). Esse processo também foi realizado para os ensaios a seguir, exceto o MEV, em que as amostras não devem ser reduzidas a pó. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da UFSC, para amostras com sete e 28 dias.

3.3.4.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Esse ensaio indica mudança de massa na estrutura em função da temperatura, e através deste é possível analisar as fases decorrentes das reações dos cimentos.

Para o cimento Portland, sabe-se que na análise termogravimétrica as transformações de fases decorrentes de decomposição do C-S-H iniciam-se aos 50°C e o terminam aos 500°C, tendo como valor máximo entre 85°C e 120°C. Como a transformação de fase mais intensa de C-S-H apresenta-se isolada, sem sobreposição produtos de hidratação, se torna possível a sua quantificação através desse método (TAYLOR, 1997).

Para cimentos álcali-ativados se tem uma variação da temperatura de decomposição dos produtos das reações, na ativação de diferentes tipos de escória de alto-forno, foram identificados picos de decomposição do C-S-H de 50-200°C, seguido da decomposição da hidrotalcita (BEN HAHA et al., 2011).

Bernal et al., 2012, também identificou transformações de fases decorrentes da perda de massa de amostra devido a decomposição de produtos de hidratação (C-S-H) próximos aos 52 °C, sendo neste o maior valor observado. Transformações de fases menores também foram notadas próximas à temperatura de 107°C, e relacionados à evaporação de água ou decomposição da hidrotalcita.

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da UFSC, para amostras com sete e 28 dias.

3.3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução, através da emissão de feixes de elétrons que interagem com a superfície em que são irradiados, provendo assim a emissão de elétrons secundários que fornecem informações sobre as características da superfície da amostra.

Possibilita a análise das fases formadas, elementos químicos (EDS) e morfologia das amostras, através de imagens de alta resolução e outros equipamentos que podem ser acoplados (PUERTAS et al., 2011; YE e RADLIŃSKA, 2016).

Esse ensaio foi realizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, para amostras de sete e 28 dias. Com o Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM-6390LV, apresentado na figura 25.

Figura 25 - Microscópio Eletrônico de Varredura



3.3.4.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de FTIR permite a identificação das ligações químicas a partir dos níveis de energia, sabendo-se que as ligações apresentam frequências de vibrações características o que possibilitam a distinção entre diferentes tipos de ligações.

Através desse ensaio pode-se identificar os arranjos entre átomos da estrutura dos aluminossilicatos presentes nesse tipo de material álcali-ativado, assim como a polimerização da estrutura e incorporação de álcalis. Isso é possível através das vibrações das ligações (GARCIA-LODEIRO et al., 2011; PUERTAS et al., 2011; BERNAL et al., 2012).

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da UFSC, para amostras com sete e 28 dias, para análise dos traços propostos.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Composição Química

A composição química dos materiais precursores foi obtida através da espectroscopia de raios-x (EDX), apresentada na tabela 7.

Tabela 7 - Análise química dos materiais precursores CCA, CZP e CPV-ARI

Análise Química (%)			
Compostos	CZP	CCA	CPV-ARI
SiO ₂	58,023	87,047	19,36
Al ₂ O ₃	22,347	-	5,1
Fe ₂ O ₃	7,275	0,071	3,02
K ₂ O	3,063	1,564	-
CaO	1,617	0,544	63,71
TiO ₂	1,207	0,012	-
SO ₃	0,595	-	2,84
ZrO ₂	0,094	-	-
V ₂ O ₅	0,059	-	-
MnO	0,053	0,319	-
P ₂ O ₅	-	0,176	-
Cr ₂ O ₃	0,036	-	-
CuO	0,023	-	-
ZnO	0,022	0,006	-
SrO	0,021	0,002	-
CO ₂ (P.F.)	5,54	10,24	3,8

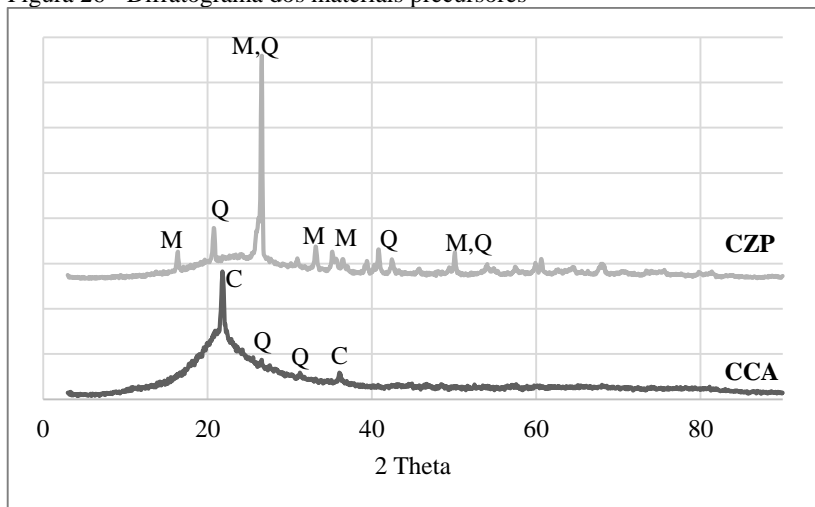
Onde observa-se que a cinza de casca de arroz tem elevado teor de sílica, próximo a 90%, sendo este basicamente seu principal composto. Já a cinza pesada apresenta aproximadamente 60% de sílica em sua composição, e possui também elevado teor de alumina, superior a 20%.

Com isso, baseando-se em relações molares, o traço com maior proporção de CZP teria mais condições de produzir produtos de reações mais próximos ao que se encontra na bibliografia, por este apresentar uma favorável relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, sendo esta de 2,59. Ye e Radlinska, 2016, utilizou uma escória onde essa relação foi de 2,35. Fang et al., 2018, aplicou em seu estudo cinza volante com de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,01. Já em estudo realizado também com cinza pesada, esta apresentou relação sílica/alumina de 2,74 (TOPÇU e TOPRAK, 2011). Com isso, os sistemas cinza pesada tem mais probabilidade de produzir um aluminossilicato mais próximo da bibliografia (N,C)-A-S-H.

4.1.2 Difração de Raios-X

O ensaio de DRX possibilitou identificação de alguns picos por análise cristalográfica, através do software Match!, onde M = mulita; Q = quartzo e C = cristobalita. Conforme pode-se observar na figura 26.

Figura 26 - Difratograma dos materiais precursores



Nota-se que os materiais precursores apresentaram uma predominância de estrutura amorfa, com poucos picos cristalinos, isso é mais visível na CCA, enquanto a CZP apresentou alguns picos de mulita e quartzo. Ambas já tinham passado pela etapa de tratamento para realização desta análise.

4.1.3 Massa Específica

Os resultados obtidos através do ensaio de picnômetro para obtenção da massa específica dos minerais, cimento Portland e areias estão apresentadas na tabela 8.

Tabela 8 - Massa específica e Blaine CZP, CCA, CPV-ARI, areia fina e areia média

Material	Massa específica média picnômetro (kg/m³)	Superfície Específica Blaine (m²/kg)
CZP	2510 ± 46	715,50
CCA	2120 ± 34	1174,00
CPV-ARI	3150 ± 52	500,50
Areia fina	2650 ± 04	-
Areia média	2620 ± 06	-

A CCA apresentou uma superfície específica Blaine consideravelmente superior aos outros precursores, indicando uma maior porção de material fino. É observado também que as cinzas apresentam massa específica bem inferior à do cimento Portland, sendo que a cinza de casca de arroz é a menor entre elas, além disso ela também apresenta a maior superfície específica entre os precursores.

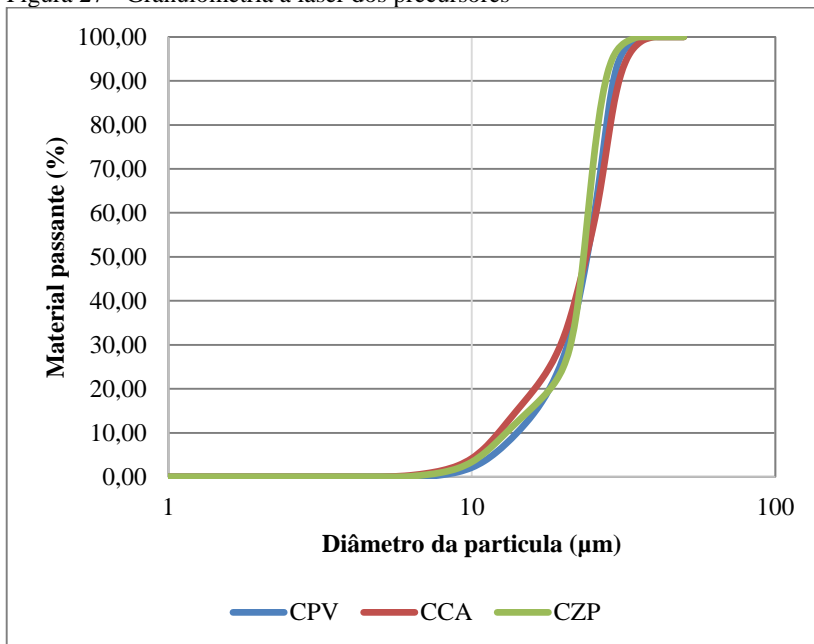
Através dos traço escolhidos a serem analisados em argamassa de 1:2 (precursor: areia), tem-se que decorrente da menor massa específica das cinzas o traço de apenas cimento Portland apresenta uma menor porcentagem de pasta, sendo $100_{CP} = 52,89\%$, $70_{CCA} = 59,92\%$, $70_{CZP} = 58,79\%$ e $35CCA_{35CZP} = 59,36\%$, o cálculo deste percentual de pasta na argamassa está apresentado no Apêndice A.

Os sistemas álcali-ativados apresentaram percentual muito próximo entre si, entretanto eles se distanciaram um pouco do traço de controle de apenas cimento Portland, contudo essa diferença é de no máximo 7%.

4.1.4 Granulometria a laser dos precursores

Para os materiais precursores foi realizada a análise de granulometria a laser para identificar a finura das partículas, onde as matérias primas já tinham passado por tratamento prévio, como moagem da CZP e passagem em peneira com abertura de 150 µm, sendo que este resultado está apresentado na figura 27.

Figura 27 - Granulometria a laser dos precursores



Das curvas de distribuição acumulada de tamanho de partículas obtidas observa-se que os materiais precursores apresentaram dimensões muito próximas. Segue na tabela 9 os valores de diâmetro D_{10} , D_{50} e D_{90} .

Tabela 9: Dimensões características das partículas dos materiais precursores

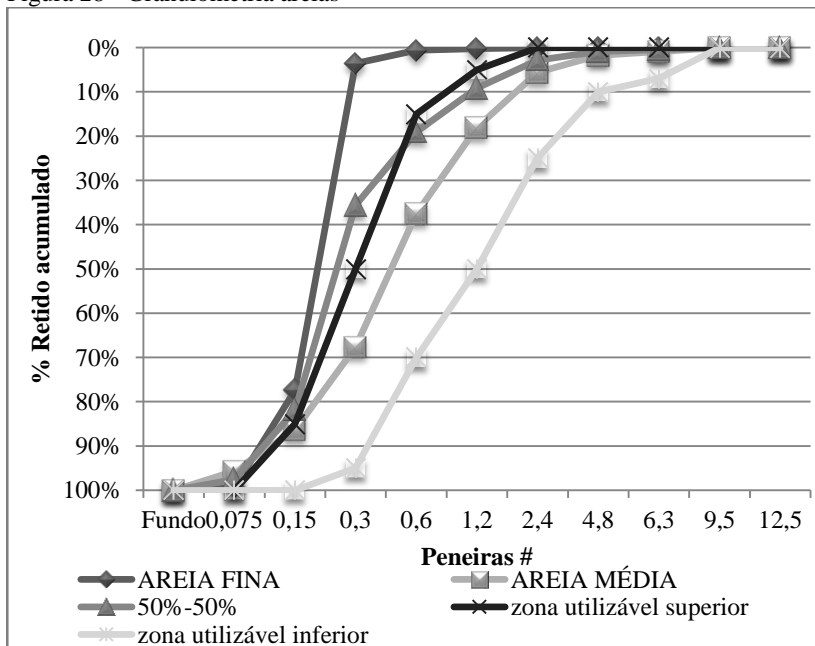
Tamanho de Partículas			
	D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{90} (µm)
CCA	1,945	15,56	44,00
CZP	2,312	13,08	26,16
CP	2,75	15,56	37,00

Onde se tem que a CCA apresenta 10 % das partículas menores que 1,945 µm, enquanto esse valor é superior para os demais, contudo ela apresenta 90 % das partículas menores que 44 µm, sendo que para os demais materiais as dimensões em que 90% das partículas que são inferiores é menor que esse valor. Com isso, se tem que a CCA apresenta uma faixa granulométrica mais abrangente quanto ao tamanho das partículas, enquanto a CZP tem uma faixa mais estreita.

4.1.5 Granulometria das Areias

Para a distribuição média acumulada do tamanho de partícula da areia foram ensaiadas duas amostras com baixa variação de resultados entre elas. Com isso, se tem que a distribuição média acumulada de tamanho de partículas da areia fina, média e mistura em 50%-50% entre estas duas está apresentada na figura 28.

Figura 28 - Granulometria areias



Com este resultado se percebe um alto conteúdo de finos na areia fina, a deixando muito fora da zona utilizável. Para se ter uma argamassa com maior trabalhabilidade se fez necessário a mistura da areia fina com outro tipo de areia, adotando-se assim como padrão para mistura de argamassas a composição 50% areia fina - 50% areia média.

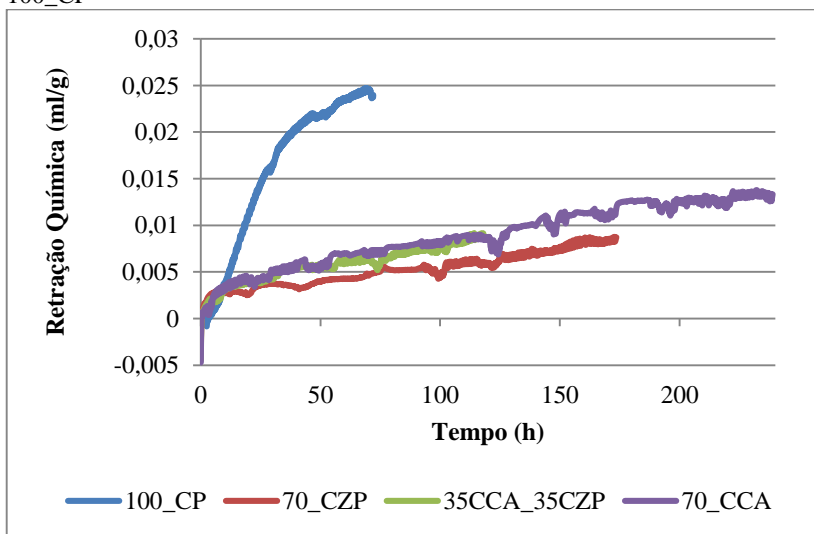
4.2 RETRAÇÃO

4.2.1 Retração Química

A retração química possibilitou observar as variações volumétricas da pasta decorrentes da contração, sendo esta, resultante das reações da pasta do cimento, onde o volume dos produtos reagidos é menor que o volume dos materiais antes de ocorrerem as primeiras reações. Esse parâmetro se correlaciona diretamente com a reatividade das pastas, ou seja, com o grau de reação.

Na figura 29, pode-se observar o comportamento da retração química nas primeiras horas de reação até indícios de estabilização nas curvas.

Figura 29 - Retração Química dos traços 70_CCA, 70_CZP_35CCA_35CZP e 100_CP



O cimento Portland apresentou retração química mais que duas vezes superior às dos sistemas álcali-ativados nos primeiros três dias de ensaio. Esse fator decorre da maior facilidade de diluição do cimento Portland, por se tratar de um CPV-ARI, cimento de alta resistência inicial.

Com relação a resultados obtidos na referência bibliográfica, se obteve retrações químicas inferiores no geral. Onde em sistemas AA de

escória de alto forno tiveram resultados duas vezes superiores aos desta pesquisa. Entretanto, o padrão da cinética do cimento Portland foi similar (CARTWRIGHT et al., 2013).

Já em pesquisas realizadas com cinza volante, os resultados e cinética da retração química foram similares aos sistemas ativados com solução de NaOH de baixa molaridade (HOJATI e RADLINSKA, 2017).

Os sistemas álcali-ativados apresentaram uma cinética próxima entre eles, sem uma evolução muito rápida na retração química, mas sim uma evolução gradual, onde o traço 70_CZP foi o que apresentou menor retração química, seguido do 35CCA_35CZP, sendo que este estava bem próximo ao 70_CCA. Esse fato pode ser decorrente do menor grau de reação dos sistemas AA, consequente da menor reatividade em comparação ao cimento Portland. Esse fenômeno também pode ser acompanhado na resistência mecânica, onde os AA's tem um ganho de resistência lento, no calor de hidratação acumulado. Contudo, esse fato não influencia nas retrações autógenas e por secagem, pois essas se mantêm altas apesar disso. Uma correlação entre a retração química e grau de reação das amostras pode ser acompanhado na tabela 10.

Tabela 10 - Correlação entre retração química e grau de reação

Amostra	Retração química aos 3 dias (ml/g)	Grau de reação médio 7 dias (%)
70_CZP	0,005	70,12
70_CCA	0,007	57,30
35CCA_35CZP	0,006	69,43
100_CP	0,024	88,73

A partir disso, se tem que para os sistemas AA o grau de reação não se correlacionou, sendo que o traço 70_CZP apresentou maior grau de reação e a menor retração química entre os sistemas álcali-ativados. Esse fato se difere da bibliografia, onde grau de reação e retração química se correlacionam, usando os mesmos métodos de ensaio (CARTWRIGHT et al., 2013; HOJATI e RADLINSKA, 2017).

4.2.2 Retração Autógena

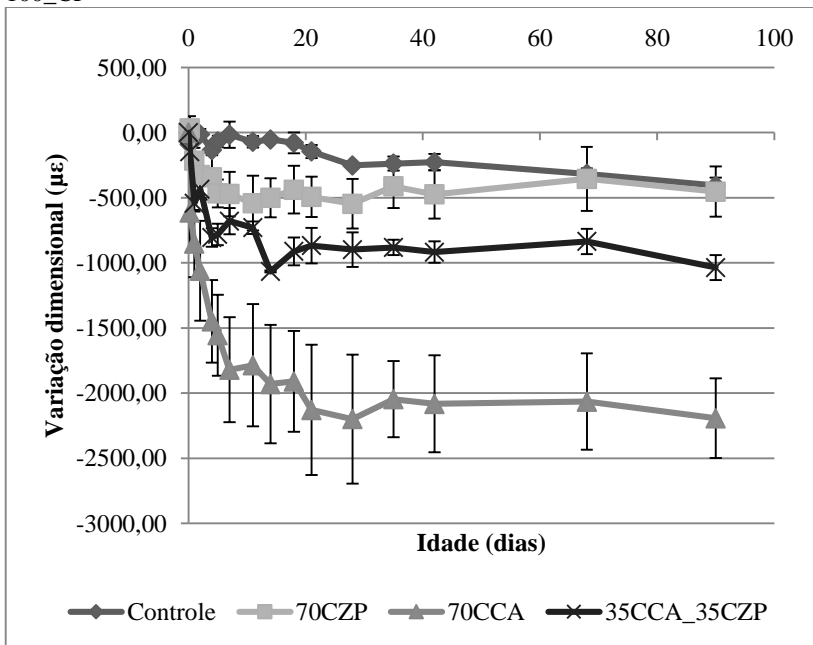
As medições de retração autógena tiveram início após 18 horas da mistura, sendo esta medida L_0 , onde até esse momento elas permaneceram em molde bem vedadas, e após desmoldagem foram seladas novamente com várias camadas de plástico filme de PVC,

seguidas de papel alumínio, onde não se teve variação de massa considerável em nenhum corpo-de-prova.

Quanto maior a proporção de CCA maior foi a retração autógena, onde o traço 35CCA_35CZP foi aproximadamente duas vezes superior ao 70_CZP e o 70_CCA também apresentou resultados em torno de duas vezes maior que o 35CCA_35CZP. Além disso, as amostras 70_CZP, tiveram retrações bem próximas dos traços de Controle 100_CPV-ARI, ou seja, retrações autógenas consideravelmente baixas.

Na figura 30, a seguir, tem-se a média das variações dimensionais de três amostras para cada traço, sendo que os valores obtidos por amostra estão disponíveis no Apêndice B.

Figura 30 - Retração Autógena dos traços 70_CCA, 70_CZP_ 35CCA_35CZP e 100_CP



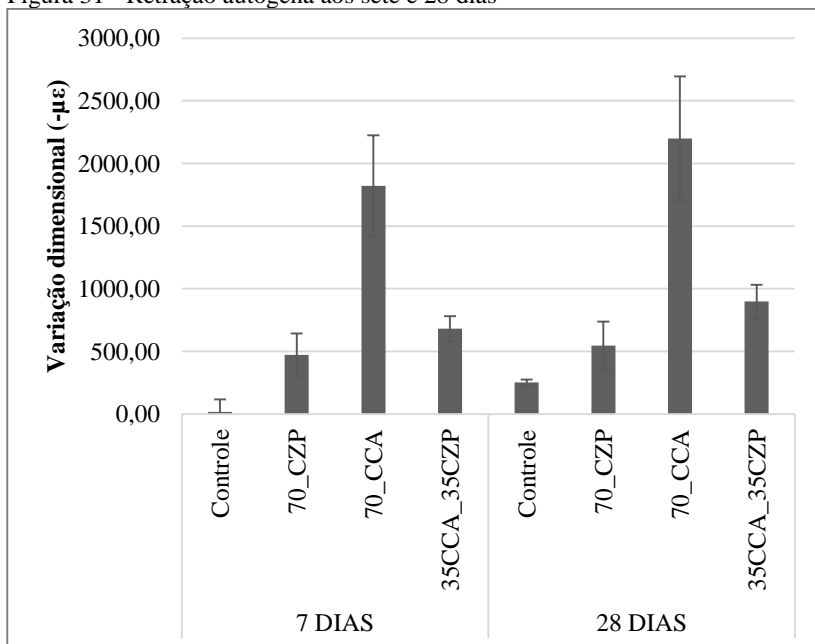
A sequência em que os três sistemas álcali-ativados se ordenam com relação a maiores retrações é a mesma observada na retração química: 70_CCA > 35CCA_35CZP > 70_CZP.

Através disso, percebe-se também a maior reatividade das amostras com CCA em comparação com as de CZP, pois o 70_CZP demonstrou retrações bem próximas à zero às 6 horas, e após um dia já

superou a retração do Controle (100_CPV-ARI), demonstrando que suas retrações foram mais lentas que as dos demais traços.

As curvas apresentaram maiores inclinações até os sete dias de ensaio, tendendo a uma estabilização na retração autógena a partir dos 21 dias. Pode-se perceber através da figura 31 um pequeno incremento nas retrações entre as idades de sete e 28 dias.

Figura 31 - Retração autógena aos sete e 28 dias



A cinza pesada na matriz dos sistemas AA's impediu o desenvolvimento de grandes retrações autógenas, como pode-se ver no traço 35CCA_35CZP. Isso pode ter sido ocasionado pela influência dessa na porosidade do sistema, reduzindo o impacto causado pela CCA no desenvolvimento de maior porção de microporos na matriz, reduzindo os efeitos de auto-dessecação. Esse mecanismo será melhor discutido no ensaio de adsorção e dessorção de nitrogênio, através da análise de distribuição de poros (BJH).

Outro fato apresentado na figura 31 é o desvio padrão que se demonstrou considerável neste ensaio, isso ocorreu devido à vedação realizada nos CP's que acarretou em uma superfície de leitura dos pinos um pouco irregular, acarretando em maior desvio padrão na média das

amostras de 70_CCA. Por esta apresentar a maior retração autógena o desvio padrão ainda se apresenta dentro dos limites.

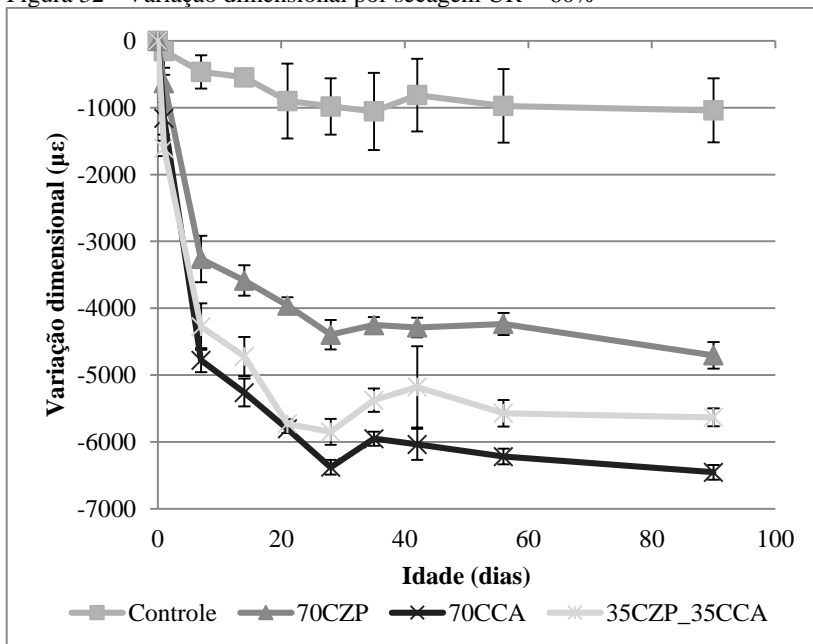
4.2.3 Retração Hidráulica

4.2.3.1 Cura em umidade relativa normal ($60 \pm 5\%$)

No ensaio de retração hidráulica para uma UR próxima à 60% foi notável a superior magnitude das amostras de sistemas álcali-ativados, sendo que quanto maior a quantidade de CCA maior foi a retração, assim como ocorreu na retração autógena.

A partir dos 28 dias foi observada uma estabilização nas curvas de retração, sendo que até os sete dias a curva mostrou uma maior inclinação, como pode-se observar no gráfico da figura 32 a seguir. Estão apresentadas as médias das variações dimensionais, o Apêndice C apresenta as variações dimensionais por amostra.

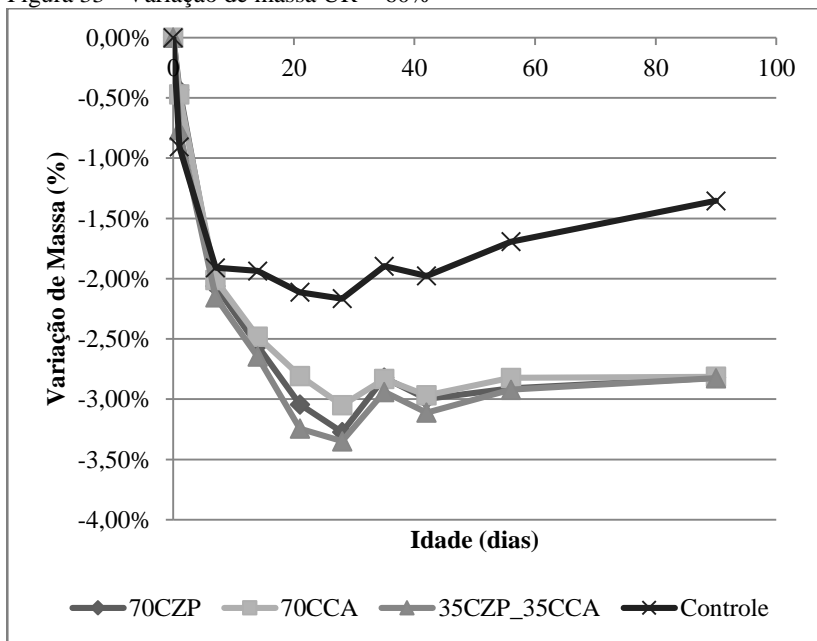
Figura 32 - Variação dimensional por secagem UR $\approx 60\%$



Neste ensaio o traço 70_CZP apresentou resultados aproximadamente quatro vezes maiores que o cimento Portland, em sequência se tem o 35CCA_35CZP cinco vezes maior e o 70_CCA em torno de seis vezes maior que o 100_CP.

Já para a perda de massa, até aos 21 dias de ensaio se teve uma inclinação de curva acentuada para os AA's, sendo que ambos os traços apresentaram cinética similar, alcançando o maior pico superior a 3% (35CCA_35CZP) nas amostras de AA. Já as amostras de cimento Portland chegaram próximo aos 2% aos 7 dias e depois disso se teve uma estabilização na curva. As amostras com 70_CZP apresentaram maior perda de massa que as com 70_CCA, apesar das primeiras apresentarem maiores retrações, conforme pode-se observar na figura 33.

Figura 33 - Variação de massa UR \approx 60%



É notável que os sistemas álcali-ativados tiveram uma perda de massa, decorrente da perda de água, superior a duas vezes a do cimento Portland. Isso pode indicar uma maior quantidade de água livre no sistema, considerando que as amostras foram configuradas com a

mesma quantidade de água. Muitos autores vem notando que a maior porção de água livre nos sistemas AA é um dos principais responsáveis pela grande magnitude de retração por secagem nesses sistemas (MASTALI et al., 2018).

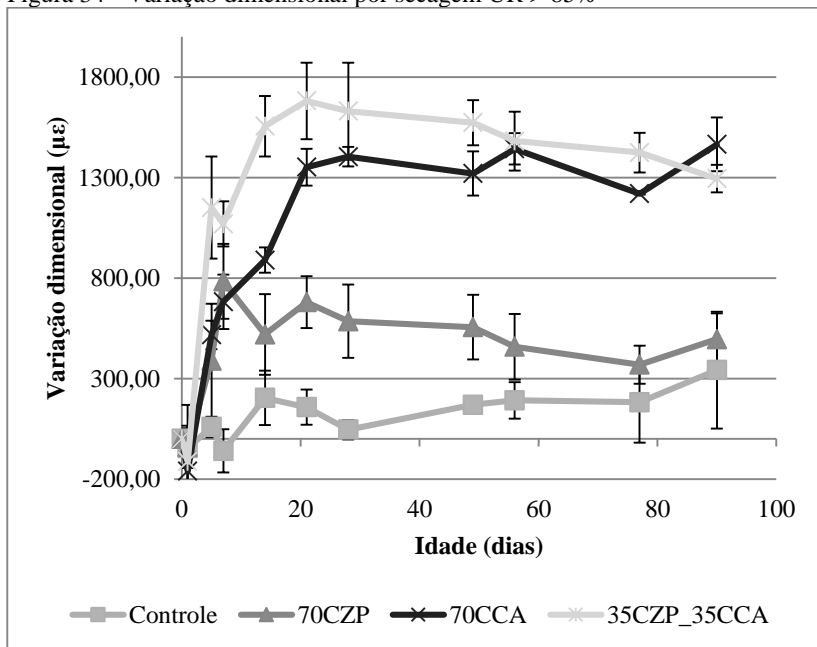
O fato da variação de massa não estar diretamente relacionada com a retração hidráulica pode ser decorrente de uma maior facilidade de desprendimento de água das partículas de CZP, sendo que esta pode estar disposta em capilares que não ocasionam retrações, conforme foi observado por outros autores (XIE e OZBAKKALOGLU, 2015).

Para a análise de retração hidráulica em ambiente com umidade relativa controlada de 60% observou-se que os CP's do traço 70_CZP apresentaram eflorescência a partir das primeiras 24 horas após a desmoldagem, Apêndice D.

4.2.3.2 Cura em umidade relativa alta (> 85%)

Com esse tipo de cura se teve magnitudes de variações geométricas pequenas comparadas as do ensaio com UR 60%, onde até os sete dias não foram notadas variações nas amostras de CPV-ARI, e para os sistemas álcali-ativados teve-se pequenas expansões, onde os valores mais consideráveis foram para as amostras de 35CCA_35CZP, conforme pode-se observar no gráfico da figura 34. O Apêndice E apresenta as variações dimensionais a alta UR por amostra.

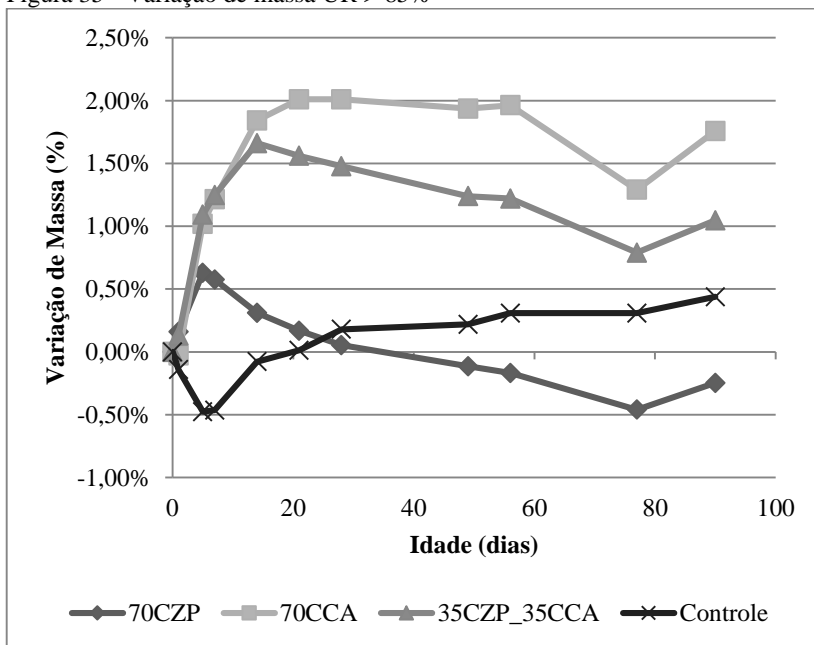
Figura 34 - Variação dimensional por secagem UR > 85%



Percebe-se que até os 21 dias teve uma tendência de expansões nas amostras, e depois disso, um decréscimo nas curvas, tendendo a uma estabilização. Os valores finais de variação dimensional foram: 70_CCA = 1465,33 $\mu\epsilon$; 35CCA_35CZP = 1294,67 $\mu\epsilon$; 70_CZP = 496,00 $\mu\epsilon$; 100_CP = 342 $\mu\epsilon$.

Com isso, se percebe a grande influência da água nas retrações de sistemas AA, decorrentes da facilidade de absorção e desprendimento de água nos poros dessas matrizes cimentícias, onde em sistemas com CCA se percebe ainda mais essa influência. Isso também é pode ser observado no gráfico de variação de massa destas amostras, na figura 35.

Figura 35 - Variação de massa UR > 85%



Percebe-se que a matriz contendo 70_CCA apresentou maior facilidade de absorção de água comparada com a de 70_CZP, onde esta apresentou baixa absorção de água. Em estudo realizado com esses mesmos materiais, foi demonstrado que quanto maior o incremento de CCA nesse tipo de matriz AA, maior a porosidade aberta do sistema, justificando a maior absorção de água dos traços com CCA (TAMBARA JÚNIOR et al., 2018).

De modo geral, nos dois traços contendo CZP observou-se que após considerável absorção de água até os 14 dias, teve-se uma queda nas curvas, demonstrando facilidade de desprendimento da água que foi absorvida inicialmente, conforme foi visto no ensaio com cura à UR de 60%.

Outro fato que pode-se concluir sobre a variação de massa e a variação dimensional em alta umidade relativa foi que os sistemas álcali-ativados não mostram relação entre a perda de massa e a variação dimensional. Sendo que o traço 35CCA_35CZP foi o que mais apresentou ganho de massa, entretanto não foi o que teve maior expansão. Isso também ocorreu com o traço 70_CZP, que após os 28 dias apresentou menor ganho de massa, entretanto apresentou maior

expansão que o 100_CP a partir desse período. Esse fato indica que cada sistema AA's possui suas particularidades, como sua própria microestrutura, que ocasionam em mecanismos distintos entre estes sistemas.

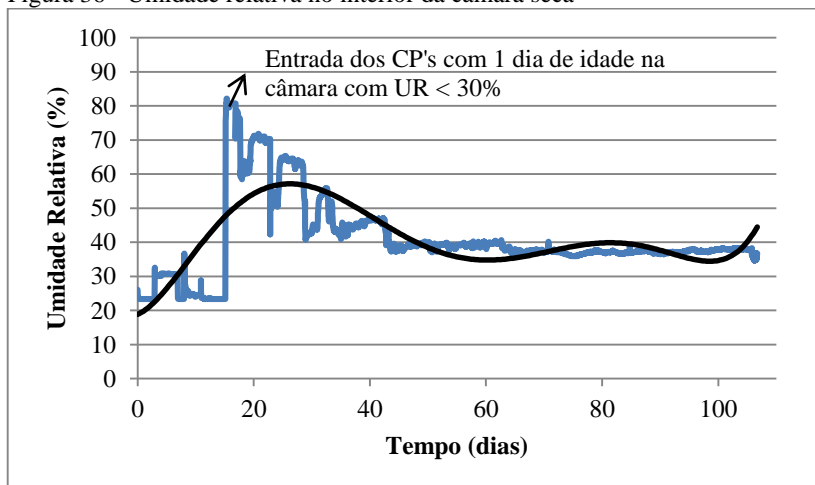
Com isso, se tem que além da influência da absorção e perda de água acarretados pela umidade relativa, tem-se também outros fatores que influenciaram na retração hidráulica com UR > 85%. Ye e Radlinska, 2016, relatam em sua pesquisa, que em altas umidades relativas os sistemas AA tendem a apresentar formação de novas camadas na matriz dos géis aluminossilicatos, e também um aumento no comprimento das cadeias, indicando uma maior polimerização, o que também pode afetar na variação dimensional dos sistemas.

Nesse ensaio teve-se também pequenas variações de umidade no decorrer do tempo no interior da câmara úmida, por essa apresentar grandes dimensões, o que pode ter influência em alguns resultados. Entretanto o objetivo de manter alta umidade no interior da câmara foi alcançado, com umidade relativa de $90 \pm 5\%$.

4.2.3.3 Cura em umidade relativa baixa (< 40%)

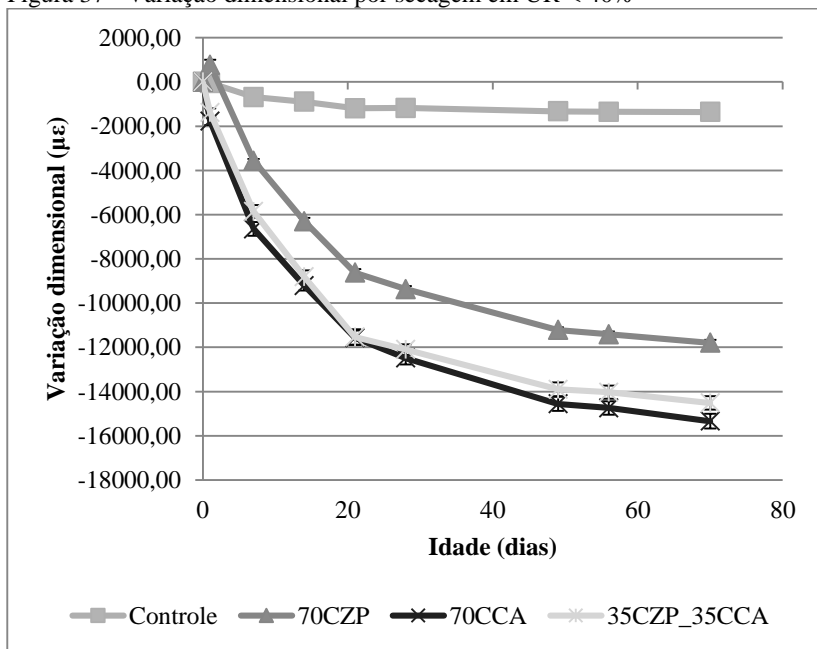
No desenvolvimento de uma câmara úmida que fosse capaz de alcançar uma baixa umidade relativa foi adotada a confecção de um ambiente em caixa de poliestireno vedada, onde em sua parte inferior foi adicionada uma quantidade de 5,0 kg de sílica gel. Com isso, conseguiu-se que a umidade no interior dessa câmara permanecesse abaixo de 30%. Contudo com a introdução dos corpos-de-prova nesse ambiente teve-se um acréscimo significativo de umidade no interior da câmara, porém, com o passar do tempo à sílica gel conseguiu absorver a água livre dos CP's, estabilizando assim uma baixa umidade relativa no interior da câmara, como pode observar na figura 36.

Figura 36 - Umidade relativa no interior da câmara seca



Na figura 37, pode-se observar a maior magnitude de retrações quando as amostras foram sujeitas a uma baixa umidade relativa, sendo que o Apêndice F apresenta a variação dimensional a baixa UR por amostra. Onde os traços com cinza de casca de arroz apresentaram retração sete vezes superior ao cimento Portland, e o com apenas cinza pesada, cinco vezes superior ao traço de referência.

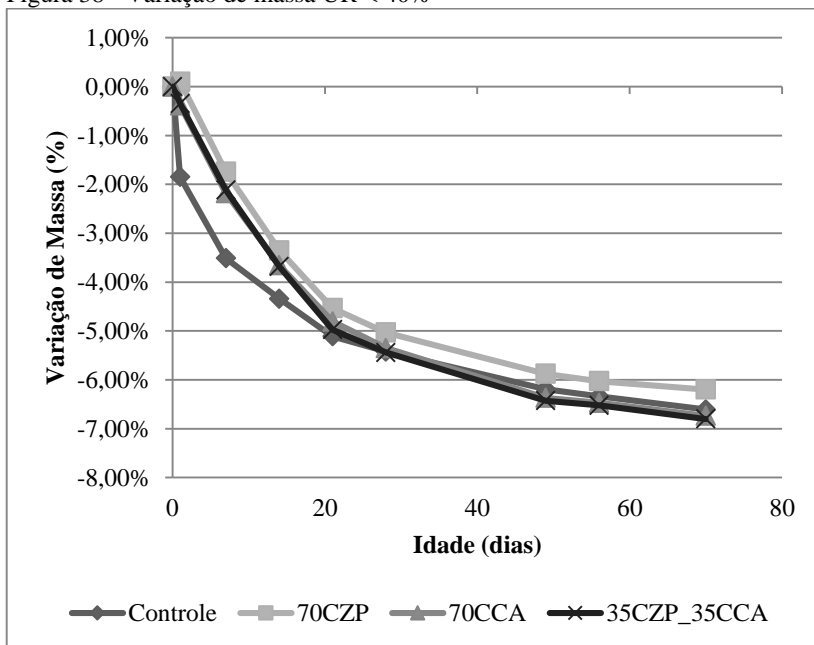
Figura 37 - Variação dimensional por secagem em UR < 40%



Através da figura 37, acima, se percebe um ordenamento de retrações similares à cura em UR de 60%, entretanto, com maiores magnitudes e uma menor diferença entre as retrações do 70_CCA e 35CCA_35CZP. É notável também que as linhas tendem a uma estabilização próxima aos 28 dias.

Com relação à variação de massa das amostras também foi verificada uma elevada perda de massa aos 28 dias, comparado aos outros regimes de cura, conforme se pode observar na figura 38.

Figura 38 - Variação de massa UR < 40%

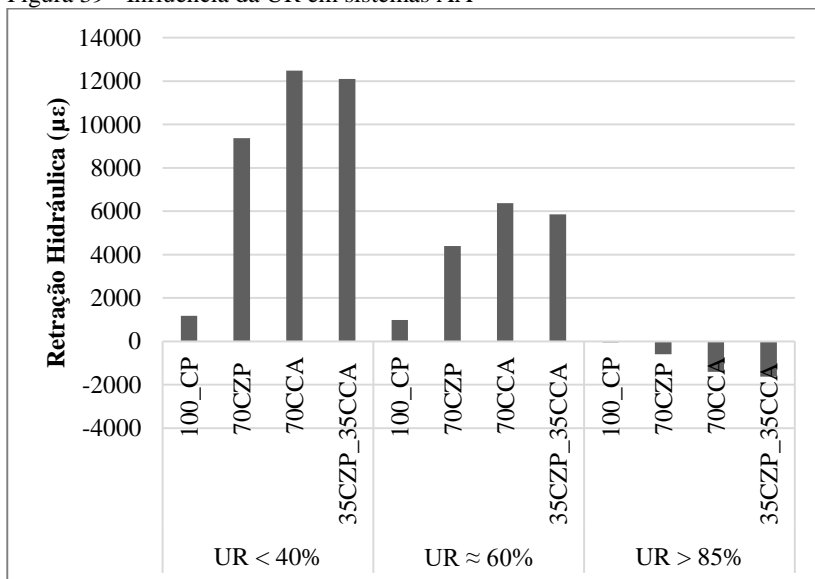


Com relação à variação de massa, foi notável a maior facilidade de perda de água das amostras 100_CP nas idades iniciais, sendo que com o passar do tempo todos os traços se aproximaram com relação à quantidade de água perdida para o ambiente. Assim, tem-se que a baixa umidade relativa proporcionou uma grande perda de água ao CP, entretanto isso não refletiu na retração. Já para os sistemas AA, teve-se um grande reflexo na retração. Essa maior retração pode ser decorrente da reorganização da estrutura se densificando, e com isso perdendo algumas intercamadas de água (YE e RADLÍNSKA, 2016).

4.2.3.4 Influência da umidade relativa do ar na retração hidráulica

Para facilitar a visualização da influência da umidade relativa do ar na retração hidráulica em sistemas AA, foi feito um gráfico comparativo entre os traços analisados aos 28 dias, sendo esta uma idade de estabilização das curvas de retração, conforme pode-se acompanhar pela figura 39.

Figura 39 - Influência da UR em sistemas AA



Observa-se que para o cimento Portland as retrações em diferentes curas tiveram resultados variáveis, porém, se mantiveram próximas apesar da variação de umidade. Já para os sistemas AA teve-se grande variação entre as retrações em diferentes curas de umidade relativa do ar, variando em até quatro vezes entre os resultados.

Para confirmação da grande influência da umidade sobre a retração em sistemas álcali-ativados também foi realizado a análise estatística ANOVA nos sistemas, com intervalo de confiança de 95%. Onde as variáveis analisadas foram as três condições de umidade relativa de exposição das amostras e o teor de CCA nos traços. Considerando que o 70_CZP igual a 0CCA, a mistura ternária entre CCA, CZP e CP sendo o 35CCA e o 70_CCA igual a 70CCA. Sendo que o resultado de retração analisado foi aos 28 dias de idade, pois essa tem grande representatividade nas retrações dos sistemas. O resultado pode ser visualizado na tabela 11.

Tabela 11 - Análise de Variância para retração por secagem aos 28 dias

ANOVA para Retração aos 28d ($R^2 = 0,99369$)						
Fonte	SQ	GDL	MQ	F	p	Obs.:
Umidade	2,36E+08	1	2,36E+08	764,31	1,16E-06	Significativo
Teor de CCA	2,75E+06	1	2,75E+06	8,91	3,06E-02	Significativo
Umidade x Teor de CCA	3,99E+06	1	3,99E+06	12,93	1,56E-02	Significativo
Resíduo	1,54E+06	5	3,08E+05			
Total	2,44E+08	8				

Os resultados obtidos pela ANOVA para a retração por secagem mostram que ambas as variáveis têm influência significativa na retração, sendo que a umidade tem maior influência que o teor de CCA, decorrente do maior valor de F e menor valor de p. Além disso, a interação entre os fatores (umidade x teor de CCA) tem maior influência que apenas o teor de CCA.

Esse fenômeno pode ser explicado tanto pela água livre no sistema AA, que não se liga quimicamente para a produção dos géis de aluminossilicatos, como ocorre para a produção do C-S-H do CP (MASTALI et al., 2018), quanto pela baixa reatividade, onde se tem maior número de grãos anidros na matriz, sendo esses elementos mais suscetíveis a absorção e dessorção de água (YUAN et al., 2017). E também pela reorganização que ocorre em nível microestrutural nas camadas do aluminossilicato decorrente de sua polimerização (YE e RADLINSKA, 2016).

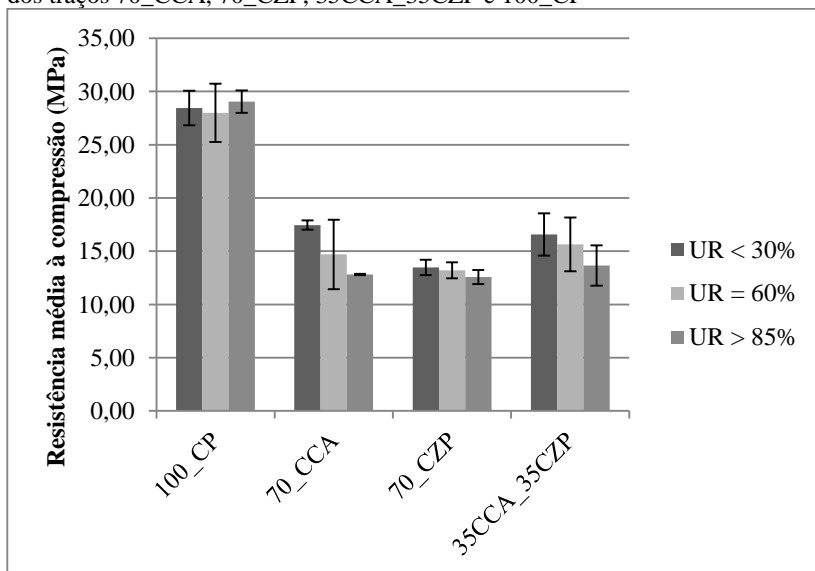
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS E REATIVIDADE

4.3.1 Resistência mecânica

4.3.1.1 Resistência à Compressão em diferentes umidades relativas de cura

Foi realizado ensaio de resistência mecânica à compressão para analisar a influência da umidade relativa de cura nos traços, conforme se pode observar na figura 40.

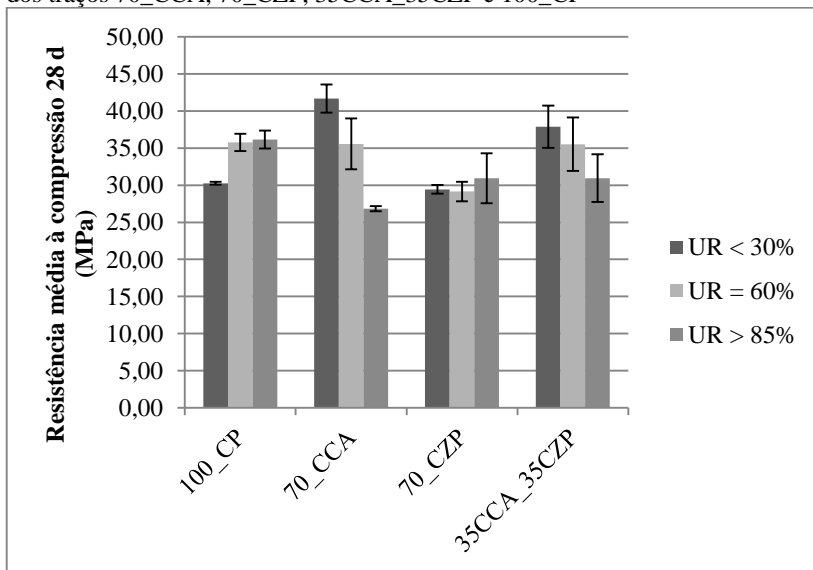
Figura 40 - Resistência à compressão com diferentes UR's de cura aos sete dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



Com isso, verifica-se pouca influência da umidade relativa de cura na resistência à compressão. Sendo que os traços onde foi notada uma diferença foram os contendo CCA em sua matriz.

Já aos 28 dias pode-se observar maior influência da umidade nas resistências a compressão dos traços com cinza de casca de arroz, sendo que o 70_CCA foi o que se apresentou mais suscetível a variação de umidade de cura, como pode-se observar na figura 41.

Figura 41 - Resistência à compressão com diferentes UR's de cura aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



As resistências a compressão aos sete e 28 dias por amostra estão disponíveis no Apêndice G.

A partir dos resultados, figura 50, nota-se que os sistemas alcali-ativados apresentaram maior resistência em cura com umidade relativa abaixo de 40%, onde para o traço 70_CCA se teve um aumento superior a 5 MPa, decorrente apenas da variação de cura. Já para o cimento Portland a cura seca foi prejudicial, reduzindo em 5,0 MPa sua resistência à compressão.

Para comprovação da influência da umidade relativa na resistência à compressão, foi realizada uma análise de variância com os resultados dos cimentos álcali ativados, com intervalo de confiança de 95%, conforme pode-se observar na tabela 12.

Tabela 12 - Análise de Variância para Resistência à Compressão aos 28 dias

ANOVA para Resistência à Compressão ($R^2 = 0,92597$)

Fonte	SQ	GDL	MQ	F	p	Obs.:
Umidade	68,96	1	68,96	25,06	4,08E-03	Significativo
Teor de CCA	30,98	1	30,98	11,26	2,02E-02	Significativo

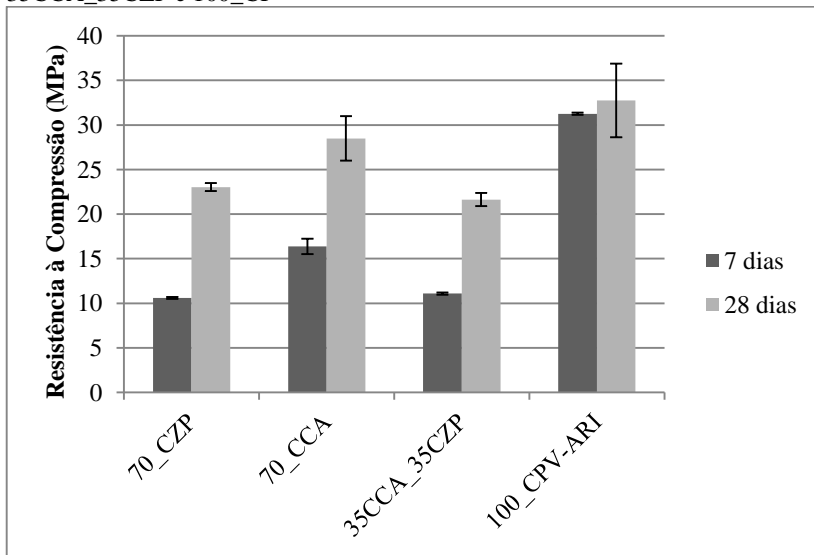
Umidade x Teor de CCA	67,81	1	67,81	24,64	4,23E-03	Significativo
Resíduo	13,76	5	2,75			
Total	185,86	8				

Com isso, tem-se que a umidade e teor de CCA possuem influência significativa na resistência à compressão. Sendo que a umidade teve maior influência que o teor de CCA.

4.3.1.2 Resistência mecânica autógena

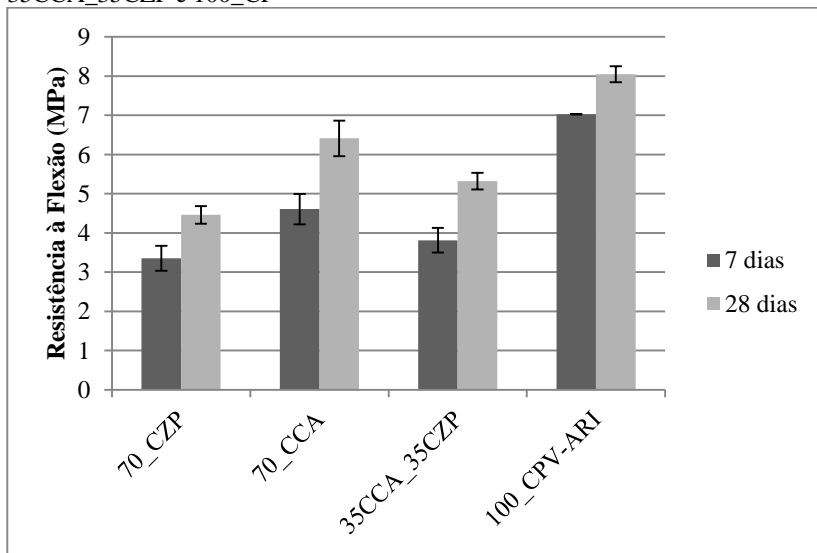
Outro fator considerado para análise da resistência mecânica foi a cura autógena, ou seja, sem troca de umidade dos CP's com o ambiente externo, onde verificou-se outros parâmetros como a resistência à compressão, flexão e módulo de elasticidade dinâmico. Para os ensaios de resistência mecânica à compressão e flexão, se teve maiores resultados de acordo com a maior quantidade de CCA nos traços. Já para o módulo de elasticidade o traço de apenas CZP com CP apresentou maiores resultados, conforme pode-se observar nas figuras 42, 43 e 44.

Figura 42 - Resistência à Compressão autógena dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CPV



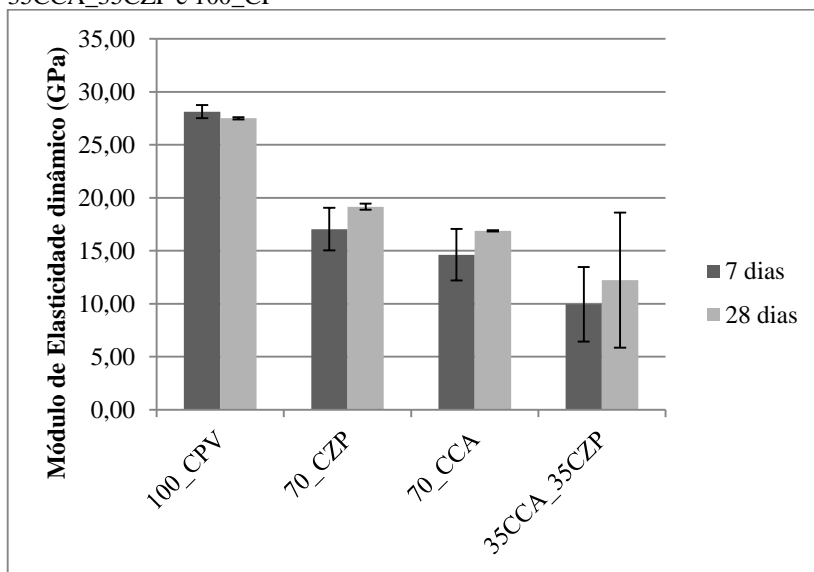
Se percebe que os sistemas AA apresentam maior evolução de resistência mecânica entre os sete e 28 dias, enquanto a resistência a compressão do cimento Portland aos sete dias é muito próxima da obtida aos 28. Onde o traço 70_CCA apresentou resultados bem próximos ao referência, próximo aos 30 MPa, seguido pelo 70_CZP próximo aos 25 MPa, e por último o 35CCA_35CZP próximo aos 20 MPa aos 28 dias.

Figura 43 - Resistência à Tração na Flexão dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



Com relação a resistência à tração flexão, apresentada na figura 43, tem-se que os sistemas AA não se aproximaram aos 28 dias dos valores obtidos pelo traço de referência, como ocorreu nos ensaios a compressão. Entretanto, ainda se percebe a maior evolução de resistência dos sete para os 28 dias nos álcali-ativados. Os resultados por amostra de resistência a flexão estão disponíveis no Apêndice H.

Figura 44 - Módulo de Elasticidade Dinâmico dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



No ensaio de módulo de elasticidade dinâmico, apresentado na figura 44, teve-se pouca variação de resultados entre os sete e 28 dias, sendo que para o cimento Portland foi obtido resultado menor aos 28 dias. Nos sistemas Álcali-ativados o traço 70_CZP apresentou resultados superiores ao 70_CCA, fato que não ocorreu nos ensaios anteriores, seguido pelo 70_CCA e 35CCA_35CZP.

A média da velocidade de propagação das ondas pode ser acompanhada pela tabela 13.

Tabela 13 - Velocidade de propagação de ondas do ensaio de módulo de elasticidade dinâmico (mm/ μ s)

Traço	7 dias	28 dias
100_CPV	3,87	3,83
70_CZP	2,96	3,15
70_CCA	2,81	3,03
35CCA_35CZP	2,28	2,51

Sendo este um dos parâmetros que define o módulo de elasticidade, tem-se que a velocidade para o traço de referência reduziu de sete para 28 dias, enquanto aumentou para os sistemas AA.

4.3.2 Porosidade Aberta

Os resultados obtidos no ensaio de absorção de água por imersão durante 72 horas e porosidade aberta, ou índice de vazios, estão relacionados na tabela 14, onde as argamassas foram ensaiadas após 28 dias de cura.

Tabela 14 - Absorção e porosidade aberta dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP

Traço	Tipo de cura	Absorção (%)	Porosidade Aberta (%)
70_CCA	Autógena	8,56	16,65
	UR < 40%	7,81	15,95
	UR = 60%	7,85	15,91
	UR > 85%	9,58	19,13
70_CZP	Autógena	8,79	17,48
	UR < 40%	9,68	19,16
	UR = 60%	9,43	18,90
	UR > 85%	10,11	18,96
35CCA_35CZP	Autógena	8,48	16,66
	UR < 40%	8,86	17,67
	UR = 60%	8,18	15,68
	UR > 85%	9,60	18,14
100_CP	UR < 40%	10,78	19,64
	UR = 60%	10,32	19,87
	UR > 85%	9,89	18,70

A partir destes resultados, é possível observar que cada sistema teve um comportamento diferente para diferentes tipos de cura, sendo que na cura autógena os traços 70_CZP, 35CCA_35CZP e 70_CCA apresentaram resultados muito próximos.

Para analisar se a umidade ou teor de CCA nos sistemas álcali-ativados tiveram influência na porosidade por absorção de água capilar foi realizada uma análise estatística de variância (ANOVA), com intervalo de confiança de 95%, conforme pode-se acompanhar pela tabela 15.

Tabela 15 - Análise de Variância para a porosidade aberta dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP

ANOVA para Porosidade aberta ($R^2 = 0,6438$)						
Fonte	SQ	GDL	MQ	F	p	Obs.:
Umidade	2,33	1	2,33	1,84	0,23	Não significativo
Teor de CCA	5,67	1	5,67	4,48	0,09	Não significativo
Umidade x Teor de CCA	3,03	1	3,03	2,40	0,18	Não significativo
Resíduo	6,32	5	1,26			
Total	17,74	8				

A partir disso, tem-se que nem a umidade e nem o teor de CCA afetaram significativamente na porosidade aberta dos sistemas álcali-ativados.

Contudo, observa-se na tabela 14 que para o cimento Portland as amostras que foram submetidas por 28 dias a uma cura em umidade relativa alta tiveram uma menor porosidade aberta, já para os sistemas álcali-ativados a porosidade aberta foi superior nas amostras submetidas à cura úmida quando comparada aos outros tipos de cura.

Esse fato pode se correlacionar com a variação de massa em alta umidade relativa, sendo que esta não estava diretamente ligada a variação dimensional, justificando assim que outros fatores têm influência na retração, além do movimento da água livre nos capilares, como a reorganização e polimerização que ocorrem no aluminossilicato (YE e RADLÍNSKA, 2016).

Nas figuras 45, 46, 47 e 48, tem-se o comportamento de absorção de água ao longo das 72 horas para os distintos regimes de umidade relativa.

Figura 45 – Absorção de água por imersão regime de cura autógena dos sistemas AA's

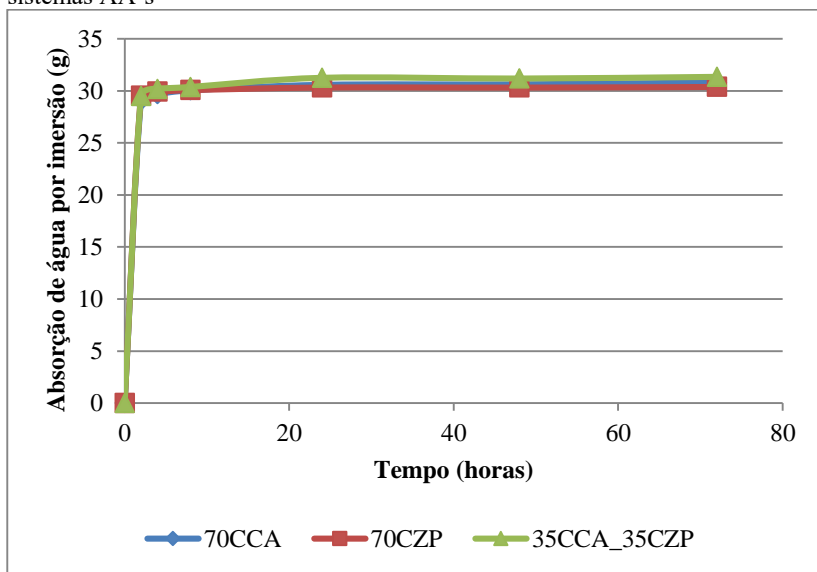


Figura 46 - Absorção de água por imersão UR < 40% dos sistemas AA's

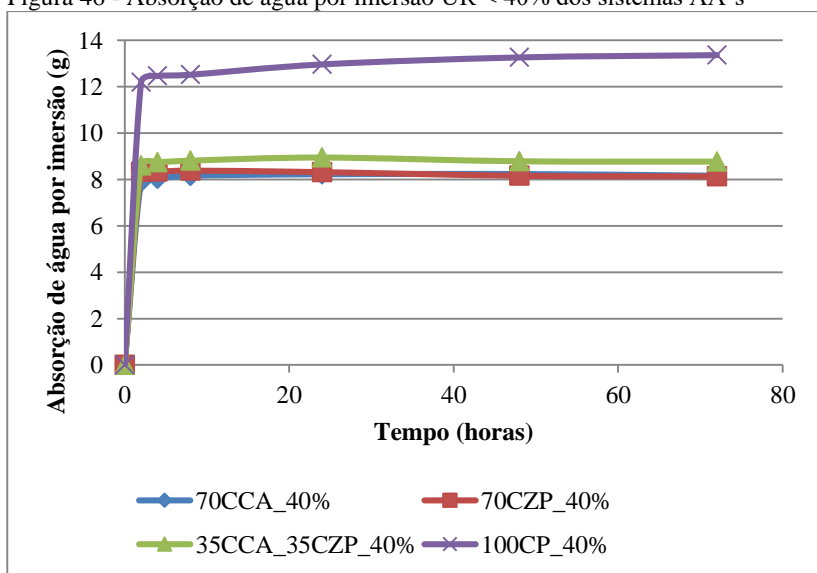


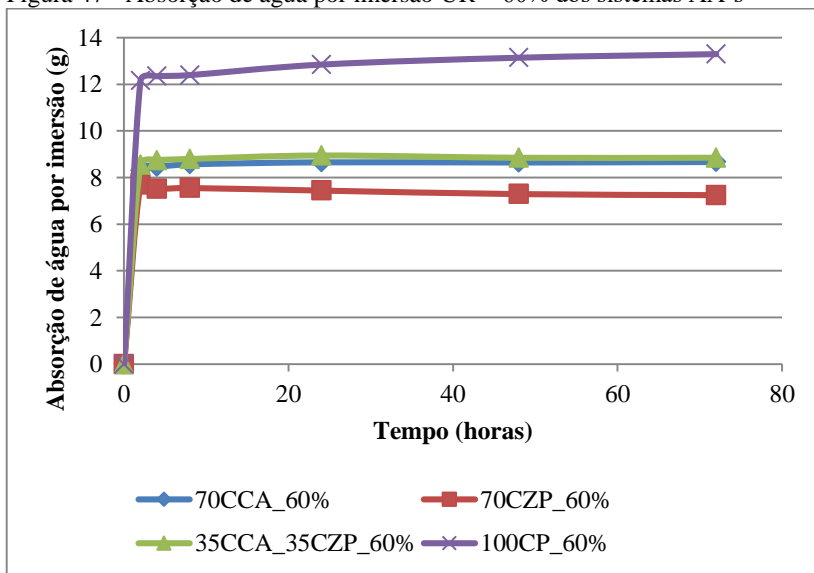
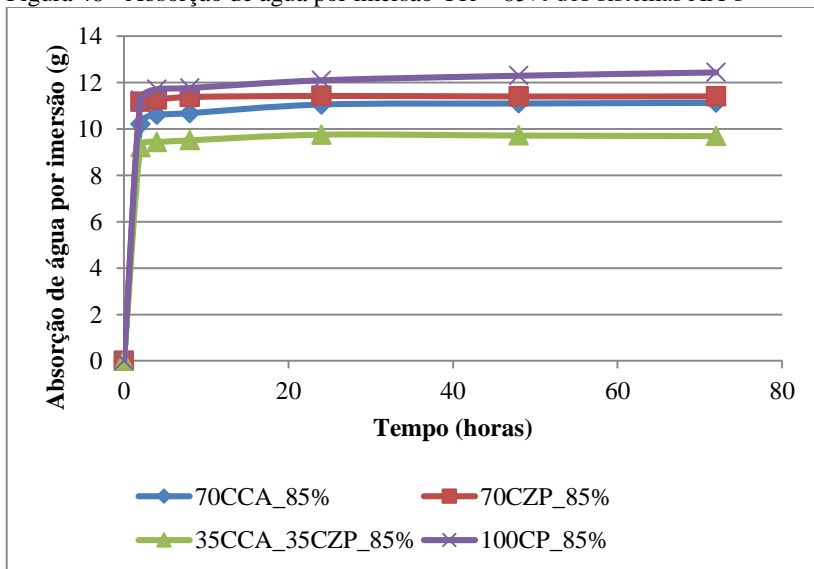
Figura 47 - Absorção de água por imersão UR \approx 60% dos sistemas AA's

Figura 48 - Absorção de água por imersão UR > 85% dos sistemas AA's



Observa-se que para a cura autógena os sistemas álcali ativados tiveram quase a mesma cinética de absorção de água. Já para os regimes de UR inferior a 40% e próxima a 60% o cimento Portland teve uma absorção quase duas vezes superior aos AA's, que se mantiveram próximos. Na cura úmida, superior a 85% de umidade relativa, as amostras tiveram comportamento similar, onde o CP ainda absorveu mais água, seguido pelo 70_CZP, 70_CCA e por último 35CCA_35CZP. Este fato comprova que a cura úmida realmente afetou na matriz estrutural do sistemas álcali-ativados.

4.3.3 Grau de Reação

Para a análise de grau de reação por dissolução em ácido aos sete dias, notou-se que a matriz álcali-ativada de cinza pesada teve maior dissolução em ácido em comparação a cinza de casca de arroz, o que significa que o traço 70_CZP apresentou menor quantidade de material precursor não reagido aos sete dias, apesar deste traço apresentar menores resistências mecânicas à compressão. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 16.

Tabela 16 - Grau de Reação dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP

Amostra	Média 7d	Desvio padrão 7d	Média 28d	Desvio padrão 28d
70_CZP	70,12	13,13	73,56	0,63
70_CCA	57,30	5,38	67,73	5,33
35CCA_35CZP	69,43	4,71	69,60	4,94
100_CP	88,73	0,60	96,49	0,94

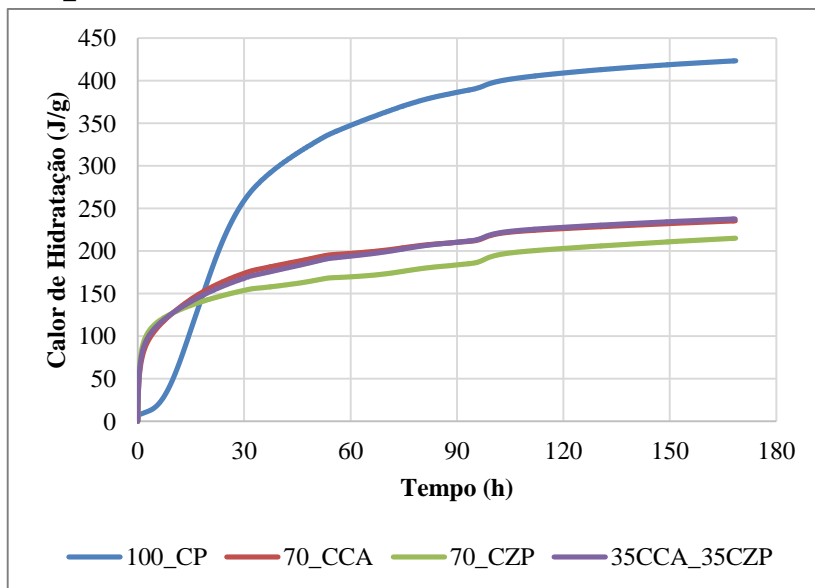
Aos 28 dias notou-se que o comportamento de dissolução em ácido dos sistemas álcali-ativados manteve o mesmo padrão, onde os traços com maiores proporções de CZP tiveram maior dissolução dos produtos de reação em ácido. Contudo, é possível se notar uma maior evolução no traço 70_CCA entre os sete e 28 dias.

4.3.4 Calorimetria

No ensaio de calorimetria foi possível verificar um padrão nas curvas de calor de hidratação dos sistemas álcali-ativados, onde

apresentaram um calor acumulado inferior ao do cimento Portland, conforme pode-se observar na figura 49.

Figura 49 - Calor de Hidratação dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP

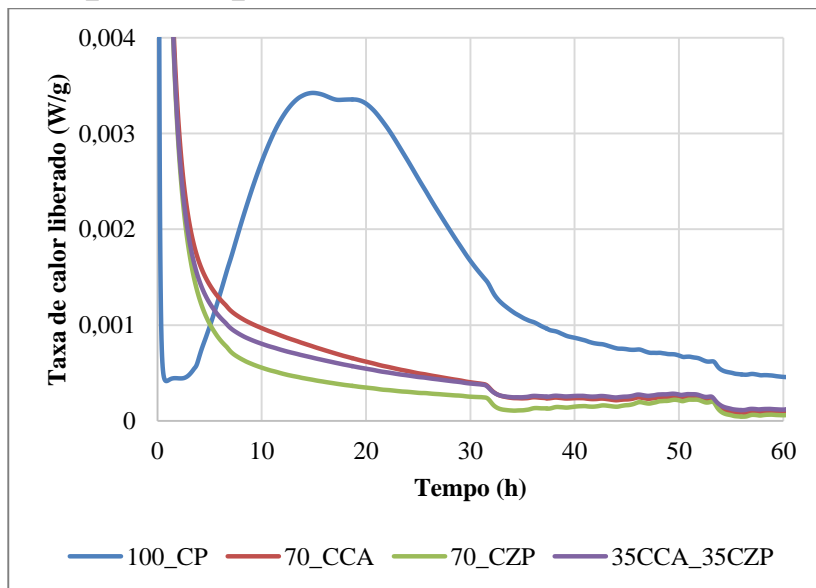


Além disso, verifica-se um valor acumulado de calor de hidratação liberado pelas reações nas pastas que os traços 70_CCA e 35CCA_35CZP muito próximo.

No cimento Portland um baixo calor de hidratação significaria reações mais lentas, que pode ser um benefício para aplicação em concreto massa, evitando fissurações devido a altas temperaturas no interior dos blocos.

Pode-se perceber também, que nos instantes iniciais os sistemas álcali-ativados apresentaram maior calor quando comparado ao CP, isso pode ser melhor acompanhado pelo gráfico de fluxo de calor apresentado na figura 50.

Figura 50 - Taxa de calor liberado dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



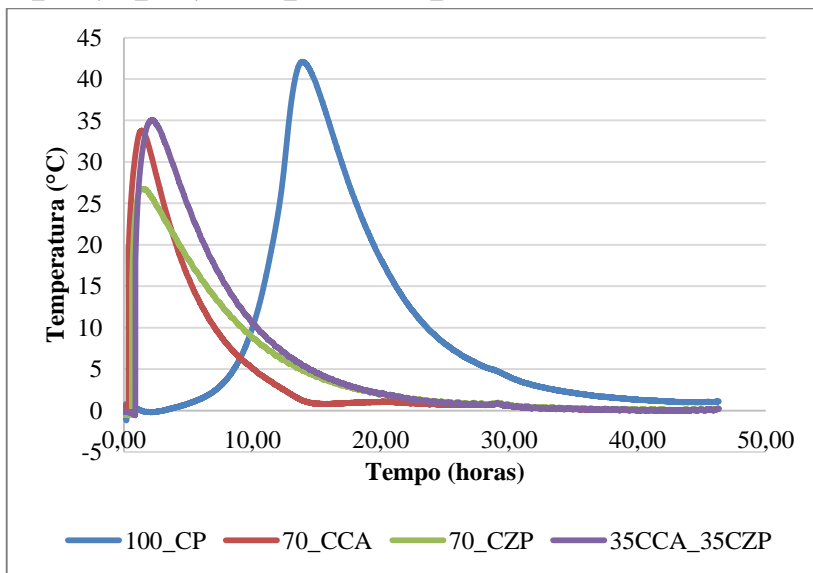
Nota-se que o calor é liberado quase instantaneamente quando os materiais entram em contato, sendo esse valor de taxa bem elevado. Depois disso a taxa se manteve ao longo de todo o ensaio para os sistemas álcali-ativados. Já para o cimento Portland foi verificado comportamento de variação na taxa de calor liberado durante as primeiras 48 horas de ensaio

No traço de referência, 100_CP, pode-se observar o período de indução, início de pega da amostra que ocorre próximo as quatro horas, a reta de regressão do período de aceleração, e o pico máximo de fluxo de calor que indicaria o fim de pega.

Com isso, nota-se que para nesse tipo de sistema álcali-ativado, estudado nesta pesquisa, não é possível identificar pelo gráfico de fluxo de calor os períodos de indução, e início e fim de pega, por esse apresentar um pico muito alto de liberação de calor decorrente do primeiro contato entre os materiais.

A partir disso, foi realizada também uma análise da temperatura de hidratação das pastas no decorrer de 48 horas, sendo esta apresentada na figura 51.

Figura 51 – Elevação na temperatura decorrente das reações dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



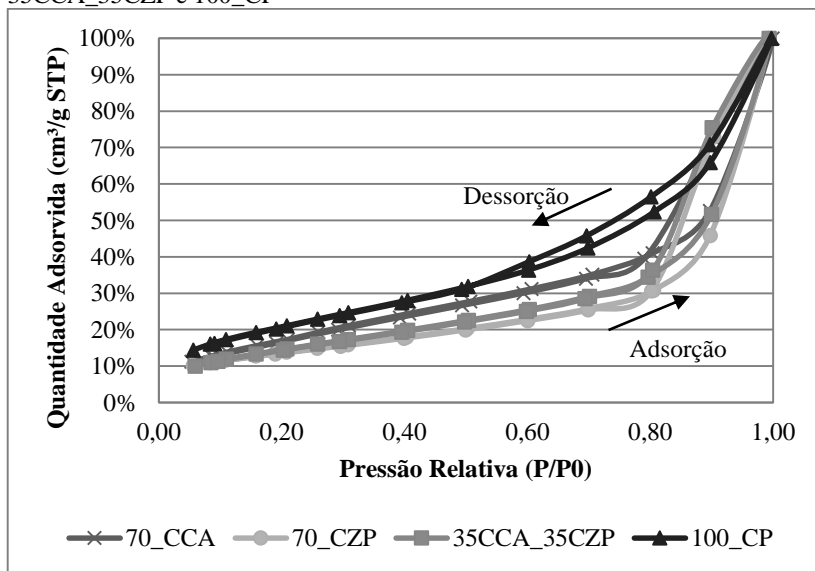
Com isso, tem-se que a cinética de temperatura dos sistemas álcali-ativados decorre de um pico de temperatura muito alto, já no primeiro contato entre os materiais precursores com a solução alcalina. Esse processo é benéfico para esses sistemas, pois a alta temperatura inicial facilita na dissolução das partículas em monômeros para assim ocorrerem as reações de hidratação e enrijecimento do material.

Então, já nas primeiras horas o traço 35CCA_35CZP foi o que apresentou o maior pico de temperatura, 65 °C, entre os AA's, seguido do 70_CCA, 62 °C, e por último, 70_CZP, com 56 °C. Isso, explicaria a baixa resistência inicial do traço com apenas cinza pesada e cimento Portland. Já o traço de referência de 100_CP apresentou o maior pico de temperatura, superior a 70°C, entretanto, após 14 horas do primeiro contato entre precursor e água.

Além dos tipos de isotermas, nota-se uma maior porcentagem de adsorção de nitrogênio a baixa pressão na matriz 70_CCA, o que pode ser decorrente de uma maior quantidade de microporos (< 2nm), onde se tem que em sistemas puramente microporosos a adsorção é maior em baixas pressões (SCHEIDER, 1995).

Para a análise de isotermas realizada aos 28 dias, tem-se que os sistemas AA's apresentam comportamento similar, se enquadrando no tipo V, onde apresentam histerese em suas curvas, com ponto de inflexão a uma pressão relativa alta (YE e RADLINSKA, 2016; YUAN et al., 2017). Conforme pode-se acompanhar na figura 53.

Figura 53 - Isotermas UR 60% aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



Como a condensação do nitrogênio se dá em ordem crescente do tamanho de poros, se tem que quanto maior a quantidade adsorvida maior é o refinamento de poros. A partir disso, se tem que o ordenamento dos traços com relação ao refinamento de poros de sua matriz se dá por 100_CP > 70_CCA > 35CCA_35CZP > 70_CZP.

É possível verificar que aos 28 dias o comportamento dos cimentos álcali-ativados se torna mais similar ao do cimento Portland, isso pode ser visto no BJH e isotermas, com exceção do BJH do

70_CZP, que apresentou uma quantidade muito superior de meso e macroporos.

4.4.2 Superfície específica BET

As superfícies específicas BET para as amostras em cura de umidade relativa normal, próxima a 60%, demonstraram considerável evolução para as amostras de sete e 28 dias, conforme se pode acompanhar respectivamente pela tabela 17.

Tabela 17 - Superfície específica BET UR \approx 60% dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP

Misturas	Superfície específica BET aos 7 dias (m ² /g)	Superfície específica BET aos 28 dias (m ² /g)
70_CCA	2,880	6,101
70_CZP	1,600	1,070
35CCA_35CZP	1,927	5,016
100_CP	6,199	5,256

Ao se comparar os resultados obtidos apenas para os AA's tem-se que quanto maior a quantidade de CCA na matriz maior foi a superfície específica.

De acordo com os resultados do BET, apresentados na tabela 9, percebe-se que comparadas ao cimento Portland, as amostras de álcali-ativado apresentam resultados muito inferiores aos sete dias. Isso pode ter sido decorrente deste material não ter chegado ainda em sua configuração final de endurecimento e matriz de poros, justificando-se pela menor resistência mecânica apresentada aos sete dias nos AA's, enquanto para o Portland se teve uma pequena evolução de resistência mecânica dos sete para os 28 dias. Outro fato que explica a menor área de superfície específica dos AA's pode ser a menor dimensão dos poros que em sua maioria não teve acesso ao nitrogênio.

Já nas amostras com 28 dias de idade, é possível observar uma grande evolução nas amostras com CCA, demonstrando que aos sete dias ainda não se tinha uma matriz consolidada. Contudo, na amostra 70_CZP teve uma redução de superfície específica, isso pode ser configurado pela maior quantidade de meso e macroporos em sua matriz que foram se formando com o decorrer do tempo, o que pode ser observado também na distribuição de poros BJH.

4.4.3 Distribuição de poros BJH

Nas figura 54 e 55, da distribuição de poros aos sete dias, tem-se que o traço 100_CP apresenta uma porcentagem consideravelmente superior no volume de poros a partir da configuração de mesoporos (>2nm e <50nm) para os tamanhos analisados, sendo que nos menores poros foi vislumbrado um equilíbrio nessa porcentagem.

Figura 54 - Distribuição de poros acumulada (BJH) UR 60% aos sete dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP

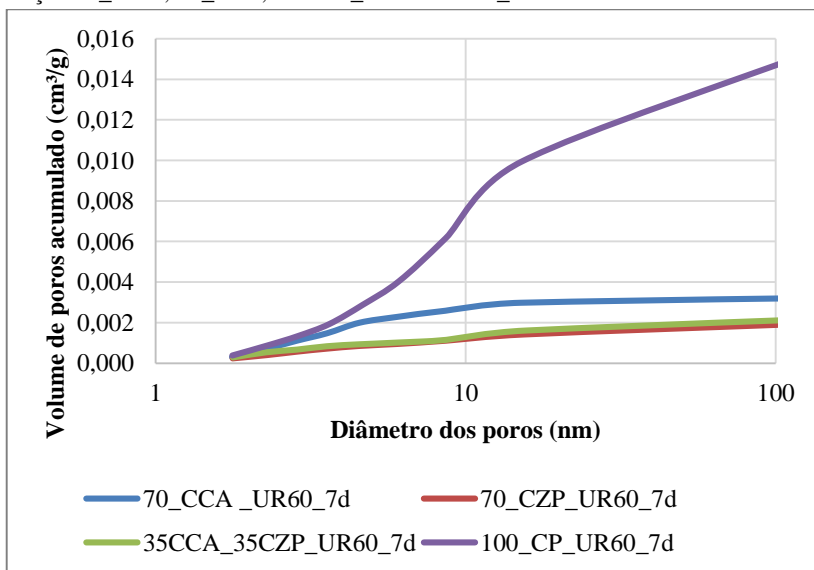
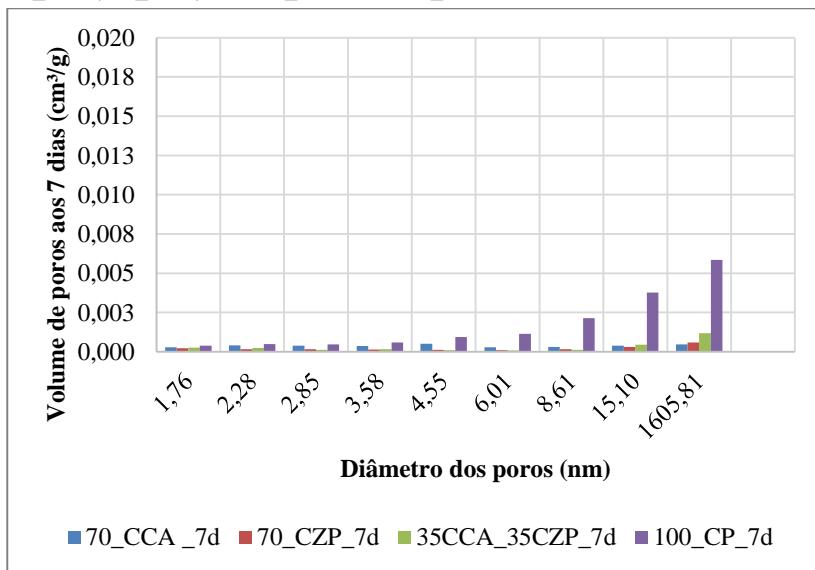


Figura 55 - Distribuição de poros (BJH) UR 60% aos sete dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



Com isso, se tem que os sistemas AA apresentaram uma matriz composta em uma maior parte de micro poros, sendo que o traço 70_CCA apresentou maior quantidade de micro poros que os demais AA.

Para a análise realizada ainda no regime de cura de UR igual a 60%, mas com 28 dias de idade, tem-se uma melhor caracterização das matrizes dos sistemas álcali-ativados, onde se tem um aumento no volume de poros, com destaque para o traço 70_CZP, que apresentou elevado conteúdo de meso e macro poros, conforme pode-se analisar nas figuras 56 e 57.

Figura 56 - Distribuição de poros acumulada (BJH) UR 60% aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP

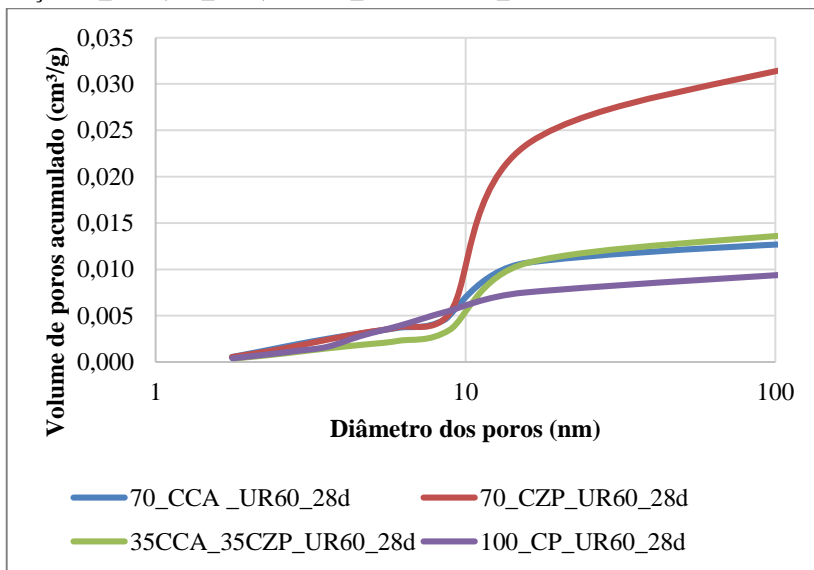
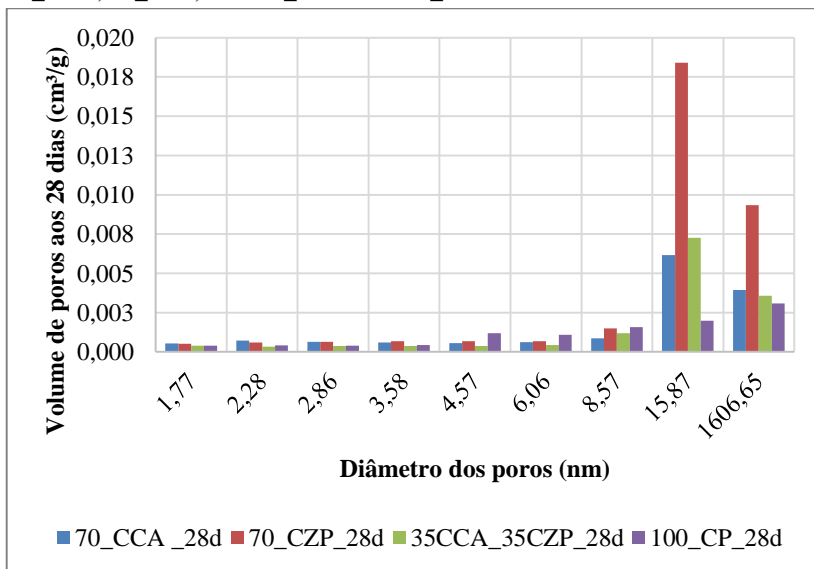


Figura 57 - Distribuição de poros (BJH) UR 60% aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



O grande volume de meso e macro poros apresentado pelo traço 70_CZP aos 28 dias pode estar ligado com a menor reatividade desse sistema e conseqüentemente menores resistências à compressão das amostras. Entretanto, isso não prejudicou no desenvolvimento de retrações, pois esse foi o traço AA que menor apresentou variações dimensionais.

Considerando apenas a faixa de micro poros ($< 2\text{nm}$), tem-se que aos sete dias o traço 70_CCA apresentou maior volume que os demais sistemas AA's e valor próximo ao do 100_CP. Já aos 28 dias esse comportamento se manteve, sendo que os valores foram aproximadamente duas vezes superior que do traço de controle com apenas cimento Portland. Como o processo de auto-dessecação que acarreta na retração autógena ocorre na faixa de micro poros, tem-se que este é um dos processos que atuam na superior magnitude da retração autógena em relação aos demais traços.

Como os traços 70_CZP e 35CCA_35CZP não apresentaram maior porção de micro poros que o cimento Portland aos sete dias, tem-se que outro fato que deve ser analisado foi a menor superfície específica BET nesses traços. Considerando que as maiores taxas de retração se deram até os sete dias, tem-se que para esses traços a retração autógena não foi regida pela auto-dessecação, já aos 28 dias como estes apresentaram maior volume de micro poros, tem-se uma influência da auto-dessecação na retração autógena desses traços, assim como o 70_CCA, entretanto é uma pequena influência, pois quase não se tem retração autógena aos 28 dias.

Analisando os resultados de adsorção e dessorção de nitrogênio juntamente com os de retração, tem-se que as maiores variações dimensionais ocorrem inicialmente, estabilizando-se a partir dos 28 dias. Isso pode ser justificado pelos resultados de isotermas, onde aos sete dias os sistemas AA apresentam características bem distintas das encontradas aos 28 dias, confirmando assim que é um sistema instável quanto a sua matriz estrutural nas idades iniciais, decorrente disso tem-se que o que governa parte das retrações que ocorrem nos álcali-ativados é decorrente de processos semelhantes à interação *sol-gel*, onde os aluminossilicatos tendem a passar por um processo de reorganização e polimerização para formação de produtos mais densos (MA e YE, 2015; FANG et al., 2018).

4.5 MICROESTRUTURA

4.5.1 Difração de Raios-X

O ensaio de difratometria de raios-x foi realizado para pastas com idade de sete e 28 dias para análise das fases cristalinas e provável evolução de algumas fases com o enrijecimento das amostras, a seguir nas figuras 58 e 59. (Q – quartzo; C = calcita; B = cristobalita; A = alita; D = dolomita; P = portlandita).

Figura 58 – Difrátograma das pastas AA aos sete dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP

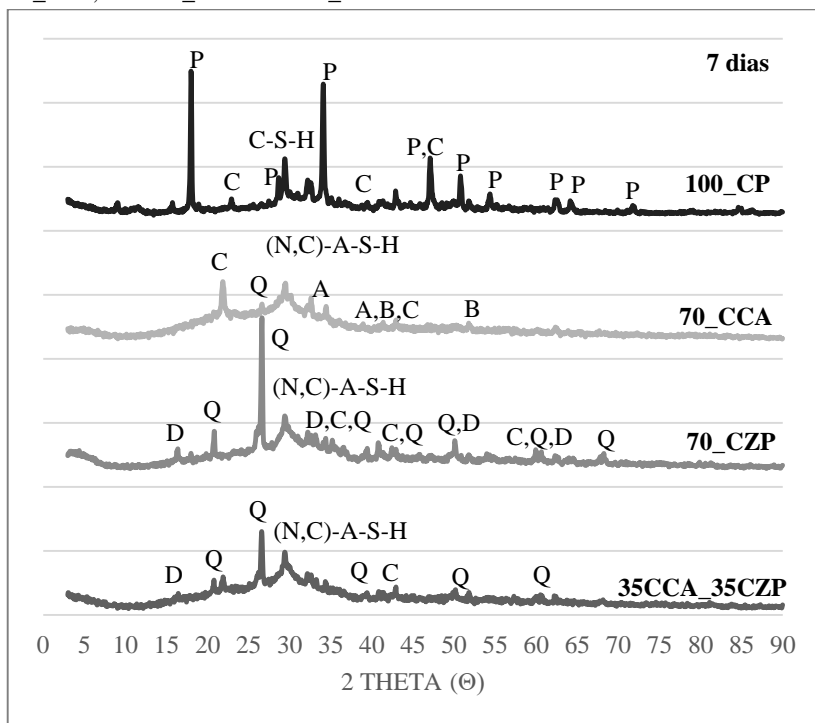
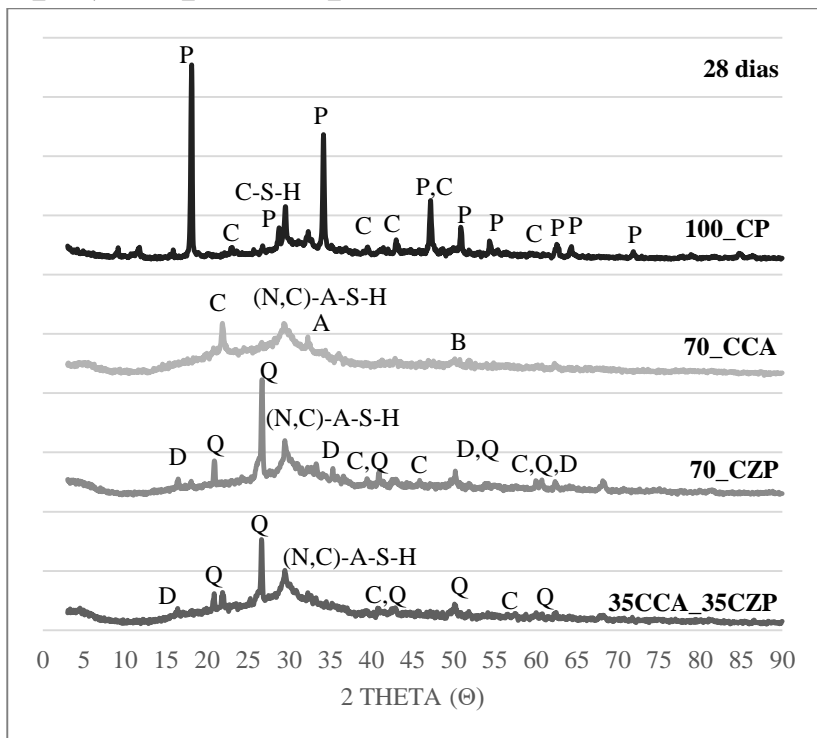


Figura 59 – Difratograma das pastas AA aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



Os picos de aluminossilicato em torno do 30 (2θ) se mantiveram estáveis com a evolução da idade, tendo um pequeno acréscimo para o traço 70_CZP, contudo como o (N, C)-A-S-H é um gel amorfo, este apresenta dificuldade para ser quantificado através do DRX.

4.5.2 Análise Termogravimétrica

Na análise termogravimétrica das amostras aos sete dias foi possível visualizar a decomposição dos produtos de reação das pastas de cimento, conforme pode-se observar pelas figuras 60, 61, 62 e 63.

Figura 60 - TG e DTG 70_CCA_7d

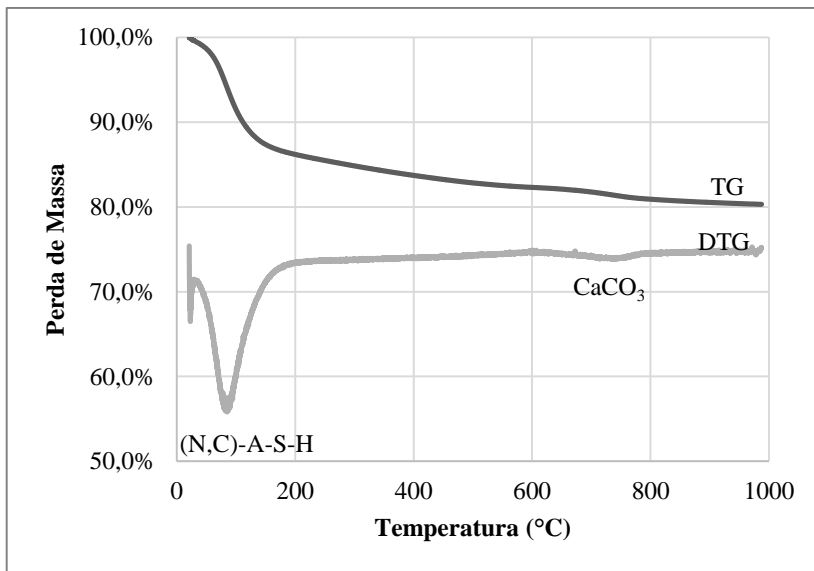


Figura 61 - TG e DTG 70_CZP_7d

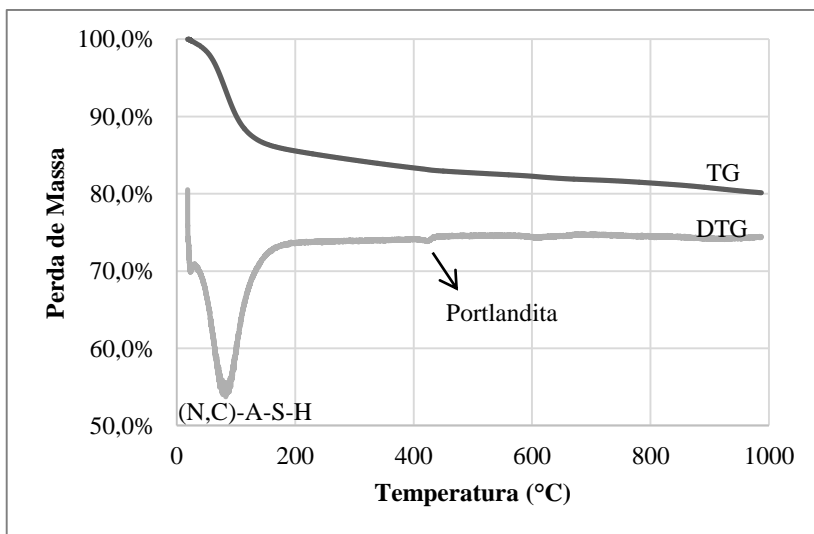


Figura 62 - TG e DTG 35CCA_35CZP_7d

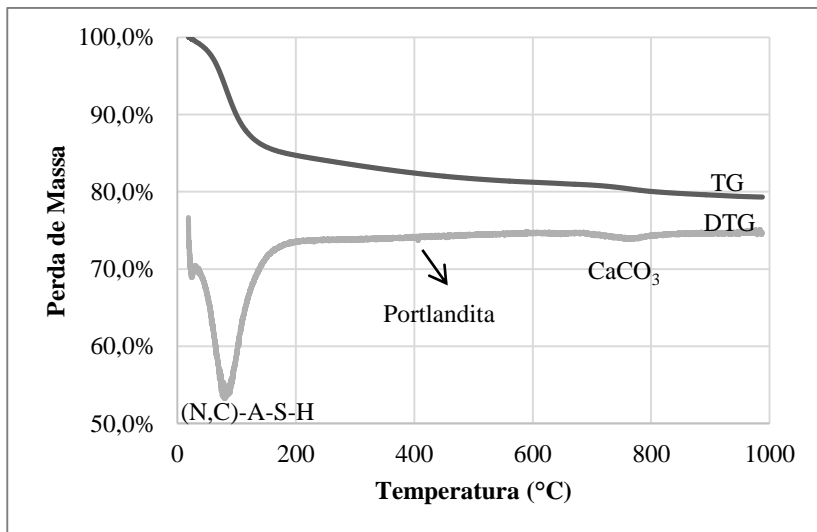
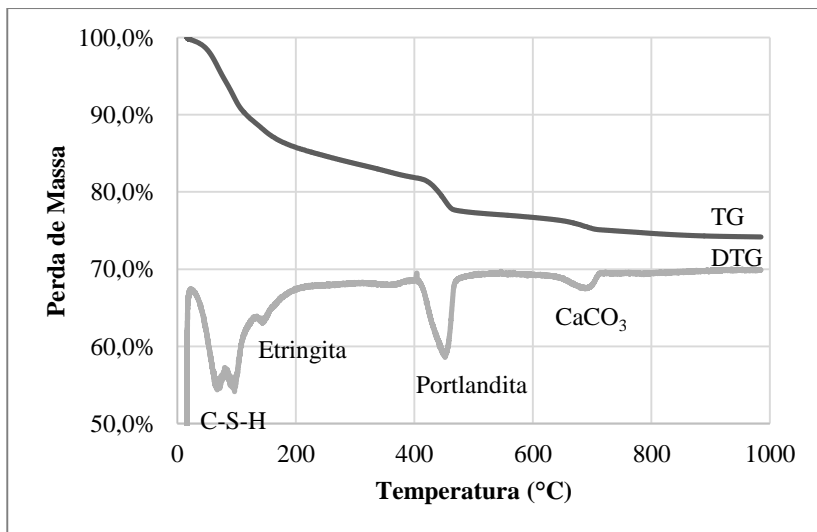


Figura 63 - TG e DTG 100_CP_7d

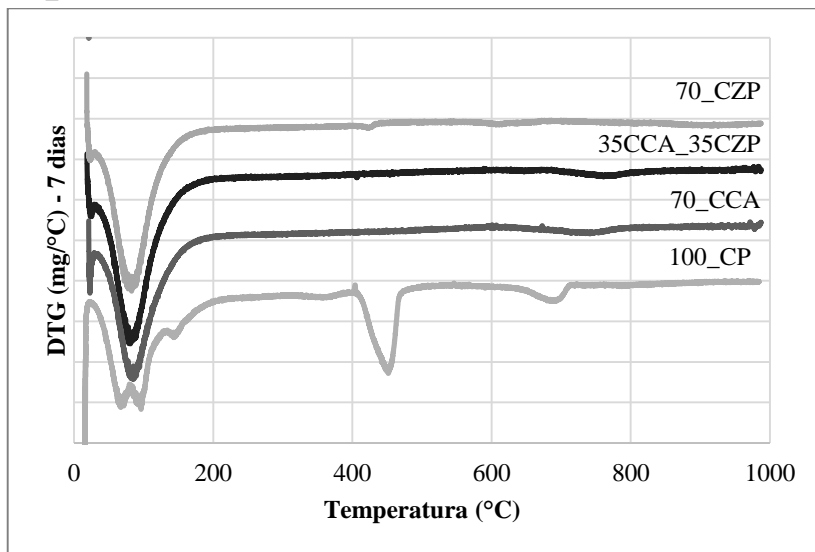


Com isso verifica-se que para sistemas álcali-ativados o principal pico é o (N,C)-A-S-H, com decomposição entre 50 a 200°C, decorrente

da água livre presente nesses compostos de géis (BEN HAHA et al., 2011).

A figura 64 a seguir, tem como intuito a comparação entre os picos encontrados nos sistemas analisados.

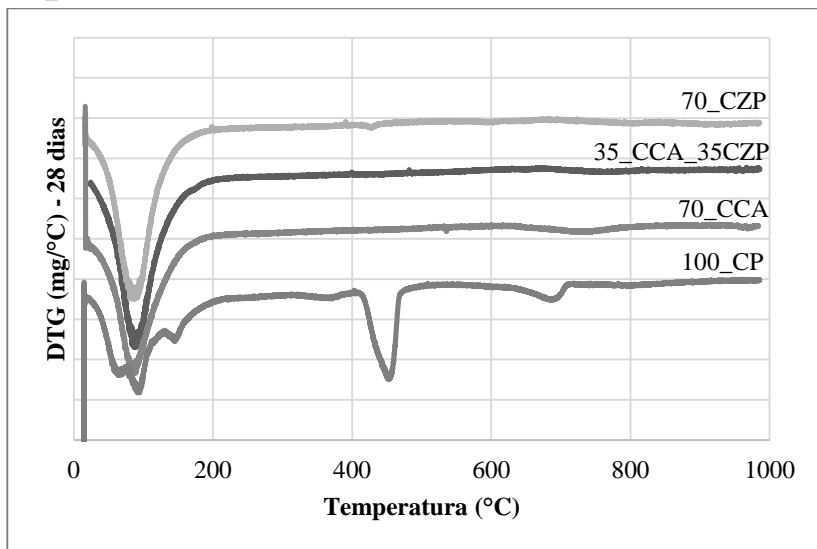
Figura 64 - DTG aos sete dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



Se tem que os picos de aluminossilicatos nos AA's foram muito similares, demonstrando um mecanismo de reação similar para estes sistemas, sendo que a perda de água do gel de reação de 50 a 200 °C é superior para os sistemas AA em comparação ao CP. Podendo isso estar ligado a facilidade de desprendimento de água dos aluminossilicatos.

O ensaio de termogravimetria também foi realizado para as amostras com 28 dias de idade, entretanto não apresentou grandes diferenças nos picos de DTG, conforme pode-se observar na figura 65.

Figura 65 - DTG aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



As variações decorrentes da evolução de idade nos sistemas álcali-ativados foram sutis, onde os picos de 50 a 200 °C se apresentaram um pouco maiores. Para melhor visualizar a perda de massa que ocorreu entre 50 a 200 °C, faixa referente a perda de água dos géis de reação, C-S-H no caso do cimento Portland e (N, C)-A-S-H para os álcali-ativados (BEN HAHA et al., 2011), segue a tabela 18.

Tabela 18 - Perda de massa (%) da análise termogravimétrica (TG) entre as faixas 50 a 200 °C para os traços álcali-ativados e de controle

Perda de massa da análise TG de 50 à 200 °C				
Idade (dias)	Traços			
	100_CP	70_CCA	70_CZP	35CCA_35CZP
7	12,86%	12,41%	13,00%	13,66%
28	12,54%	12,94%	14,44%	13,42%

A partir disso, tem-se que os traços álcali-ativados em geral tiveram maior perda de massa que o cimento Portland, com exceção do 70_CCA aos sete dias, sendo que todos apresentaram maiores resultados

aos 28 dias. Isso remete que os AA's apresentam maior quantidade de água livre dos géis de reação.

Ainda através do ensaio de termogravimetria é possível identificar o grau de reação das amostras, sendo que de acordo com Ben Haha et al., 2011, tem-se que a perda total de massa até 600 °C é uma medida relativa de grau de reação em sistemas com uma montagem de fases similares, resultados que se pode visualizar a tabela 19.

Tabela 19 - Perda de massa (%) da análise termogravimétrica (TG) até 600 °C para os traços álcali-ativados e de controle

Perda de massa da análise TG até 600 °C				
Idade (dias)	Traços			
	100_CP	70_CCA	70_CZP	35CCA_35CZP
7	23,30%	17,72%	17,75%	18,77%
28	23,35%	17,63%	18,98%	19,55%

Com isso, tem-se que o traço de controle (100_CP) apresenta maior grau de reação comparado aos álcali-ativados, seguido pelo 35CCA_35CZP, 70_CZP e por último 70_CCA, sendo que os AA's apresentaram resultados bem próximos entre eles.

O fato do traço 70_CCA apresentar menor reatividade pela análise de TG demonstra que a distribuição de poros mais refinada nesse traço tem mais influência em propiciar uma alta resistência mecânica, pois este foi o traço com maior resistência à compressão nos álcali-ativados.

4.5.3 Espectrometria de Infravermelho (FTIR)

O FTIR possibilita a análise das bandas de vibrações decorrentes das ligações das matrizes formadas nos compostos. As figuras 66 e 67 apresentam os espectrogramas das pastas álcali-ativadas e da referência de cimento Portland aos sete e 28 dias, respectivamente.

Tem-se que a banda larga que aparece entre 3000-3700 cm^{-1} é decorrente de vibrações de alongamento de $\nu(\text{O-H})$, e a banda que aparece próximo a 1600 cm^{-1} remete a água livre no sistema $\delta(\text{H-O-H})$ (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2008).

A terceira banda larga que aparece entre 1440 e 1380 cm^{-1} é decorrente de carbonatos $\nu(\text{C-O})$. Esta se apresenta maior no traço de cimento Portland, sendo referente ao carbonato de cálcio, e para os

álcali-ativados o carbonato tende a ligar com o sódio livre decorrente do ativador alcalino, formando o carbonato de sódio (GARCIA-LODEIRO et al., 2011).

Para os sistemas AA, quando se trata da formação de N-A-S-H, tem-se que a banda larga entre 900 a 1200 cm^{-1} que se estreita, tendo como ponto mínimo em aproximadamente 1020 cm^{-1} , refere-se à formação de produtos de reação amorfos, ou seja, os aluminossilicatos (v T-O, T = Si ou Al) (CRIADO et al., 2005; GARCIA-LODEIRO et al., 2011).

Tem-se ainda o aparecimento de várias bandas, mais próximas e menos definidas que as demais, algumas dessas são referentes a fases minerais, como quartzo e mulita. Estas se encontram sobrepostas à banda larga de aluminossilicato, em 1080 cm^{-1} , próximas a 800, 700 e 560 cm^{-1} conforme encontrado pelos autores Criado et al., 2005.

Além das fases minerais presentes na faixa entre 800 e 400 cm^{-1} , ainda é possível identificar a presença de $\delta(\text{Si-O-Al})$ em torno de 700 cm^{-1} em materiais que apresentam a formação de um típico N-A-S-H e (Si-O-Si) em torno de 583 cm^{-1} . E bem ao final, próximo a 441 cm^{-1} , se tem a presença de bandas referentes a vibrações de tetraedros de sílica $\delta(\text{SiO}_4)$ (GARCIA-LODEIRO et al., 2011).

Criado et al., 2007, menciona em sua pesquisa que as bandas referentes ao intervalo de 800 a 500 cm^{-1} correspondem a vibrações de estruturas cíclicas diferentes existentes em silicatos e aluminossilicatos, que se formam quando tetraedros AlO_4 e SiO_4 são ligados por átomos de hidrogênio.

Figura 66 - FTIR aos 7 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP

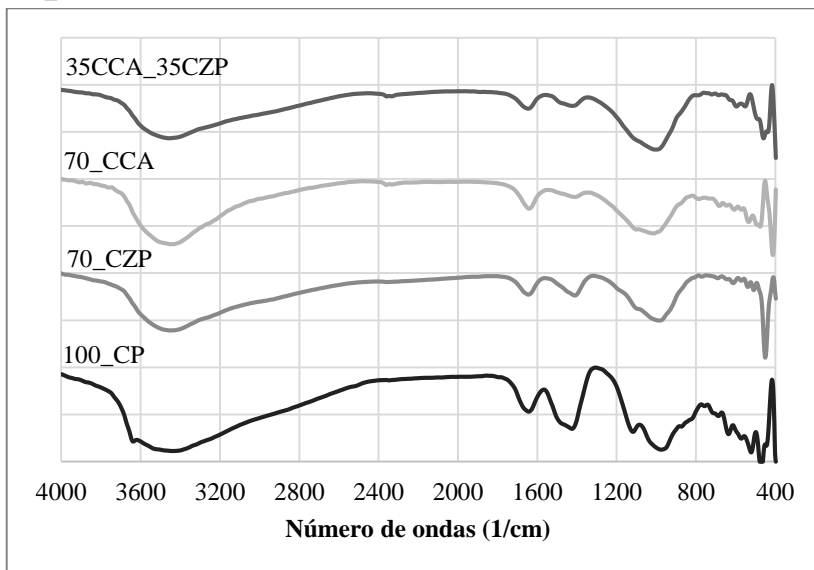
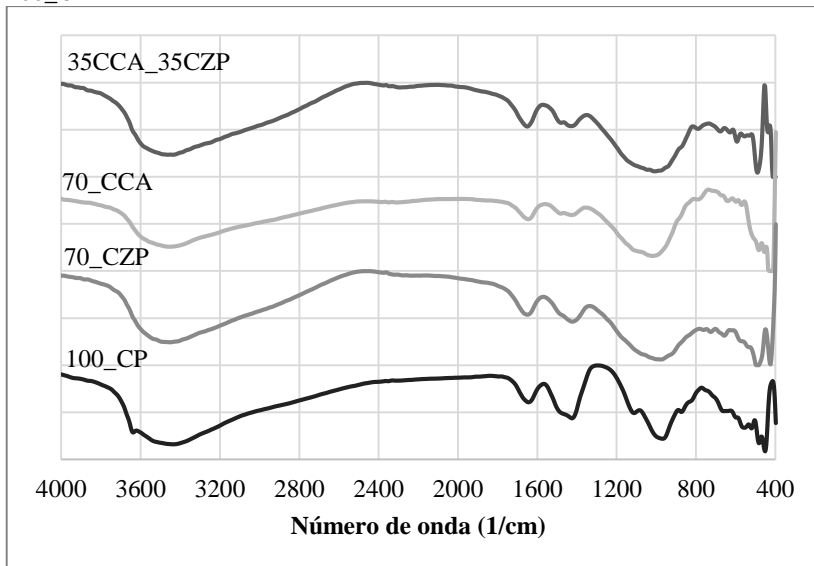


Figura 67 - FTIR aos 28 dias dos traços 70_CCA, 70_CZP, 35CCA_35CZP e 100_CP



A partir da comparação entre os espectrogramas das amostras ao sete e 28 dias, figuras 66 e 67, respectivamente, é possível notar que os sistemas AA tiveram um alargamento de bandas entre 900 e 1200 cm^{-1} , isso pode indicar uma maior presença de aluminossilicato amorfo. Pode-se concluir que o intervalo entre 800 e 400 cm^{-1} também se mostrou modificado, onde se tem uma maior quantidade de bandas, porém, com menor intensidade.

Estas mudanças podem significar uma contínua reorganização da micro estrutura das pastas nos sistemas AA, sendo que o traço de referência de 100_CP, não apresentou diferença significativa entre as análises de sete e 28 dias.

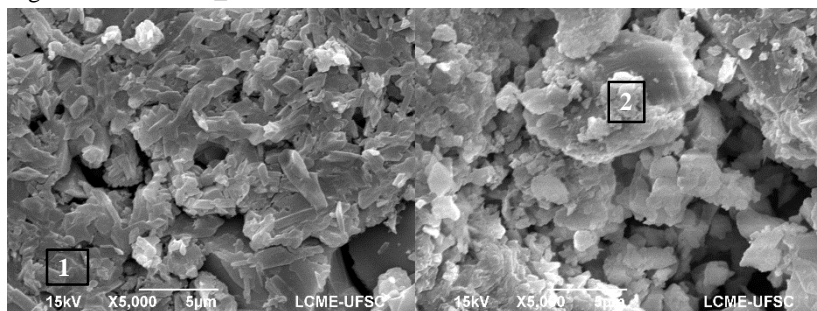
A reorganização e o rearranjo da estrutura dos aluminossilicatos que ocorrem nos sistemas AA podem afetar nas retrações decorrentes dos movimentos que estes causam na polimerização do gel, através do desenvolvimento de cadeias mais longas e densas, causando assim tensões em nível nanoestrutural que refletem em contrações da amostras.

4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Como resultado deste ensaio tem-se a identificação de algumas fases resultantes da hidratação dos cimentos, com objetivo de confirmar visualmente produtos que foram encontrados nos outros ensaios, como DRX e TG.

No traço 70_CCA foi visualizada uma grande porção de sílica não reagida, considerando a grande porção de sílica presente na CCA, e também o gel N-A-S-H presente nesse sistema, conforme observa-se na figura a 68.

Figura 68 - MEV 70_CCA



Os espectrogramas representados nas figuras 69 e 70 indicam os elementos encontrados em áreas específicas 1 e 2, respectivamente, que têm como função confirmar os elementos encontrados na região especificada.

Figura 69 - Espectro de EDX ponto 1 figura 53

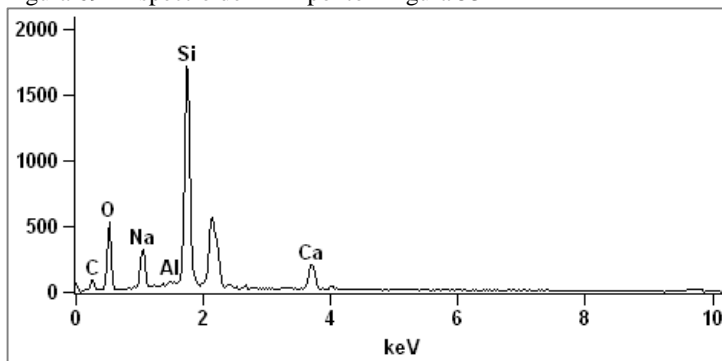
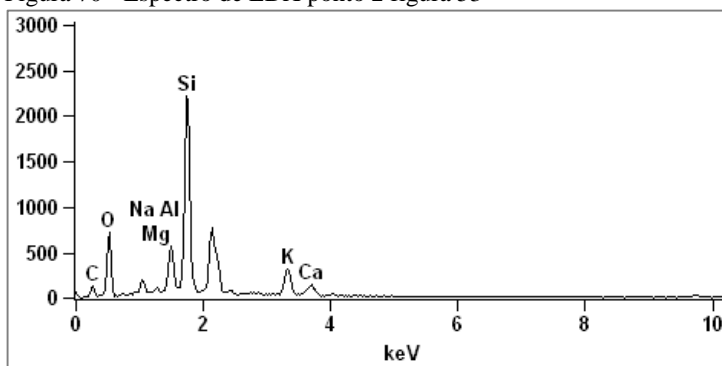


Figura 70 - Espectro de EDX ponto 2 figura 53



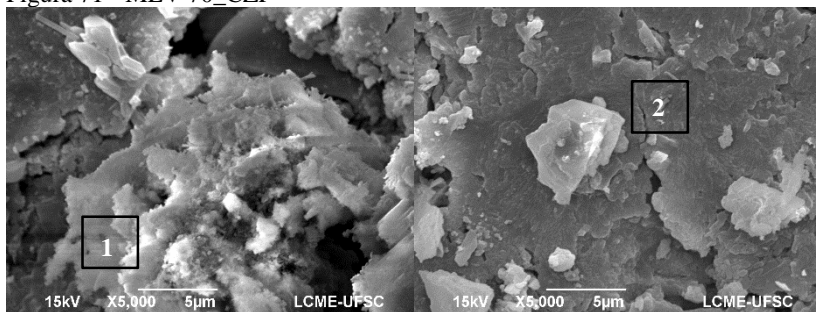
Com a tabela 20, tem-se a quantificação dos elementos nas áreas dos espectros.

Tabela 20 - Porcentagem em massa dos elementos por EDS 70_CCA (%)

	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Ponto 1	19,39	33,06	8,02	-	1,07	25,99	0,62	11,85
Ponto 2	19,60	30,13	2,29	0,42	5,82	28,68	8,61	4,46

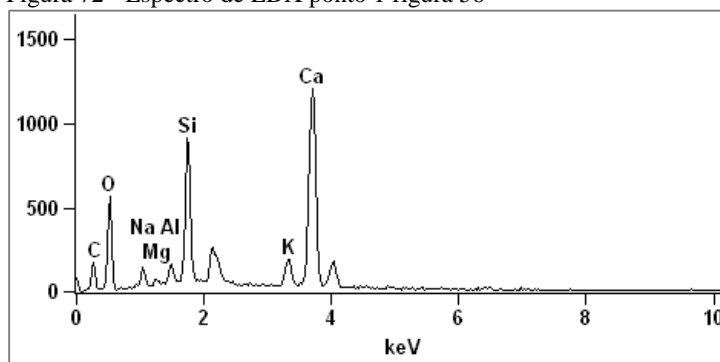
Para o traço 70_CZP aos sete dias encontrou-se em grande representatividade o (N,C)-A-S-H, entretanto com baixo conteúdo de alumina. Já aos 28 dias, foi visualizada a presença no N-A-S-H, demonstrando a maior reatividade decorrente da dissolução da alumina pelo sódio, apresentado na figura 71.

Figura 71 - MEV 70_CZP



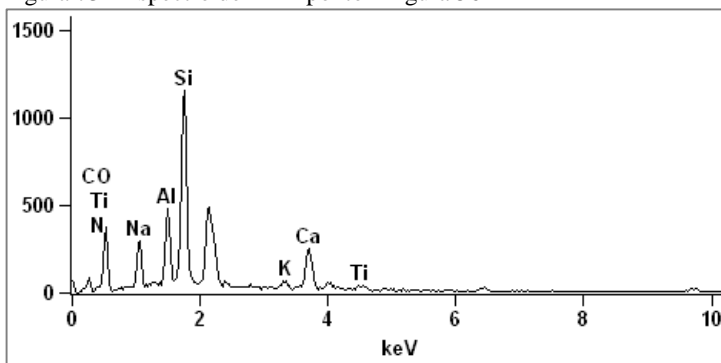
O espectrograma apresentado na figura 72, confirma a presença de cálcio e sílica no ponto 1, confirmando a presença do gel C-A-S-H.

Figura 72 - Espectro de EDX ponto 1 figura 56



Já o espectrograma da figura 73, referente ao ponto 2 da figura 71, confirma a presença de sódio, sílica, alumina e cálcio, indicando a presença do gel (N,C)-A-S-H.

Figura 73 - Espectro de EDX ponto 2 figura 56



Em complementação aos espectros tem-se também os quantitativos em massa dos elementos encontrados nestes conforme pode-se acompanhar pela tabela 21.

Tabela 21 - Porcentagem em massa dos elementos EDS 70_CZP (%)

	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti
Ponto 1	14,05	29,54	1,73	0,38	1,16	9,58	3,67	39,89	-
Ponto 2	18,61	28,28	7,20	-	6,17	20,05	1,86	10,58	2,16

Nas amostras que representaram o traço 35CCA_35CZP foi encontrada nas duas idades uma grande quantidade de agulhas de gel aluminossilicato, comprovados pelo EDX, realizado pontualmente nesses elementos, que pode ser acompanhado nas figuras 74 e 75.

Figura 74 - MEV 35CCA_35CZP

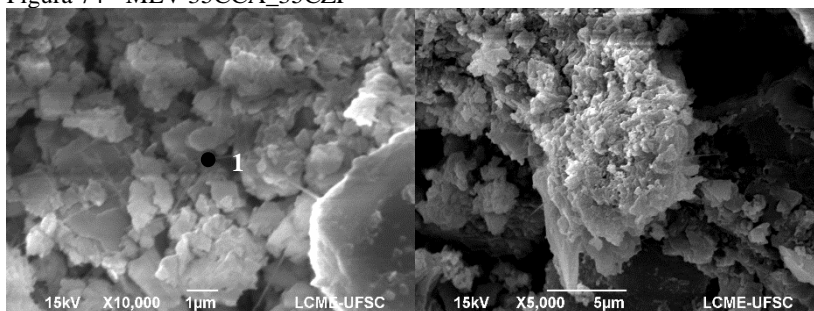
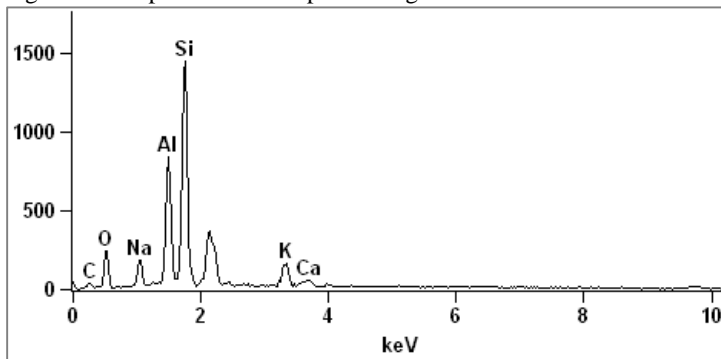


Figura 75 - Espectro de EDX ponto 1 figura 59



No caso das agulhas foi encontrado no espectrograma, figura 75, uma baixa proporção de Ca em comparativo com os outros elementos, como Si, Al e Na, caracterizando um aluminossilicato com baixo percentual de cálcio. O quantitativo obtido no espectro da figura 75 pode ser acompanhado pela tabela 22.

Tabela 22 - Porcentagem em massa dos elementos EDS 35CCA_35CZP (%)

	C	O	Na	Al	Si	K	Ca
Ponto 1	14,51	19,48	4,12	16,05	35,86	7,39	2,58

Nas amostras de cimento Portland puro foi possível visualizar a presença de C-S-H e Portlandita, sendo essa confirmada por meio do ensaio de EDX, a apresentado nas figuras 76, 77 e 78.

Figura 76 - MEV 100_CPV-ARI

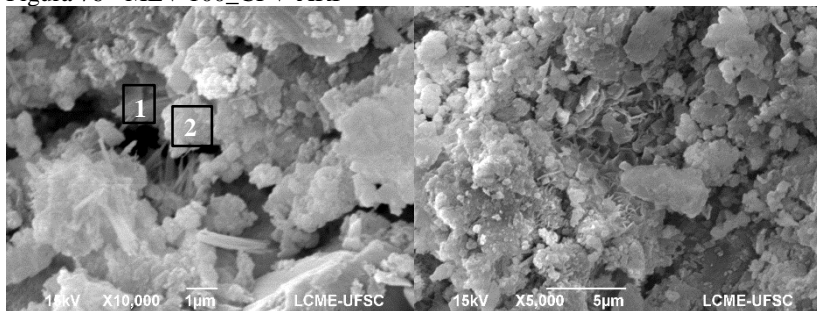


Figura 77 - Espectro de EDX ponto 1 figura 61

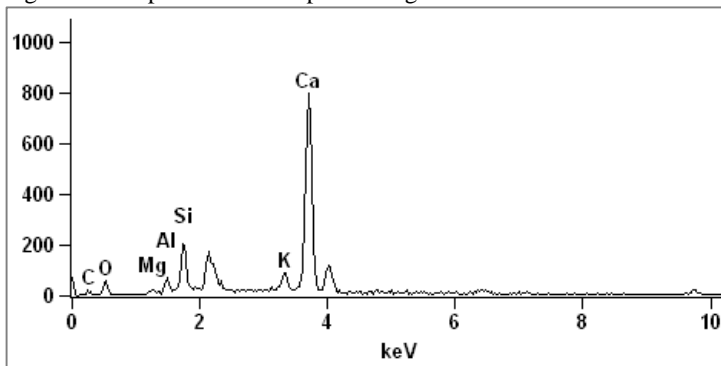
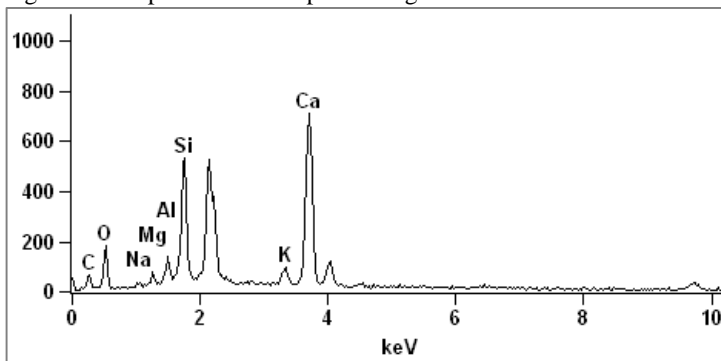


Figura 78 - Espectro de EDX ponto 2 figura 61



O ponto 1 realizado na amostra de cimento Portland representa a Portlandita, e o ponto 2 o C-S-H. Conforme pode-se observar na tabela 23 a porcentagem em massa de cada elemento.

Tabela 23 - Porcentagem em massa dos elementos EDS 100_CP (%)

	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Ponto 1	3,79	12,23	-	0,43	1,23	6,29	3,64	72,39
Ponto 2	11,42	20,26	0,54	0,99	2,15	12,42	3,29	48,93

5 CONCLUSÃO

Diferentes tipos de retração foram analisados para avaliar sistemas álcali-ativados híbridos que vêm sendo desenvolvidos a partir de resíduos industriais presentes na região de Santa Catarina, como a cinza pesada e a cinza de casca de arroz.

Como resultados de retrações se teve que a retração química não é a principal responsável pelas grandes magnitudes apresentadas nos sistemas AA, pois esta apresentou resultados inferiores em comparação com o cimento comumente utilizado, o cimento Portland CPV-ARI.

Já para a retração autógena, todos os sistemas álcali-ativados analisados apresentaram magnitudes superiores ao CP, sendo que o traço híbrido com apenas CZP se mostrou bem próximo ao traço de controle, e o incremento de CCA acarretou em maiores retrações autógenas. Esse fato foi justificado pela maior quantidade de micro poros no traço 70_CCA no ensaio de adsorção e dessorção de nitrogênio, pelo método BJH de distribuição de poros, onde acarreta no processo de auto-dessecação e maior contração das amostras decorrente da maior porção de microporos.

A retração por secagem evidenciou a forte influência da umidade relativa nas variações dimensionais observadas. Onde para a cura seca (< 40%) e cura normal (\approx 60%), teve-se um processo de secagem das amostras seguida de grandes retrações, sendo que quanto menor a UR maiores foram as retrações. Esse fato demonstra a facilidade de perda de água nos sistemas álcali-ativados, onde um dos principais fatores que provoca isso é a maior quantidade de água livre no sistema, sendo que esta não se encontra ligada quimicamente nos produtos de reação. Esse processo foi observado na maior variação de massa dos sistemas AA, sendo que todos os traços foram compostos com a mesma quantidade de água. É também no ensaio de TG, onde os sistemas álcali-ativados apresentam maior perda de água ligada ao gel de reação em torno dos 100 °C, demonstrando maior quantidade de água livre no sistema.

Já para o ensaio de variação dimensional em alta umidade relativa, superior a 85%, teve-se um comportamento distinto, onde as amostras apresentaram expansões em pequena ordem de grandeza quando comparadas às retrações dos outros regimes de cura. Concluindo assim, que altas umidades relativas de cura propiciam ambiente ideal para redução de retrações nos sistemas álcali-ativados.

Com relação às propriedades mecânicas e reatividade dos sistemas se tem que os AA's levam mais tempo para consolidar sua

matriz, sendo que aos sete dias apresentaram resistência mecânica consideravelmente inferior à do traço de controle, e aos 28 dias alcançaram resultados próximos aos obtidos pelo CPV-ARI. Resultado confirmado pelo menor grau de reação pela dissolução em ácido e pela perda de massa na análise termogravimétrica. Já no ensaio de porosidade aberta e absorção de água teve-se menores resultados para os sistemas álcali-ativados, este fato pode ser decorrente da alta relação água/cimento influenciar mais na porosidade do cimento Portland do que dos sistemas AA. Quanto ao ensaio de calorimetria, é notável a diferença entre a cinética de reações dos sistemas álcali-ativados com o cimento Portland, onde os AA's apresentam menor calor de hidratação acumulado.

De acordo com os resultados obtidos pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, foi possível analisar uma reorganização e rearranjo da estrutura nos sistemas AA com a evolução de idade. Esse fato também foi observado pelos métodos de superfície específica BET e distribuição de poros BJH, onde se teve um aumento da superfície específica nos sistemas AA's e crescimento considerável do volume de poros de sete para 28 dias. Esse mecanismo tem influência tanto na retração autógena, quanto na hidráulica, por ocasionar contrações no interior da matriz sem necessidade de trocas de umidade com o meio externo, sendo que também pode ser influenciado pela umidade do meio. Onde altas umidades relativas provocam formação de novas intercamadas nos géis de aluminossilicato e crescimento das cadeias, ocasionando nas pequenas expansões que se viu na retração hidráulica em UR > 85%.

Com os ensaios de microestrutura foram verificados os principais produtos de reação comuns a esses tipos de sistemas álcali-ativados. Foi identificada a presença de aluminossilicatos nas amostras, onde os picos identificados nos difratogramas de (N,C)-A-S-H se mostraram diferentes entre as análises de sete e 28 dias, sendo que aos 28 estes se mostraram maiores e com característica mais amorfa. No FTIR a banda referente ao aluminossilicato se mostrou mais larga aos 28 dias, além disso, a região referente aos tetraedros de sílica (SiO_4) também demonstrou maiores bandas, indicando uma maior polimerização. Esses fatores também indicam a existência de uma reorganização e rearranjo da estrutura dos aluminossilicatos que acarretam em variações volumétricas mensuráveis.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215:** Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR 15261:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear). Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 15630:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica. Rio de Janeiro, 2008.

_____. **NBR 16541:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura para a realização de ensaios. Rio de Janeiro, 2016.

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

_____. **NBR NM 52:** Agregado miúdo – Determinação de massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR NM 248:** Agregados – Determinação da composição Granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM 1608 - 17: Standard Test Method for Chemical Shrinkage of Hydraulic Cement Paste.** Estados Unidos. 2017.

_____. **ASTM C 1698 – 09: Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar.** Estados Unidos. 2009.

BARRETT, E.; JOYNER, L.; HALENDA, P. **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.** Contribution from the multiple fellowship of baugh and sons company, Mellon Institute, v. 73, p. 373-380. 1951.

BEN HAHA, M.; LE SAOUT, G.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. **Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags.** Cement and Concrete Research, v. 41, p. 301-310. 2011.

BERNAL, S.; RODRÍGUEZ, E.; GUTIÉRREZ, R.; PROVIS, J.; DELVASTO, S. **Activation of Metakaolin/Slag Blends Using Alkaline Solutions Based on Chemically Modified Silica Fume and Rice Husk Ash.** Waste Biomass Valor, v. 3, p. 99-108. 2012.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** Journal of the American Chemical Society, v. 60, p. 309-319. 1938.

CARTWRIGHT, C.; RAJABIPOUR, F.; RADLIŃSKA, A. **Measuring the Chemical Shrinkage of Alkali-Activated Slag Cements - Using the Buoyancy Method.** Mechanics and Physics of Creep, Shrinkage, and Durability of Concrete. 2013.

CARTWRIGHT, C.; RAJABIPOUR, F.; RADLIŃSKA, A. **Shrinkage Characteristics of Alkali-Activated Slag Cements.** J. Mater. Civ. Eng., v. 27. 2015.

CHINDAPRASIRT, P.; JATURAPITAKKUL, C.; CHALEE, W.; RATTANASAK, U. **Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers.** Waste Management, v. 29, p. 539-543. 2009.

CHOTETANORM, C.; CHINDAPRASIRT, P.; SATA, V.; RUKZON, S.; SATHONSAOWAPHAK, A. **High-Calcium Bottom Ash Geopolymer: Sorptivity, Pore Size, and Resistance to Sodium Sulfate Attack.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 25, p. 105-111. 2013.

COLLINS, F.; SANJAYAN, J. G. **Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete.** Cement and Concrete Research, v. 30, p. 1401-1406. 2000.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. **Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio.** *Microporous And Mesoporous Materials*, v. 106, , p.180-191. 2007.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products.** *Fuel*, v. 84, p. 2048-2054. 2005.

DAV QUÍMICA DO BRASIL. **Laudo Técnico.** Içara, Santa Catarina, 2017.

DAVIDOVITS, J. **GEOPOLYMERS: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement.** *Journal of Materials Education*, v. 16, p. 91-139. 1994.

DAVIDOVITS, J. **Mineral polymers and methods of making them.** US n. P. 4349386, 1982.

DETPHAN, S.; CHINDAPRASIRT, P. **Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer.** *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v. 16, p. 720. 2009.

DEVENTER, J. S. J. PROVIS, J. L. DUXSON, P. BRICE, D. G. **Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials.** *Waste Biomass Valor*, v. 1, p. 145-155. 2010.

DONATELLO, S.; MALTSEVA, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. **The Early Age Hydration Reactions of a Hybrid Cement Containing a Very High Content of Coal Bottom Ash.** *Journal American Ceramic Society*, v. 97. P. 929-937. 2014.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; MALLICOAT, S. W.; KRIVEN, W. M.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 269, p. 47-58, 2005.

FANG, G.; BAHRAMI, H.; ZHANG, M. **Mechanisms of autogenous shrinkage of alkali-activated fly ash-slag pastes cured at ambient**

temperature within 24 h. Construction and Building Materials, v. 171, p. 377-387. 2018.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIDO, M. **Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model.** Cement and Concrete Research, v. 35, p. 1204-109. 2005.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A.; VAZQUEZ, T.; VALLEPU, R.; TERAJ, T.; IKEDA, K. **Alkaline Activation of Blends of Metakaolin and Calcium Aluminate.** Journal Of The American Ceramic Society, v. 91, n. 4, p.1231-1236. 2008.

GARCIA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. **Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends.** Cement and Concrete Research, v. 52, p. 112-122. 2013.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; MACPHEE, D. E. **Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.** Cement and Concrete Research, v. 41, p. 923-031. 2011.

HOJATI, M.; RADLIŃSKA, A. **Shrinkage and strength development of alkali-activated fly ash-slag binary cements.** Constructions and Building Materials, v. 150, p. 808-816. 2017.

JUENGER, M. C. G.; JENNINGS, H. M. **Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement pastes.** Cement and Concrete Research, v. 32, p. 289-296. 2002.

JUENGER, M. C. G.; JENNINGS, H. M. **Effects of high alkalinity on cement pastes.** ACI Materials Journal, v. 98. 2001

JUENGER, M. C. G.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J. L.; IDEKER, J. H. **Advances in alternative cementitious binders.** Cement and Concrete Research, v. 41, p. 1232-1243. 2011.

KUMARAPPA, D. B.; PEETHAMPARAN, S.; NGAMI, M. **Autogenous shrinkage of alkali activated slag mortars: Basic**

mechanisms and mitigation methods. Cement and Concrete Research, v. 109, p. 1-9. 2018.

LAHOTI, M.; NARANG, P.; TAN, K. H.; YANG, E. **Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer.** Ceramics International, v. 42, p. 11433-11441, 2017.

LEE, N. K.; JANG, J. G.; LEE, H. K. **Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages.** Cement & Concrete Composites, v. 53, p. 239-248. 2014.

LUKE, K, GLASSER, F.P. **Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements.** Cement and Concrete Research, v. 17, p. 273-282. 1987.

LURA P.; JENSEN, O. M.; VAN BREUGEL, K. **Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms.** Cement and Concrete Research, v. 33, p. 223-232. 2003.

MASTALI, M.; KINNUNEN, P.; DALVAND, A.; FIROUZ, R. M.; ILLIKAINEN, M. **Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review.** Construction and Building Materials, v. 190, p. 533-550. 2018.

MA, Y.; YE, G. **The shrinkage of alkali activated fly ash.** Cement and Concrete Research, v. 68, p. 75-82. 2015.

MEHTA P; MONTEIRO P. **Concrete: Microstructure, properties, and materials.** The McGraw-Hills Companies, Inc., New York; 2006.

MEHTA, A.; SIDDIQUE, R. **An overview of geopolymers derived from industrial by-products.** Construction and Building Materials, v. 127, p. 183-198. 2016.

MELO NETO, A. A.; CINCOTTO, M. A.; REPETTE, W. **Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement.** Cement and Concrete Research, v. 38, p. 565-574. 2008.

MELO NETO, A. A. **Influência de aditivos redutores e compensadores de retração em argamassas e pastas com cimento de escória ativada.** Tese (Doutorado) – USP. São Paulo. 2008.

NAZARI, A.; BAGHERI, A.; RIAHI, S. **Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash.** Materials Science and Engineering A, v. 528, p. 7395-7401. 2011.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto.** Editora PINI Ltda. 2ª Edição. ISBN 85-7266-068-2. 1997.

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **A review on alkaline activation: new analytical perspectives.** Materiales de Construcción, v. 64, p. 315. 2014.

PINTO, T. A. **Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina (Geopolimerização).** Construção Magazine, 2004.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. **Advances in understanding alkali-activated materials.** Cement and Concrete Research, V. 78, P. 110-125. 2015.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali-Activated Materials. State of Art Report.** RILEM TC 224-AAM, Springer ISBN 978-94-007-7671-5. 2014. Disponível em: <<http://www.springer.com/engineering/civil+engineering/book/978-94-007-7671-5>>. Acesso em: 14 nov. 2017.

PUERTAS, F.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes.** Cement & Concrete Composites, v. 25, p. 287-292. 2003.

PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; MANZANO, H.; DOLADO, J. S.; RICO, A.; RODRÍGUEZ, J. **A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements.** Journal of the European Ceramic Society, v. 31, p. 2043-2056. 2011.

RATTANASAK, U.; CHINDAPRASIRT, P.; SUWANVITAYA, P. **Development of high volume rice husk ash alumino silicate composites.** International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, v. 17, n. 5, p. 654. 2010.

SANT, G.; LURA, P.; WEISS, J. **Measurement of Volume Change in Cementitious Materials at Early Ages - Review of Testing Protocols and Interpretation of Results.** Transportations Research Record 1979, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, DC, p. 21-29. 2006.

SANTOS, N. **Avaliação de micro e nanoporosidade de argamassas colantes.** UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006.

SATHONSAOWAPHAKA, A.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K. **Workability and strength of lignite bottom ash geopolymers mortar.** Journal of Hazardous Materials, v. 168, p. 44-50. 2009.

SCHNEIDER, P. **Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited.** Applied Catalysis A: General, v. 129, p. 157-165. 1995.

SHI, C.; FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. **New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement.** Cement and Concrete Research, v.41, p. 750-763. 2011.

SONG, C. CHOI, Y. C.; CHOI, S. **Effect of internal curing by superabsorbent polymers – Internal relative humidity and autogenous shrinkage of alkali-activated slag mortars.** Construction and Building Materials, v. 123, p. 198-206. 2016.

STURM, P.; GLUTH, G.; BROUWERS, H.; KÜHNE, H. **Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash.** Construction and Building Materials, v. 124, p. 961-966. 2016.

SULTAN, M.; MIYAZAKI, T.; KOYAMA, S. **Optimization of adsorption isotherm types for desiccant air-conditioning applications.** Renewable Energy, v. 121, p. 441-450. 2018.

TAMBARA JÚNIOR, L. U. D. **Desenvolvimento de argamassas autonivelantes com ativação alcalina de precursores residuais.** UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2016.

TAZAWA, E.; MIYAZAWA, S.; KASAI, T. **Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste.** Cement and Concrete Research, v. 25, p. 288-292. 1995.

TOPÇU, I.; TOPRAK, M. **Properties of geopolymer from circulating fluidized bed combustion coal bottom ash.** Materials Science and Engineering A, v. 528, p. 1472-1466. 2011.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; BRICE, D. G. **Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials.** Waste Biomass Valor, v. 1, p. 145-155. 2010.

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J.A.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIRT, P. **Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concrete.** Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Reino Unido, 2015.

WU, L.; FARZADNIA, N.; SHI, C.; ZHANG, Z.; WANG, H. **Autogenous shrinkage of high performance concrete: A review.** Construction and Building Materials, v. 149, p. 62-75. 2017.

XIE, T.; OZBAKKALOGLU, T. **Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature.** Ceramics International, v. 41, p. 5945-5958. 2015.

YE, H.; CARTWRIGHT, C.; RAJABIPOUR, F.; RADLIŃSKA, A. **Understanding the drying shrinkage performance of alkali-activated slag mortars.** Cement and Concrete Composites, v. 76, p. 13-24. 2017.

YE, H.; RADLIŃSKA, A. **Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag.** Cement and Concrete Research, v. 88, p. 126-135. 2016.

YE, H.; RADLIŃSKA, A. **Shrinkage mitigation strategies in alkali-activated slag.** Cement and Concrete Research, v. 101, p. 131-143. 2017.

YUAN, B.; YU, Q. L.; BROUWERS, H.J.H. **Autogenous and drying shrinkage of sodium carbonate activated slag altered by limestone**

powder incorporation. Construction and Building Materials, v. 153, p. 459-468. 2017.

YUAN, X. H. CHEN, W. LU, Z.A.; CHEN, H. **Shrinkage compensation of alkali-activated slag concrete and microstructural analysis.** Construction and Building Materials, v. 66, p. 422-428. 2014.

ZHANG, W.; HAMA, Y.; NA, S. H. **Drying shrinkage and microstructure characteristics of mortar incorporating ground granulated blast furnace slag and shrinkage reducing admixture.** Constructions and Building Materials, v. 93, p. 267-277. 2015.

ZHANG, T.; GAO, P.; LUO, R.; GUO, Y.; WEI, J.; YU, Q. **Measurement of chemical shrinkage of cement paste: Comparison study of ASTM C 1608 and an improved method.** Construction and Building Materials, v. 48, p. 662-669. 2013.

APÊNDICE A

(Cálculo de percentual de pasta nas argamassas)

Cálculo considerando 100 gramas de material precursor:

Volume de pasta: somatória da massa dos compostos (precursores, solução 14M de NaOH, Silicato de Sódio e água no caso do 100_CP) dividido por sua massa específica;

$$70_CCA: \frac{70}{2,12} + \frac{30}{3,15} + \frac{30}{1} + \frac{60}{1,49} = 112,81 \text{ cm}^3$$

$$70_CZP: \frac{70}{2,51} + \frac{30}{3,15} + \frac{30}{1} + \frac{60}{1,49} = 107,68 \text{ cm}^3$$

$$35CCA_35CZP: \frac{35}{2,12} + \frac{35}{2,51} + \frac{30}{3,15} + \frac{30}{1} + \frac{60}{1,49} = 110,24 \text{ cm}^3$$

$$100_CP: \frac{100}{3,15} + \frac{53}{1} = 84,75 \text{ cm}^3$$

Percentual de pasta na argamassa: é igual ao volume de pasta dividido pelo somatório do volume de pasta mais volume de areia;

$$\text{Volume de areia} = \frac{200}{2,65} = 75,47 \text{ cm}^3$$

$$70_CCA: \frac{112,81}{(112,81+75,47)} * 100 = 59,92\%$$

$$70_CZP: \frac{107,68}{(107,68+75,47)} * 100 = 58,79\%$$

$$35CCA_35CZP: \frac{110,24}{(110,24+75,47)} * 100 = 59,36\%$$

$$100_CP: \frac{84,75}{(84,75+75,47)} * 100 = 52,89\%$$

APÊNDICE B
(Tabelas de Retrações Autógenas)

Tabela 1 - Retração autógena até 11 dias

Retração Autógena (μ m/m)							
Idade (dias)	0,25	1	2	4	5	7	11
CP1 100CP	-104	-16	28	-108	-76	100	-76
CP2 100CP	-96	-128	-52	-180	-20	-80	-112
CP3 100CP	-72	-4	-16	-112	-108	-68	-24
CP4 70CZP	-60	-360	-492	-484	-556	-648	-704
CP5 70CZP	36	-236	-340	-396	-496	-460	-616
CP6 70CZP	124	-52	-144	-152	-348	-308	-304
CP7 70CCA	-396	-608	-756	-1304	-1676	-2044	-2192
CP8 70CCA	-948	-1124	-1492	-1812	-1788	-2064	-1896
CP9 70CCA	-500	-824	-936	-1232	-1204	-1356	-1272
CP10 35CCA 35CZP	-200	-588	-484	-856	-840	-752	-696
CP11 35CCA 35CZP	-96	-496	-384	-756	-724	-608	-764

Tabela 2 - Retração Autógena 14 aos 90 dias

Retração Autógena (μ m/m)								
Idade (dias)	14	18	21	28	35	42	68	90
CP1 100CP	-44	-112	-88	-272	-232	-244	-340	-476
CP2 100CP	-40	12	-180	-256	-296	-280	-344	-384
CP3 100CP	-76	-136	-168	-228	-188	-156	-268	-360
CP4 70CZP	-592	-536	-588	-708	-484	-596	-572	-636
CP5 70CZP	-584	-552	-576	-596	-532	-568	-404	-472
CP6 70CZP	-328	-228	-316	-336	-224	-260	-88	-252
CP7 70CCA	-2280	-2132	-2616	-2676	-2096	-2396	- 2376	- 2444
CP8 70CCA	-2096	-2136	-2156	-2236	-2312	-2180	- 2164	- 2284
CP9 70CCA	-1416	-1464	-1616	-1688	-1732	-1672	- 1656	- 1852
CP10 35CCA 35CZP	-1060	-988	-964	-992	-924	-976	-904	- 1104
CP11 35CCA 35CZP	-1072	-836	-772	-804	-840	-860	-768	-968

APÊNDICE C(Tabelas de Variações dimensionais Hidráulicas UR \approx 60 %)Tabela 1 - Variação dimensional Hidráulica UR \approx 60 % até 21 dias

Variação dimensional Hidráulica UR \approx 60% (μ m/m)				
Idade (dias)	1	7	14	21
CP1 70CZP	-808	-3516	-3748	-4020
CP2 70CZP	-716	-3404	-3684	-4040
CP3 70CZP	-372	-2868	-3324	-3816
CP4 70CCA	-1020	-4980	-5488	-5868
CP5 70CCA	-1440	-4716	-5224	-5800
CP6 70CCA	-1016	-4636	-5076	-5748
CP7 35CCA 35CZP	-1496	-3884	-4388	-5724
CP8 35CCA 35CZP	-1724	-4548	-4852	-5800
CP9 35CCA 35CZP	-1604	-4396	-4924	-5664
CP10 100CP	-404	-288	-600	-1296
CP11 100CP	100	-640	-492	-504

Tabela 2 - Variação dimensional Hidráulica UR \approx 60 % de 28 a 90 dias

Variação dimensional Hidráulica UR \approx 60% (μ m/m)					
Idade (dias)	28	35	42	56	90
CP1 70CZP	-4456	-4288	-4352	-4316	-4732
CP2 70CZP	-4152	-4120	-4120	-4044	-4496
CP3 70CZP	-4580	-4348	-4392	-4348	-4888
CP4 70CCA	-6400	-6024	-6272	-6100	-6340
CP5 70CCA	-6260	-6000	-5808	-6224	-6460
CP6 70CCA	-6480	-5832	-6036	-6336	-6560
CP7 35CCA 35CZP	-5896	-5424	-4516	-5536	-5672
CP8 35CCA 35CZP	-6020	-5520	-5712	-5788	-5744
CP9 35CCA 35CZP	-5640	-5184	-5304	-5392	-5484
CP10 100CP	-1280	-1464	-1196	-1364	-1380
CP11 100CP	-684	-648	-428	-584	-700

APÊNDICE D

(Discussão sobre eflorescência nas amostras)

Para a análise de retração hidráulica em ambiente com umidade relativa controlada de 60% observou-se que os CP's do traço 70_CZP apresentaram eflorescência a partir das primeiras 24 horas após a desmoldagem, ou seja, contato com o ambiente externo. Quando toda a superfície das amostras foi coberta, essas eflorescências pararam de se desenvolver, isso foi observado aos sete dias, como se pode observar na figura 1.

Figura 1 - Desenvolvimento de eflorescências 70_CZP



Foi notável que todas as amostras das argamassas AA, após desmoldadas, apresentaram em sua superfície a liberação de uma solução, com característica pegajosa e levemente agressiva quando em contato com a pele. Entretanto, apenas para as amostras sem cinza de casca de arroz se teve o desenvolvimento de eflorescências.

Acredita-se que essa eflorescência seja resultado do sódio livre na superfície das amostras, que ao reagir com algum composto da cinza pesada juntamente com o CO_2 do ambiente externo resultou na carbonatação da amostra, a partir da formação de carbonato de sódio (TAMBARA JUNIOR, 2016; XIE e OZBAKKALOGLU, 2015).

Só após 56 dias as amostras que também eram compostas por CCA começaram a apresentar manchas de eflorescência, entretanto não se formou pó como no caso 70_CZP.

Para as amostras que permaneceram em câmara fechada com umidade relativa superior a 85% ou inferior a 40% não foi observado o desenvolvimento de eflorações.

APÊNDICE E

(Tabelas de Variações dimensionais Hidráulicas UR > 85 %)

Tabela 1 - Variação dimensional hidráulica UR > 85% até 21 dias

Variação dimensional Hidráulica UR > 85% (μ m/m)					
Idade (dias)	1	5	7	14	21
CP1 70CZP	-20	628	840	504	744
CP2 70CZP	160	464	936	728	764
CP3 70CZP	-256	76	576	328	532
CP4 70CCA	-336	592	832	960	1284
CP5 70CCA	-156	508	648	868	1316
CP6 70CCA	12	452	568	840	1456
CP7 35CCA 35CZP	-192	868	1188	1424	1476
CP8 35CCA 35CZP	-236	1224	1056	1524	1716
CP9 35CCA 35CZP	92	1360	964	1720	1852
CP10 100CP	-116	96	-136	108	96
CP11 100CP	24	24	16	300	220

Tabela 2 - Variação dimensional hidráulica UR > 85% de 28 a 90 dias

Variação dimensional Hidráulica UR > 85% (μ m/m)					
Idade (dias)	28	49	56	77	90
CP1 70CZP	676	688	528	420	568
CP2 70CZP	704	604	576	428	572
CP3 70CZP	376	376	272	260	348
CP4 70CCA	1404	1440	1524	1216	1584
CP5 70CCA	1356	1224	1368	1224	1320
CP6 70CCA	1452	1296	1436	1220	1492
CP7 35CCA 35CZP	1404	1476	1324	1320	1240
CP8 35CCA 35CZP	1604	1548	1508	1436	1272
CP9 35CCA 35CZP	1884	1696	1612	1516	1372
CP10 100CP	12	200	256	324	548
CP11 100CP	80	140	128	40	136

APÊNDICE F

(Tabelas de Variações dimensionais Hidráulicas UR < 40%)

Tabela 1 – Variação dimensional Hidráulica UR < 40% até 18 dias

Variação dimensional Hidráulica UR < 40% (μ m/m)					
Idade (dias)	1	7	14	21	18
CP1 100CP	-180	-772	-924	-1280	-1276
CP2 100CP	-84	-620	-940	-1176	-1188
CP3 100CP	112	-676	-824	-1112	-1080
CP4 70CZP	1008	-3592	-6144	-8444	-9204
CP5 70CZP	540	-3632	-6300	-8704	-9460
CP6 70CZP	760	-3472	-6468	-8728	-9440
CP7 70CCA	-1968	-6972	-9460	-11912	-12776
CP8 70CCA	-1608	-6360	-9028	-11252	-12204
CP9 70CCA	-1740	-6612	-9144	-11544	-12488
CP10 35CCA 35CZP	-1244	-5580	-8480	-11140	-11836
CP11 35CCA 35CZP	-1308	-5836	-8956	-11768	-12312
CP12 35CCA 35CZP	-1608	-6156	-9000	-11700	-12156

Tabela 2 - Variação dimensional Hidráulica UR < 40% de 49 a 90 dias

Variação dimensional Hidráulica UR < 40% (μ m/m)				
Idade (dias)	49	56	70	90
CP1 100CP	-1424	-1480	-1500	-1548
CP2 100CP	-1364	-1376	-1392	-1444
CP3 100CP	-1208	-1208	-1188	-1252
CP4 70CZP	-11180	-11360	-11744	-11924
CP5 70CZP	-11344	-11552	-11948	-12024
CP6 70CZP	-11116	-11324	-11692	-11904
CP7 70CCA	-14892	-15044	-15684	-16112
CP8 70CCA	-14244	-14432	-15020	-15448
CP9 70CCA	-14536	-14752	-15324	-15704
CP10 35CCA 35CZP	-13592	-13716	-14192	-14472
CP11 35CCA 35CZP	-14208	-14292	-14804	-15044
CP12 35CCA 35CZP	-13904	-14080	-14548	-14948

APÊNDICE G
(Tabelas de Resistência à Compressão)

Tabela 1 - Resistência à Compressão aos sete dias

Resistência Mecânica à Compressão (7 dias)						
UR	amostra	a cm	b cm	área cm²	Carga kg	Tensão MPa
Umidade relativa < 40%	100_CP	4,05	4,05	16,40	5040,68	30,15
	100_CP	4,00	3,55	14,20	3894,52	26,91
	100_CP	4,00	3,90	15,60	4500,60	28,30
	70_CCA	4,00	3,80	15,20	2784,37	17,97
	70_CCA	4,00	3,80	15,20	2670,36	17,23
	70_CCA	3,97	3,80	15,09	2640,35	17,17
	70_CZP	4,00	3,65	14,60	2028,27	13,63
	70_CZP	4,00	4,00	16,00	2070,28	12,69
	70_CZP	4,00	3,70	14,80	2130,29	14,12
	35_cca_czp	4,00	3,85	15,40	2244,30	14,30
	35_cca_czp	4,00	3,65	14,60	2610,35	17,54
35_cca_czp	3,97	3,86	15,32	2796,38	17,90	
Umidade relativa = 60%	100_CP	4,00	3,60	14,40	4452,60	30,33
	100_CP	3,95	3,70	14,62	4266,57	28,64
	100_CP	3,80	3,83	14,55	3708,50	25,00
	70_CCA	3,95	3,70	14,62	2418,33	16,23
	70_CCA	3,94	3,70	14,58	2514,34	16,92
	70_CCA	3,90	4,00	15,60	1740,23	10,94
	70_CZP	4,00	3,90	15,60	1962,26	12,34
	70_CZP	4,00	3,70	14,80	2058,28	13,64
	70_CZP	3,95	3,60	14,22	1974,27	13,62
	35_cca_czp	4,00	3,70	14,80	2442,33	16,19
	35_cca_czp	4,00	3,60	14,40	1890,25	12,88
35_cca_czp	3,90	3,80	14,82	2694,36	17,84	
Umidade relativa > 85%	100_CP	3,90	3,95	15,41	4506,61	28,70
	100_CP	3,94	3,60	14,18	4080,55	28,22

	100_CP	4,00	4,00	16,00	4932,66	30,24
	70_CCA	4,05	3,65	14,78	1932,26	12,82
	70_CCA	4,00	3,90	15,60	2046,28	12,87
	70_CCA	4,05	3,80	15,39	1998,27	12,74
	70_CZP	4,00	3,90	15,60	2112,28	13,28
	70_CZP	4,08	3,65	14,89	1890,25	12,45
	70_CZP	3,60	4,00	14,40	1758,24	11,98
	35_cca_czp	4,00	3,80	15,20	2322,31	14,99
	35_cca_czp	4,00	3,60	14,40	2130,29	14,51
	35_cca_czp	4,00	3,80	15,20	1782,24	11,50

Resistência Mecânica à Compressão (28 dias)

UR	amostra	a cm	b cm	área cm ²	Carga kg	Tensão MPa
Umidade relativa < 30%	100_CP	3,90	3,93	15,33	4752,64	30,42
	100_CP	3,82	3,94	15,05	4608,62	30,04
	100_CP	3,70	3,89	14,39	4446,60	30,31
	70_CCA	3,88	3,77	14,63	6348,85	42,58
	70_CCA	3,89	3,90	15,17	6108,82	39,50
	70_CCA	3,92	3,80	14,90	6522,88	42,96
	70_CZP	3,95	3,95	15,60	4782,64	30,07
	70_CZP	3,90	3,87	15,09	4518,61	29,37
	70_CZP	3,97	3,67	14,57	4290,58	28,89
	35_cca_czp	3,99	3,97	15,84	6462,87	40,02
	35_cca_czp	3,68	3,92	14,43	5730,77	38,97
35_cca_czp	3,68	3,99	14,68	5184,70	34,64	
Umidade relativa = 60%	100_CP	3,86	3,78	14,59	5232,70	35,18
	100_CP	3,92	4,01	15,72	5946,80	37,11
	100_CP	4,08	3,84	15,67	5592,75	35,02
	70_CCA	3,74	4,00	14,96	4824,65	31,64
	70_CCA	3,96	3,78	14,97	5700,77	37,36
	70_CCA	3,99	3,86	15,40	5922,80	37,73

	70_CZP	4,00	4,05	16,20	4662,63	28,23
	70_CZP	3,73	3,97	14,81	4314,58	28,58
	70_CZP	3,66	3,97	14,53	4542,67	30,67
	35_cca_czp	3,83	3,98	15,24	5214,70	33,56
	35_cca_czp	3,99	3,90	15,56	5286,71	33,33
	35_cca_czp	3,86	3,97	15,32	6198,83	39,68
Umidade relativa > 85%	100_CP	3,66	3,91	14,31	5226,70	35,83
	100_CP	3,92	3,86	15,13	5784,78	37,50
	100_CP	3,95	3,80	15,01	5376,72	35,14
	70_CCA	4,08	3,77	15,38	4194,56	26,75
	70_CCA	4,05	3,75	15,19	4212,57	27,21
	70_CCA	4,05	4,09	16,56	4482,60	26,55
	70_CZP	4,07	3,71	15,10	4218,57	27,41
	70_CZP	4,10	3,93	16,11	5136,69	31,27
	70_CZP	4,01	3,98	15,96	5550,75	34,12
	35_cca_czp	4,03	3,84	15,48	5064,58	32,11
	35_cca_czp	3,98	3,89	15,48	5274,71	33,42
	35_cca_czp	4,06	3,90	15,83	4410,59	27,33

APÊNDICE H
(Tabelas de Resistência à Flexão)

Tabela 1 - Resistência à Flexão aos sete dias

Resistência à flexão (argm) - 7 dias						
Traço	CP1	CP2	CP3	CP4	Média	Desvio padrão
70CZP	3,73	3,42	2,96	3,3	3,35	0,32
70CCA	4,16	4,43	5,04	4,8	4,61	0,39
35CZP_35CCA	3,63	4,27	3,76	3,59	3,81	0,31
100CPV-ARI	-	-	-	7,03	7,03	0

Tabela 2 - Resistência à Flexão aos 28 dias

Resistência à flexão (argm) - 28 dias				
Traço	CP1	CP2	Média	Desvio padrão
70CZP	4,62	4,3	4,46	0,23
70CCA	6,09	6,73	6,41	0,45
35CZP_35CCA	5,47	5,17	5,32	0,21
100CPV-ARI	8,19	7,9	8,05	0,21