CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVL

VANESSA SERBATE BORGES FRAGOSO

ESTUDO DA MITIGAÇÃO DE RETRAÇÃO LIVRE E COM RESTRIÇÃO EM ARGAMASSAS DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO ÁLCALI-ATIVADAS

BELO HORIZONTE, JUNHO DE 2021

ESTUDO DA MITIGAÇÃO DE RETRAÇÃO LIVRE E COM RESTRIÇÃO EM ARGAMASSAS DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO ÁLCALI-ATIVADAS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Ribeiro Borges

Belo Horizonte

2021

Fragoso, Vanessa Serbate Borges
F811e Estudo da mitigação de retração livre e com restrição em argamassas de escória de alto forno álcali-ativadas / Vanessa Serbate Borges Fragoso. – 2021.
83 f. : il., gráfs, tabs., fotos.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Civil.
Orientador: Paulo Henrique Ribeiro Borges.
Bibliografia: f. 79-83.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Civil.

1. Materiais de construção – Teses. 2. Argamassa – Teses. 3. Aditivos – Teses. 4. Materiais compostos – Teses. 4. Resistência de materiais – Teses. I. Borges, Paulo Henrique Ribeiro. II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Civil. III. Título.

CDD 691.3

Elaboração da ficha catalográfica pela bibliotecária Jane Marangon Duarte, CRB 6º 1592 / Cefet/MG

AGRADECIMENTOS

Agradecer à Deus pela vida não é apenas um clichê. Quando esta pesquisa se iniciou em 2018, o término em 2020 parecia razoável e previsível como tudo que ocorrera até então. Até ali, agradeci aos meus pais pela vida e por todo o seu trabalho para garantir que eu sempre tivesse as melhores condições de estudar. Ao meu esposo, Carlos, por ter sempre me apoiado em todas as minhas decisões pessoais. Ao meu primogênito, Lucas, por ser uma luz em todos os meus dias. Ao CEFET-MG pela oportunidade e ao Prof. Dr. Paulo Borges, por ter me aceito como orientanda e ter confiado que eu seria capaz. Ao final do ano, porém, Deus me agraciou com uma nova vida. Obrigada, Cecília, por ter escolhido nossa família.

A chegada dela atrasou um pouco o calendário. Nada que fosse significativo já que ela assistiu todas as aulas com bastante paciência e revia os manuscritos com bastante atenção; 2020 ainda estava logo ali. Quando a qualificação foi marcada para março de 2020, o prazo final parecia muito curto, mas o cronograma estava calculado em horas. Agradeci então aos Prof. Dr. Patterson e ao Prof. Dr. Conrado pelas valiosas orientações que tornariam a pesquisa relevante para o campo da ciência. Entrei no laboratório na segunda semana de março. Nesta mesma semana, o país registrou sua primeira morte por COVID. Os laboratórios foram fechados e a incerteza se tornou um sentimento comum. Em meio ao sofrimento que se iniciava, agradeci mais uma vez por ter uma casa confortável, um trabalho estável e uma família saudável e feliz.

Em agosto, prazo previsto para a defesa, fui acolhida pelo Prof. Dr. Augusto para iniciar a pesquisa nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Transportes. Agradeço a ele todos os dias por ter me ajudado tanto sem receber nada em troca. Foram dias intensos de muito trabalho. Agradeci mais uma vez ao Paulo por me acompanhar, aos meus filhos por aguentarem a minha ausência e ao meu marido, por assumir tantos papéis que eu releguei. Quando esta etapa foi finalizada, tudo parecia caminhar para a solução. As escolas iriam reabrir, a ciência havia mostrado seu valor produzindo vacinas eficazes em tempo recorde, e a esperança começava a ocupar espaço entre nós.

Mas foi um dia de sol antes da tormenta. A pandemia se aproximou e sem acanho, começou a levar pessoas queridas. Já se foram mais de 500 mil brasileiros, cada um com sua história e seus amores. E foi então que os agradecimentos se tornaram pedidos desesperados. Pedimos a Deus que proteja nossos amigos, nossa

família e nossa ciência. Pedimos a Deus por mais tempo, mais risadas e muitos abraços. Rogamos para que haja clemência por um povo que não sabe o que faz. Pedimos a Deus que receba em seus braços tia Maria Martins Borges, tio Zacarias Martins Borges e a senhora Teresinha Pinto Ribeiro Borges.

Hoje, mais do que nunca, agradeço à Deus pela minha vida e pela vida dos meus: Carlos, Lucas, Cecília, Alda, Mariana, Lara, Sâmara, Vitor, Alex, Luca, Xavier, Richard, Augusto, Paulo, Regimeire, Maísa, Pedro e todas essas pessoas maravilhosas que tornam o caminho agradável e seguro, mesmo nas tempestades.

EPÍGRAFE

Mesmo que a gente não possa estar perto,
estaremos juntos no coração.

(Lucas Borges Fragoso)

RESUMO

A escória de alto forno granulada alcalinamente ativada é uma opção tecnológica e sustentável com promissora utilização como argamassa de reparo estrutural. Entretanto, argamassas produzidas a partir deste material apresentam elevada retração, quando comparadas com argamassas de cimento Portland. O uso de precursores reagentes de materiais expansivos ou com taxa de retração menor que a escória, são potenciais mitigadores para a retração. Neste trabalho, óxido de magnésio, sulfato de cálcio e cimento Portland em percentuais entre 5 e 25% foram substituintes da escória de alto forno, em 10 diferentes formulações de argamassa álcali-ativada. As argamassas foram caracterizadas por difração de raios X, calorimetria isotérmica, ensaio de resistência à compressão, absorção de água, retração livre e retração com restrição. A microestrutura foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados numéricos foram submetidos ao método de análise de variância, com delineamento inteiramente casualizado e teste de Tukey a um nível de significância de 5%, utilizando o software SISVAR. Os resultados apontaram para uma redução média de 60% na retração livre das formulações com cimento Portland aos 7 dias e de 30% a partir dos 28 dias, com qualquer percentual de substituição. A substituição por sulfato de cálcio ocasionou reações preferenciais com a solução alcalina e consequente queda do desempenho mecânico das formulações. Ainda assim, para substituição de 5% foi verificada redução da retração livre em 36% aos 28 dias. O óxido de magnésio apresentou pouca dispersão na pasta, agindo como *filler* e nenhuma alteração na retração foi constatada. Nenhuma das formulações alterou a densidade de fissuras das argamassas na retração com restrição.

Palavras chave: Materiais álcali-ativados; argamassa de reparo; retração com restrição, reações expansivas

ABSTRACT

Alkaline activated granulated blast furnace slag is a technological and sustainable option with promising use as a structural repair mortar. However, mortars produced from this material show high shrinkage when compared to Portland cement mortars. Reactive precursors of expansive materials or a shrinkage rate lower than of slag are potential shrinkage mitigators. In this work, magnesium oxide, calcium sulfate and Portland cement in percentages between 5 and 25% were substitutes for blast furnace slag, in 10 different alkali-activated mortar formulations. The mortars were characterized by X-ray diffraction, isothermal calorimetry, compressive strength, water absorption, free shrinkage and restricted shrinkage. In addition, the microstructure was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). The numerical results were subjected to the analysis of variance method, with a completely randomized design and Tukey test at a significance level of 5%, using the SISVAR software. The results pointed to an average reduction of 60% in the free shrinkage of formulations with Portland cement at 7 days and 30% after 28 days, with any percentage of replacement. The substitution for calcium sulfate caused preferential reactions with the alkaline solution and a consequent decrease in the mechanical performance of the formulations. Even so, for 5% substitution there was a 36% reduction in free shrinkage at 28 days. Magnesium oxide showed little dispersion in the paste, acting as a filler and no change in shrinkage was found. None of the formulations changed the crack density of mortars in shrinkage with restriction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: (a) Tensão superficial com e sem adição de SRA; (b) Retração autógena com adição de SRA; (c) Retração autógena sem adição de SRA.....25
Figura 2: Molde prismático conforme ASTM C490.....28
Figura 3: Métodos de medição de retração química 29
Figura 4: Método de gravimetria com óleo de parafina 30
Figura 5: Esquema de funcionamento da Máquina de teste de estresse e temperatura 31
Figura 6: Montagem dos anéis e células de carga.....32
Figura 7: Ensaio de fissuração proposto pela ASTM C1579.....33
Figura 8: Base para ensaio de retração restrita proposta por Banthia, Yan e Mindess (1996).....34
Figura 9: Resistência à compressão de pastas 70% cinzas e 30% CP 41
Figura 10: Programa experimental.....45
Figura 11: Teste de reatividade do MgO (a) água destilada + MgO (b) adição de fenolftaleína (c) adição de ácido acético (d) final do teste.....47
Figura 12: Amostras para MEV 51
Figura 13: Prismas de retração livre.....51
Figura 14: a) Barra padrão no relógio comparador; b) Prisma no relógio comparador 52
Figura 15: Base de concreto jateado com areia.....54
Figura 16: Imagem tratada no software Image J 55
Figura 17: DRX dos ligantes a) EAF b) MgO c) CS d) CP 57
Figura 18: Granulometria dos ligantes a) EAF b)MgO moído c) CS d) CP 58
Figura 19: Curva granulométrica agregado miúdo 59
Figura 20: DRX das pastas de formulações CS.....61
Figura 21: DRX das pastas de formulações MG 62
Figura 22: Ternadita em corpos de prova de pasta CS30.....62
Figura 23: DRX da eflorescência formada nas formulações CS 63
Figura 24: Resistência à compressão das pastas aos 7 dias.....64
Figura 25: Calorimetria das formulações com MgO 66
Figura 26: Calorimetria das formulações com CS.....67
Figura 27: Calorimetria das formulações com CP.....68
Figura 28: Resistência à compressão das argamassas aos 3, 7, 14 e 28 dias.....69

Figura 29: Microestrutura da (a) REF; (b) MG25; (c) CS15 e (d) PC25 73
Figura 30: Microestrutura de (a) MG25 e (b) REF com plaquetas tipo hidrotalcita....73
Figura 31: Absorção de água e índice de vazios.....74
Figura 32: Perda de massa nas argamassas.....77
Figura 33: Retração livre nas argamassas.....78
Figura 34: Densidade de fissuras no ensaio de retração com restrição.....80
Figura 35: Evolução das fissuras nas formulações MG 82
Figura 36: Espessura máxima das fissuras nas formulações MG.....83
Figura 37: Evolução das fissuras nas formulações CS 84
Figura 38: Espessura máxima das fissuras das formulações CS.....85
Figura 39: Evolução das fissuras nas formulações CP 86
Figura 40: Espessura máxima das fissuras nas formulações CP.....87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química típica das escórias de alto forno.....17
Tabela 2: Características das soluções ativadoras 20
Tabela 3: Formulação de referência.....48
Tabela 4: Composição química da EAF, MgO, CS e CP 56
Tabela 5: Granulometria dos ligantes.....58
Tabela 6: Resultado do teste de ácido acético.....59
Tabela 7: Tempo de pega das pastas.....60
Tabela 8: Formulações para avaliação de desempenho.....65
Tabela 9: Resistência à compressão das argamassas (MPa).....69
Tabela 10: Resistência à compressão das argamassas CS15 com diferentes métodos de mistura (MPa).....71
Tabela 11: Absorção e índice de vazios por formulação.....75
Tabela 12: Perda de massa por formulação.....76
Tabela 13: Retração livre média em todas formulações 76
Tabela 14: Densidade de fissuras no ensaio de retração com restrição (cm/cm²) 80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Argamassas de escória álcali-ativadas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA – Análise de variância

ASTM - American Society for Testing and Materials

Al2O3 – Óxido de alumínio

CaO – Óxido de cálcio ou Cal

Ca(OH)2 – Hidróxido de cálcio ou Portlandita

CSH – Silicato de cálcio hidratado

CASH – Cálcio, alumina, sílica e água

$CaSiO_3$ – Silicato de cálcio

CaSO4 – Sulfato de cálcio

$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}•26H_2O$ – Etringita

$CH_{24}Al_2Mg_6O_{23}$ – Hidrotalcita

CO_2 – Dióxido de carbono

CP – Cimento Portland ou Formulações com cimento Portland

CS – Formulações com sulfato de cálcio

CSS – Cimento supersulfatado

C_2S - Belita

C_3S – Alita

DIC – Delineamento inteiramente casualizado

DRX – Difração de raios X

EAF – Escória de alto forno

FeO – Óxido de ferro (II)

Fe_2O_3 – Óxido de ferro (III)

FRX – Fluorescência de raios X

h – Hora

KOH – Hidróxido de potássio

MAA – Materiais álcali-ativados

MEA – Aditivo expansivo MgO

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MG – Formulações com óxido de magnésio

MgO – Óxido de magnésio

MgO_0 – Óxido de magnésio original

MgO_m – Óxido de magnésio moído

min – Minutos

MnO – Óxido de manganês

Mn_2O_3 – Óxido de manganês

MS – Módulo de sílica

NASH – Sódio, alumina e sílica

NaOH – Hidróxido de sódio

NaO_2 – Óxido de sódio

Na_2SiO_3 – Silicato de sódio

Na_2SO_4 – Sulfato de sódio ou Ternadita

P_2O_5 – Pentóxido de fósforo

S – Enxofre

s - segundos

SiO_2 – Dióxido de silício

SO_3 – Trióxido de enxofre

SrO – Óxido de estrôncio

TiO_2 – Dióxido de titânio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

1.1 OBJETIVOS 14

1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA 15

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16

2.1 ESCÓRIAS DE ALTO FORNO 16

2.1.1 Ativação alcalina de escórias de alto forno 18

2.2 RETRAÇÃO EM MAA 23

2.2.1 Metodologia de medição de retração 27

2.3 ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO) EM COMPOSTOS CIMENTÍCIOS E ÁLCALI-ATIVADOS 34

2.4 SULFATO DE CÁLCIO EM COMPOSTOS CIMENTÍCIOS E ÁLCALI-ATIVADOS 37

2.5 CIMENTOS ALCALINOS HÍBRIDOS 39

2.6 DISCUSSÃO 42

3 MATERIAS E MÉTODOS 45

3.1 MATÉRIAS PRIMAS 45

3.2 ENSAIOS PRELIMINARES 47

3.3 ENSAIOS DE DESEMPENHO 49

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 56

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIA PRIMAS 56

4.2 ENSAIOS PRELIMINARES 60

4.3 ENSAIOS DE DESEMPENHO (FORMULAÇÕES DEFINITIVAS) 64

4.3.1 Calorimetria 65

4.3.2 Resistência à compressão 68

4.3.3 MEV 72

4.3.4 Absorção de água e porosidade 74

4.3.5 Retração livre e perda de massa 75

4.3.6 Retração com restrição 79

5 CONCLUSÕES 89

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 91

1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais álcali-ativados (MAA) como ligantes alternativos ao cimento Portland (CP) já é uma realidade. Além de oferecer excelente desempenho quanto a resistência à compressão e a ambientes agressivos, os MAA ainda se destacam pelo menor consumo de energia e emissão de CO_2, principalmente quando o precursor é um resíduo ou um coproduto, como a escória de alto forno. Tais características fazem dos materiais álcali-ativados uma opção tecnológica e sustentável (BORGES et al., 2014; PROVIS, 2018). Dentre os possíveis usos deste material na construção civil, destaca-se aqui a argamassa de reparo estrutural em estruturas de concreto a base de cimento Portland. O reparo se caracteriza como uma medida mitigatória para manter uma determinada estrutura em níveis aceitáveis de funcionalidade. Para tanto, uma boa aderência ao substrato é essencial (AGUIRRE-GUERRERO; ROBAYO-SALAZAR; DE GUTIÉRREZ, 2017). Todavia, esta restrição de movimentação da argamassa ocasionada pela aderência potencializa um problema ainda sem solução das argamassas de escória alcalinamente ativadas (AAS): as AAS apresentam até 50% mais retração que as argamassas de cimento Portland (COLLINS; SANJAYAN, 2000; NETO, 2002; ZDENEK P. BAZANT, 1995).

Apesar da grande dificuldade de isolar os fatores que são responsáveis pela retração, a literatura sugere que a mitigação do problema pode ser alcançada sob uma das seguintes perspectivas: redução das tensões capilares nos poros, reações expansivas da idade precoce, cura a altas temperaturas e contenção interna (YE; RADLIŃSKA, 2017). Dentre estes, a busca por agentes expansores em idades precoces aponta para dois materiais importantes: a hidrotalcita ($CH_{24}Al_2Mg_6O_{23}$) e a etringita [$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}•26H_2O$] (GRACIOLI et al., 2017; HAHA et al., 2011; SON et al., 2019; YUAN; YU; BROUWERS, 2017).

A hidrotalcita em pastas de escória de alto forno alcalinamente ativadas é formada quando há presença suficiente de magnésio. Pesquisas realizadas até o momento apresentaram resultados promissores com adição ou substituição de parte de escória de alto forno por magnésia calcinada a diferentes temperaturas, entre 550°C e 1250°C, para obtenção de óxidos com diferentes reatividades, chegando a taxas de redução de retração livre na ordem de 77% (ABDEL-GAWWAD, 2015; JIN; GU; AL-TABBAA, 2014).

A etringita, por sua vez, é um produto de hidratação do cimento Portland, mas que pode ser formada em AAS desde que haja concentração suficiente de sulfatos. A

origem dos sulfatos frequentemente ocorre a partir de sulfato de sódio ou sulfato de cálcio. O sulfato de cálcio, além da formação da etringita, altera a microestrutura da pasta enquanto que o sulfato de sódio se mostra como uma opção mais sustentável (MOBASHER; BERNAL; PROVIS, 2016; YUAN et al., 2014).

Estudos anteriores avaliaram o desempenho de argamassas de escoria de alto forno alcalinamente ativadas com diversos percentuais de adições ou substituições de MgO (ABDEL-GAWWAD, 2015; JIN; GU; AL-TABBAA, 2014), Na_2SO_4 (RASHAD, 2015), Ca_2SO_4 (MOBASHER; BERNAL; PROVIS, 2016; YE; RADLIŃSKA, 2017) e CP (GARCIA-LODEIRO et al., 2018; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011), mas não há relato do efeito destas adições em condição de retração com restrição. Todavia, esta é uma situação experimental que se aproxima mais do uso real das ASS.

A hipótese, portanto, é que resultados favoráveis possam ser obtidos para a retração com restrição a partir da utilização de óxido de magnésio comercial, sulfato de cálcio e cimento Portland. Para verificação da hipótese, faz-se necessário avaliar o desempenho de formulações de argamassa de escória de alto forno ativada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3), com adições de percentuais de MgO comercial, sulfato de cálcio e cimento Portland.

Este trabalho foi realizado a partir da comparação da retração livre e com restrição apresentada por argamassas de escória de alto forno ativadas com solução de NaOH e Na_2SiO_3 (AAS), com e sem adições. A retração livre foi estudada a partir de análise de retração linear em corpos de prova prismáticos. A avaliação da retração com restrição foi realizada em função da contagem de fissuras em painéis de argamassa aderidos ao substrato de concreto de CP convencional. O acompanhamento da resistência mecânica, das propriedades relacionadas à durabilidade (absorção de água e índice de vazios), da calorimetria, bem como análise micro estrutural das matérias primas e das argamassas deram suporte aos resultados de retração de cada uma das formulações.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o desempenho de três distintas substituições em argamassas de escória de alto forno ativadas com solução de NaOH e Na_2SiO_3 na redução da retração livre e com restrição, sendo elas óxido de magnésio (MgO), sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e cimento Portland (CP).

São objetivos específicos do trabalho:

- Determinar se os produtos de reação nas AAS, quando são adicionados MgO, $CaSO_4$ ou CP, contribuem para a redução de retração e em que condições;
- Avaliar a influência das substituições nas propriedades no estado fresco, desempenho mecânico e propriedades relacionadas à durabilidade das AAS, especificamente a absorção de água, índice de vazios e distribuição dos tamanhos de poros;
- Discutir a eficácia de cada uma das substituições na redução ou mitigação da retração livre e com restrição (aplicada sob um substrato de concreto de CP) de AAS.

1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

O grande dispêndio de energia e elevadas taxas de emissão de CO_2 são, hoje, razão de preocupação mundial, o que demanda a busca por substitutos do cimento Portland na produção de argamassas e concretos que garantam similar comportamento mecânico ao custo de um menor impacto ambiental (BENHELAL; SHAMSAEI; RASHID, 2021). Neste cenário, o estudo dos materiais álcali-ativados (MAA) mostra-se com boas perspectivas e de interesse global (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011). Argamassas de reparo obtidas a partir de MAA com alto teor de cálcio apresentam ganho de resistência mecânica e desempenho similar a argamassas de reparo produzidas com cimento (WANG et al., 2021).Todavia, diversas são as restrições persistentes para a utilização dos MAA na construção civil, dentre elas, uma elevada retração. Estima-se que as argamassas de escória de alto forno álcali-ativadas possuem retração pelo menos 50% maior que as argamassas convencionais de CP (COLLINS; SANJAYAN, 2000).

Este trabalho se mostra relevante na medida em que busca mitigar a dinâmica da retração sob a perspectiva da análise dos produtos de reação e da estrutura microscópica, ainda garantindo que os materiais desenvolvidos apresentem desempenho similar ou superior à referência em relação às propriedades no estado fresco e endurecido. Ao término deste trabalho, espera-se que uma relevante contribuição para aplicação dos MAA seja dada ao campo da ciência de materiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESCÓRIAS DE ALTO FORNO

Escória de alto forno (EAF) é um coproduto da produção do ferro gusa, hoje bastante utilizada por outras atividades industriais (LIU; ZONG; HOU, 2015). A EAF é um combinado entre as impurezas do minério de ferro e os materiais adicionados a ele que viabilizam sua fusão: calcário e dolomita. Ela é classificada como ácida ou básica, a depender do tipo de combustível utilizado no alto forno. Carvão vegetal é originado de madeira e possui menor teor de carbono. Sua queima gera a escória ácida, caracterizada por uma relação CaO/SiO_2 <1 (C/S). Os fornos que queimam coque, combustível com teor de carbono próximo de 88%, geram escórias mais reativas, denominadas escórias básicas, com C/S >1 (JOHN, 1995).

Por suas propriedades distintas do ferro gusa, a escória de alto forno se apresenta na forma de sobrenadante, podendo então ser separada por diferença de densidade e resfriada para utilização como material principalmente na indústria da construção civil (cimentos compostos e concretos) (IGLESIAS; SOTO; PANIAGUA, 2012).

A composição química da escória é dependente da matéria prima e do processo ao qual ela foi submetida e é determinante para as características físico-químicas que ela apresentará. Uma composição típica das escórias ácida e básica produzidas no Brasil é apresentada pela Tabela 1 (JOHN, 1995). Esta composição não se distancia muito da composição do clínquer, viabilizando assim a substituição quase direta desses materiais. A indústria cimenteira emprega amplamente a escória de alto forno na produção dos cimentos CPII-E e CPIII, caracterizados por alta resistência ao ataque de sulfatos com moderado calor de hidratação (NEVILLE; BROOKS, 2013).

Em relação aos processos de resfriamento, existem dois tradicionais: esfriamento ao ar livre ou resfriamento com água (processo de granulação). No primeiro processo, a resfriamento ocorre de modo lento, permitindo que fases cristalinas distintas sejam formadas (PRONINA et al., 2018). Esta estrutura química impossibilita seu uso como ligante hidráulico, mas pode ter aplicação como material inerte devido sua estabilidade. A escória granulada, entretanto, é resfriada bruscamente por via úmida, com jatos de água em alta pressão. O resultado é uma estrutura vítrea com grande potencial de aglomerante hidráulico, pois preserva o comportamento de endurecimento quando em contato com água, após ser moída. Este processo viabiliza

o uso do material na indústria cimenteira e na produção de concretos como ligante (IGLESIAS; SOTO; PANIAGUA, 2012).

Tabela 1: Composição química típica das escórias de alto forno

	Escória Básica[1]	Escória Ácida[2]
CaO	40 – 45	24 – 39
SiO_2	30 – 35	38 – 55
Al_2O_3	11 – 18	8 – 19
MgO	2,5 – 9	1,5 – 9
Fe_2O_3	0 – 2	0,4 – 2,5
FeO	0 – 2	0,2 – 1,5
S	0,5 – 1,5	0,03 – 0,2
CaO/SiO2 média	1,31	0,68

Fonte: [1] adaptado de Battagin e Esper , 1988 apud JOHN, 1995; [2] adaptado de Soares apud JOHN, 1995

A estrutura vítrea da escória de alto forno é formada por uma cadeia polimérica aleatória com número de coordenação igual a 4. Ou seja, moléculas formadas por grupos de átomos, neste caso aleatórios, ligados entre si por quatro ligações covalentes. Desta forma, a composição das escórias afeta diretamente suas características físico químicas. Como pode ser visto na Tabela 1, entre 62 e 94% da composição das escórias se dá por CaO e SiO_2. Teores de CaO superiores a 50% combinados com SiO_2 inferior a 20% são características de escórias que se hidratam sem a presença de ativadores. Este princípio da capacidade aglomerante da escória permitiu que desde 1865 (KERSTEN, 1921 apud JOHN, 1995) a escória granulada moída com adição de cal hidratada fosse utilizada como cimento de escória. Por este uso, em 1912 a escória foi classificada como pozolana artificial (LEDUC & CHENU, 1912 apud JOHN, 1995).

Pozolana artificial é um material silicoso ou silicoaluminoso, oriundo de processos industriais que, finamente dividido e na presença de água, reage com hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) à temperatura ambiente e forma compostos com propriedades aglomerantes (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014). Hidróxido de cálcio juntamente com os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), são os produtos das reações de hidratação dos silicatos de cálcio do cimento Portland (C_3S e C_2S). As reações de hidratação se iniciam logo após o contato do CP com a água e

a solução torna-se cada vez mais alcalina devido a presença destes produtos formados (SILVA, 2005). A alcalinidade da solução proporcionada pelo $Ca(OH)_2$ durante a hidratação do CP possibilita que, tal como a cal, o cimento Portland seja um ativador da escória de alto forno. A produção de cimentos a partir desta mistura de clínquer com escória resulta em uma ligante com desempenho mecânico superior aos cimentos de escória (ativados com cal) e, por isso, apresentaram ao longo dos anos um progressivo aumento de produção/utilização no âmbito da construção civil. Esta combinação mostrou-se tão satisfatória que, enquanto os cimentos de escória deixaram de existir em meados do século XX, novas linhas de pesquisa surgiram para compreender o comportamento da escória em meio alcalino (JOHN, 1995).

Baseado então na dinâmica de hidratação dos cimentos de clínquer com escória, foi constatado que as escórias de alto forno podem se tornar ligantes quando são misturadas com uma solução alcalina (JOHN, 1995). O primeiro estudo científico reconhecido sobre a escória de alto forno ativada com álcalis como substituto para o cimento Portland data de 1940, fruto de intensas pesquisas do cientista Purdon. Em tais estudos, ele afirmou que seria possível alcançar desempenho mecânico do cimento Portland com o uso deste novo material (PROVIS, 2018). A metodologia aplicada para o desenvolvimento deste material foi denominada ativação alcalina.

2.1.1 Ativação alcalina de escórias de alto forno

De um modo geral, ativação alcalina é o processo pelo qual um aluminossilicato sólido se torna um ligante após ser misturado com uma solução alcalina. Na reação, o aluminossilicato é denominado precursor enquanto a solução alcalina é formada pelo ativador. O material produzido é normalmente considerado uma opção sustentável pois seu processo de fabricação possivelmente possui baixa emissão de carbono, além de ser uma oportunidade de reaproveitamento de coprodutos, resíduos e rejeitos, como acontece com a escória de alto forno e as cinzas volantes (PROVIS, 2017).

O primeiro registro metodológico que se tem conhecimento sobre o uso de um cimento obtido sob os princípios físico-químicos da ativação alcalina datam de 1900, feito por Kuhl, em estudo denominado: Misturas de BFS (*blast furnace slag*) e componentes alcalinos (PROVIS; BERNAL, 2014). Em 1950, na antiga URSS, hoje Ucrânia, as ativações alcalinas de escória (AAS) foram bastante estudadas pelos pesquisadores Glukowsky, Rostovskaja e Rumina que buscavam compreender a

influência do cálcio dos precursores no cimento. Os resultados da pesquisa foram divulgados em 1980 no Congresso Internacional de Química do Cimento, em Paris. Neste mesmo ano, os cimentos de escória álcali-ativados foram comercializados, sob o nome de cimentos-F (JOHN, 1995; PROVIS; BERNAL, 2014; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011).

Para além da escória, pesquisas com outros precursores também foram muito relevantes, como os estudos de Davidovits com metacaulim na década de 70 na França e Wastiels et al. com cinzas volantes no início dos anos 90 (PALOMO et al., 2014; PROVIS, 2018; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011).

Em 2009 aconteceu a COP-15 (Conferência de Partes da ONU), em Copenhague. A conferência tinha como objetivo criar um documento que substituísse o Protocolo de Kyoto. O novo documento não foi criado e os dados de taxas de emissão de CO_2 e expectativa de elevação de 4,5ºC na temperatura média da Terra até o fim do século alarmou a comunidade científica (“Copenhagem Accord (Decision-/ CP.15)”, 2009). Naquele mesmo ano, as pesquisas sobre materiais alcalinamente ativados (incluindo os AAS) se tornaram intensas.

Usualmente, os aluminossilicatos são argilas calcinadas (principalmente metacaulim), cinzas volantes de carvão e/ou escórias metalúrgicas. A solução alcalina pode ser produzida por uma gama maior de substâncias. As mais comuns pertencem a dois grupos distintos de compostos químicos: hidróxidos e silicatos. Dentre os hidróxidos, os mais usais são de sódio (NaOH), potássio (KOH), lítio, rubídio e Césio. Já os silicatos mais comuns são de sódio (Na_2SiO_3) e potássio. Dentre estas, NaOH, hidróxido de cálcio, Na_2SiO_3 (*waterglass*) e combinações entre estas substâncias são as soluções mais rotineiramente utilizadas (PROVIS; BERNAL, 2014).

Provis e Bernal (2014) ressaltam que o aprofundamento das possibilidades de combinações entre precursores e ativadores se faz necessário pois os MAA são capazes de uma extensa variedade de propriedades importantes para o uso na construção civil, mas dificilmente a maioria delas será obtida por uma formulação específica. O aluminossilicato utilizado é geralmente definido pela disponibilidade do material, uma vez que o transporte por longas distâncias impacta diretamente no custo e na taxa de emissão de gases de efeito estufa, podendo inviabilizar o uso do precursor em questão. A solução ativadora, entretanto, pode ser definida a partir do que ela tem a contribuir para as propriedades do MAA desejado. As propriedades mais buscadas e possíveis de serem alcançadas com a devida formulação são: elevada

resistência mecânica, boa estabilidade dimensional em serviço, resistência à exposição à altas temperaturas, boa capacidade de aderência à diferentes superfícies, excelente estabilidade sob ataque químico, baixa permeabilidade, baixo custo e sustentabilidade ambiental. A Tabela 2 expõe algumas contribuições e pontos de atenção que devem ser considerados na escolha da solução alcalina (PROVIS; BERNAL, 2014).

Tabela 2: Características das soluções ativadoras

	Contribuição	**Pontos de atenção**
Hidróxidos	- Em aplicações com cinza volante, são notadas excelente estabilidade térmica para temperaturas próximas de 1000 ºC; - Boa trabalhabilidade devido viscosidade ser reduzida (OLIVEIRA; DIAS; FRANÇA, 2018).	- produzidos eletroliticamente a partir de sais de cloreto ➔ grande gasto de energia e maior emissão de CO_2 - Risco ocupacional no manuseio para concentrações acima de 5 mol/L (necessário com precursores de baixo cálcio); - Em aplicações com cinza volante, faz-se necessário cura térmica com temperatura acima de 60 ºC; - Combinado com cinza volante ou escória, tendem a elevar a permeabilidade do ligante que também apresentará maior propensão à eflorescência
Silicatos	Solução apresenta pH mais baixo, em condição não corrosiva à pele humana	Viscosidade muito elevada com trabalhabilidade dificultada (a viscosidade é menor para silicato de potássio).

Fonte: PROVIS; BERNAL, 2014

O principal produto da reação de sistemas ativados por álcalis é um gel. A natureza deste gel depende da composição química das partes, sendo o cálcio um dos componentes determinantes para a química do ligante. Formulações com razão Ca/(Si+Al) de aproximadamente 1 são definidas como sendo de alto teor de cálcio. O gel formado neste caso é comumente chamado de C-A-S-H, indicando a presença de

cálcio, alumina, sílica e água. Formulações com baixo teor de cálcio produzem o gel N-A-S-(H): sódio, alumina e sílica. Neste caso, a água não é um componente estrutural importante no gel. Para o NASH, o sódio pode ser substituído por potássio e o cálcio está presente em concentrações reduzidas, sendo uma formulação mais completa descrita por N, K- (C) -A-S- (H). Materiais alcalinamente ativados obtidos a partir de escória de alto forno são, em geral, com alto teor de cálcio enquanto que formulações com metaculim ou cinzas volantes fornecem baixo teor de cálcio (PROVIS; BERNAL, 2014).

Assim, as pesquisas passadas e atuais na área de MAA possuem objetivos diversos que vão desde a compreensão da influência da composição das partes (ativador e precursor) do material álcali-ativado nas propriedades finais, passando pelos modos de cura e até a resolução de problemas relatados como dificuldade no controle do tempo de pega e elevada retração volumétrica (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; PUERTAS, 1999).

Shi (1996) buscou compreender a influência da solução ativadora. Realizou estudo comparativo entre argamassas de AAS ativadas por o NaOH, Na_2SiO_3 ou Na_2CO_3. Os resultados apresentaram resistências mecânicas superiores nas formulações contendo Na_2SiO_3 em comparação com as demais. Quanto a porosidade, diferenças também foram relatadas. A presença do ativador Na_2SiO_3 garantiu a formação de poros de menor diâmetro e em menor quantidade; por sua vez, o uso de NaOH como único ativador produziu maior porosidade e poros mais grosseiros (SHI, 1996).

Bakharev et al. (1999) demonstrou que soluções de Na_2SiO_3 com módulo de sílica (razão molar SiO_2/NaO_2) mais elevados atribuíam à pasta de escória um comportamento similar ao de cimentos de fixação rápida mas com reduzida resistência à compressão inicial.

Li e Sun (2000) confirmaram que o NaOH, utilizado como único ativador oferece maior resistência à compressão nas primeiras idades quando comparados ao uso de Na_2CO_3, também individualmente. Entretanto, quando a utilização destes ativadores foi combinada, a resistência mecânica da pasta foi superior a ambos os casos anteriores, em especial após 120 dias.

Ben Haha et al. (2011) também buscou distinguir a utilização de NaOH e Na_2SiO_3. Verificou em seu estudo, através de microscopia eletrônica de varredura, que a alta velocidade de reação inicial do NaOH produz formas mais densas de C-S-H, com

menor teor de água, quando comparado com o gel gerado pelo Na_2SiO_3. A porosidade é mais elevada neste início de vida do material, mas reduz ao longo do tempo, passando de 18% a 12% no primeiro ano. Observou-se, no entanto, que para as pastas ativadas pelo silicato, o volume mensurado de poros foi de, no máximo, 3%.

Puertas et al. (2003) analisou diferentes condições de formação de pasta de diversos cimentos alcalinos e verificou que a escória de alto forno é o aluminossilicato com melhor desempenho em resistência mecânica quando comparado a outros percursores, tais como a cinza volante; porém a AAS apresenta maior susceptibilidade à retração.

Além da composição, estudos também confirmaram que a metodologia de cura exerce influência nas propriedades das pastas de escória alcalinamente ativadas (AAS). Collins e Sanjayan (1999) estudaram os efeitos de cura interna de concretos alcalinamente ativados substituindo o agregado graúdo natural por escória de alto forno granulada porosa saturada. Verificaram também se a cura em água nos primeiros sete dias oferece vantagem em desempenho mecânico quando comparada com a cura selada. Os resultados indicaram que o agregado saturado ofereceu ganhos em redução de retração. Os pesquisadores atribuíram o efeito à uma possível cura interna possibilitada pela umidade fornecida pelo agregado. Apesar da cura úmida ter alterado o padrão de retração nas primeiras idades, não foi encontrada diferença relevante a longo prazo entre a cura úmida por sete dias e a selada.

Li e Sun (2000) buscaram compreender os efeitos a longo prazo nas pastas de AAS quando submetidas a diferentes procedimentos de cura. Como metodologia, utilizaram a cura em imersão de água a 20 ºC ou selagem por filme plástico, também à 20 ºC. Os resultados não apontaram diferença relevante na resistência à compressão, mas a cura em água se mostrou benéfica para a resistência à flexão. Quanto à retração, ficou evidente que a cura na água se mostra mais eficaz, corroborando com os resultados de resistência à flexão. Entretanto, os pesquisadores também observaram, através de testes de congelamento e descongelamento, que as amostras curadas ao ar se tornaram mais estáveis e não sofreram perda de resistência à compressão após a repetição de 50 ciclos, enquanto que as curadas na água perderam entre 15-18% da capacidade de resistir à compressão. Em seguida, Collins e Sanjayan (2001) evidenciaram que existem uma relação direta entre o modo de cura dos concretos de AAS e suas propriedades físicas. Repetidos estudos demonstraram que a cura úmida resulta em ganhos de resistência à compressão e

menor quantidade de fissuras, enquanto que a cura ao ar livre modifica a distribuição do tamanho dos poros do material, tornando-os maiores, e propicia a formação de microfissuras, em especial nas faces externas das amostras analisadas.

2.2 RETRAÇÃO EM MAA

Retração é o nome atribuído ao fenômeno de redução do volume de determinado material. Em materiais cimentícios, sua ocorrência gera tensões internas que podem ser de magnitude superior à resistência mecânica do material, acarretando fissuras internas e externas. A fissuração, por sua vez, é uma patologia preocupante pois, além de reduzir o desempenho mecânico diretamente, também favorece os fenômenos de contaminação dos elementos construtivos por proporcionar um meio de entrada dos contaminantes à estrutura (HU et al., 2017).

A retração em materiais cimentícios pode ser classificada em 5 tipos distintos principais: autógena, por secagem, química, plástica e térmica. A retração por secagem é decorrente da perda de água não utilizada nas reações de hidratação, para o ambiente. A retração química ocorre em função da característica física dos produtos hidratados: eles possuem um volume menor que os reagentes e, por isso, o volume total do material produzido é menor. A retração autógena está relacionada com a redução da umidade relativa interna nos poros do material, uma vez que a água foi utilizada nas reações de hidratação. A retração plástica é decorrente da perda de água para o ambiente antes do início da pega. Seu controle, portanto, é realizado a partir de formulações com reduzido excesso de água e metodologias de cura que minimizem a evaporação. Por fim, retração térmica ocorre durante o resfriamento da pasta cimentícia após a expansão do material ocorrida em função do calor gerado pelas reações exotérmicas de hidratação do cimento (NETO, 2002). As reações de hidratação de AAS, apesar de exotérmicas, liberam baixa quantidade de calor e por isso a retração térmica não possui atuação preocupante em um primeiro momento (RIFAI et al., 2016).

Encontrar uma solução para a retração não é simples, pois esta propriedade depende de diversos fatores, tais como a formulação utilizada e a composição química de cada uma das partes, além da metodologia de cura (JIN; GU; AL-TABBAA, 2014; MASTALI et al., 2018). Todavia, afirma-se que a mitigação do problema pode ser alcançada sob uma das seguintes perspectivas: redução das tensões capilares nos

poros, reações expansivas em idade precoce, cura a altas temperaturas e restrição interna (YE; RADLIŃSKA, 2017).

Collins e Sanjayan (2000) verificaram que a retração nas pastas de escória alcalinamente ativadas é, normalmente, pelo menos 50% maior que nas pastas de cimento Portland. Em seu estudo, também verificaram que a perda inicial de massa é maior nas pastas de CP, quando comparada com as pastas de AAS, tendendo a uma convergência apenas após 365 dias. Estes resultados indicam que, diferente das pastas de cimento Portland, a retração presente nas pastas de AAS não está apenas relacionada a perda de água na secagem, mas é bastante influenciada pela distribuição do tamanho dos poros no material. As pastas de AAS possuem predominantemente mesoporos (1,25-25 nm), enquanto que as de CP apresentam muitos macroporos (25-5000nm) (COLLINS; SANJAYAN, 2000). Esta distribuição mais refinada de poros é indicada como causadora de um estresse capilar durante o processo de secagem do material.

Algumas soluções são propostas para redução da tensão capilar nos poros. Uma delas é a utilização de aditivos ou agentes redutores de retração (HU et al., 2019). O efeito do aditivo é justamente de reduzir a tensão capilar nos poros. Seu uso proporciona menor grau de saturação e maior perda de massa (devido a evaporação na secagem). Neste caso, a retração autógena reduz, mas a retração por secagem torna-se importante, não reduzindo muito a taxa total de retração. Outra opção atuante sob o mesmo princípio é a cura interna. Ela é possível com a introdução de materiais saturados na mistura, como polímeros superabsorventes e agregados saturados. Estes materiais perdem a água durante a cura do concreto e assim aliviam as tensões capilares. Este método é muito indicado para a retração autógena mas não fornece qualquer melhoria quanto a retração por secagem (YE; RADLIŃSKA, 2017). Hu et al. (2019) relataram também uma importante influência do módulo de sílica (MS) na tensão superficial nos poros em AAS ativadas por Na_2SiO_3. Os resultados mostraram que para MS de 0 a 0,5, ocorre aumento da tensão superficial enquanto que de 1,0 para 1,5, ocorre redução. Foi relatado também que adição de 3,0% de aditivo redutor de retração comercial (shrinkage-reducing admixture _ SRA) sob a massa de escória reduziu a tensão superficial mas o comportamento em relação ao módulo de sílica foi mantido. Os resultados da tensão superficial foram coerentes com os resultados encontrados para retração autógena, como ilustrado pela Figura 1. A retração por secagem, porém, se elevou com o aumento do MS, bem como a perda de massa.

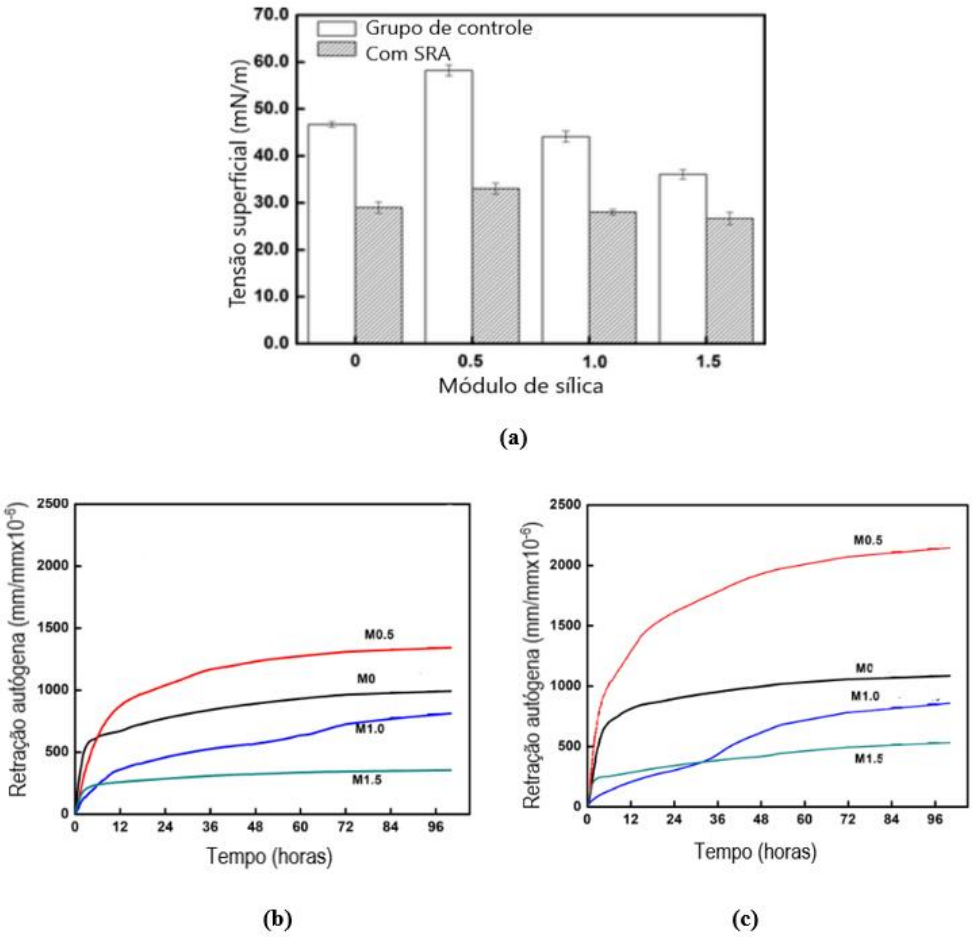

Figura 1: (a) Tensão superficial com e sem adição de SRA; (b) Retração autógena com adição de SRA; (c) Retração autógena sem adição de SRA

Fonte: Adaptado de HU et al. (2019)

O método de utilização de reações expansivas para controle de retração em MAA se baseia na compensação da retração do material, devido a formação de substâncias químicas expansivas no processo de hidratação dos materiais alcalinamente ativados. Resultados favoráveis foram obtidos com adição de magnésia, visando a formação de hidrotalcita ($CH_{24}Al_2Mg_6O_{23}$) (ABDEL-GAWWAD, 2015; JIN; GU; AL-TABBAA, 2014). Os compostos etringita (fases AFt) e monossufato (AFm) foram estudados com a adição de sulfato de cálcio à AAS, e também apresentaram redução de retração (BAKHAREV; SANJAYAN; CHENG, 2000). O hidróxido de cálcio ou portlandita ($Ca(OH)_2$) é outra substância de característica expansiva que trouxe benefícios à AAS. Sua formação é possível com a utilização de uma mistura expansível composta por anidrita ($CaSO_4$) e cal (CaO) (YUAN et al., 2014). Ye e Radlińska (2017) ressaltam a ausência de mais pesquisas a respeito dos efeitos de adições de cálcio e sulfatos como potenciais redutores de retração.

A cura sob temperaturas elevadas foi apontada por Bakharev et al. (1999) como altamente eficaz para redução de retração por secagem. Todavia, o estudo não estabeleceu metodologia comparável entre diferentes temperaturas de cura (YE; RADLIŃSKA, 2017). Puertas et al. (2000) verificaram que as formulações dos ativadores e precursores são estatisticamente mais relevantes para as propriedades mecânicas das pastas alcalinamente ativadas do que a temperatura de cura. Resultados tão antagônicos são parcialmente explicados pela potencial perda brusca de umidade durante a cura térmica. Este fenômeno pode ocorrer ou não, dependendo da vedação do corpo de prova realizada durante a metodologia de cura. Foi relatado que a ausência de cura úmida (possivelmente causada durante a cura térmica com umidade relativa baixa) pode gerar aumento da retração por secagem e da quantidade de fissuras no material (AWOYERA; ADESINA, 2019).

A restrição interna é uma metodologia de controle de retração que atua, principalmente, na redução da retração por secagem. Os agregados do concreto são normalmente bastante rígidos e caracterizados por menor absorção de água quando comparados com a matriz cimentícia. Assim, eles exercem uma restrição ao encolhimento da pasta, diminuindo a taxa de retração do material (MASTALI et al., 2018; YE; RADLIŃSKA, 2017). Cao e Chung (2004) verificaram que agregados mais finos contribuem menos para o controle de retração, apesar de apresentarem melhor desempenho enquanto agentes otimizadores das propriedades mecânicas dos concretos estudados. Outra abordagem possível para introduzir restrição interna é a adição de fibras. Fibras poliméricas, de vidro e de aço têm sido estudadas para melhoria do desempenho dos materiais alcalinamente ativados. Em relação a retração, alguns estudos obtiveram bons resultados no que tange a propagação de fissuras, mas as taxas de retração absolutas não foram significativamente reduzidas (CHOI et al., 2016; ZHANG; YAO; ZHU, 2010).

Compreender a natureza e os efeitos dos processos da retração livre nos materiais alcalinamente ativados não é o suficiente quando se tenta solucionar o problema. Fato é que diversos usos previstos de argamassas alcalinamente ativadas são caracterizadas por alguma restrição do material em se movimentar livremente, como é o caso das argamassas de reparo (SCHUAB, 2018). Quando o material é uniforme, com as mesmas propriedades físicas em todo o corpo, a retração ocorre e gera determinada quantidade de fissuras. Caso este material esteja unido a outro, com coeficiente de expansão distinto, a quantidade de fissuras será elevada devido

ao aumento das tensões que serão não apenas da retração, mas também na interface dos materiais (ASTM, 2018).

Por esta razão, além de informações sobre sucesso ou fracasso de determinado agente sobre taxas de retração linear, Darquennes, Staquet e Espion (2011) alertam para a necessidade de realizar ensaios para avaliação de retração restrita que incluam contagem de fissuras, diferenciação quanto a largura e comprimento e avaliação das tensões internas geradas no material.

2.2.1 Metodologia de medição de retração

Pesquisas recentes sobre retração em ASS utilizaram diferentes metodologias disponíveis para mensuração da retração livre de determinado espécime (HOJATI; RADLIŃSKA, 2017; LI et al., 2019; MATALKAH et al., 2019; THOMAS; LEZAMA; PEETHAMPARAN, 2017).

Para a medição de retração linear livre, a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) possui um conjunto de normas que estabelecem as diretrizes para realização de ensaios com metodologia simples. Destacam-se a C490 (uso de aparelhos de determinação da variação de comprimento de pasta de cimento endurecido, argamassa e concreto), C596 (orienta sobre a execução dos ensaios de retração em argamassas contendo cimento hidráulico) e C157 (Método de teste para variação do comprimento de argamassa e concreto endurecido) (ASTM, 2017a, 2017b, 2017c). O procedimento sugerido pelas normas norte americanas se baseia na medida de variação linear do comprimento dos corpos de prova prismáticos, sendo sugerido que sejam ensaiados pelo menos 4 corpos de prova. A medida padrão sugerida dos corpos de prova é de 25 mm x 25 mm x 285 mm, conforme Figura 2. A Associação Brasileira de Normas Técnicas e a British Standard propõem métodos similares de medição de variação de dimensão linear: a NBR 15261 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005a) sugere moldes das mesmas dimensões da ASTM, enquanto que a EN 12617 (BRITISH STANDARD, 2002) indica corpos de prova de 40 mm x 40 mm x 160 mm.

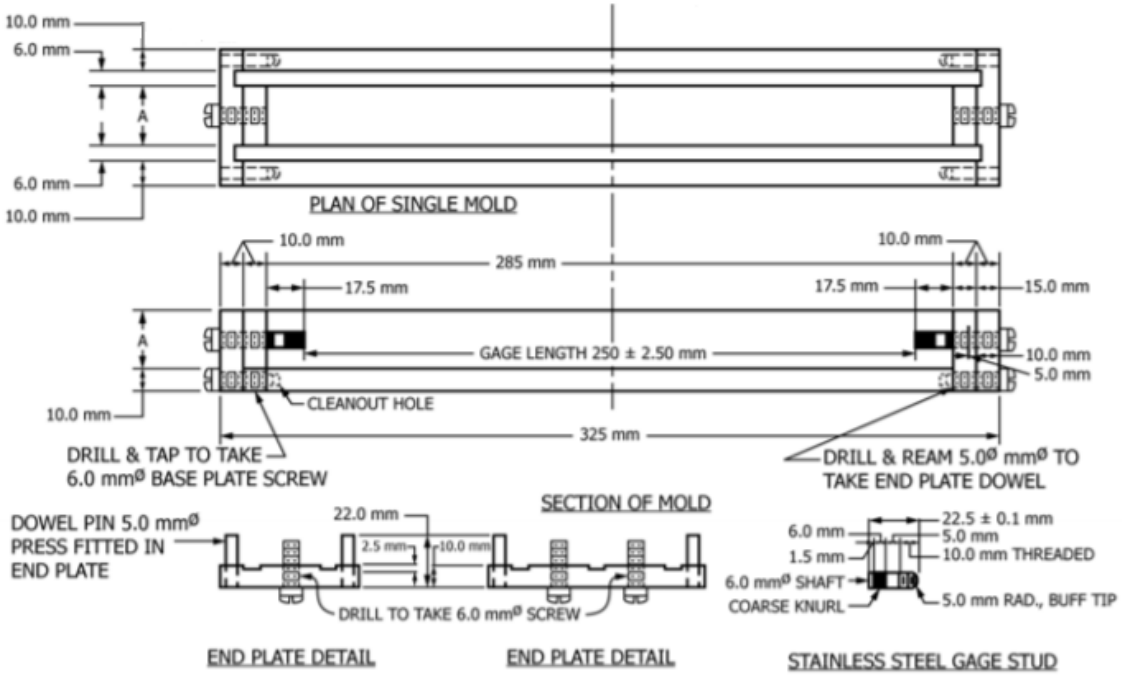

Figura 2: Molde prismático conforme ASTM C490

Fonte: ASTM C40/C490M (ASTM, 2017a)

Cada medida de comprimento deve ser realizada pelo menos 3 vezes e a menor delas deve ser considerada. O cálculo da variação de comprimento é dado por:

$$L = \frac{(L_x - L_i)}{G} \text{ x } 100$$

Onde:

L = variação do comprimento, em %

L_x= dimensão do corpo de prova na idade atual

L_i = dimensão inicial do corpo de prova

G = comprimento nominal do corpo de prova = 285 mm

Justnes et al. (2000) descrevem 3 métodos de medição de retração química: dilatometria, gravimetria e picnometria. Os métodos são ilustrados pela Figura 3. Todos tem em comum a imersão da amostra em água destilada, que deve ser reposta durante o ensaio, à medida que o volume da amostra reduz. A medição da retração é realizada de maneira indireta através da variação da massa ou do volume de água. Na picnometria, mede-se a variação da massa do sistema e para a dilatometria, a medida é feita a partir da quantidade de água injetada. Na gravimetria, também chamada de flutuablidade, a amostra é inserida em um recipiente com um pequeno

orifício que permita a entrada de água para reposição. Ele é colocado imerso em um sistema de água destilada, com temperatura controlada, preso por um fio à uma balança. Assim como na picnometria, a massa do recipiente é gradualmente elevada a medida que o volume da amostra reduz.

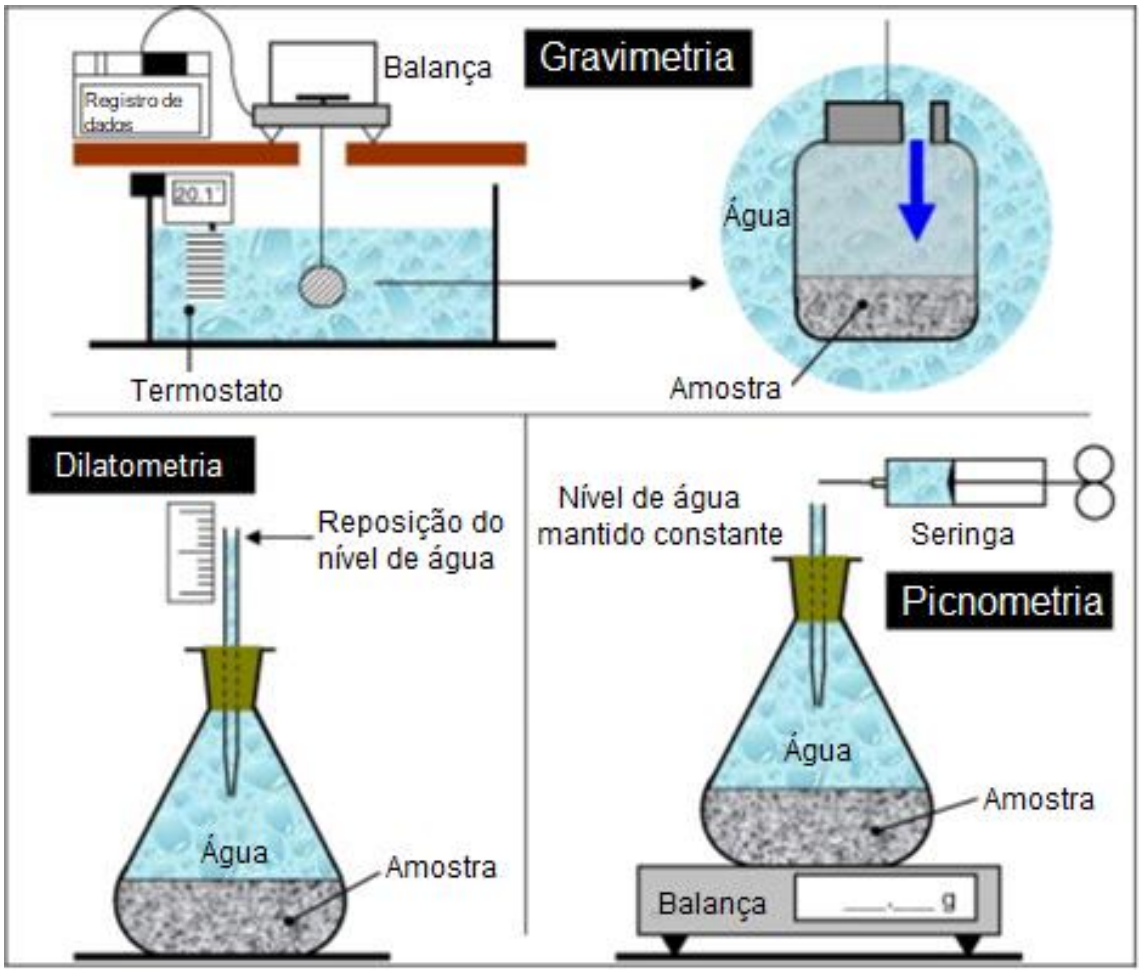

Figura 3: Métodos de medição de retração química

Fonte: Adaptado de BOUASKER et al., 2008

Li et al. (2019) realizaram estudo de retração utilizando uma adaptação do método de gravimetria. A amostra foi colocada em um recipiente plástico (os autores alertaram para a possibilidade de recipientes de vidro reagirem com a amostra) e selada por uma fina camada da solução ativadora utilizada na formulação da pasta. O restante do recipiente foi preenchido com óleo de parafina e submerso em um sistema também com parafina, conforme Figura 4. Este sistema, por sua vez, foi mantido à temperatura em 25ºC desde 24 h antes do início do ensaio, até o término. A retração é dada pela seguinte equação:

$$V_{CD} = \frac{\Delta V_{paste}(t)}{g_{mk}} = \frac{W_{sub}(t) - W_{sub}(0)}{\rho_{par} \cdot g_{mk}}$$

Onde:

V_{CD} = retração da pasta dada por ml/g

ΔV_{paste} = variação do volume da pasta, em ml

G_{mk} = massa da pasta, em g

W_{sub} = peso submerso, em g

P_{par} = densidade do óleo de parafina (0,85 g/ml, a 25ºC)

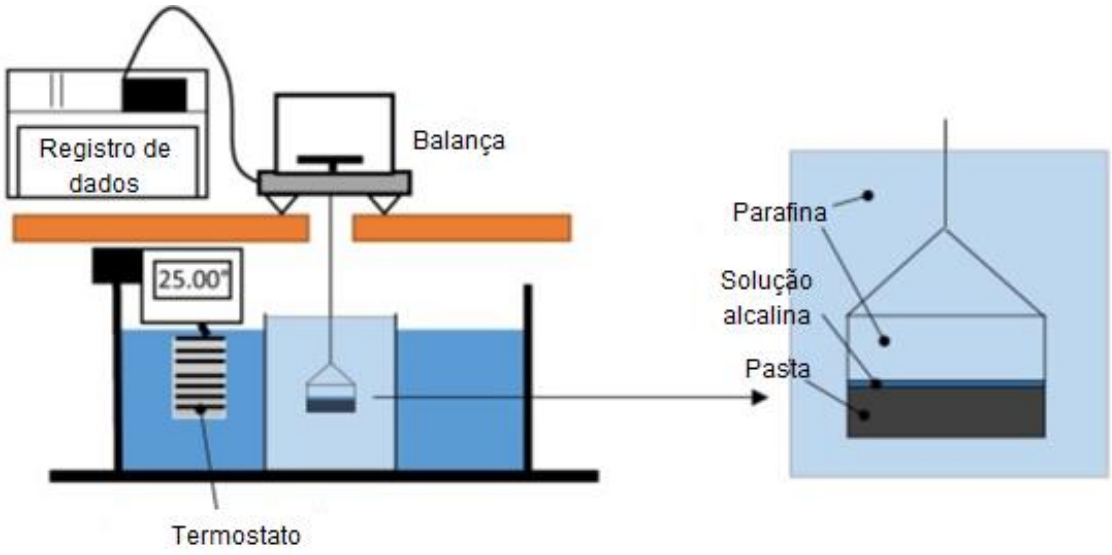

Figura 4: Método de gravimetria com óleo de parafina

Fonte: LI et al., 2019

Darquennes, Staquet e Espion, (2011) utilizaram um método desenvolvido na década de 1980, Máquina de teste de tensão e temperatura (*Temperature Stress Testing Machine*). O equipamento foi idealizado para simular situações de esforço do concreto próximas à realidade normal de aplicação, desde as primeiras idades. Esse método é capaz de medir e controlar a temperatura interna do concreto, acompanhar a progressão das tensões existentes e, assim, caracterizar sensibilidade precoce à fissura. Os resultados são normalmente oferecidos sob o aspecto de interações entre temperatura e tensão. O sistema permite a avaliação de diversas propriedades importantes do concreto, dentre elas a retração autógena e por secagem, livre e restrita (NGUYEN et al., 2019). Neste teste, os corpos de prova são moldados em formato de osso (extremidades com área da sessão transversal maior que no centro) onde uma extremidade é contida por um engaste de aço. O arranjo da outra extremidade depende do tipo de ensaio a ser realizado: pode ser livre ou com restrição controlada por um motor, como ilustrado pela Figura 5 (DARQUENNES; STAQUET; ESPION, 2011; SHEN et al., 2018).

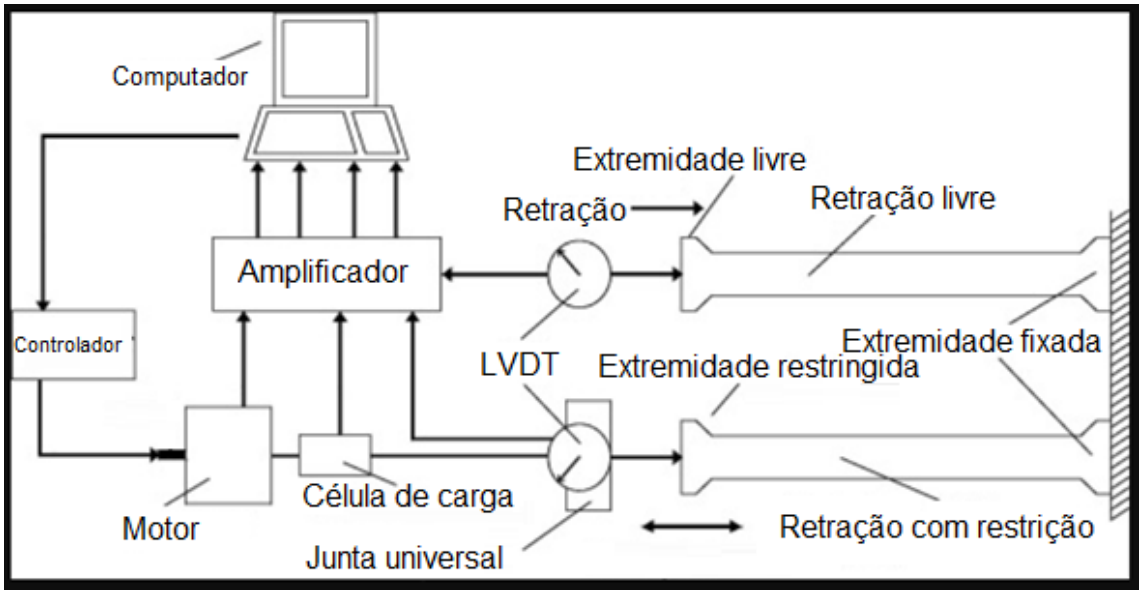

Figura 5: Esquema de funcionamento da Máquina de teste de estresse e temperatura

Fonte: SHEN et al. (2018)

O teste do anel contido é uma metodologia bastante utilizada para medição de retração com restrição e é orientado pela norma ASTM C1581(ASTM, 2018). O experimento consiste na introdução da amostra entre dois anéis concêntricos. O anel interno sofrerá compressão resultante da contração do material. A ele são conectados extensômetros que acompanharão a elevação de tensão. Uma montagem típica está exemplificada na Figura 6. Para o caso de medição de resistência à fissuração, por exemplo, o teste é finalizado quando ocorre redução repentina da tensão, indicando ruptura da amostra. Mauroux et al. (2012) alerta que o teste do anel contido pode não oferecer representatividade suficiente em relação a substratos reais por ser significativamente diferente de elementos construtivos (cimento, concreto, tijolo, etc.) quanto às suas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

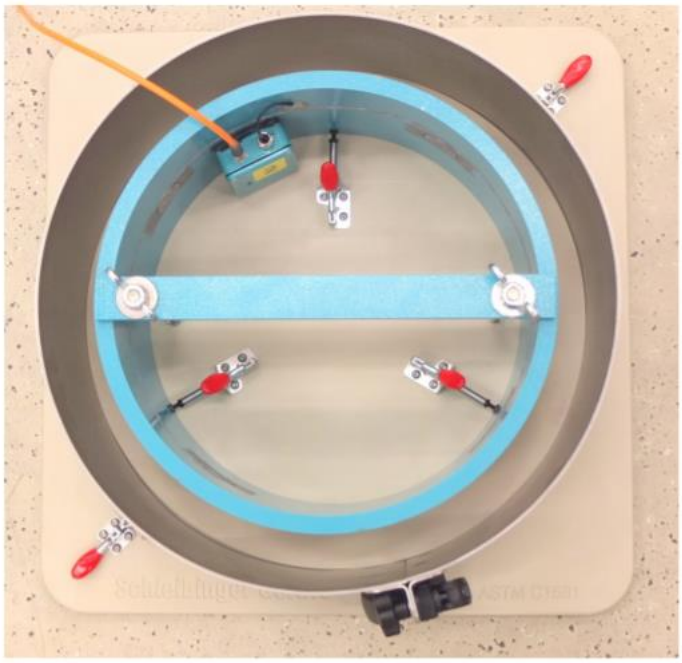

Figura 6: Montagem dos anéis e células de carga

Fonte: Geräte, 2017

Portanto, corpos de prova moldados sobre substratos de concreto podem fornecer informações mais precisas sobre o desempenho em serviço do material. A norma europeia EN 12617-4 (BRITISH STANDARD, 2002) orienta a realização de ensaio para estudo de tendência à fissuração em argamassas e concretos com agregado graúdo máximo de 10 mm. Ela propõe que o material seja aplicado a um painel de concreto contendo 300 mm x 300 mm x 100 mm de dimensões. Por esta norma, são necessários 3 painéis para retração média que devem ser mantidos sob condições de temperatura e umidade controladas até os seis meses, prazo descrito como o necessário para o término do processo de retração.

A norma norte americana ASTM C1579 (ASTM, 2013) estabelece um método para estudo e avaliação da retração plástica (antes do fim do tempo de pega) e de formação de fissuras em condição de restrição de movimento em concretos com adição de fibras. O ensaio objetiva potencializar condições causadoras de retração e fissuração através do uso de painéis de molde com concentradores de tensão e ventilação forçada para elevação da taxa de evaporação da água. Os ventiladores são ligados imediatamente após o molde e, em seguida, o acompanhamento da fissuração é iniciado e deve ser mantido por 24 h, quando o teste é finalizado. O esquema de montagem do ensaio com indicação do fluxo de ar está representado na Figura 7.

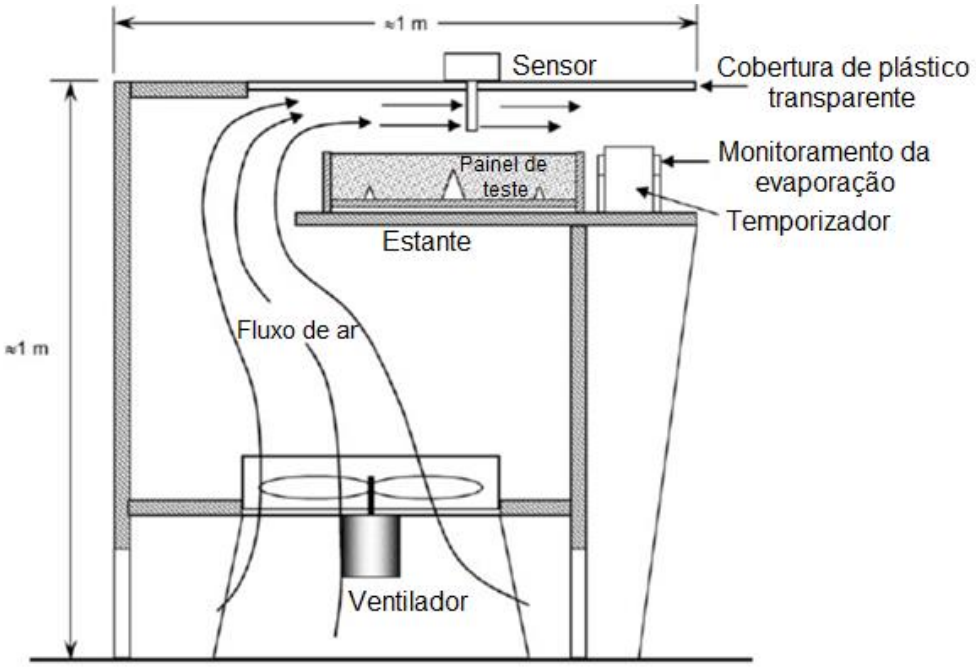

Figura 7: Ensaio de fissuração proposto pela ASTM C1579

Fonte: Adaptado de C1579-13, 2013

Cada fissura deve ter sua largura medida a intervalos de 0,1 a 10 mm no comprimento da fissura. Toda a área superficial do painel (355 mm x 560 mm), exceto na faixa 25 mm próximo às bordas, deve ser observada. Da mesma forma, a média da largura das fissuras deve ser calculada e a taxa de redução de fissura (CRR) é dada por:

$$CRR = 1 - \frac{\text{Largura média da fissura da mistura de concreto reforçado com fibra}}{\text{Largura média da fissura da mistura de concreto sem reforço}} \times 100\%$$

Outro método para avaliação da retração plástica com restrição é proposto por Banthia, Yan e Mindess (1996) e aplicado por Banthia e Gupta (2006). O objetivo do procedimento foi de aumentar a similaridade do ensaio aos campos de tensões produzidos no material quando em uso real. Neste método, a argamassa é moldada sobre uma base endurecida com protuberâncias semicirculares igualmente distribuídas, conforme Figura 8. Esta superfície rugosa exerce uma restrição uniforme na argamassa, aproximando-se, assim, à uma situação mais realista.

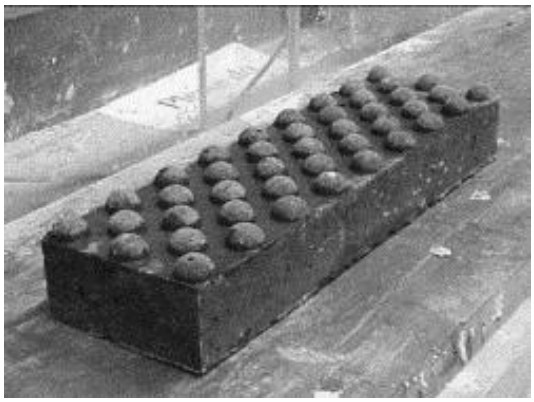

Figura 8: Base para ensaio de retração restrita proposta por Banthia, Yan e Mindess (1996)
Fonte: Banthia e Gupta, 2006

2.3 ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO) EM COMPOSTOS CIMENTÍCIOS E ÁLCALI-ATIVADOS

A atividade expansiva do MgO em pastas cimentícias é conhecida, pelo menos, desde o fim do século XIX, quando concentrações entre 16 e 30% deste material causaram severos danos em estruturas na Europa.(LEA, 1971; REHSI, 1983). Desde então, a concentração de MgO no cimento Portland é controlada e normatizada em diversos países. A partir de 1970, porém, estudos da China mostraram benefícios na utilização de CP contendo 5% de MgO na construção de barragens. As estruturas assim construídas não apresentaram fissurações mesmo sem controle de temperatura. Cientistas chineses seguiram estudando este óxido e relataram seu potencial como agente redutor de retração. Até 2014, porém, a China continuou sendo o único país a utilizar o cimento a base de MgO ou o aditivo expansivo MgO (MEA) como compensador de retração em concretos de CP (MO et al., 2014).

Nos estudos que se seguiram, foi verificado que a brucita ($Mg(OH)_2$) foi o composto responsável pelos bons resultados obtidos para reduzir retração no concreto de cimento Portland. Trata-se de um produto de hidratação do MgO que apresenta boa estabilidade térmica e sua velocidade de formação é controlável a partir do grau de calcinação do óxido de magnésio (CAO; MIAO; YAN, 2018; MO et al., 2014). A reatividade do óxido também foi apontada como determinante nos efeitos de sua utilização, sendo diretamente relacionada à temperatura de calcinação do carbonato de magnésio ou magnesita: a partir da temperatura mínima para calcinação, em torno de 500°C, a elevação da temperatura torna o cristal de MgO com menos defeitos e, por isso, menos reativo (JIN; GU; AL-TABBAA, 2014; MO et al.,

2014). Na produção do cimento de MgO, o óxido era calcinado com o clínquer, a uma temperatura aproximada de 1450°C. Nesta circunstância, sua reatividade se tornava muito baixa e, portanto, sua expansão era retardada, ocasionando uma redução de retração maior e constante, embora menos significativa nas primeiras idades. O aditivo expansivo MEA, entretanto, era obtido por um processo exclusivo com a temperatura variando entre 900°C e 1200°C, conforme demanda da utilização. Por esta razão, o MEA apresentava maior reatividade e, portanto, uma elevada redução de retração inicial, mas que se estabilizava com o tempo (CAO; YAN, 2019; MO et al., 2014).

Em materiais alcalinamente ativados, os primeiros estudos relevantes com o óxido de magnésio se iniciaram em 2011. Ben Haha et al (2011) estudaram pastas confeccionadas com três escórias de alto forno que possuíam diferentes concentrações do óxido de magnésio em sua composição. Verificaram também se o ativador (NaOH ou Na_2SiO_3) exercia influência nas propriedades microestruturais e mecânicas da pasta. Os resultados indicaram que a resistência à compressão era significativamente maior para as pastas contendo maior teor de MgO. Também ficou evidenciado que este efeito foi potencializado pela ativação com Na_2SiO_3 e menos relevante quando a escória foi ativada por NaOH. Estes resultados foram confirmados ao serem repetidos com argamassas, mas com diferenças menos acentuadas entre os valores de resistência à compressão. O ensaio de DRX constatou a presença de hidrotalcita e C-S-H em todas as argamassas. Entretanto, aquelas ativadas por NaOH apresentaram géis de C-S-H mais cristalinos e com menor teor de água. As pastas com maior teor de MgO continham maior quantidade de hidrotalcita e menor quantidade de Al foi absorvido pelo C-S-H. Quanto à microestrutura, teores mais elevados de MgO resultaram em menor porosidade e menor quantidade de partículas de escória aos 28 dias. Os pesquisadores inferiram que teores elevados de MgO prolongam o período de hidratação e a hidrotalcita formada se precipita e reduz a concentração de C-S-H, elevando a quantidade de hidratos e reduzindo o número de poros (HAHA et al., 2011).

Shen et al. (2011) compararam a retração e fissuração em pastas de CP, escória de alto forno alcalinamente ativada (AAS), cinza volante e escória de alto forno alcalinamente ativadas (AAFS) e cinza volante com escória de alto forno alcalinamente ativada com adição de MgO (MAAFS). Todas as ativações alcalinas foram feitas por solução de silicato e NaOH. As adições de MgO foram de 7% a 16%,

em massa de percussor e os resultados foram analisados em função de um valor médio para todas as formulações de MAAFS. A adição de MgO foi eficaz na redução de retração, apresentando menor taxa para MAAFS, quando comparada com os sistemas sem adição de óxido: AAS e AAFS. Todavia, o CP ainda apresentou a menor taxa de retração dentre as pastas estudas. Resultado similar foi verificado por análise de fissuração, com a pasta de CP apresentando uma resistência à fissuração muito superior aos materiais alcalinamente ativados, apesar da adição do magnésio ter promovido ganho. Uma análise microscópica apontou que a expansão dos produtos de hidratação do óxido de magnésio (C-S-H, $Mg(OH)_2$ e $MgCO_3$) contribuíram para a estabilidade volumétrica da pasta MAAFS (SHEN et al., 2011).

Desde então, os estudos que se seguiram buscaram compreender o potencial do MgO como integrante da pasta de escória alcalinamente ativada na forma de aditivo, substituinte de precursor e substituinte de ativador. Jin et al (2014) utilizaram dois MgO com diferentes reatividades, adicionados em concentrações de 2,5%, 5% e 7,5%, em relação à massa do precursor, a pastas de AAS ativada com Na_2SiO_3 e NaOH. Estes óxidos foram descritos como de alta reatividade e média reatividade. O MgO mais reativo obteve hidratação quase completa em 24 h, enquanto o de média reatividade continuou com reações de hidratação ao longo de 30 dias. Os resultados relacionados ao desempenho mecânico foram favoráveis com todas as adições após 90 dias de cura, mas o óxido mais reativo acelerou o processo de hidratação, ocasionando o preenchimento de poros com hidrotalcita. Adicionalmente, foi verificado que a cura na água também acelerou o processo de hidratação o que, segundo os autores, tornou este método de cura como o mais indicado para adições superiores a 5% de óxido de magnésio (JIN; GU; AL-TABBAA, 2014).

Abdel-Gawwad (2015) realizou estudo completar comparativo entre uma formulação de referência produzida com 100% de escória de alto forno, ativada por solução de NaOH e Na_2SiO_3, e outras seis variações obtidas a partir da substituição de parte da escória de alto forno por óxido de magnésio. O óxido utilizado foi proveniente da calcinação da hidromagnesita ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2{\cdot}4H_2O$) em três temperaturas diferentes: 550ºC, 1000ºC e 1250ºC. As substituições foram de 5, 10 e 15% em relação à massa de escória para o óxido calcinado à 550°C e 5% para as temperaturas de 1000ºC e 1250ºC. Os resultados apontaram que óxidos mais reativos aceleram o processo de hidratação, formando hidrotalcita nas primeiras idades. Neste estudo, houve redução de retração de até 77% após 90 dias de cura em relação à

formulação de referência, com a substituição de 15% de escória por MgO calcinado à 550 ºC (ABDEL-GAWWAD, 2015).

Díaz e Castilho (2018) direcionaram o estudo para aplicação do óxido como parte da solução de ativação da escória de alto forno, com o objetivo de reduzir o custo e elevar a sustentabilidade da argamassa obtida. Foram analisadas misturas obtidas com ativadores na proporção 50:50 de NaOH e MgO variando em concentrações de 4%, 6% e 8%. As misturas foram comparadas com uma pasta de referência ativada por NaOH à 6%. Os resultados apontaram que a mistura NaOH-MgO é efetiva para ativação da escória, resultando em valores de resistência à compressão iguais ou maiores que nas pastas ativadas apenas com NaOH a partir dos 14 dias, com cura a 20°C. Este comportamento foi verificado mesmo nas formulações em que a concentração relativa de NaOH foi menor que a referência. Não foram realizadas análises quanto a retração (BURCIAGA-DÍAZ; BETANCOURT-CASTILLO, 2018).

2.4 SULFATO DE CÁLCIO EM COMPOSTOS CIMENTÍCIOS E ÁLCALI-ATIVADOS

A escória de alto forno com adição de sulfato de cálcio é comercializada como um cimento com legislação e nome próprios: trata-se do cimento supersulfatado (CSS) regido pela Norma europeia EN 15743/2010. Estes cimentos são compostos por escória de alto forno granulada, sulfato de cálcio e uma pequena parte de ativador alcalino que, inclusive, pode ser cimento Portland. A fonte do sulfato geralmente é o gesso ($CaSO_4.2H_2O$), a fase hemihidratada ($CaSO_4.0,5H_2O$) ou a anidrita ($CaSO_4$) (GRACIOLI et al., 2017).

Pesquisas apontam que diferentes adições ou substituições de sulfato de cálcio em pastas de escória ativaram o precursor, formando etringita. Assim como a hidrotalcita, a etringita é um composto químico expansivo, que pode trazer benefícios para as pastas de AAS para o controle da retração. Nas pastas do CSS, ela é o principal composto de hidratação formado e o tamanho de suas agulhas sofre influência da quantidade de ativador alcalino: agulhas maiores, decorrentes de baixo teor de ativador estão relacionadas a uma maior resistência mecânica (GRACIOLI et al., 2017; SON et al., 2019).

Avaliando a substituição parcial de 5 e 10% de escória por sulfato de cálcio ($CaSO_4$) ou CaO em comparação à uma AAS com 100% de escória, Ye e Radlińska (2017) verificaram que a estrutura de poros foi alterada pelas formulações. Para uma mesma umidade relativa durante a cura, a presença do sulfato de cálcio diminui a

retração, mas a perda de umidade aumenta. Por sua vez, os corpos de prova com adição de CaO apresentaram aumento na retração em relação ao modelo de referência e menor perda de umidade. A razão deste efeito foi encontrada na microestrutura do material: a incorporação de $CaSO_4$ aumentou o tamanho dos poros da AAS, enquanto que a adição de CaO, tornou-a mais refinada. O efeito da estrutura de poros sobre a retração do material foi discutida no item 2.2 RETRAÇÃO EM MAA

O mesmo estudo apontou que a adição de sulfato de cálcio propicia a formação do gel N-C-A-S-H, portlandita e etringita, mas inibe a geração da fase tipo hidrotalcita. A causa provável da ausência da hidrotalcita é a incorporação da alumina da escória pelo sulfato. A etringita, por sua vez, somente é formada em quantidade relevante em pastas de escória de alto forno na presença de sulfatos pois para sua formação são necessários Ca^{2+} ,SO_4^{2-}, $Al(OH)_4^-$ e OH^- em fase líquida e os sulfatos não são componentes comuns na escória (YE; RADLIŃSKA, 2017; YUAN et al., 2014). A dinâmica da formação de hidrotalcita e etringita também foi relatada por Yuan et al. (2017). Segundo estes autores, escórias com elevadas taxas de MgO combinadas com baixos teores de Al_2O_3 em pastas de escória de alto forno ativadas por sulfato alcalino propiciam a formação de hidrotalcita e AFm de baixa cristalinidade, enquanto a condição inversa apresenta a formação de monossulfoaluminato e etringita.

Assim, a adição de sulfato de cálcio parece ser capaz de auxiliar no controle de retração de pastas AAS sob duas perspectivas: modificação da estrutura porosa reduzindo a tensão capilar e formação de produtos expansivos, em especial a etringita.

Etringita, C-A-S-H e hidrotalcita também são os principais produtos de reação em argamassas de escória de alto forno ativadas por sulfato de sódio (Na_2SO_4) (MOBASHER; BERNAL; PROVIS, 2016). O uso de Na_2SO_4 como ativador é justificado, principalmente, pelo âmbito da sustentabilidade das pastas alcalinamente ativadas: ele é naturalmente produzido ou ainda pode ser obtido como subproduto industrial. Além disto, é menos agressivo ao homem e possui menor valor agregado. Apesar destas vantagens, a baixa resistência à compressão inicial obtida com a pasta ativada por sulfato de sódio torna seu uso pouco atrativo (MOBASHER; BERNAL; PROVIS, 2016; RASHAD et al., 2013). Todavia, além do desempenho em propriedades tradicionalmente requeridas nas pastas cimentícias, AAS ativadas por sulfato de sódio se destacam pela capacidade de imobilização de resíduos nucleares. Desta forma, estudos para otimização do seu desempenho mecânico são, não apenas

justificáveis como também necessários (MOBASHER et al., 2014; MOBASHER; BERNAL; PROVIS, 2016; RASHAD et al., 2013).

Rashad et al. (2013) buscaram obter melhorias nas propriedades das pastas de AAS ativadas por sulfato de sódio variando a finura da escória (2500 e 5000 cm^2/g) e a concentração da solução de sulfato (1 e 3% de Na_2O equivalente). Verificaram que a finura da escória é efetiva para elevação da resistência mecânica da pasta em qualquer idade enquanto que o aumento da concentração do ativador oferece apenas uma melhoria pequena. Relataram também que o aumento da concentração do ativador eleva o pH da pasta endurecida enquanto que a finura da escória não exerceu influencia relevante sobre esta propriedade. Esta informação é particularmente interessante para uso de imobilização de resíduos nucleares porque, diferente da construção civil, valores de pH básico menores são mais interessantes pois propiciam encapsulamentos mais estáveis. As formulações estudadas não apresentaram alterações nos produtos de hidratação, sendo os principais C-S-H e etringita.

De fato, Pu et al (1988) apud Wang et al (1994) já haviam descrito o efeito benéfico da utilização de escória de elevada finura em relação a resistência mecânica, mas também ressaltaram que a carbonatação do material torna-se tão elevada que poderia inviabilizar o uso. Sob a perspectiva de adições que trouxessem benefícios para a ativação por sulfato de sódio, os autores afirmaram que adições de cimento Portland, cal e/ou clínquer são eficazes para propiciar resistência mecânica comparável às pastas de AAS ativadas por Na_2SiO_3, aos 28 dias.

Rashad (2015) estudou os efeitos da substituição da escória por cimento Portland em taxas de 5, 10 e 15%. Verificou então que a substituição de 5% não trouxe benefícios à pasta enquanto as formulações de 10 e 15% resultaram em elevação de resistência mecânica e redução na retração por secagem.

É necessário, entretanto, mais estudos que forneçam informações importantes sobre o efeito do sulfato de sódio na dinâmica de distribuição dos poros, bem como do seu efeito sobre a retração total das pastas.

2.5 CIMENTOS ALCALINOS HÍBRIDOS

O cimento Portland ainda é o material mais utilizado no mundo e sua substituição por completo ainda não se parece viável. A denominação “cimentos híbridos” refere-se ao grupo de ligantes compostos simultaneamente por cimento Portland e outros materiais cimentícios suplementares (como os aluminossilicatos, por exemplo) com

adição de ativador (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011). Estas pastas podem oferecer desempenho mecânico similar à formulações tradicionais produzidas exclusivamente com CP e ainda apresentam um importante ganho em sustentabilidade devido à baixa utilização de clínquer (TAILBY; MACKENZIE, 2010).

Palomo et al. (2007) avaliaram um sistema híbrido formado por 70% de cinza volante e 30% de cimento Portland com três tipos diferentes de ativadores: água deionizada, NaOH e solução de hidróxido e Na_2SiO_3. Os resultados dos ensaios de resistência à compressão demonstraram uma notória superioridade do sistema ativado por solução de hidróxido e Na_2SiO_3, como ilustrado na Figura 9. O desempenho inferior foi da solução com água deionizada que é, na verdade, uma mistura de cimento convencional com elevada adição de cinzas volantes. Estes resultados demonstram que o sistema híbrido permite a utilização de grandes quantidades de material cimentício suplementar, mantendo o desempenho mecânico de pastas de 100% CP. Os autores verificaram que a hidratação do cimento Portland em formulações híbridas é dependente das concentrações de OH^- e sílica solúvel presentes na solução. Afirmaram também que a cinza volante reagiu em maior velocidade, possivelmente devido a temperatura elevada do sistema em função das reações exotérmicas de hidratação do CP. Entretanto, a observação dos produtos formados apontou para uma anormalidade na hidratação das fases. Foram detectadas grandes concentrações de silicatos anidros, quase nenhuma portlandita e uma quantidade moderada de calcita.

Sabem-se que os produtos de hidratação dos CP e de MAA são distintos: enquanto a hidratação do cimento Portland resulta na formação do gel C-S-H, a hidratação de MAA gera o gel N-A-S-(H) para precursores de baixo teor de cálcio e C-A-S-H para concentrações altas, como é o caso da escória. A compatibilidade entre estes géis, assim como relatado por Palomo et al. (2007) era uma preocupação e tornou-se objeto de estudo (GARCIA-LODEIRO et al., 2011; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011). Garcia-Lodeiro et al. (2011) constataram que os géis coexistem sem danos ao material endurecido mas com algumas alterações nas estruturas de gel. O N-A-S-(H) se mantem estável para pH menor que 12. Para sistemas com pH elevado e presença de Ca, ocorre degradação do N-A-S-(H) e formação do C-A-S-H até que a razão CaO/SiO_2 atinja o mínimo e a razão Al_2O_3/SiO_2 esteja no máximo possível. A partir deste ponto, os géis coexistem em equilíbrio.

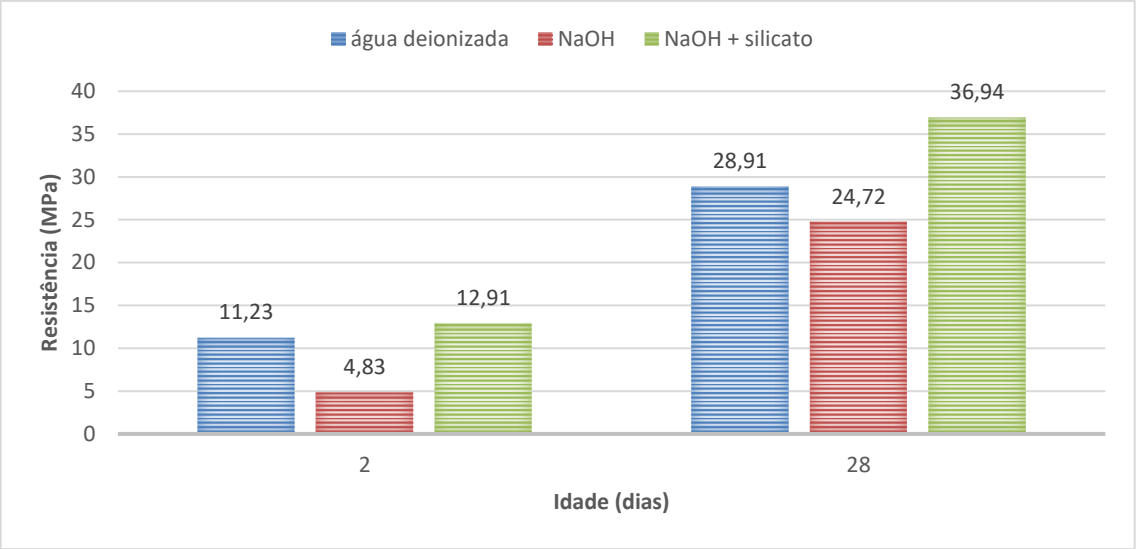

Figura 9: Resistência à compressão de pastas 70% cinzas e 30% CP

Fonte: PALOMO et al., 2007

Garcia-Lodeiro et al. (2018) estudaram uma série de formulações compostas por cimento Portland e bentonita, na presença ou não de 5% em peso de ativador Na_2SO_4, sendo este último o sulfato de sódio. A maior resistência à compressão aos 28 dias dentre as formulações estudadas foi obtida com 60% de bentonita e 40% de cimento Portland, na presença do sal alcalino, Na_2SO_4. A resistência à compressão obtida nesta formulação aos 28 dias superou a da formulação de referência de 100% CP. Todas as formulações avaliadas apresentaram ganho de resistência à compressão em todas as idades na presença do ativador. Os autores concluíram que uma pequena quantidade de álcalis é benéfica ao cimento Portland pois aceleram as reações de hidratação do C_3S e C_2S. Também ressaltaram que o calor de hidratação do CP foi benéfico para a reação da bentonita. O ensaio de DRX confirmou a coexistência dos géis C-A-S-H e (N,C)-A-S-H.

Alahrache et al. (2016) buscaram compreender a influência de diferentes tipos de ativadores alcalinos no desempenho mecânico de um cimento híbrido com proporção de 70% de cinzas volantes e 30% de CP. Os autores verificaram que para ativação com $(K, Na)_2SiO_3$, a hidratação do cimento Portland é acelerada. O ativador não forneceu contribuição para redução de retração química e a resistência à compressão da pasta aos 91 dias foi menor que da pasta de referência, produzida sem ativador. Também relataram a ausência da portlandita. Segundo os autores, a causa provável é a reação da portlandita com o ativador, formando C-S-H. Neste estudo foi constatada menor formação de etringita nas misturas contendo pH mais elevados (ALAHRACHE et al., 2016).

Ramírez (2017) estudou uma mistura de 80% de escória de alto forno e 20% de cimento Portland, adicionados à solução de Na_2SiO_3 e NaOH. Essa mistura híbrida apresentou desempenho superior em diversos parâmetros, quando comparado com demais cimentos descritos pela literatura, com proporções similares ou 100% CP, mas sem os ativadores alcalinos. Foi reportado menor calor de hidratação, uma microestrutura mais densa e compacta e reduzida taxa de permeabilidade do material. Sob condições agressivas, expressas por imersões em soluções ácidas, o cimento híbrido se mostrou estável e com sutil melhoria de desempenho mecânico. Todavia, a elevada carbonatação do material e a maior susceptibilidade para ocorrência de reação álcali-agregado foram resultados apontados como fatores que precisam ser foco de estudos seguintes. O desempenho quanto à retração do material não foi avaliado (RAMÍREZ, 2017).

2.6 DISCUSSÃO

Nesta seção será discutido um resumo do estado da arte apresentado até aqui.

A elevada taxa de ocorrência de retração em argamassas de escória de alto forno alcalinamente ativadas é ainda um entrave para aplicação deste material que oferece benefícios tais como menor emissão de CO_2 no processo de fabricação, elevada resistência mecânica e excelente desempenho contra ataques químicos (COLLINS; SANJAYAN, 2000; PROVIS; BERNAL, 2014).

Estudos com adição de óxido de magnésio com objetivo de formação do composto expansivo hidrotalcita obtiveram excelentes resultados em retração livre com adições de até 16%(ABDEL-GAWWAD, 2015; JIN; GU; AL-TABBAA, 2014; SHEN et al., 2011). Os melhores resultados foram obtidos com óxidos de alta reatividade mas não houve uma relação linear entre o percentual de óxido na formulação e os resultados obtidos (JIN; GU; AL-TABBAA, 2014; MO et al., 2014). Resultados com 2,5% e 7,5% de adições e 15% de substituição foram favoráveis; no entanto, pouco benefício foi relatado com a adição de 5% de MgO (ABDEL-GAWWAD, 2015; JIN; GU; AL-TABBAA, 2014).

A etringita também é um mineral expansivo, produto da hidratação do cimento Portland que pode ser obtida em AAS na presença de sulfatos (GRACIOLI et al., 2017; SON et al., 2019). Os estudos que precedem este trabalho apresentaram redução da retração com a substituição de escória por sulfato de sódio (YE; RADLIŃSKA, 2017). Relataram também que é necessária uma concentração importante de sulfato para

que a formação da etringita ocorra em quantidade suficiente para causar modificação da microestrutura (YE; RADLIŃSKA, 2017; YUAN et al., 2014). Por esta razão, valores baixos (menores que 5%) de adições ou substituições não são recomendados.

A etringita também pode ser obtida quando a ativação alcalina é realizada a partir de solução de sulfato de sódio. Apesar do benefício ambiental deste tipo de formulação, a baixa resistência à compressão nas primeiras idades tem inviabilizado seu uso (MOBASHER; BERNAL; PROVIS, 2016; RASHAD et al., 2013). Dentre as alternativas encontradas, a utilização de escória com elevada finura e a substituição parcial da escória por cimento Portland são citadas como promissoras, apesar da elevação da carbonatação (RASHAD et al., 2013; WANG; SCRIVENER; PRATT, 1994). Resultados favoráveis foram obtidos com a substituição de escória por CP em 10 e 15%, enquanto a substituição de 5% não trouxe qualquer benefício.

O cimento Portland, isoladamente, também foi descrito como benéfico em formulações de AAS para a produção de cimentos híbridos (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011). A presença do CP interfere na microestrutura do material e modifica a dinâmica da formação dos géis de hidratação (GARCIA-LODEIRO et al., 2011; PALOMO et al., 2007). Não foram encontrados estudos que relacionam esta adição à melhoria da taxa de retração dos materiais alcalinos.

Assim, são apontadas como lacunas da ciência: (i) a avaliação do desempenho da adição de MgO sob condição de retração restrita; (ii) avaliação dos efeitos em relação a retração restrita dos sulfatos de cálcio e de sódio como precursores na formulação de AAS e (iii) avaliação das contribuições da adição de cimento Portland a formulações de AAS em relação a retração.

Algumas premissas descritas na revisão de literatura serão consideradas essenciais para definição das formulações estudadas neste trabalho:

- As concentrações de MgO e Al_2O_3 em pastas de escória de alto forno ativadas interferem na formação dos agentes expansivos hidrotalcita e etringita e, portanto, devem ser relatadas (YUAN; YU; BROUWERS, 2017);
- Óxidos de magnésio com alta reatividade aceleram o processo de hidratação das pasta e os poros são preenchidos por hidrotalcita (BEN HAHA et al., 2011; JIN; GU; AL-TABBAA, 2014);
- Escória de alto forno com elevada finura produz, para uma mesma formulação, pastas com resistência à compressão inicial maior mas mais

susceptível à carbonatação (PU et al., 1988 apud WANG; SCRIVENER; PRATT, 1994);

- Baixos percentuais de adição de sulfatos não propiciam formação suficiente de etringita para compensação de retração (YE; RADLIŃSKA, 2017; YUAN et al., 2014);

3 MATERIAS E MÉTODOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar três substituições distintas em argamassas de escória de alto forno (EAF) alcalinamente ativadas quanto ao seu desempenho em relação à retração. A EAF foi substituída por óxido de magnésio (MgO), sulfato de cálcio (CS) e cimento Portland (CP). O desempenho de cada formulação proposta foi avaliado em relação a uma formulação de referência, sem qualquer substituição do ligante. O programa experimental contemplou as etapas de caracterização das matérias primas, ensaios preliminares para determinação dos percentuais de substituições e ensaios de desempenho de argamassa para avaliação da retração. As etapas e ensaios realizados estão representados na Figura 10 que se segue.

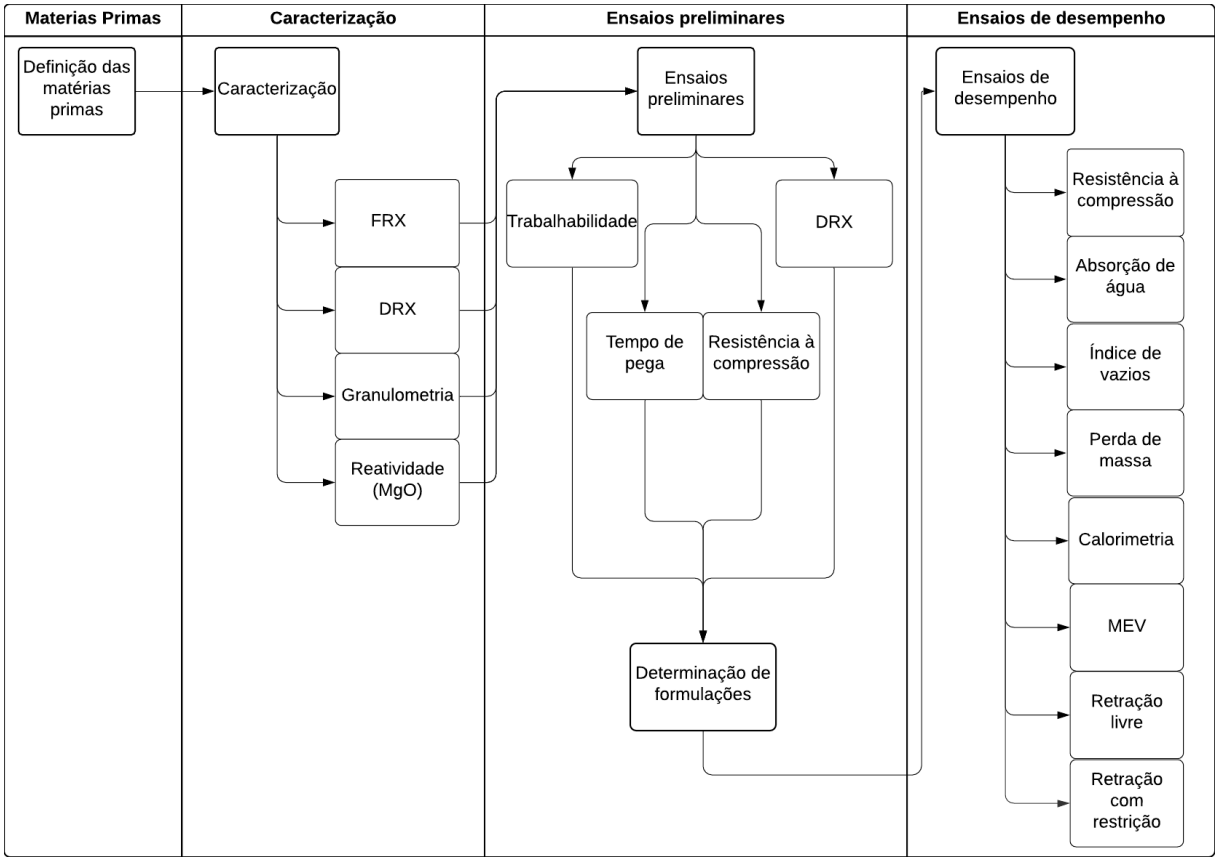

Figura 10: Programa experimental

3.1 MATÉRIAS PRIMAS

A EAF utilizada foi fornecida pela empresa Mizu (Matozinhos, Minas Gerais). A solução ativadora foi composta por uma mistura de soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3). O MgO foi fornecido pela empresa Magnesita S.A. e possui o nome comercial Q-Mag. O CS foi utilizado na forma alfa

hemihidratado (Bassanita) e fornecido pela empresa Asfer Indústria Química LTDA. O CP utilizado foi do tipo CPV (ARI) da marca Nacional – Brennand, porque este tipo de cimento possui menores teores de adições em sua composição. Todas as argamassas foram produzidas com areia média da marca Pura Sílica – Larivoir.

A EAF, CS e CP foram submetidos à espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) para determinação da composição química. O ensaio de FRX foi realizado no equipamento Brüker S2 Ranger (EDS) utilizando pastilhas obtidas pela fusão das matérias primas com KBr. A composição do MgO foi fornecida pelo fabricante. Todos os ligantes foram submetidos aos ensaios de difração de raios X (DRX) para determinação da composição mineralógica no equipamento da marca Shimadzu modelo XRD-7000, utilizando radiação Cu K-alpha, operando a 40 kV e 30 mA. Foram realizadas varreduras no intervalo de medidas entre os ângulos de Bragg (2θ) igual a 5º e 90º, com velocidade de varredura de 2º/segundo.

O ensaio de granulometria por difração laser foi realizado para determinação do tamanho das partículas dos ligantes. O ensaio foi realizado utilizando-se o equipamento CILAS1090, capaz de identificar partículas entre 500 e 0.04 µm. Três amostras de cada material foram analisadas e o valor médio adotado.

O MgO foi submetido a um teste de reatividade, com duas granulometrias distintas (conforme recebido do fabricante e após moagem), com o objetivo de encontrar sua condição mais reativa para aplicação como agente redutor de retração. A moagem foi realizada em moinho planetário de esferas horizontal, modelo Pulverisette 5/4. Foram pesadas 100 gr da amostra e este material foi acondicionado dentro de um pote de zircônia, junto com 10 esferas de 10 mm. Foram realizados 4 ciclos de moagem de 5 min cada, à uma rotação de 300 rpm.

O grau de reatividade do MgO foi inferido através do teste de ácido acético descrito por Shand (2006). A Figura 11 apresenta as etapas do teste. Uma amostra de 5,00 gr de óxido de magnésio foi adicionada a um becker contendo 300ml de água destilada (a). Em seguida, 10 gotas de fenolftaleína foram adicionadas ao sistema, que apresentou imediatamente o tom rosa/carmim (b). O becker foi colocado sobre um misturador magnético e o liquido foi mantido em agitação constante deste momento até o fim do ensaio. Após estabelecida a agitação, 100 ml de ácido acético 1,0 N foram adicionados (c). Ao primeiro contato do ácido, a solução tornou-se esbranquiçada e o cronômetro foi acionado neste instante. Passados alguns segundos, a solução gradualmente adquiriu o tom rosa novamente, um pouco mais

claro do que o inicial. O instante de estabilização da cor foi definido como o término do ensaio, quando o cronômetro foi parado (d). Foram realizadas três repetições para MgO_0 (óxido de magnésio com granulometria original) e mais três para MgO_m (óxido de magnésio com granulometria moído).

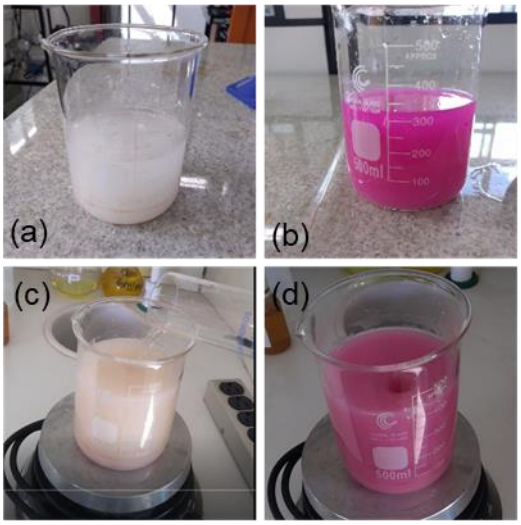

Figura 11: Teste de reatividade do MgO (a) água destilada + MgO (b) adição de fenolftaleína (c) adição de ácido acético (d) final do teste

Abdel-Gawwad (2015) utilizou este método para classificação da reatividade de três óxidos calcinados em sua pesquisa. Segundo esta classificação, o tempo de ensaio de 37 s indica óxido de alta reatividade, 70 s significa média reatividade enquanto que 163 s foi definido por ele como baixa reatividade.

3.2 ENSAIOS PRELIMINARES

O objetivo de adicionar MgO ou CS à uma EAF é reduzir a retração da argamassa sob o princípio da compensação através da formação de agentes expansivos: hidrotalcita e etringita, respectivamente. Portanto foi necessário garantir que a quantidade de MgO e CS fornecido em cada uma das formulações fosse suficiente para a formação destes compostos. Outros ensaios importantes para aplicabilidade das argamassas são os de trabalhabilidade e tempo de pega, que podem ser bastante afetados pela adição dos ligantes (MgO, CS e CP). Estes ensaios foram realizados para determinação das formulações propostas. A resistência à compressão dos materiais é uma propriedade indispensável pois os qualifica quanto a sua adequação aos usos propostos. Assim sendo, a resistência à compressão das pastas foi avaliada e considerada como critério classificatório para as formulações.

Seis formulações com cada tipo de substituição entre 5% e 30% em massa da EAF foram avaliadas em uma fase preliminar, partindo de uma formulação de referência (100% EAF) ativada com solução de NaOH e Na_2SiO_3. A formulação de referência tem sido amplamente utilizada em trabalhos anteriores no CEFET-MG e garante propriedades mecânicas satisfatórias para aplicação com argamassas de reparo estrutural (resistência à compressão superior a 30 MPa a 28 dias). Esta formulação está apresentada na Tabela 3. Todas as formulações (a de referência e as demais com adição de MgO, CS e CP) foram submetidas ao ensaio de tempo de pega conforme NBR 16607:2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017), ensaio de resistência à compressão com o método da NBR 7215:2019 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2019) e avaliação qualitativa da trabalhabilidade. A trabalhabilidade foi avaliada empiricamente sob o aspecto de garantir o manuseio da pasta para moldagem sem que ela ficasse demasiadamente líquida ou ressecada. A constatação da formação dos agentes expansivos, hidrotalcita (para adição de MgO) e etringita (para adição de CS), foi realizada através de ensaio de difração de raios X aos 10 dias. Devido à natureza dos ensaios (pega e DRX), nessa etapa preliminar foram utilizadas pastas e não argamassas.

Tabela 3: Formulação de referência

Formulação	Razão molar SiO_2/Al_2O_3	Na_2SiO_3/NaOH (% em massa)	Água adicional (% em massa de EAF)
Referência	5,45	2,72	35

A fim de garantir comparabilidade entre as formulações, algumas premissas foram estabelecidas como parâmetros de igualdade entre elas, são elas:

- O percentual de Na_2O foi mantido exatamente o mesmo em todas as formulações, igual a 4% em relação à massa de EAF;
- A razão entre solução e ligante ficou constante em todas formulações;
- A água adicionada em todas as formulações foi de 35% em massa de ligante;
- As razões $[Na_2O]/[SiO_2]$ e $[SiO_2]/[Al_2O_3]$ foram priorizadas após estabelecidas as premissas anteriores;

- Os procedimentos de mistura das pastas e argamassas e cura dos corpos de prova foi o mesmo em todas as formulações.

MgO e CS foram ligantes que substituíram a EAF nas formulações nos cálculos das soluções. No caso do CP, considerou-se a mistura de duas argamassas independentes de EAF (pasta de referência) + CP (pasta pura de CP com fator água/cimento (a/c) de 0,35).

Durante a produção das pastas, o NaOH em pastilhas foi dissolvido em água e permaneceu em repouso até que a temperatura da solução se aproximasse da temperatura ambiente. Em seguida, o Na_2SiO_3 foi adicionado ao NaOH nas proporções indicadas. Os ligantes (EAF e substituições, quando utilizadas) foram pré-misturados à mão e posteriormente adicionados a uma argamassadeira. Seguiu-se, então, o procedimento de mistura sugerido pela NBR 15577 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018).

Após a realização dos ensaios preliminares, foram escolhidas 3 formulações de cada tipo de ligante substituinte para a etapa seguinte de desempenho das argamassas.

3.3 ENSAIOS DE DESEMPENHO

Na etapa de avaliação de desempenho foram utilizadas 9 formulações de argamassas mais 1 de referência, totalizando 10 argamassas. As argamassas foram produzidas a partir de uma relação de 1:1 em massa entre ligante e agregado miúdo (areia quartzosa média). O desempenho de cada uma das argamassas foi avaliado quanto a resistência mecânica, absorção de água, índice de vazios, perda de massa, calorimetria, retração sem restrição e retração com restrição. Também foi realizado ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para suporte à discussão dos resultados.

O procedimento de mistura das argamassas é o mesmo descrito no item 3.3, com a exceção para a incorporação da areia, realizada em etapa final do processo de mistura (após homogeneização da pasta), conforme NBR 15577 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018).

O ensaio de resistência à compressão foi realizado a partir de uma adaptação da NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2019). Foram moldados 5 corpos de prova cilíndricos com dimensões de 25 mm x 50 mm para cada idade de realização dos ensaios, sendo eles 3, 7, 14 e 28 dias. Os corpos de prova

foram mantidos cobertos por 24 h e, em seguida, permaneceram descobertos até a data do ensaio. O equipamento utilizado foi a prensa universal EMIC, modelo DL 30000 com célula de carga de 300kN e velocidade de 0,25 MPa/s.

O ensaio de absorção de água e índice de vazios foi realizado pelo método de absorção de água por imersão, conforme NBR 9778:2005 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005b). Três amostras de cada formulação com idade de 28 dias foram mantidas em estufa à temperatura de (105 ± 5) °C. Após 48 h de secagem, os corpos de prova foram imediatamente pesados para verificação da massa seca de cada um deles. Após resfriados à temperatura ambiente, foram então submersos em água dentro de recipiente de vidro, acoplado à bomba de vácuo. O sistema foi mantido com vácuo durante todo o ensaio. Após 48 h eles foram removidos da submersão e a superfície dos corpos de prova foi enxugada com pano úmido. Foi então realizada a medida da massa saturada dos espécimes. Cada etapa foi realizada em 48 h pois não houve variação superior a 0,5% nas medidas de massa realizadas com 24 h e com 48 h de ensaio.

A calorimetria foi realizada utilizando um calorímetro isotérmico Calmetrix I-Cal 2000 HPC, a partir de 20 g de ligante. A mistura foi feita manualmente e inserida imediatamente no equipamento. Fora realizadas medições a cada 5 s nas primeiras 8 h e a cada 1 min nas 64 h seguintes.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no equipamento TM3000, da marca Hitachi, com detector de elétrons retroespalhados. A amostra analisada foi obtida a partir do corte de uma fatia de 1,5 cm de espessura da parte central do terceiro prisma de retração livre de cada formulação, após as medições de 56 dias. A amostra foi encapsulada com resina. A superfície foi lixada por uma sequência de lixas com diferentes tamanhos de grão e polida com pasta de diamante.

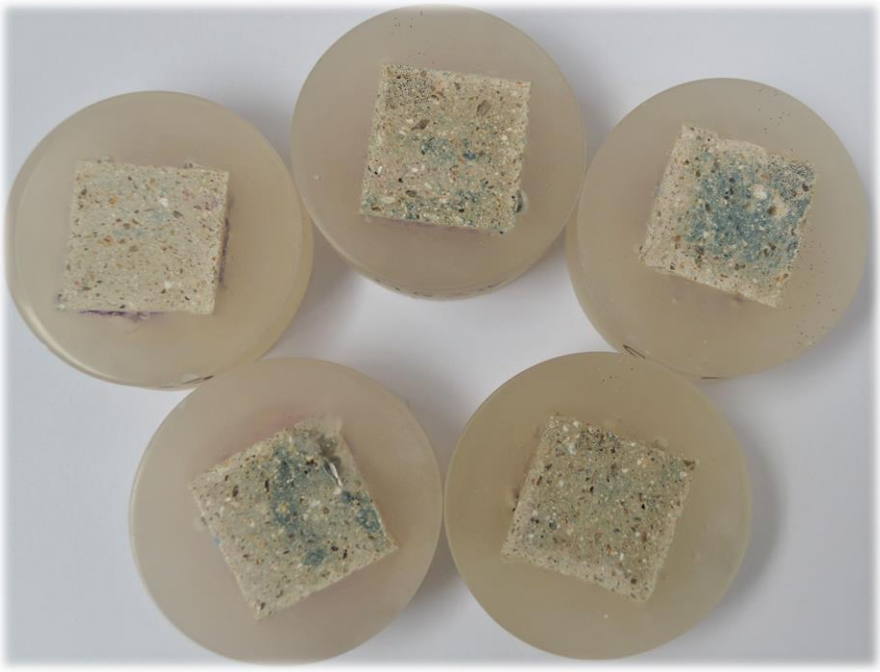

Figura 12: Amostras para MEV

A medida da retração livre foi realizada em três corpos de prova prismáticos com dimensões 25 mm x 25 mm x 285 mm, conforme ASTM C490-17 (ASTM, 2017a), para cada formulação estudada (Figura 13).

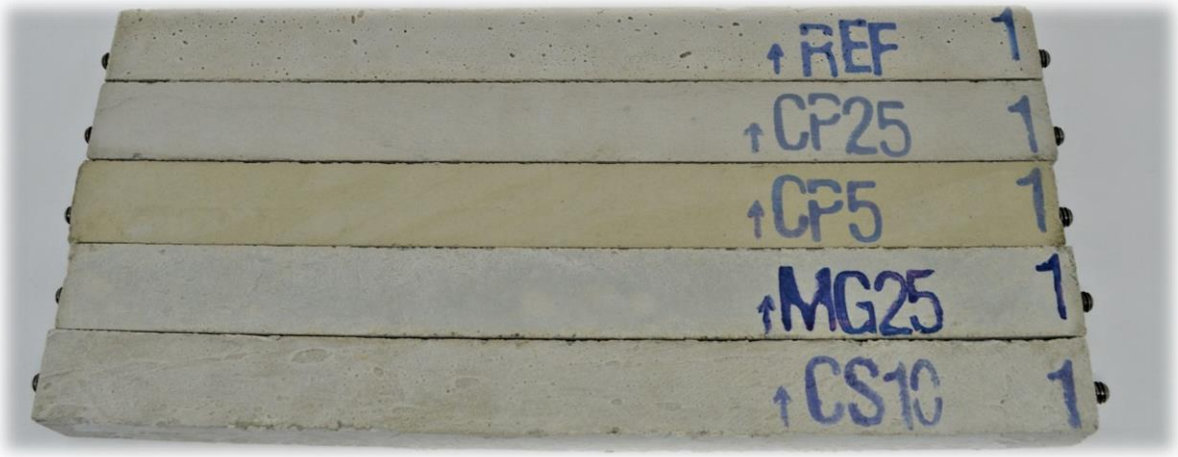

Figura 13: Prismas de retração livre

A medição da variação de comprimento foi realizada em relógio comparador digital da marca Mitutoyo, modelo Absolute 543-390B com resolução de 0,001 mm e exatidão de ±0,003 mm. Antes de cada medição, o relógio comparador foi calibrado com a barra padrão (Figura 14). O acompanhamento das medidas de retração foi realizado com 1 (medida inicial), 3, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 29 e 56 dias. Em cada idade foi realizada uma medida em cada face do corpo de prova com a utilização de relógio

comparador, totalizando 4 medidas por corpo de prova. A média destes valores foi tomada como a medida do corpo de prova. A média das variações dimensionais dos três corpos de prova de cada formulação foi considerada como a taxa de retração livre para a formulação na idade indicada.

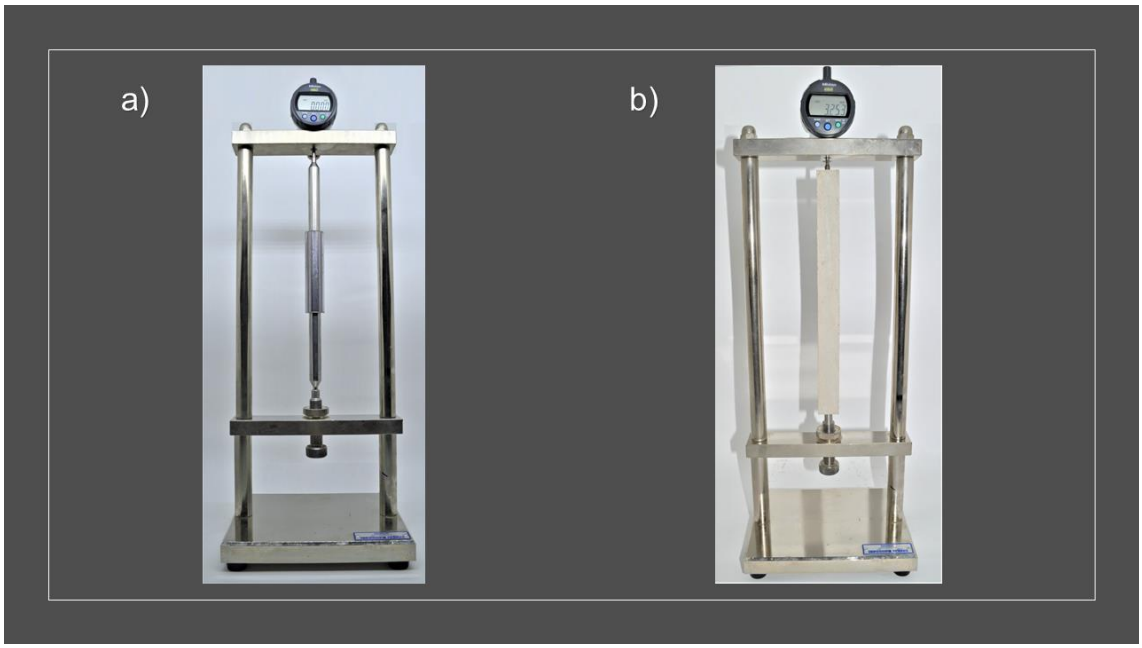

Figura 14: a) Barra padrão no relógio comparador; b) Prisma no relógio comparador

A perda de massa foi avaliada nos mesmos prismas de retração livre. Foi utilizada balança digital da marca Marte, modelo AS2000C, com precisão de 0,01 g. As medições ocorreram com as mesmas idades da medição de retração livre e a taxa da perda de massa foi obtida a partir da média dos três corpos de prova de cada formulação.

A avaliação da retração com restrição foi inicialmente realizada a partir de uma adaptação do o método proposto pela norma europeia EN 12617-4 (BRITISH STANDARD, 2002; SCHUAB; SANTOS; BORGES, 2021). Como substrato foram utilizadas bases de concreto de CP quadradas medindo 200 mm x 20 mm x 6 mm, obtidas a partir de cimento Portland CPV, areia média e brita 1, com características descritas no item 4.1. O concreto foi produzido em betoneira seguindo as orientações da NBR 12655 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2015).

O traço utilizado foi definido a partir de pesquisas anteriores do grupo de estudo e foi mantido para comparabilidade de resultados. Sua descrição é de 1:2,46:3,88 (cimento:areia:brita) com fator a/c de 0,65 e adição de 0,025% em relação a massa de cimento de aditivo superplastificante, resultando em uma resistência à compressão de 30 MPa aos 28 dias (SCHUAB, 2018). Esta resistência à compressão foi verificada

através de ensaio com metodologia da NBR 13279 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005c), com célula de carga de 2000 KN. Para cada lote de concreto produzido, 3 corpos de prova cilindros de 100 mm x 200 mm foram ensaiados.

O concreto foi lançado nas formas que foram vibradas em mesa vibratória e em seguida cobertas por plástico por 24 h. As bases de concreto foram então desmoldadas e permaneceram submersas por 28 dias. Após este período, as bases foram mantidas em condições ambiente por mais 30 dias para secagem e equilíbrio de umidade.

A base de concreto utilizada foi previamente submetida a jateamento de areia para remoção da camada superficial e exposição completa dos agregados. Em seguida, ela foi lavada em água corrente para remoção de resíduo particulado. Antes da utilização de cada uma das bases, elas foram lavadas novamente para remoção de poeira e secaram em condições ambientes até que não fosse percebida umidade na superfície a olho nu. A argamassa foi aplicada em uma camada de 10 mm sobre a base de 200 mm x 200 mm. A aplicação foi realizada em camada única e vibrada em mesa vibratória por 30 s. Os corpos de prova foram cobertos por plástico filme imediatamente após a moldagem. A desmoldagem ocorreu após 48 h, tempo no qual, conforme resultado da calorimetria, as reações de todas as formulações já haveriam ocorrido. As argamassas moldadas sobre as bases de concreto foram mantidas cobertas em condição ambiente durante todo o período do estudo.

Figura 15: Base de concreto jateado com areia

O acompanhamento das fissuras foi realizado através de tratamento de imagem no software Image J. Um registro fotográfico foi realizado através de imagens de alta qualidade das argamassas assentadas nas idades 2, 7 e 14 dias, com câmera Nikon D3200. As imagens foram ampliadas 5 vezes pelo software. Todas as fissuras visíveis neste nível de ampliação foram contabilizadas, independente da espessura, conforme Figura 16. A escala de medição de cada imagem foi calibrada em relação a largura do bloco (200 mm). O somatório do comprimento de todas as fissuras de cada bloco foi divido pela área dele, para obtenção da densidade de fissuras. A média de densidade dos blocos de cada formulação foi definida como a densidade de fissuras da formulação em cada idade.

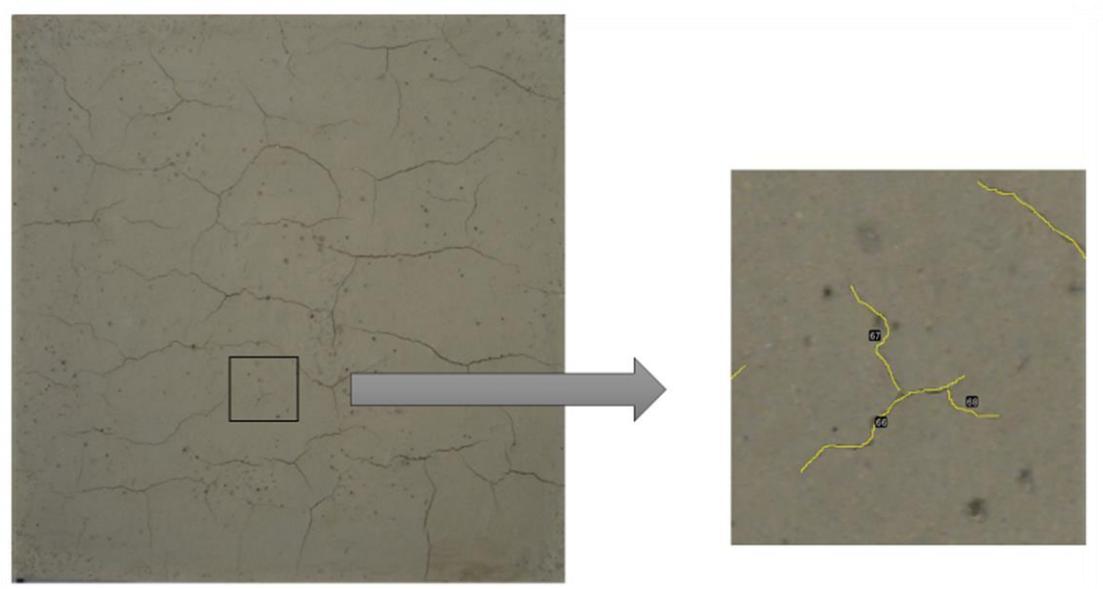

Figura 16: Imagem tratada no software Image J

Com o objetivo de verificar se existem diferenças significativas entre as formulações testadas nos resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão, absorção de água, índice de vazios, perda de massa, retração livre e retração com restrição, foi aplicado o método de análise de variância (ANOVA), com delineamento inteiramente casualizado (DIC) e teste de Tukey a um nível de significância de 5%, utilizando o software SISVAR (FERREIRA, 2011).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIA PRIMAS

A composição química em percentuais de óxidos da EAF, do MgO, CS e CP é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Composição química da EAF, MgO, CS e CP

Material	EAF (%)	MgO (%)	CS (%)	CP (%)
K_2O	0,1	-	-	1,7
Na_2O	0,2	-	-	-
TiO_2	0,4	-	-	2,0
Mn_2O_3	0,8	0,1	-	-
Fe_2O_3	1,1	0,4	0,1	5,0
P_2O_5	1,5	-	2,4	-
SO_3	1,5	-	49,1	1,7
MgO	5,5	98,5	-	3,0
Al_2O_3	14,5	-	-	6,4
SiO_2	33,3	0,2	0,5	23,3
CaO	41,1	0,8	47,6	55,9
SrO	-	-	0,3	0,4
MnO	-	-	-	0,6

Os resultados de DRX apresentados na Figura 17 são referentes aos ligantes utilizados nessa pesquisa. A ausência de picos no DRX da escória de alto forno evidencia a natureza amorfa do material, o que é importante para sua reatividade. Em contrapartida, o MgO e o CS se mostraram como materiais predominantemente puros, uma vez que apenas um mineral predominante foi encontrado em cada amostra.

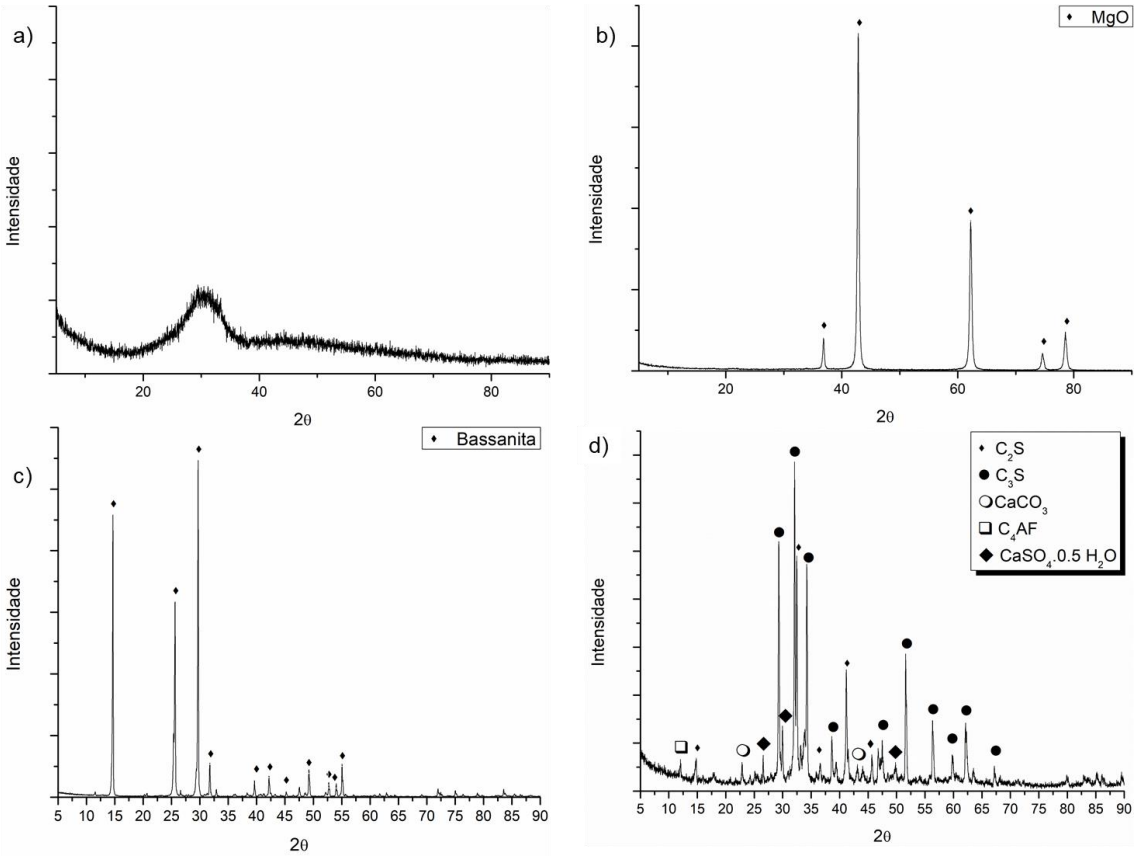

Figura 17: DRX dos ligantes a) EAF b) MgO c) CS d) CP

Quanto a granulometria dos ligantes, a Figura 18 mostra as curvas de distribuição granulométrica da EAF, CS, MgO e CP. A Tabela 5 mostra os diâmetros médios dos mesmos materiais. Percebe-se que a EAF ainda possui diâmetro médio inferior a todos os demais ligantes, mas, como esperado, a pequena diferença não impactou na trabalhabilidade das argamassas. Todavia, o MgO passou por um processo de moagem para se apresentar granulometria mais próxima dos demais ligantes avaliados uma vez que o MgO original (MgO_0) possuía diâmetro médio de 33,45 µm, 10 vezes maior que a EAF. Não foi possível uma redução maior da granulometria

porque após 20 min de moagem, o material começou a ficar aderido nas paredes do pote de zircônia. Após moagem o diâmetro médio foi reduzido para 18,39 µm.

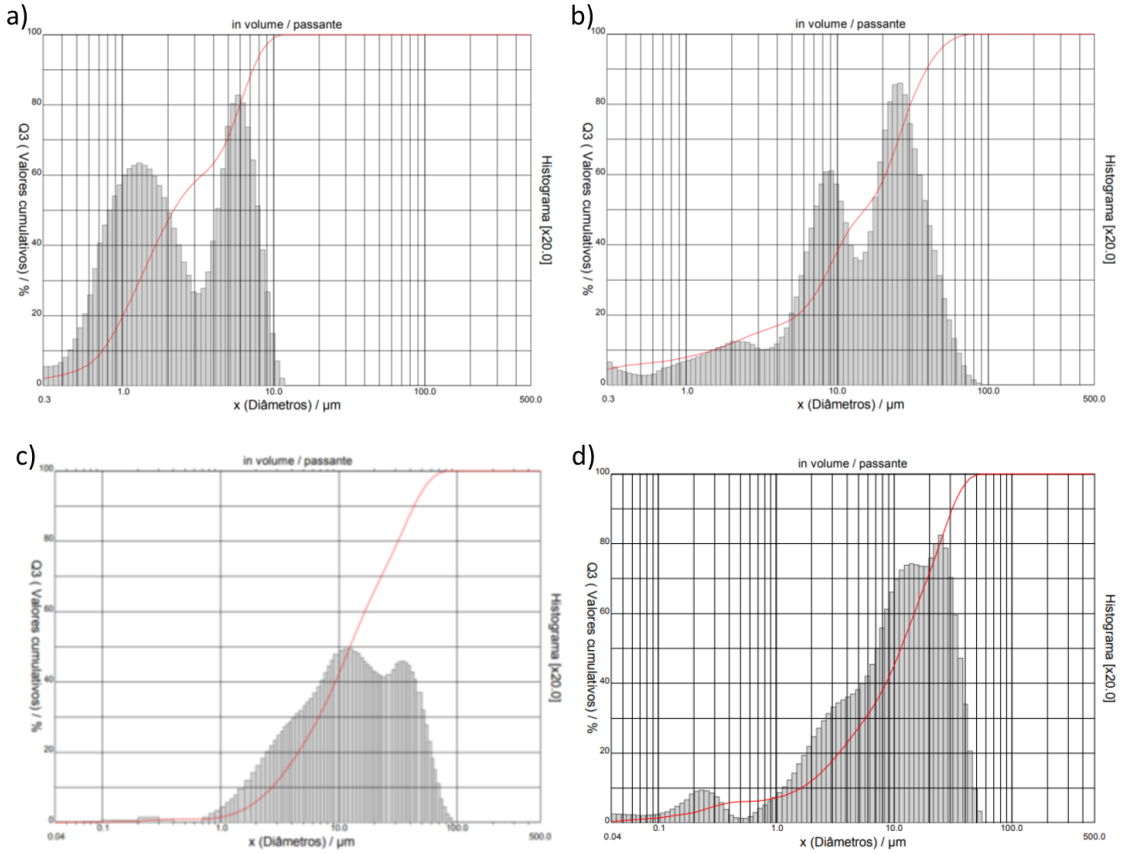

Figura 18: Granulometria dos ligantes a) EAF b)MgO moído c) CS d) CP

Tabela 5: Granulometria dos ligantes

Amostra	10%	50%	90%	Médio	Descrição
EAF	0,76 µm	2,24 µm	7,32 µm	3,38 µm	Escória
MgO_0	2,65 µm	22,72 µm	83,97 µm	33,45 µm	MgO original
MgO_m	1,57 µm	14,44 µm	38,49 µm	18,14 µm	MgO moído
CS	2,71 µm	12,41 µm	43,07 µm	18,20 µm	Sulfato de cálcio
CP	1,62 µm	11,42 µm	31,23 µm	14,19 µm	Cimento Portland

Em decorrência da moagem, foi realizado o teste de reatividade com amostras de MgO_0 e MgO_m. Os resultados estão apresentados na Tabela 6. O ANOVA encontrou p= 0.0001 entre grupos (MgO_0 e MgO_m). Sendo $p \leq 0,05$, existe diferença significativa entre os grupos. Portanto, a granulometria influencia na reatividade do material, sendo o MgO_m mais reativo. Por esta razão, foi escolhido o MgO moído para aplicação nas formulações, sendo então denominado apenas como MgO.

Tabela 6: Resultado do teste de ácido acético

Amostra	Repetição 1	Repetição 2	Repetição 3	Média	Desvio Padrão
MgO_0	40,5 s	40,74 s	40,3 s	40,5 s a[1]	0,22
MgO_m	18,3 s	18,0 s	17,5 s	17,9 s b	0,40

CV= 0,8%. [1] Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Em relação aos agregados, a curva granulométrica da areia, obtida por peneiramento, é apresentada na Figura 19. A areia é classificada como agregado miúdo por não apresentar retenção na peneira de 4,75 mm (peneira de malha quadrada com abertura nominal de 4,75 mm), sendo o diâmetro máximo de retenção de 2,36 mm conforme NBR 7211 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009). A curva é classificada como contínua e o módulo de finura de 3,26 corresponde ao módulo da zona utilizável superior.

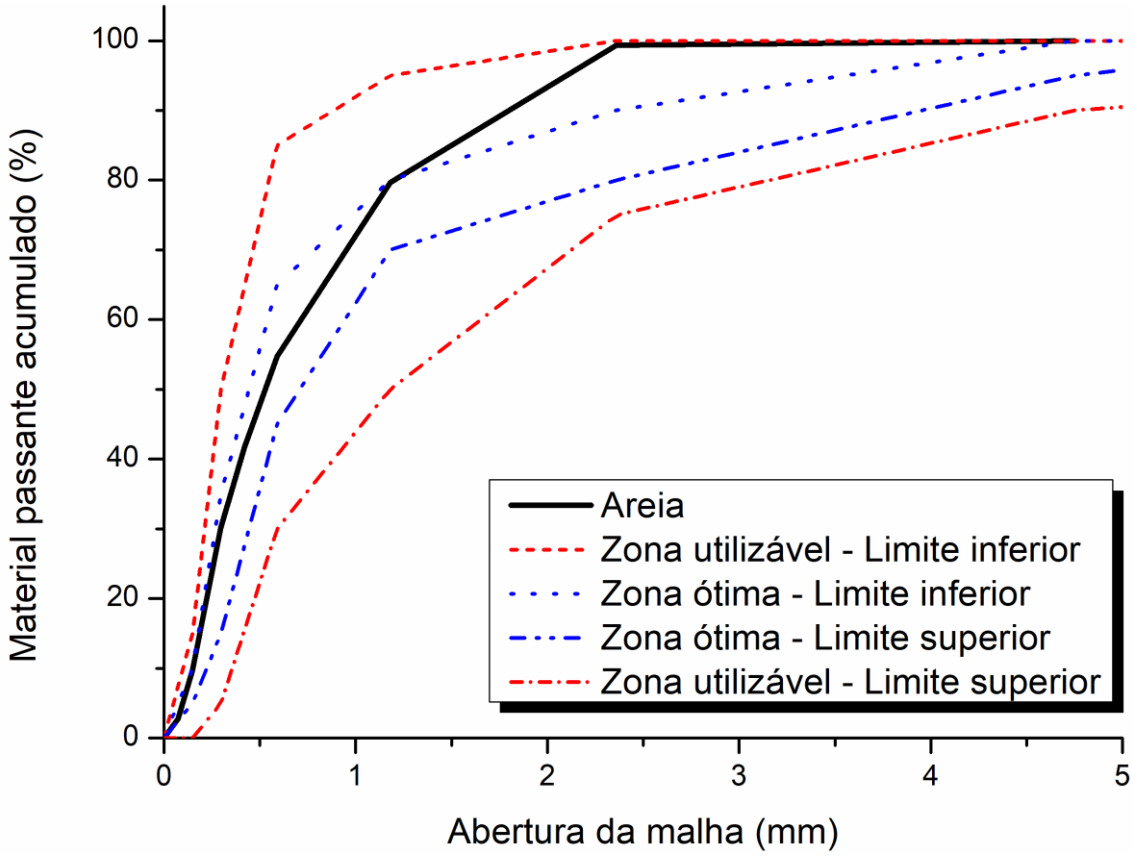

Figura 19: Curva granulométrica agregado miúdo

O agregado graúdo apresentou retenção de 5% na peneira de 19 mm e 98% na peneira de 9,5 mm, sendo classificado como brita 1.

4.2 ENSAIOS PRELIMINARES

Foi realizada avaliação de trabalhabilidade, tempo de pega, DRX e resistência à compressão em formulações preliminares para definição das formulações. As formulações estão indicadas na Tabela 7, juntamente com tempos de início de fim de pega. Cabe lembrar que as formulações são designadas pelo ligante substituinte (MG para MgO, CS para sulfato de cálcio e CP para cimento Portland) seguido do percentual em massa de substituição de EAF (5, 10, 15, 20, 25 ou 30)

As formulações CS25 e CS30 apresentaram uma pasta muito seca, o que requereria uma grande quantidade de água com a adição da areia para a produção da argamassa. Todas as demais formulações foram classificadas como aceitáveis nesse quesito.

O tempo de pega final foi determinado, mas apenas o inicial foi quesito eliminatório, uma vez que é necessário garantir um período em aberto suficiente para produção e aplicação da pasta/argamassa. Este tempo mínimo foi definido empiricamente como 25 min e não foi alcançado pelas formulações CS30 e CP30, conforme indicado na Tabela 7.

Tabela 7: Tempo de pega das pastas

Formulação	Tempo inicial (min)	Tempo final (min)
Referência	50	140
MG 5	100	140
MG 10	150	190
MG 15	125	165
MG 20	160	180
MG 25	105	175
MG 30	135	170
CS 5	65	110
CS 10	95	120
CS 15	60	70
CS 20	35	55
CS 25	75	85
CS 30	20	25
CP 5	135	145
CP 10	100	125
CP 15	85	90
CP 20	80	90
CP 25	30	35
CP 30	25	30

O DRX foi utilizado para detectar a formação de etringita (para CS) e hidrotalcita (para MgO). Etringita foi detectada nas formulações CS5, CS10 e C15, não sendo detectada a partir de então (Figura 20). Em relação à adição de MgO, a hidrotalcita foi detectada em todas as formulações contendo MgO (Figura 21).

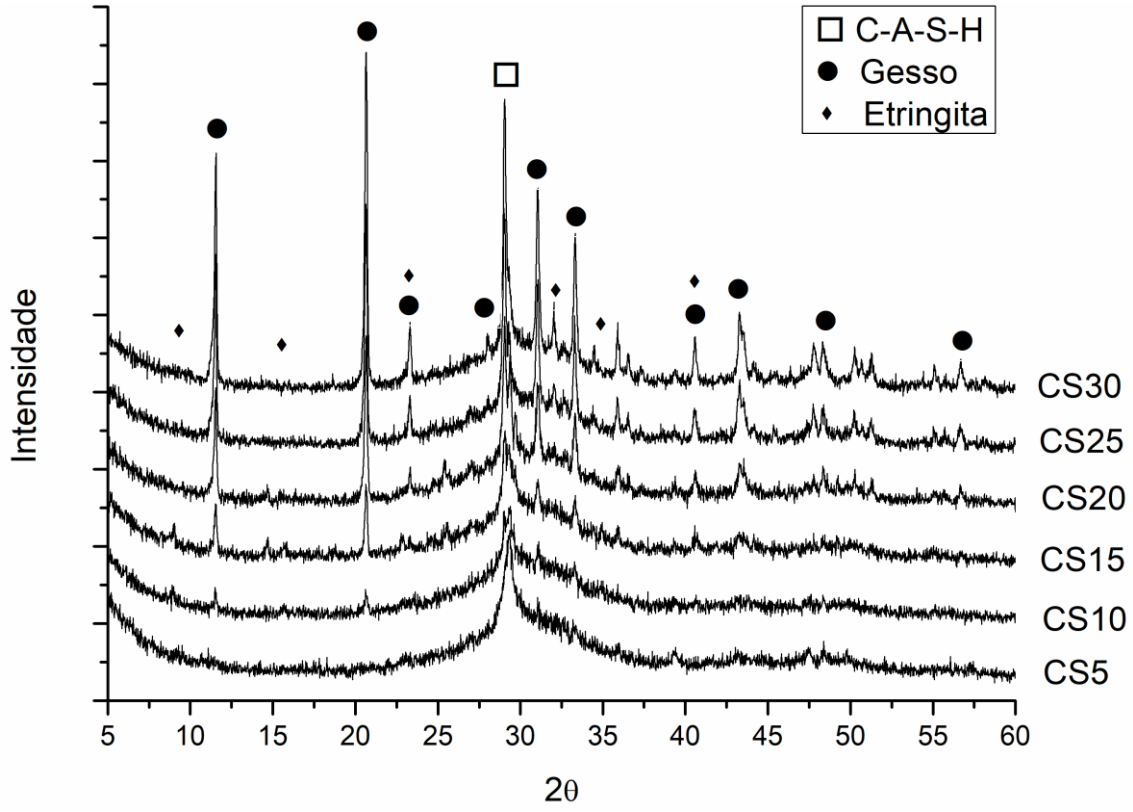

Figura 20: DRX das pastas de formulações CS

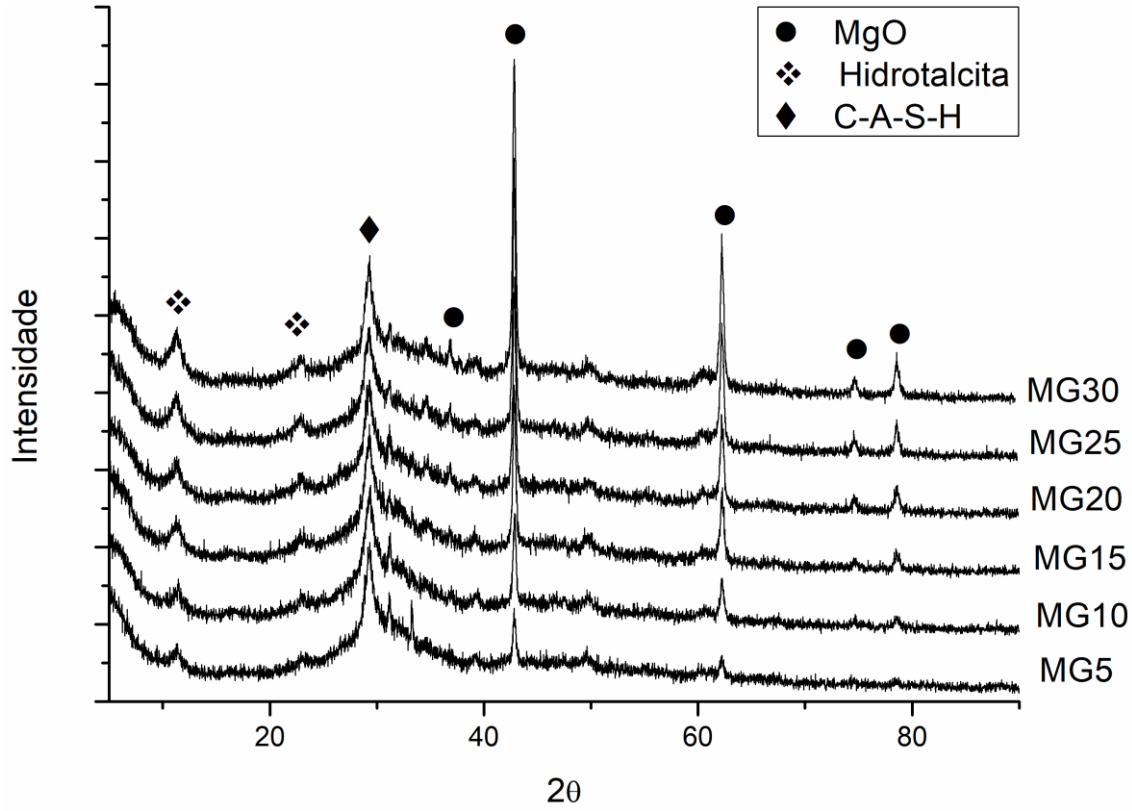

Figura 21: DRX das pastas de formulações MG

Nas formulações contendo CS, com substituição maior ou igual a 15% de EAF, foi observada a formação de uma eflorescência branca na superfície dos corpos de prova (Figura 22). Este material foi coletado e caracterizado por DRX, tendo sido confirmada a formação de sulfato de sódio (Na_2SO_4), na forma do mineral Ternadita (Figura 23). O efeito da formação desse composto será discutido mais adiante nesse trabalho.

Figura 22: Ternadita em corpos de prova de pasta CS30

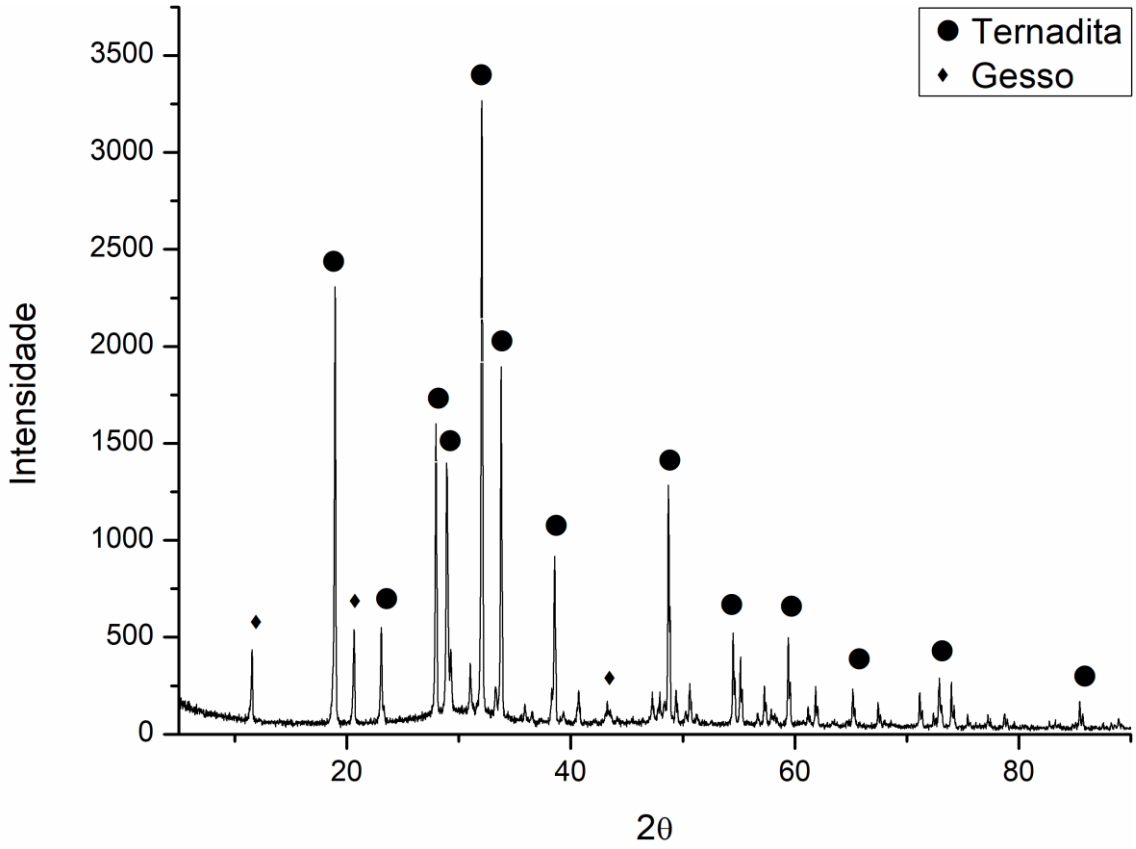

Figura 23: DRX da eflorescência formada nas formulações CS

A Figura 24 apresenta o resultado do ensaio de resistência à compressão das pastas realizado aos 7 dias. Esta avaliação foi utilizada como quesito classificatório das formulações. As letras sobre as colunas indicam diferença entre os valores. A ordem alfabética das letras indica a resistência à compressão, do menor valor para o maior. O resultado aponta um aumento da resistência à compressão observado nas formulações MG, enquanto as formulações CS apresentaram uma acentuada queda, independente do percentual de substituição. As formulações CP obtiveram resistência à compressão menor que a referência, com uma queda constante a medida que foi reduzido o percentual de EAF na formulação. Os estudos anteriores, apresentados na seção 2.3, demonstraram que o MgO reativo acelera o processo de hidratação da AAS, podendo elevar a resistência à compressão da pasta em idades precoces (ABDEL-GAWWAD, 2015; JIN; GU; AL-TABBAA, 2014). As formulações CS, entretanto apresentaram atraso na ativação da EAF em virtude da ocorrência de reação precoce que reduziu o tempo de pega e propiciou a formação da Ternadita. Efeito similar foi relatado por Matschei *et al* (2005) devido formação excessiva e precoce de etringita na superfície do material, justificado por um alto pH da solução ativadora. O processo de hidratação das formulações CP, por sua vez, se diferencia

das demais pois os produtos de hidratação do CP e da EAF são formados em paralelo e coexistem na pasta (GARCIA-LODEIRO et al., 2011). Assim, é esperado que o ganho de resistência à compressão seja mais lento nas primeiras idades, mas que seja continuo no tempo.

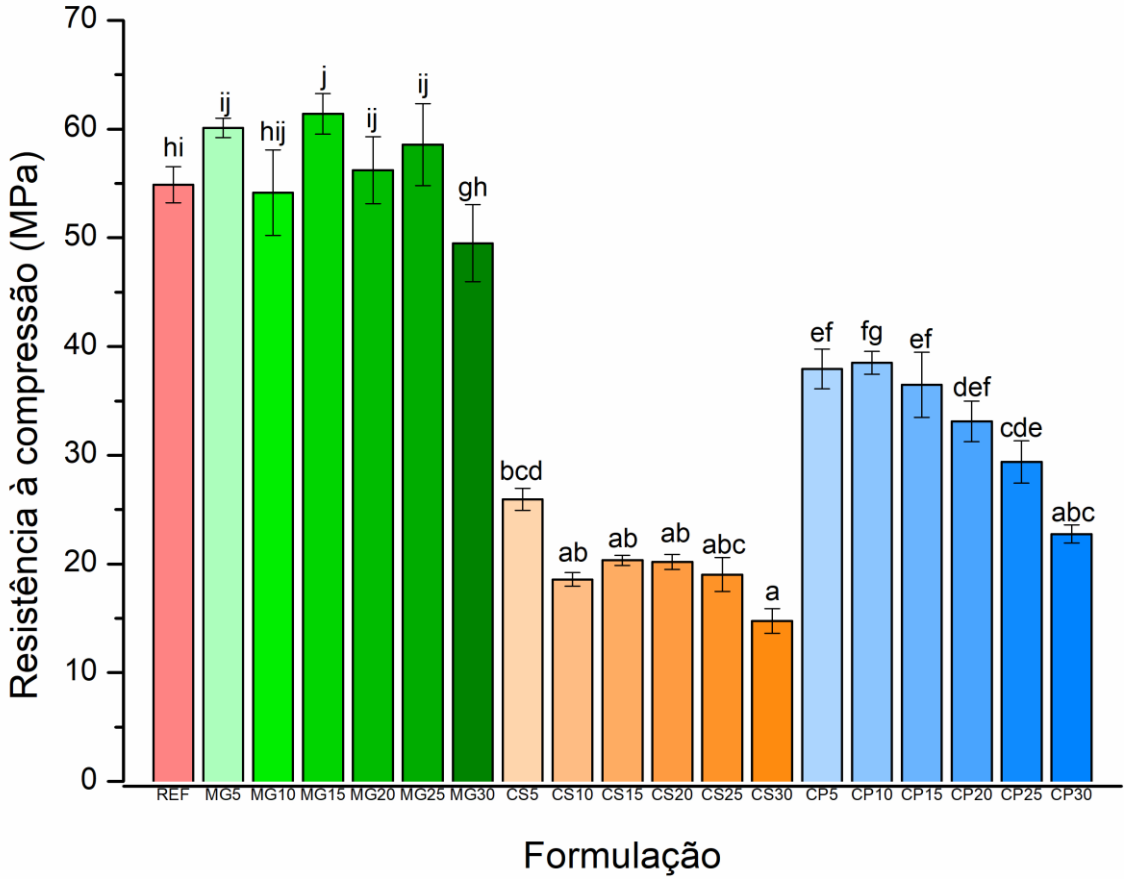

Figura 24: Resistência à compressão das pastas aos 7 dias

A partir dos resultados apresentados apenas 3 formulações de substituições de CS atenderam a todos os pré-requisitos, sendo elas CS5, CS10 e CS15. Para a adição de MgO, todas as formulações apresentadas foram satisfatórias. Por isso, para a etapa seguinte do trabalho foram escolhidas aquelas que apresentaram maior resistência mecânica: MG5, MG15 e MG25. Quanto ao CP, apenas a formulação CP30 foi eliminada em virtude do tempo de pega. Assim, foram adotados os mesmos percentuais de substituição do MgO para o CP para fins de comparabilidade: CP5, CP15 e CP25.

4.3 ENSAIOS DE DESEMPENHO (FORMULAÇÕES DEFINITIVAS)

Após a conclusão dos ensaios preliminares foram definidas as formulações definitivas, que estão apresentadas na Tabela 8. A substituição de escória por MgO

ou CS foi motivada pela possibilidade de formação de hidrotalcita e etringita, respectivamente; minerais expansivos que por esta característica poderiam reduzir a retração total da argamassa (ABDEL-GAWWAD, 2015; GRACIOLI et al., 2017; JIN; GU; AL-TABBAA, 2014; NETO, 2002; SON et al., 2019). As formulações foram calculadas para priorizar o percentual de Na_2O e as relações de solução/ligante e SiO_2/Al_2O_3. A molaridade entre as formulações, entretanto, foi bastante alterada. Esta diferença se deu pela constante redução de NaOH e aumento do Na_2SiO_3, necessários para a manutenção do percentual de Na_2O. A redução de NaOH foi tanto maior quanto maior foi o percentual de substituição de escória.

Tabela 8: Formulações para avaliação de desempenho

Formulação	Ligante			Água adicionada	Solução/ ligante	Na_2O %	$[SiO_2]/[Al_2O_3]$	$[Na_2O]/[SiO_2]$	Molaridade final	$[H_2O]/[Na_2O]$
	Substituição		EAF							
Referência	-	-	100%	35%	0,478	4,053	5,45	0,104	2,29	34,67
MG5	MgO	5%	95%	35%	0,478	4,053	5,48	0,103	2,09	36,55
MG15		15%	85%	35%	0,478	4,053	5,57	0,102	1,68	41,04
MG25		25%	75%	35%	0,478	4,053	5,69	0,1	1,24	46,76
CS5	$CaSO_4$	5%	95%	35%	0,478	4,053	5,48	0,103	2,09	36,55
CS10		10%	90%	35%	0,478	4,053	5,53	0,102	1,88	38,7
CS15		15%	85%	35%	0,478	4,053	5,57	0,102	1,68	41,04
CP5	CP	5%	95%	35%	0,478	4,053	5,45	0,104	2,29	34,67
CP15		15%	85%	35%	0,478	4,053	5,45	0,104	2,29	34,67
CP25		25%	75%	35%	0,478	4,053	5,45	0,104	2,29	34,67

4.3.1 Calorimetria

As Figuras 25, 26 e 27 mostram, respectivamente, os resultados de calorimetria isotérmicas para as argamassas MG, CS e CP. O ensaio de calorimetria nas formulações com MgO (Figura 25) apontou para uma similaridade entre as formulações com diferentes adições e a formulação de referência, tanto em relação ao momento de ocorrência e a duração do pico de energia térmica, quanto nos valores alcançados na energia térmica e no calor da mistura. Todas as formulações apresentaram o período de indução, onde ocorre a dissolução dos reagentes, e em seguida o período de aceleração e desaceleração, onde estão sendo formados os produtos de reação. Apesar do atraso no início da aceleração, a energia térmica das reações alterou-se pouco e ocorreu um aumento no calor das reações, indicando que

houve a reação da escória sem interferências negativas. O pico de energia nas formulações se iniciou próximo de 13 h após a mistura e se manteve por pelo menos 15 h. O calor gerado se elevou de 45 J/g para REF e MG5 para 50 J/g para MG15 e MG25. Este é um indicativo de que que as reações ocorreram de modo mais lento e por mais tempo nas formulações MG em comparação com a referência. Além disso, indica que a substituição não cria produtos que possam alterar a energia liberada nas primeiras idades.

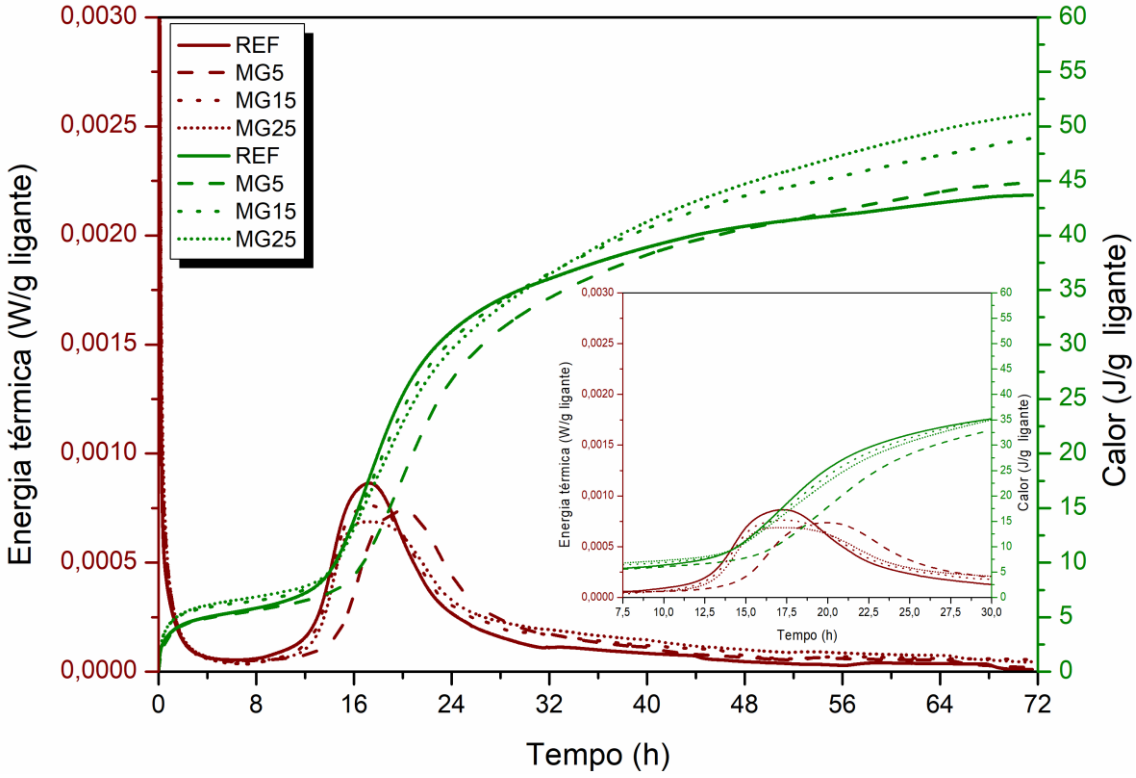

Figura 25: Calorimetria das formulações com MgO

Na Figura 26 é possível verificar que as formulações com substituições de EAF por CS, se diferenciaram da formulação de referência. As reações da pasta com CS ocorreram quase imediatamente após a mistura, sendo que quanto maior o teor de CS da formulação, mais rápido ocorreu o pico de energia térmica, ainda que de baixa amplitude. Esse aumento de energia ocorreu imediatamente após a mistura para a formulação CS15 e teve duração de 5 h. A formulação CS5, apesar de apresentar importantes reduções no calor da reação e no valor máximo da energia térmica, comportou-se de modo similar a referência em relação ao tempo, com reações exotérmicas ocorrendo após 5 h de mistura e com duração de 15 h. Quanto ao calor gerado, todas as formulações CS apresentaram importante redução em relação a

referência. Enquanto a referência produziu mais que 40 J/g de calor, as formulações CS produziram menos que 25 J/g. Estes resultados indicam que a presença do CS na formulação propicia uma reação rápida, de baixa energia, que se difere da reação de ativação da EAF. Esta última, entretanto, parece não ter acontecido uma vez que o calor gerado nas reações não condiz com o comportamento da formulação de referência. Wang *et al* (2020) constataram que o $CaSO_4$ na presença de NaOH apresenta uma rápida dissolução do sulfato em íons, que ocasiona excesso de Ca^+ na solução e redução do pH. Esta mudança do meio alcalino provoca a supressão da reação da EAF.

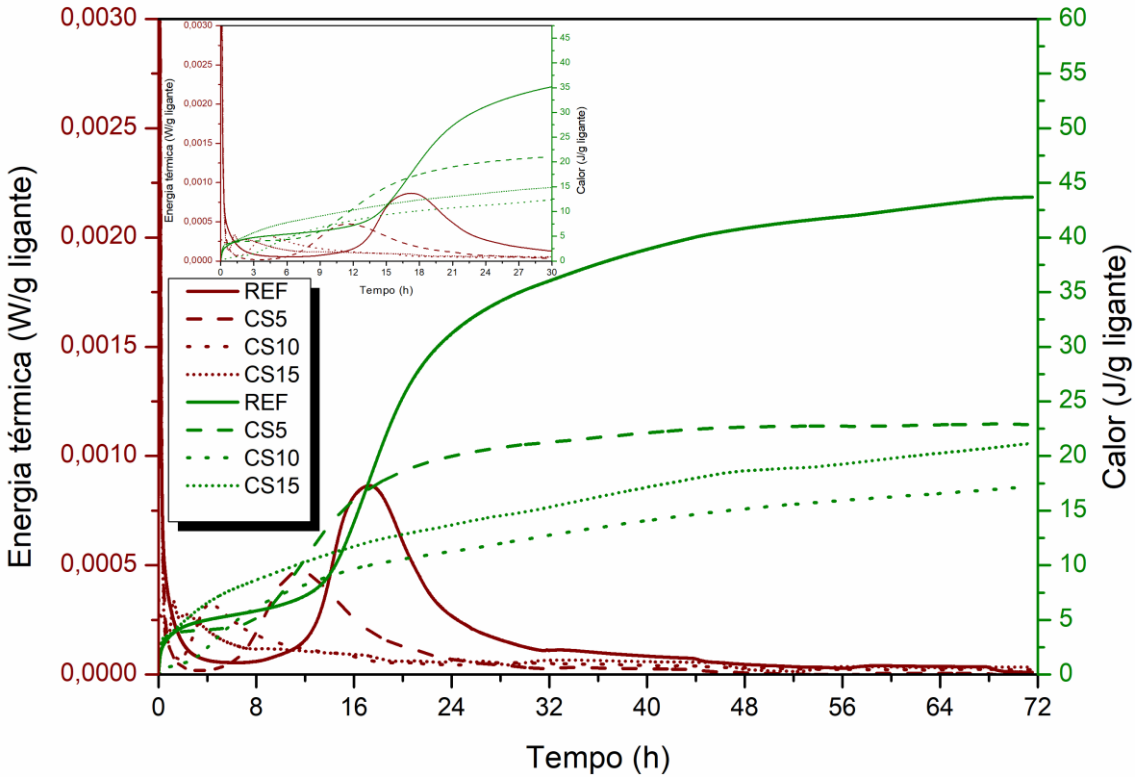

Figura 26: Calorimetria das formulações com CS

A Figura 27 mostra que as formulações com CP foram as que mais afetaram o comportamento calorimétrico da pasta. Quanto maior a concentração de CP, mais rápido o pico de energia ocorreu, com intensidade bastante superior à referência, mas com intervalo de duração reduzido. As reações exotérmicas de CP25 se iniciaram quase que imediatamente após a mistura e duraram em torno de 2 h, alcançando uma energia próxima de 2,5 mW/g. Com a redução da quantidade de CP, houve redução do tempo de início, da intensidade e da duração dos picos. O calor total da mistura, entretanto não foi impactado pelas substituições. Pouca diferença foi verificada entre as formulações CP e a referência ao final das 72 h de ensaio. Este resultado indica

que as reações de hidratação da EAF foram aceleradas mas ocorreram em plenitude, uma vez que não há diferença importante no calor gerado entre formulações. Trata-se de um resultado coerente e esperado pois, em comparação com CP, a hidratação da EAF é mais lenta o que faz com que a hidratação do CP ocorra primeiro. Contudo, o processo de hidratação do cimento produz silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio, que eleva o pH da solução e favorece a alcalinização da EAF (ACEVEDO-MARTINEZ; GOMEZ-ZAMORANO; ESCALANTE-GARCIA, 2012).

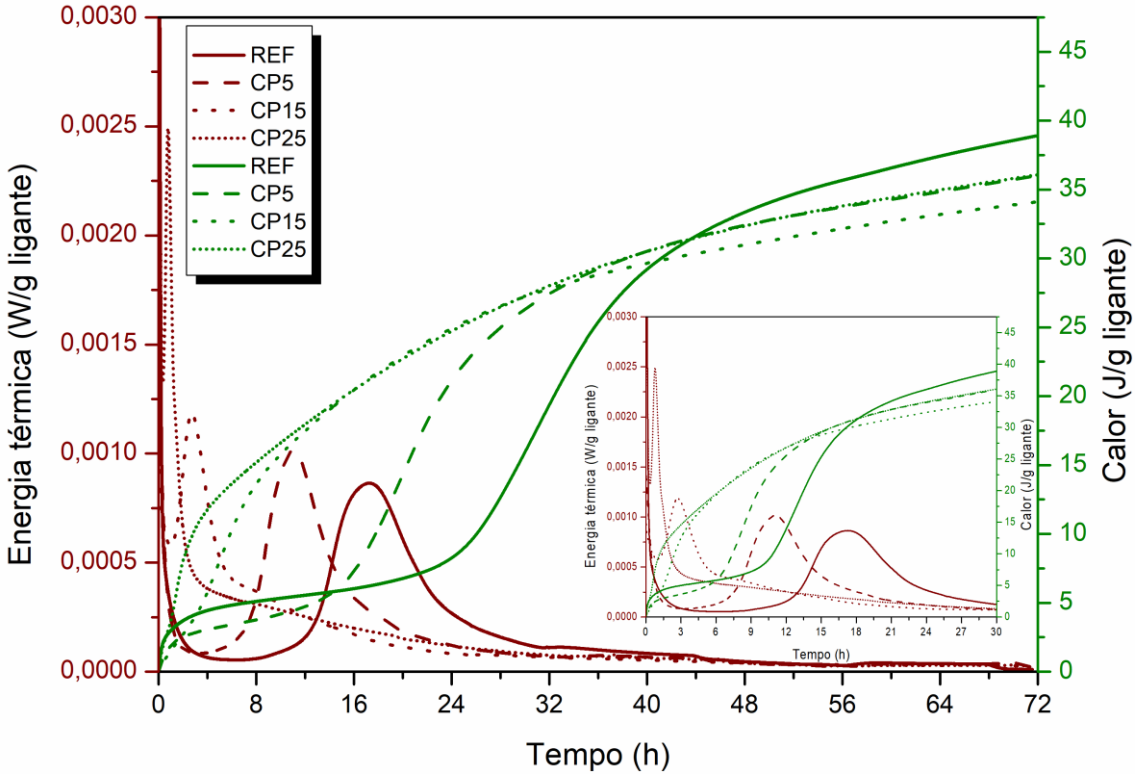

Figura 27: Calorimetria das formulações com CP

4.3.2 Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão das argamassas apresentados na Figura 28 e na Tabela 9 mostram que esta propriedade mecânica foi influenciada pelas substituições, assim como já visto paras as pastas (seção 4.2). O gráfico apresenta colunas mais claras pra idade de 3 dias, que vão escurendo até chegar aos 28 dias. As letras sobre as colunas indicam diferença entre os valores para uma mesma idade. A ordem alfabética das letras indica a resistência à compressão, do menor valor para o maior.

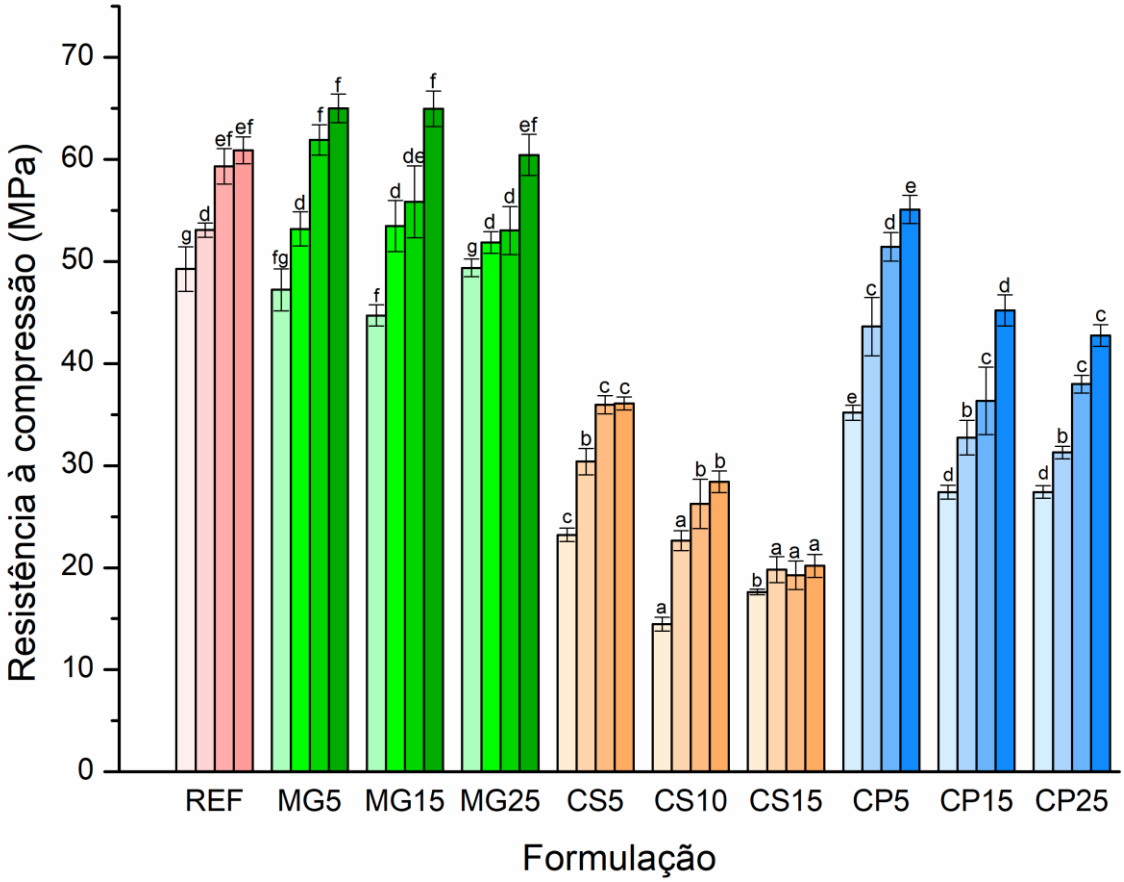

Figura 28: Resistência à compressão das argamassas aos 3, 7, 14 e 28 dias

Tabela 9: Resistência à compressão das argamassas (MPa)

Formulação	3 dias		7 dias		14 dias		28 dias	
	$\overline{X}$[1]	Dp[2]	$\overline{X}$	Dp	$\overline{X}$	Dp	$\overline{X}$	Dp
REF	49,26 g[3]	2,19	53,08 d	0,69	59,37 ef	1,72	60,88 ef	1,31
MG5	47,23 fg	2,05	53,19 d	1,68	61,91 f	1,47	65,00 f	1,39
MG15	44,70 f	1,04	53,48 d	2,49	55,84 de	3,52	64,97 f	1,73
MG25	49,37 g	0,88	51,85 d	1,06	53,03 d	2,35	60,44 f	2,02
CS5	23,22 c	0,68	30,39 b	1,28	35,97 c	0,90	36,09 c	0,62
CS10	14,46 a	0,68	22,65 a	0,97	26,26 b	2,42	28,43 b	1,06
CS15	17,62 b	0,27	19,80 a	1,28	19,25 a	1,39	20,18 a	1,14
CP5	35,19 f	0,73	43,62 c	2,86	51,44 d	1,41	55,09 e	1,38
CP15	27,41 d	0,68	32,74 b	1,68	36,34 c	3,30	45,20 d	1,52
CP25	27,40 d	0,62	31,29 b	0,60	37,98 c	0,86	42,73 c	1,06
CV (%)	3,58		4,33		4,9		6,41	

[1] $\overline{X}$: Média da resistência à compressão por formulação por idade. [2] Dp: Desvio padrão da média por formulação por idade. [3] Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

As formulações com substituição de MgO influenciaram muito pouco a resistência à compressão com uma pequena redução nas primeiras idades em

decorrência de um ganho de resistência à compressão mais lento. Não foi encontrada diferença significativa entre estas formulações e a referência aos 28 dias. O resultado é coerente com a literatura (BURCIAGA-DÍAZ; BETANCOURT-CASTILLO, 2018; HAHA et al., 2011) e com o ensaio de calorimetria. Observa-se que a resistência à compressão das formulações MG e a da referência são estatisticamente similares em todas as idades. Esta similaridade é importante pois mesmo a substituição de 25% de um ligante reativo, como a escória, por um mineral bastante cristalino, como o óxido de magnésio, não implicou em queda da resistência. Este resultado sugere que o MgO contribuiu para as reações de hidratação da escória.

A presença do CS reduziu significativamente a resistência à compressão das argamassas. Apenas a formulação CS5 superou 30 MPa aos 28 dias (Tabela 9). Este resultado inviabiliza o uso estrutural das formulações CS10 e CS15. O resultado é compatível com aquele verificado nas formulações preliminares, quando somente as pastas foram avaliadas (formulações preliminares). Em virtude daqueles resultados, já havia sido definido que os percentuais de substituição seriam limitados a 15% pois formulações com percentuais maiores apresentaram muito baixa resistência à compressão, tempo de pega curto e material precipitado na superfície dos corpos de prova. Não parece viável que os efeitos observados sejam decorrentes de uma diferença na molaridade das soluções, uma vez que como foram praticados baixos percentuais de substituição, pouca diferença foi observada nas soluções ativadoras das formulações CS em comparação com as substituições MG (Tabela 8). Além disso, o ensaio de calorimetria apontou a ocorrência de reação exotérmica imediatamente após a mistura, com baixa taxa de energia liberada enquanto que o padrão da reação da EAF foi atenuado nas formulações CS. Importante observar que a formulação CS15 não apresentou evolução na resistência à compressão após 7 dias (Tabela 9), confirmado pelo teste de Tukey para um nível de confiabilidade de 5%. Isto sugere que as reações pararam de acontecer após o sétimo dia. Assim, conforme observado na seção 4.2, a formação de Ternadita provavelmente comprometeu a ativação da EAF, reduzindo a resistência à compressão. A presença do mineral foi confirmada por análise de DRX no material precipitado na superfície dos corpos de prova com teor maior que 15% de CS (Figura 23*).*

Ternadita é um sal de fórmula química Na_2SO_4. Sua presença indica que houve reação preferencial entre o CS adicionado e o sódio presente no NaOH e Na_2SiO_3

utilizados na solução ativadora. Ambas as substâncias são possíveis reagentes de formação de sulfato de sódio, conforme Equações 1 e 2.

$$\mathbf{CaSO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + Ca(OH)_2} \qquad \textbf{Equação 1}$$

$$\mathbf{CaSO_4 + Na_2SiO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + CaSiO_3} \qquad \textbf{Equação 2}$$

A ocorrência de reações preferenciais da solução ativadora com o sulfato de sódio formando de produtos sem características de ligantes ocasiona perda de propriedades mecânicas do material. Com o objetivo de constatar a preferência destas reações, foi realizado um teste com novo método de mistura (método modificado) para a produção de argamassa CS15. Neste método, a solução ativadora foi colocada sobre a escória de alto forno e o sistema foi mantido em repouso por 30 s. Em seguida, a argamassadeira foi ligada e o material foi misturado por mais 30 s. Adicionou-se então o gesso e o procedimento de mistura foi continuado conforme a NBR 15577 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018). O objetivo desta modificação foi possibilitar a ligação entre escória e solução, sem a presença do sulfato. Com esta argamassa, foram moldados corpos de prova para resistência à compressão aos 7 e 14 dias. O resultado de compressão demonstrou que mesmo este curto período de tempo (30 s) para favorecer as reações da escória com a solução ativadora foi suficiente para um ganho significativo na resistência à compressão nas idades avaliadas, conforme Tabela 10. Foi observado também que o ganho de resistência de 12% entre 7 e 14 dias no CS15 com método modificado é significativo a 5% de probabilidade. Isto indica que as reações de hidratação continuaram ocorrendo após 7 dias.

Tabela 10: Resistência à compressão das argamassas CS15 com diferentes métodos de mistura (MPa)

Formulação	7 dias		14 dias	
	$\overline{X}$[1]	Dp[2]	$\overline{X}$	Dp
CS15	19,80 a[3]	1,28	19,25 a	1,39
CS15 método modificado	24,39 b	1,01	27,63 b	1,28
CV (%)	6,73		1,76	

[1] $\overline{\mathbf{X}}$: Média da resistência por formulação por idade. [2] Dp: Desvio padrão da média por formulação por idade. [3] Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Em relação às formulações CP, a Figura 28 mostra que a resistência à compressão foi tanto menor quanto maior a concentração de CP, com CP25 menor

que CP15 e CP15 menor que CP5 (Tabela 9). Aos 28 dias, porém, a formulação CP5 alcançou resistência à compressão igual à argamassa de referência em decorrência de uma evolução lenta, mas constante. Este comportamento é indicativo de ocorrência de reações de hidratação tardias. Relacionando este resultado às curvas da calorimetria, é possível dizer que as reações do CP acontecem antes das reações EAF, mas não há concorrência por reagentes, resultando em ganho lento, mas constante de resistência à compressão. Esta diferença da evolução do desempenho mecânico pode ser observado na Figura 28 pela diferença entre a amplitude das barras de diferentes idades dentro de uma mesma formulação.

4.3.3 MEV

A microscopia eletrônica por varredura possibilitou identificar diferenças microscópicas entre as argamassas. Na Figura 29 é possível visualizar os principais produtos de reação da ativação da EAF, também conhecido como gel C-A-S-H. Alguns grãos de EAF não reagidos são encontrados em todas as imagens, bem como alguns poros grosseiros. A Figura 29(b) mostra a microestrutura de MG25, que é menos porosa do que a de REF. Muitas partículas de MgO não reagidas são também visíveis (mais escuras que a EAF não reagida), o que indica o efeito de enchimento do primeiro. É observado também menor quantidade de EAF não reagida. Esta observação é coerente com os resultados da calorimetria e da resistência à compressão que indicam que mais escória reagiu nas formulações MG, quando comparadas com a referência. As plaquetas de hidrotalcitas encontram-se na microestrutura de MG25, mas também na REF, como se mostra na Figura 30. Isto foi confirmado pelo DRX das pastas (Figura 21). De fato, a hidrotalcita foi também observada como um produto de hidratação em escórias álcali ativadas em pesquisas anteriores (HAHA et al., 2011; JIN; GU; AL-TABBAA, 2014).

A Figura 29(c) mostra a microestrutura do CS15, que é visualmente muito mais porosa e com um aparente menor grau de reação do GGBFS. Isto está de acordo com a menor resistência à compressão e maior absorção de água e porosidade das formulações CS, quando comparado com a referência. A etringita não foi encontrada nas microestruturas do CS, mas esta fase é muito sensível à degradação sob o microscópio. Além disso, como discutido anteriormente, os sulfatos foram provavelmente consumidos na reação com os ativadores para formar sulfato de sódio, em vez de etringita.

A Figura 29(d) mostra que sob o microscópio, CP25 é muito semelhante à referência. Nas formulações CP, é difícil diferenciar os produtos de hidratação do cimento (C-S-H) e da EAF (C-A-S-H), devido à sua natureza semelhante.

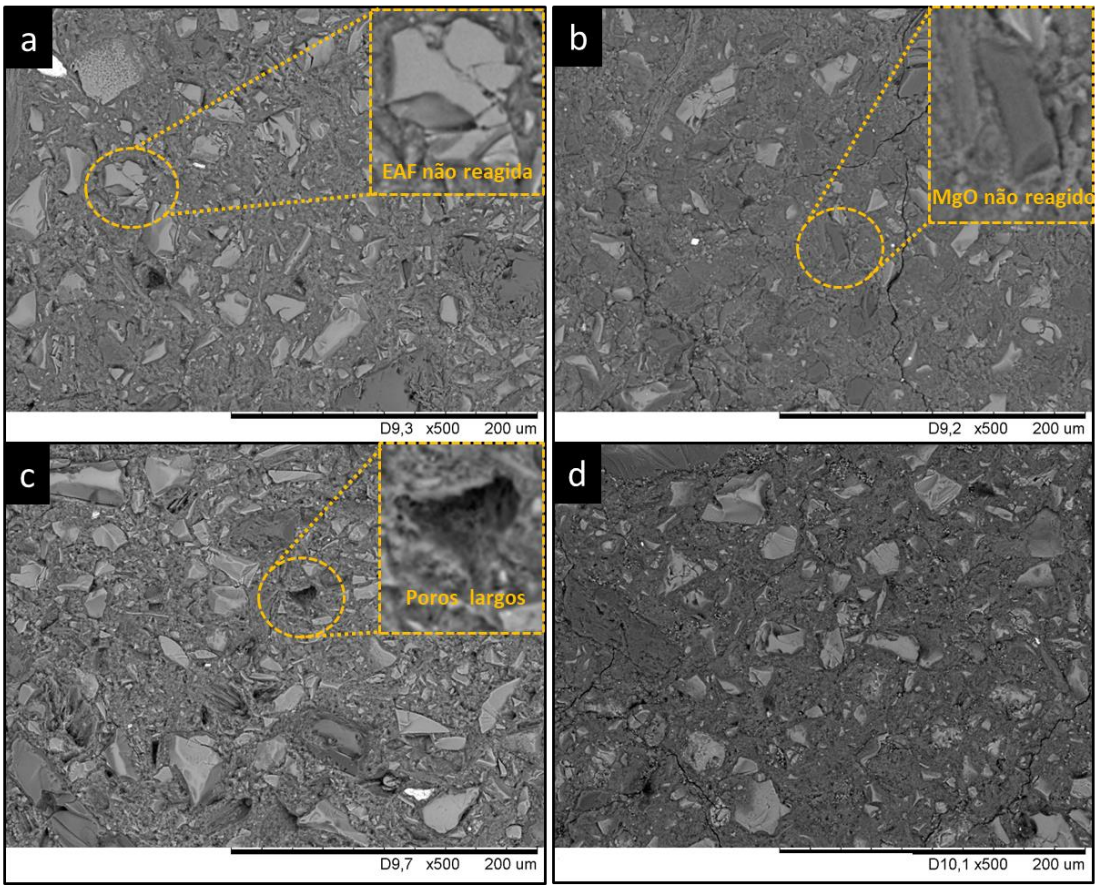

Figura 29: Microestrutura da (a) REF; (b) MG25; (c) CS15 e (d) PC25

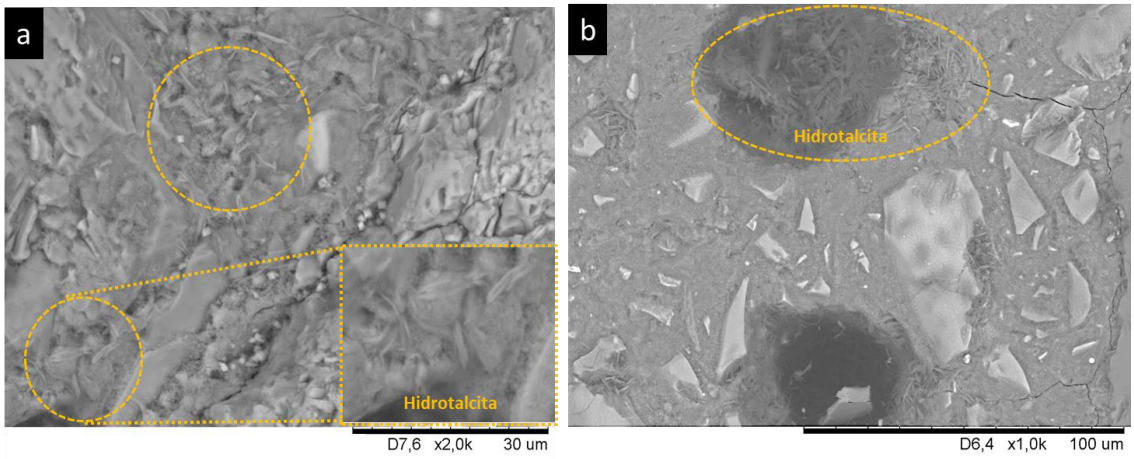

Figura 30: Microestrutura de (a) MG25 e (b) REF com plaquetas tipo hidrotalcita
(b) REF com plaquetas semelhantes a hidrotalcita

4.3.4 Absorção de água e porosidade

Através da Figura 31 é possível verificar que a absorção de água e índice de vazios também foram afetados pelas diferentes formulações de argamassa. Os resultados obtidos nos ensaios estão apresentados na Tabela 11.

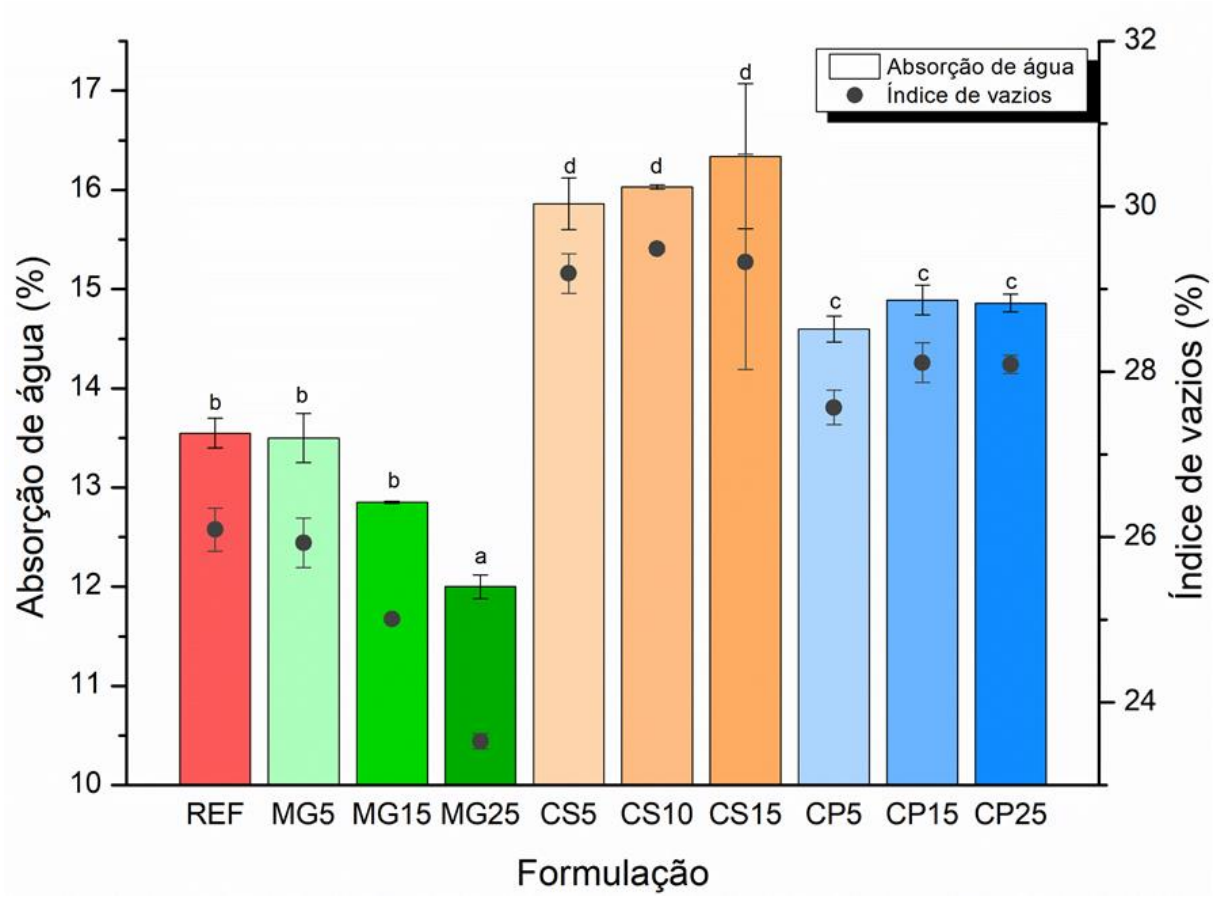

Figura 31: Absorção de água e índice de vazios

As formulações MG5 e MG15 não se diferenciaram da formulação de REF (Tabela 11) . Entretanto, a formulação MG25 apresentou menor absorção de água e índice de vazios, indicando que o MgO contribuiu para a redução de poros. Considerando então que os resultados de calorimetria e resistência à compressão foram pouco afetados pela presença de MgO, é possível afirmar que o MgO agiu como *filler.* As propriedades relacionadas a porosidade evidenciaram este efeito do MgO uma vez que MG25 apresentou absorção de água menor que MG15, MG5 e REF.

As formulações CS, entretanto, apresentaram pior desempenho em relação a absorção e o índice de vazios, uma vez que seus índices foram maiores que de todas as demais formulações (Tabela 11). Este resultado é coerente com a resistência à compressão encontrada, bem como a formação da Ternadita. Por se tratar de um sal solúvel em água (KHAN; ROGAK, 2004), é esperado que o material formado seja

dissolvido em um ensaio de imersão, gerando poros no corpo de prova. Não houve diferença significativa entre as formulações CS, o que indica que a Ternadita foi formada em todas elas, ainda que não percebida a olho nu.

A presença de CP aumentou a absorção de água e índice de vazios das argamassas em relação à REF (Figura 31), mas não houve diferença entre as formulações CP. Estes resultados podem não estar relacionados à perda de água livre uma vez que não houve queda importante na resistência mecânica do material. A causa mais provável é o enrijecimento rápido da pasta em decorrência da velocidade e intensidade das primeiras reações de hidratação observadas na calorimetria.

Tabela 11: Absorção e índice de vazios por formulação

Formulação	Absorção		Índice de vazios	
	$\overline{X}$[1]	Dp[2]	$\overline{X}$	Dp
REF	13,55% b[3]	0,15%	26,09% b	0,26%
MG5	13,50% b	0,25%	25,93% b	0,30%
MG15	12,85% b	0,01%	25,01% b	0,04%
MG25	12,00% a	0,12%	23,53% a	0,09%
CS5	15,86% d	0,26%	29,19% de	0,24%
CS10	16,03% d	0,02%	29,49% de	0,04%
CS15	16,34% d	0,73%	29,33% e	1,30%
CP5	14,60% c	0,13%	27,57% c	0,21%
CP15	14,89% c	0,15%	28,11% cd	0,25%
CP25	14,86% c	0,09%	28,09% cd	0,11%
CV (%)	1,96		1,70	

[1] $\overline{X}$: Média da absorção e índice de vazios por formulação. [2] Dp: Desvio padrão da média por formulação. [3] Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

4.3.5 Retração livre e perda de massa

As Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados da perda de massa e retração livre das argamassas, respectivamente. Os resultados são apresentados graficamente pelas Figuras 32 e 33.

Tabela 12: Perda de massa por formulação

Formulação	DIA 3		DIA 7		DIA 14		DIA 21	
	$\overline{X}$[1]	Dp[2]	$\overline{X}$	Dp	$\overline{X}$	Dp	$\overline{X}$	Dp
REF	98,64% bcde[3]	0,12%	97,79% cd	0,25%	97,66% cd	0,22%	97,56% c	0,19%
MG5	98,65% bc	0,05%	98,65% d	0,07%	98,38% cd	0,08%	98,01% c	0,12%
MG15	98,72% bcd	0,02%	98,72% d	0,02%	98,49% cd	0,05%	98,16% c	0,07%
MG25	99,05% bcde	0,49%	98,84% d	0,54%	98,56% d	0,49%	98,25% c	0,52%
CS5	98,64% b	0,13%	97,82% bc	0,11%	97,22% b	0,15%	96,68% b	0,13%
CS10	98,70% bc	0,16%	96,95% b	0,44%	95,64% a	0,51%	95,42% a	0,51%
CS15	97,56% a	0,08%	95,88% a	0,12%	95,25% a	0,12%	95,06% a	0,15%
CP5	99,19% cde	0,10%	98,57% d	0,19%	97,90% c	0,30%	97,72% bc	0,29%
CP15	99,27% de	0,03%	98,71% d	0,06%	97,78% bc	0,24%	97,55% bc	0,23%
CP25	99,55% e	0,05%	98,75% d	0,12%	97,99% cd	0,06%	97,96% c	0,09%
CV (%)	0,19		0,25		0,29		0,29	

[1] $\overline{X}$: Média da perda de massa por formulação por idade. [2] Dp: Desvio padrão da média por formulação. [3] Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 13: Retração livre média em todas formulações

Formulação	DIA 3		DIA 14		DIA 28		DIA 56	
	$\overline{X}$[1]	Dp[2]	$\overline{X}$	Dp	$\overline{X}$	Dp	$\overline{X}$	Dp
REF	-0,078% bc[3]	0,009%	-0,266% bc	0,007%	-0,255% c	0,008%	-0,286% c	0,006%
MG5	-0,087% b	0,009%	-0,237% c	0,013%	-0,319% bc	0,012%	-0,306% c	0,009%
MG15	-0,086% b	0,018%	-0,253% bc	0,019%	-0,336% b	0,020%	-0,311% c	0,020%
MG25	-0,075% bc	0,038%	-0,238% c	0,062%	-0,296% bc	0,061%	-0,277% c	0,033%
CS5	-0,047% de	0,002%	-0,145% d	0,002%	-0,163% d	0,003%	-0,193% d	0,006%
CS10	-0,061% cd	0,015%	-0,277% b	0,019%	-0,334% b	0,017%	-0,370% b	0,015%
CS15	-0,202% a	0,010%	-0,341% a	0,008%	-0,380% a	0,006%	-0,421% a	0,007%
CP5	-0,041% def	0,003%	-0,145% d	0,007%	-0,177% d	0,006%	-0,198% d	0,005%
CP15	-0,028% ef	0,003%	-0,128% d	0,006%	-0,173% d	0,007%	-0,208% d	0,007%
CP25	-0,023% f	0,008%	-0,138% d	0,010%	-0,168% d	0,008%	-0,225% d	0,008%
CV (%)	-10,81		-4,58		-8,61		-5,22	

[1] $\overline{X}$: Média da retração livre por formulação por idade. [2] Dp: Desvio padrão da média por formulação por idade. [3] Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

A Figura 32 mostra uma perda de massa das formulações MG igual à referência durante todo o período avaliado, sem diferença relevante entre as formulações. Este resultado é importante pois, apesar do MgO ter tido pouca reação na pasta, não houve mais excesso de água do que na argamassa de referência. Pelo contrário, foi possível

observar que as argamassas MG apresentaram uma perda de massa um pouco mais lenta nos primeiros dias. Comportamento dessa natureza aponta para redução da retração por secagem e retração autógena (NETO, 2002). Todavia, O MgO não ofereceu qualquer benefício à argamassa em relação a retração. Apesar de ter havido uma redução de retração entre 3 e 14 dias, nenhuma diferença significativa entre as formulações MG e a referência foi encontrada em todo o período avaliado (Tabela 13). Na Figura 33 também é possível observar um comportamento semelhante à referência em relação a retração livre, independente do percentual de substituição a partir de 14 dias. Aos 7 dias, a substituição de 5% de MgO resultou em uma redução na retração livre de 25%, comparada à referência. A formulação MG25, na mesma idade, reduziu a retração da argamassa de referência em 22%. Entretanto, estas reduções não se mantiveram nas idades seguintes e a retração do material se elevou até permanecer próximo da referência a partir dos 28 dias. Aos 56 dias, não foi verificada diferença significativa entre as formulações MG e a referência. Isso é evidenciado na Tabela 13, que contém os resultados da análise estatística.

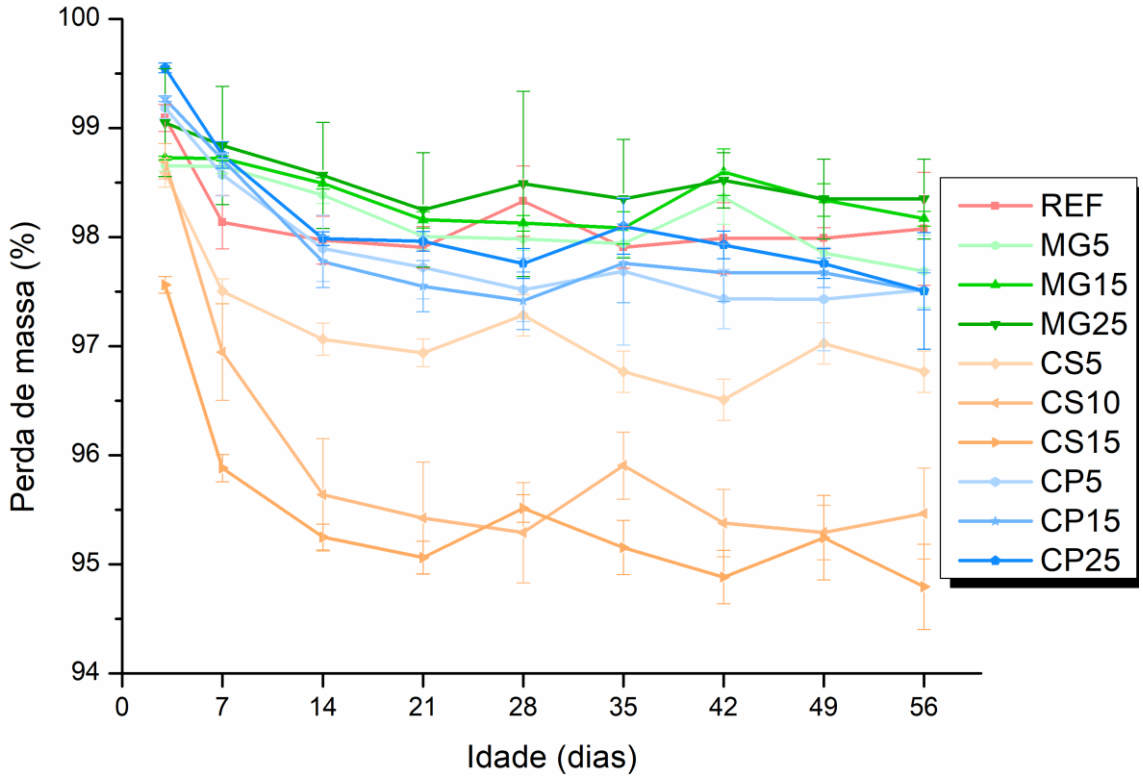

Figura 32: Perda de massa nas argamassas

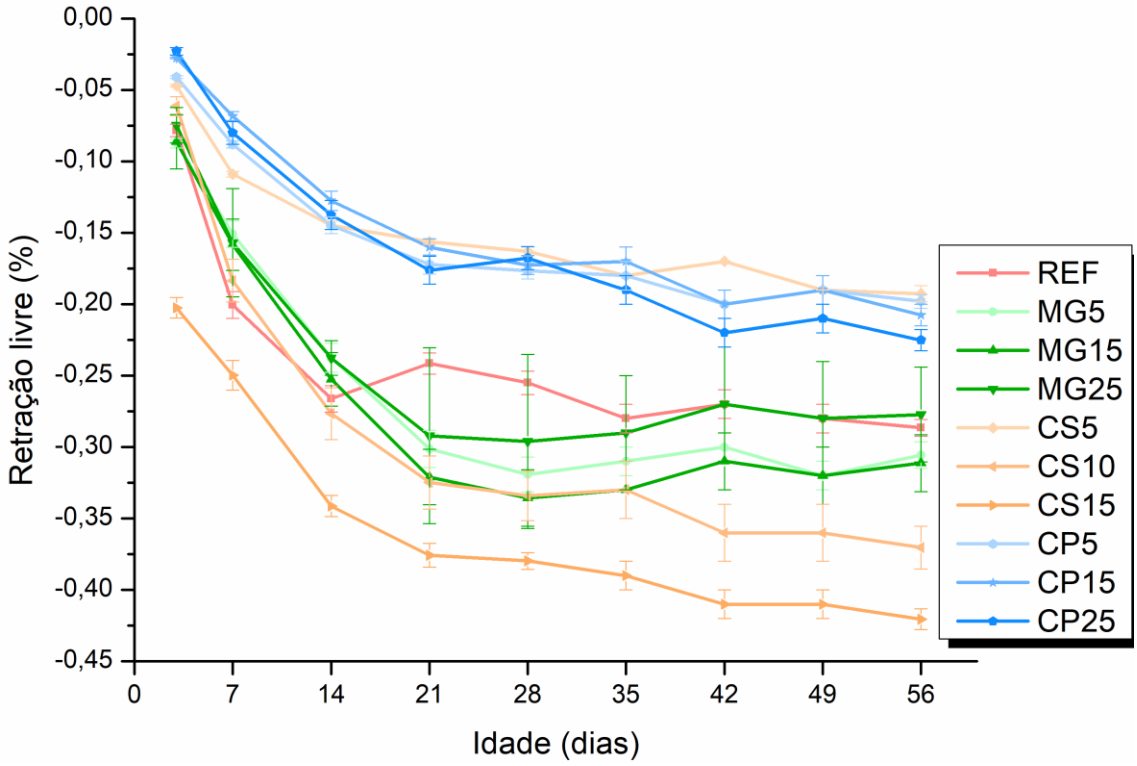

Figura 33: Retração livre nas argamassas

Quanto as formulações contendo CS, nota-se grande diferença entre as formulações, tanto para perda de massa quanto para retração. Todas as formulações CS perderam mais massa que a referência, como pode ser visualizado pela análise estatística apresentada na Tabela 12. As formulações CS10 e CS15 apresentaram elevada perda de massa desde a primeira idade. A formulação CS5 apresentou uma significativa perda de massa até os 21 dias. A partir desta idade, o comportamento desta formulação manteve-se estável com perda de massa menor que as demais formulações CS. A ocorrência de reação indesejada com o Na^+ explica este resultado, pois uma vez que a água da solução ativadora não é consumida na formação da Ternadita, sua liberação pode ser observada através da perda de massa do material durante a cura da argamassa. Quanto a retração livre, as formulações CS apresentaram comportamento bastante distinto entre si como pode ser visto na Figura 33. CS5 forneceu uma redução constante da retração, alcançando 36% de redução em relação à referência aos 28 dias. A formulação CS10 apresentou um comportamento bastante similar à argamassa de referência até os 14 dias. A partir desta idade, a retração de CS10 tornou-se maior que a referência, mas menor que CS15 que apresentou uma retração maior que a referência em todas as idades. Este resultado não era esperado em relação ao DRX que apresentou maior intensidade dos picos de etringita em CS10 e CS15 (Figura 20). Todavia, o resultado é

perfeitamente coerente com a perda de massa apresentada, que aponta para uma elevada retração por secagem.

As formulações contendo CP mantiveram um comportamento similar entre o grupo, como pode ser visto nas Figura 32 e Figura 33. Apesar de apresentarem as menores taxas de perda de massa aos 3 dias, a partir do sétimo dia começaram a apresentar taxas próximas à referência, com pode ser avaliado através da Tabela 12. Ao final do período de 56 dias, não foi verificada diferença entre as formulações CP e a referência (Figura 33). A similaridade dos resultados indica que a relação a/c de 0,35 utilizada para a pasta de CP foi adequada para a hidratação sem que houvesse excesso de água na pasta. Quanto a retração livre, as formulações de substituição por CP forneceram uma redução consistente e significativa da retração (nas primeiras idades, a redução foi maior para percentuais maiores de CP, mas sem diferença significativa entre si (Tabela 13). A formulação CP5 reduziu a retração em 48% aos 3 dias enquanto CP25 reduziu em 71% na mesma idade. A redução da retração foi maior até 21 dias, a partir desta idade, foi observada uma constância da taxa de retração, não sendo percebida evolução em nenhuma formulação. Aos 28 dias, as três formulações forneceram redução de retração livre acima de 30% (CP5 – 31%, CP15 – 32% e CP25 – 34%).

Assim, as formulações CS5, CP5, CP15 e CP25 apresentaram redução na retração livre em relação a argamassa de referência de até 46% aos 14 dias e 33% aos 56 dias (Tabela 13). As formulações MG5, MG15, MG25 não ofereceram benefícios em relação a retração livre aos 56 dias. As formulações CS10 e CS15 apresentaram retração livre maior que a referência aos 56 dias.

4.3.6 Retração com restrição

Na Figura 34 e na Tabela 14 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de retração com restrição. A intensidade da retração foi mensurada a partir da densidade das fissuras na superfície das argamassas assentadas sobre base de concreto, dada em cm/cm^2. As Figura 35 a Figura 40 apresentam a evolução destas fissuras.

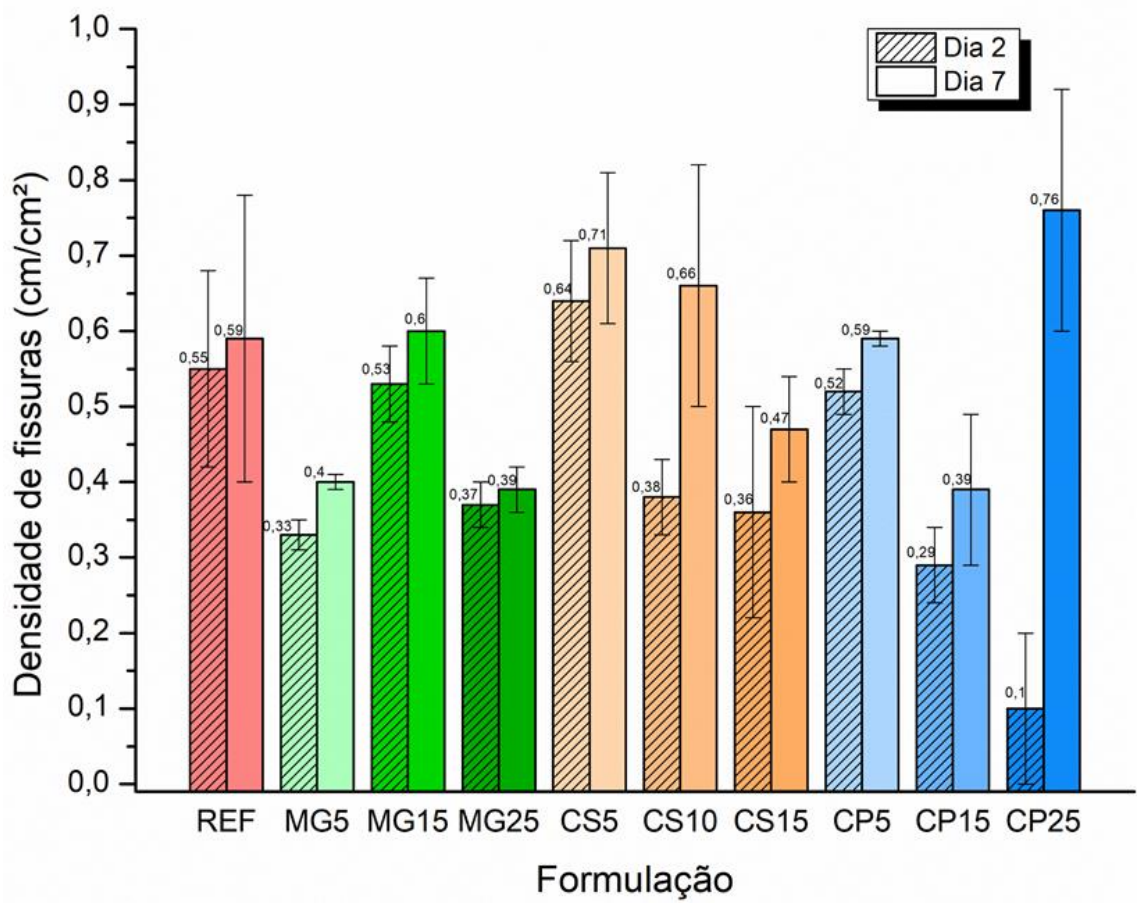

Figura 34: Densidade de fissuras no ensaio de retração com restrição

Tabela 14: Densidade de fissuras no ensaio de retração com restrição (cm/cm²)

Formulação	DIA 2		DIA 7	
	$\overline{X}$[1]	Dp[2]	$\overline{X}$	Dp
REF	0,55 cd[3]	0,13	0,59 ab	0,19
MG5	0,33 abc	0,02	0,40 a	0,01
MG15	0,53 bcd	0,05	0,60 ab	0,07
MG25	0,37 bc	0,03	0,39 a	0,03
CS5	0,64 cd	0,08	0,71 b	0,10
CS10	0,38 bc	0,05	0,66 ab	0,16
CS15	0,36 bc	0,14	0,47 ab	0,07
CP5	0,52 bcd	0,03	0,59 ab	0,01
CP15	0,29 ab	0,05	0,39 a	0,10
CP25	0,10 a	0,10	0,76 b	0,16
CV (%)	20,29		18,79	

[1] $\overline{X}$: Média da densidade de fissuras por formulação por idade. [2] Dp: Desvio padrão da média por formulação por idade. [3] Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Nas formulações MG foi observado que, assim como em todos as avaliações anteriores, não houve diferença importante entre as formulações MG e a referência,

uma vez que a densidade de fissuras apresentada entre as formulações MG e a referência são similares. Porém, houve diferença entre a configuração das fissuras na superfície da argamassa. Enquanto as fissuras da referência são curtas, estreitas e distribuídas, as formulações MG apresentaram fissuras longas, menos interligadas e com espessuras maiores, como pode ser visto nas Figura 35 e Figura 36. As fissuras foram percebidas desde o segundo dia, com evolução perceptível até o sétimo dia.

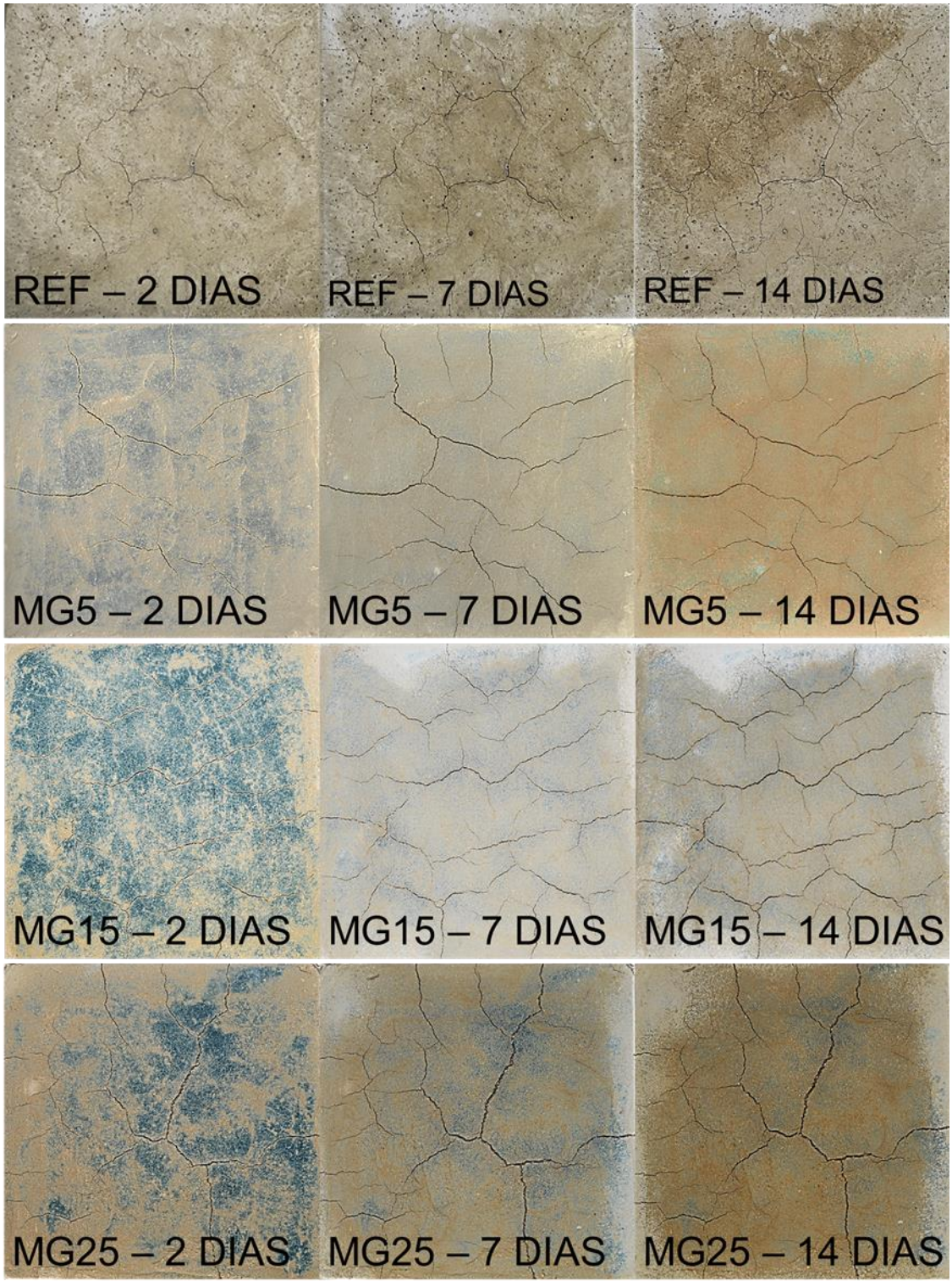

Figura 35: Evolução das fissuras nas formulações MG

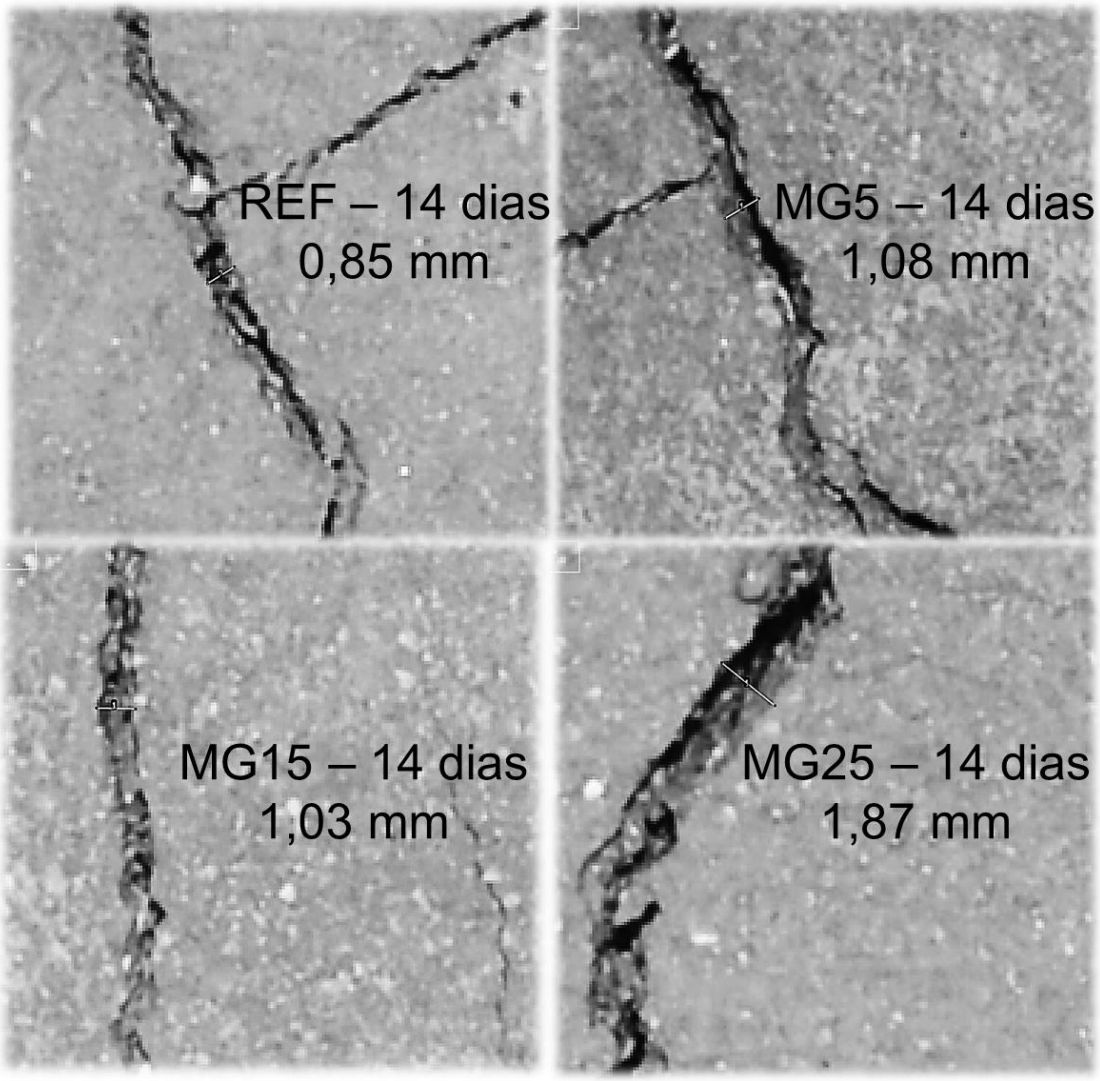

Figura 36: Espessura máxima das fissuras nas formulações MG

As formulações CS apresentaram fissuras curtas, interligadas e de baixa espessura, com aspecto similar às fissuras da formulação de referência. Estas fissuras cobriram a superfície do corpo de prova como uma rede tanto mais densa quanto menor foi o percentual de CS (Figura 37 e Figura 38).

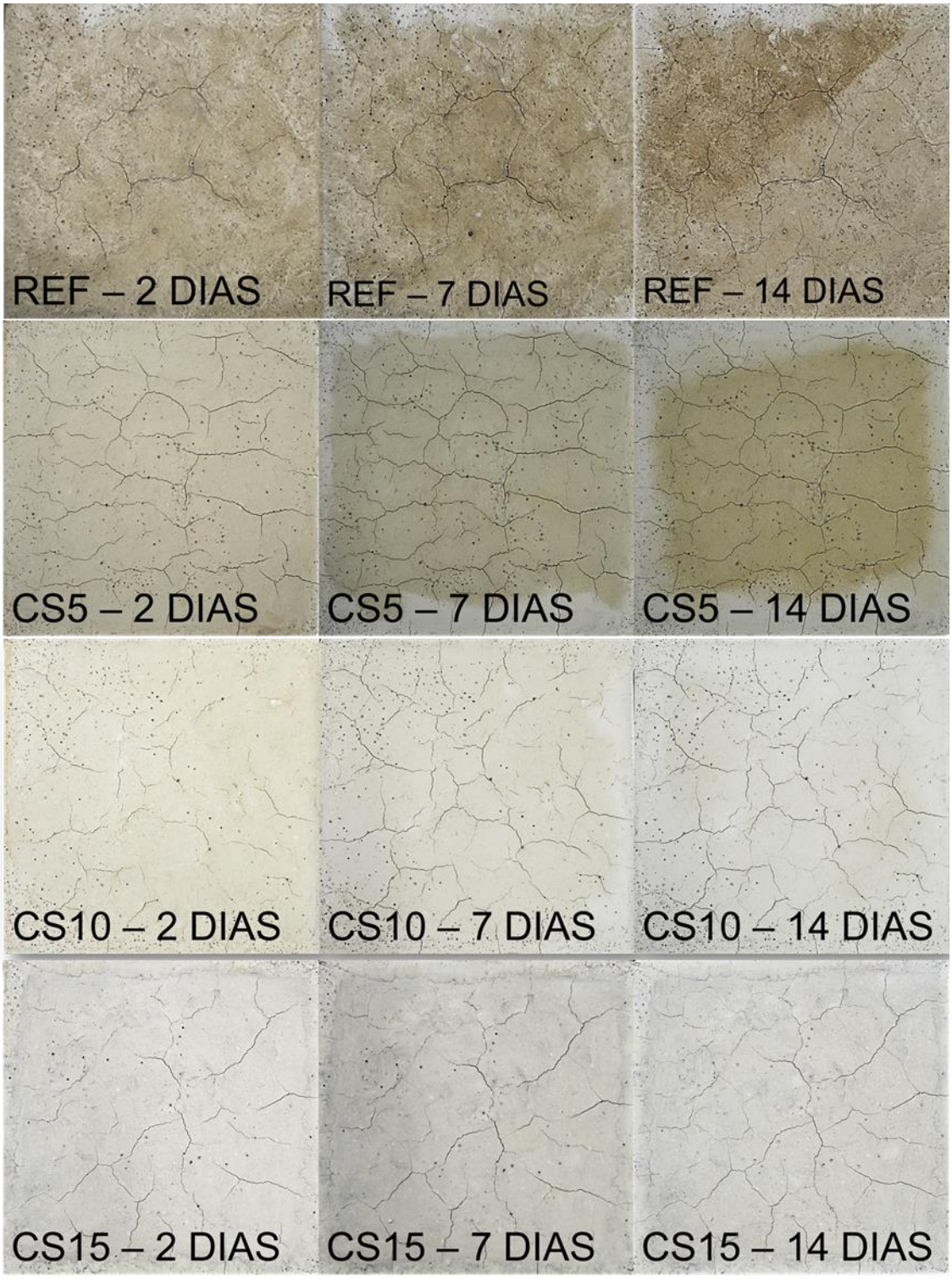

Figura 37: Evolução das fissuras nas formulações CS

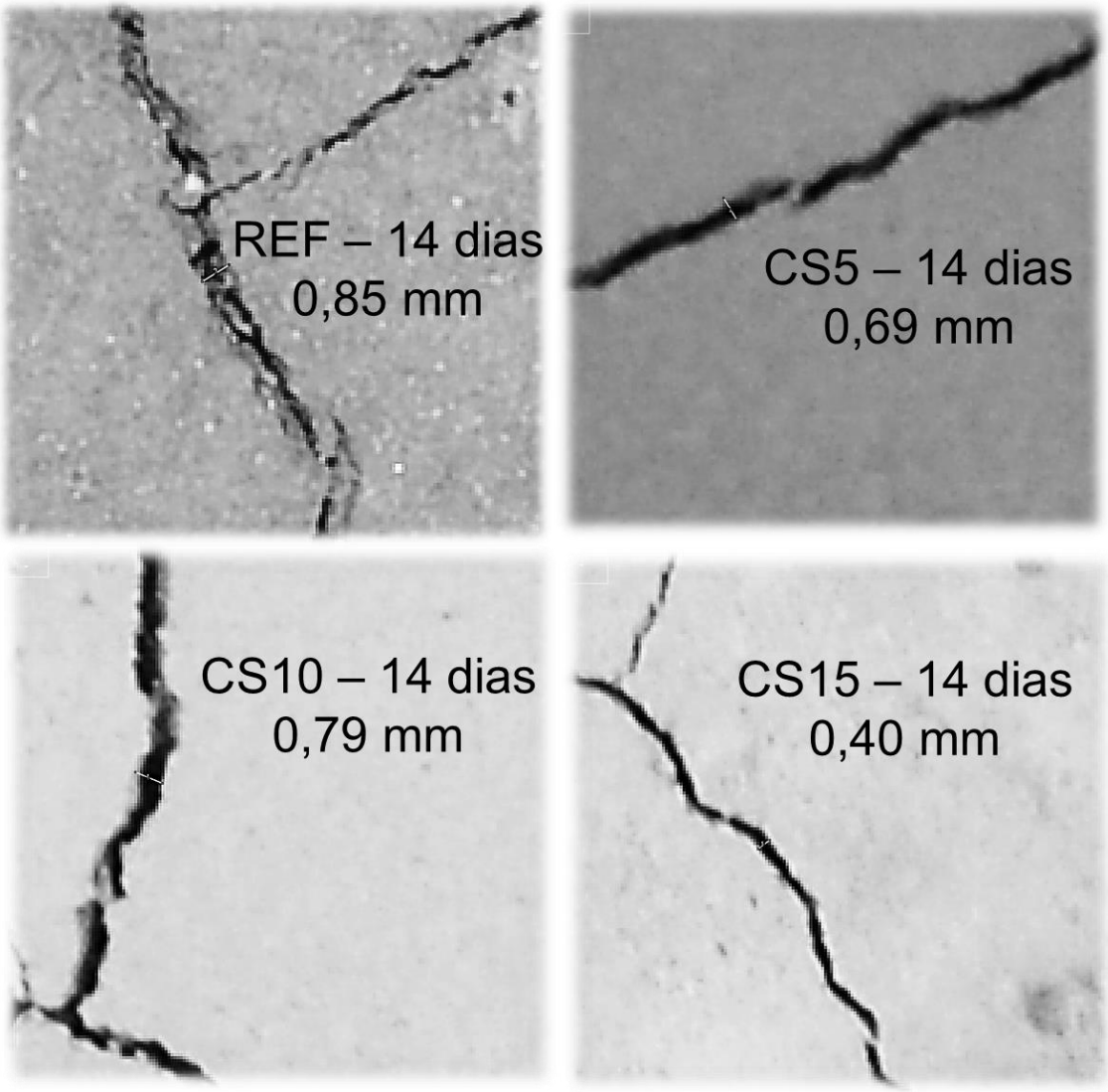

Figura 38: Espessura máxima das fissuras das formulações CS

O grupo de formulações CP apresentou disposição de fissuras divergentes entre si. A queda mais acentuada na retração nas primeiras idades não foi suficiente para evitar a fissuração das argamassas na situação de retração com restrição. Apesar das fissuras terem demorado mais para aparecer em CP15 e CP25, aos 7 dias já não foi percebida diferença significativa entre a densidade de fissuras das formulações. CP5 apresentou fissuras paralelas, de médio comprimento e média espessuras. CP15 apresentou fissuras dispersas e sem direcionamento definido. CP25, entretanto, apresentou fissuras interligadas, curtas e finas (Figura 39 e Figura 40). A espessura das fissuras foi reduzida, mostrando um refinamento das trincas.

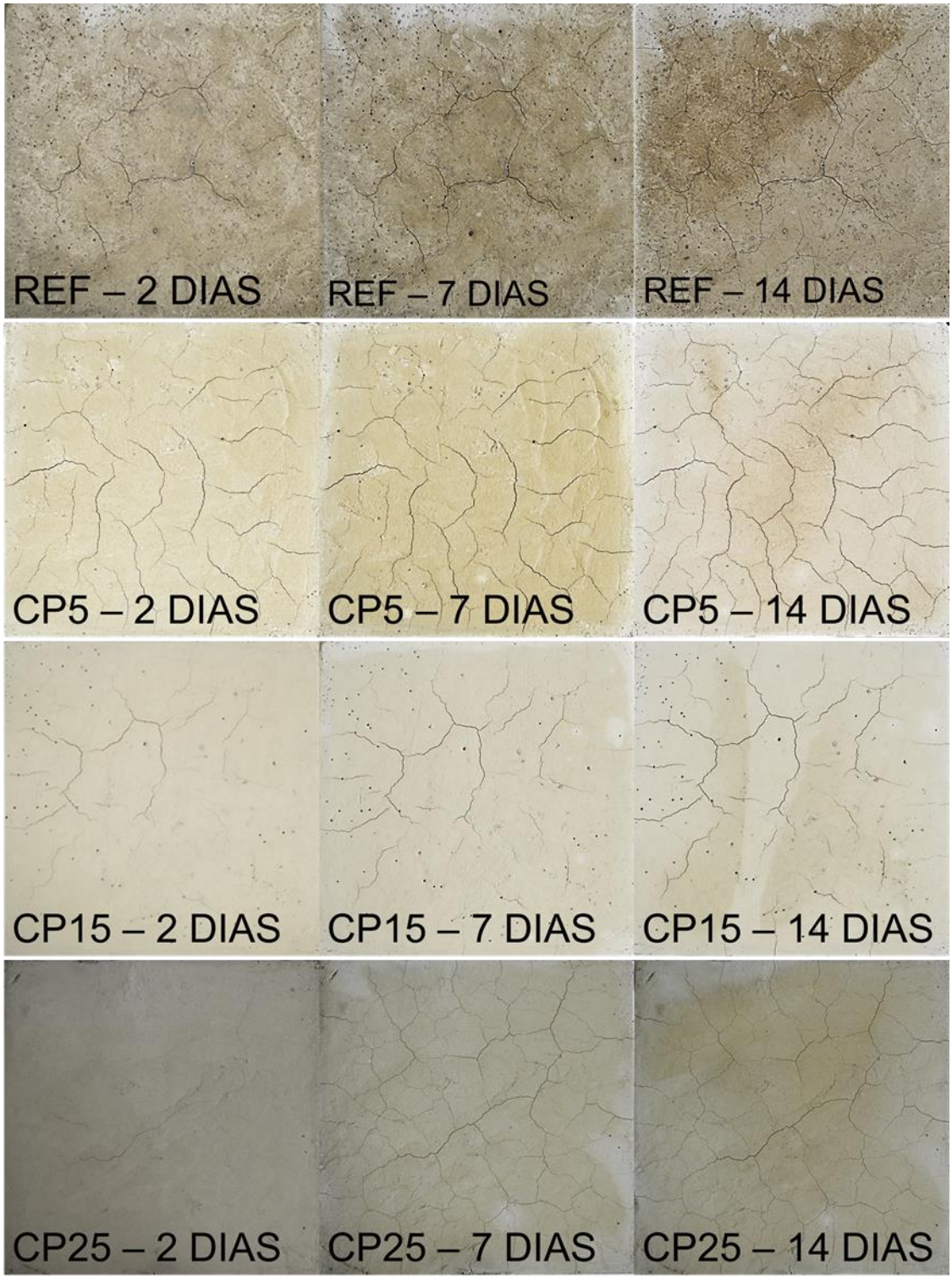

Figura 39: Evolução das fissuras nas formulações CP

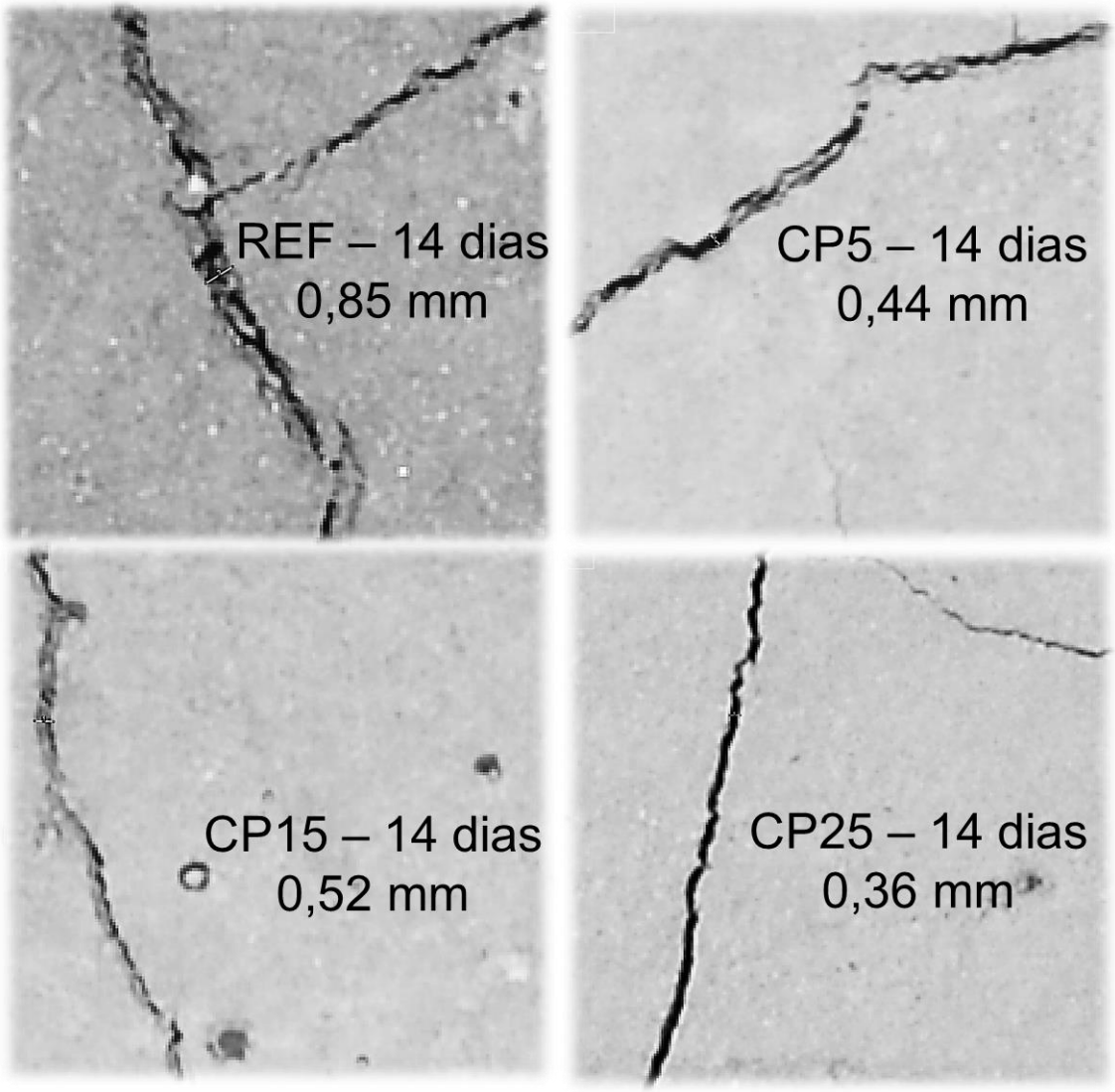

Figura 40: Espessura máxima das fissuras nas formulações CP

Assim, conforme apresentado na Tabela 14, na idade de 2 dias, a formulação CP25 apresentou baixa densidade de fissuras, sem diferença significativa com CP15 e MG5. Aos 7 dias, entretanto, nenhuma formulação se diferenciou da referência em densidade de fissuras. A evolução das fissuras em CP25 foi intensa de modo que no sétimo dia essa formulação igualou-se à CS5 com resultado menos satisfatório dentre as formulações estudadas. As menores taxas de densidade de fissuras foram obtidas por MG5, MG25 e CP15.

Um foco direcionado para o comportamento das argamassas quanto a retração explicita a pouca relação entre a retração livre e as fissuras do material causadas pela retração com restrição. No sétimo dia, CP25 apresentava uma redução de 60% em relação a retração livre da referência, todavia, também apresentou o maior valor absoluto de densidade de fissuras na retração com restrição. Nesta mesma idade,

MG25 reduziu a retração livre em apenas 22%, mas obteve a menor densidade de fissuras.

5 CONCLUSÕES

O objetivo desta pesquisa foi investigar o desempenho físico, mecânico e quanto à retração livre e restrita de argamassas álcali ativadas a partir da substituição de escória de alto forno (EAF) como ligante de uma formulação de referência por precursores reagentes de materiais expansivos ou com menor taxa de retração. Foram avaliadas formulações em que MgO, sulfato de cálcio (CS) e cimento Portland (CP) substituíram parcialmente a EAF como ligante. As seguintes conclusões podem ser tiradas do trabalho:

- As formulações contendo MgO indicaram que esse composto agiu como *filler*, reduzindo a absorção de água em formulações contendo até 25% de MgO em substituição à EAF. É possível que a baixa dispersão do MgO na pasta tenha dificultado as reações de formação de hidrotalcita (composto expansivo esperado), já que ensaios preliminares indicaram que o MgO é um material reativo na finura em que foi utilizado. As demais propriedades avaliadas (resistência à compressão, calorimetria, retração livre e retração com restrição) não foram afetadas por nenhum percentual de substituição de EAF por MgO, o que indica que o MgO contribuiu para a reação da escória, ainda que não tenha interferido nas reações de hidratação.

- As formulações contendo CS em substituição à EAF apresentaram acentuada queda na resistência à compressão do material, maior perda de massa, aumento da absorção de água e índice de vazios. A calorimetria e o desenvolvimento da resistência mecânica apontaram que ocorreu reação preferencial entre o $CaSO_4$ e o Na+ da solução alcalina, dificultando parcialmente o processo de reação alcalina da EAF. Apenas para pequenas adições de CS (5% em massa), atingiu-se uma resistência à compressão acima de 30 MPa após 28 dias. Esta formulação também reduziu em 36% a retração livre total aos 28 dias comparada à referência (100% EAF), sem apresentar redução da densidade de fissuras em retração com restrição.

- Todas as formulações CP apresentaram redução na retração livre acima de 30% de substituição aos 28 dias em comparação com a referência. A densidade de fissuras e a perda de massa não foram alteradas. A presença do CP ocasionou aumento da absorção de água e antecipação do pico de energia das reações, sem alteração do calor total desprendido (reação exotérmica). As formulações contendo 15% e 25% PC

apresentaram queda da resistência mecânica, mas se mantiveram acima de 40 MPa aos 28 dias. CP5 foi tão eficaz quanto CP25 para redução da retração livre, mantendo ainda resistência à compressão igual à referência. Portanto, altos teores de CP em misturas híbridas (EAF + CP) não são necessários, pelo menos na tentativa de mitigar problemas de retração.

- A sequência de mistura dos precursores e ativadores na produção da argamassa pode ter efeito sobre as reações de hidratação. Uma pausa de 30 s entre a mistura da EAF com a solução para a adição do $CaSO_4$ ocasionou aumento superior a 40% na resistência à compressão de CS15 a 14 dias. No entanto, essa alteração de procedimento de mistura não foi avaliada em detalhes nesse trabalho e deverá ser objeto de estudo em trabalhos futuros.

- De um modo geral, nenhuma das formulações estudadas foi eficaz para redução da densidade de fissuras do material que ocorre quando há restrição com o substrato (base de concreto). As fissuras não parecem estar relacionadas a elevada resistência à compressão inicial das ASS (alta rigidez), uma vez que mesmo as formulações com baixa resistência à compressão apresentaram padrão similar de fissuras. Devido à não alteração da densidade de fissuras em nenhuma das formulações estudadas, faz-se necessário investigar o emprego de solução alcalina como um todo no processo de fissuração de argamassas sujeitas a aplicações com restrição (avaliação que mais se aproxima de um uso real de argamassas de reparo).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-GAWWAD, H. A. Retracted: Effect of reactive magnesium oxide on properties of alkali-activated slag-cement pastes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 8, p. 04014236, ago. 2015.

ACEVEDO-MARTINEZ, E.; GOMEZ-ZAMORANO, L. Y.; ESCALANTE-GARCIA, J. I. Portland cement-blast furnace slag mortars activated using waterglass: – Part 1: Effect of slag replacement and alkali concentration. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 462–469, 2012.

AGUIRRE-GUERRERO, A. M.; ROBAYO-SALAZAR, R. A.; DE GUTIÉRREZ, R. M. A novel geopolymer application: Coatings to protect reinforced concrete against corrosion. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 437–446, 2017.

ALAHRACHE, S. et al. Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 66, p. 10–23, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15261:Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da variação dimensional (retratação ou expansão linear)**. ABNT, Rio de Janeiro, 2005a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. ABNT, Rio de Janeiro, 2005b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão**. ABNT, Rio de Janeiro, 2005c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211: Agregados para concreto - Especificação**. ABNT, Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653: Materiais pozolânicos — Requisitos**. ABNT, Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12655: Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento**. ABNT, Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega**. ABNT, Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-4: Agregados - Reatividade álcali-agregado Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado**. ABNT, Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. ABNT, Rio de Janeiro, 2019.

ASTM. **C1579: Standard Test Method for Evaluating Plastic Shrinkage Cracking of Restrained Fiber Reinforced Concrete (Using a Steel Form Insert)**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM. **C490 / C490M: Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017a.

ASTM. **C596 - 09: Standard Test Method for Drying Shrinkage of Mortar Containing Hydraulic Cement**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017b.

ASTM. **C157 / C157M: Standard Test Method for Length Change of Hardened Hydraulic-Cement Mortar and Concrete**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017c.

ASTM. **C1581 / C1581M: Standard Test Method for Determining Age at Cracking and Induced Tensile Stress Characteristics of Mortar and Concrete under Restrained Shrinkage**ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

AWOYERA, P.; ADESINA, A. A critical review on application of alkali activated slag as a sustainable composite binder. **Case Studies in Construction Materials**, v. 11, p. e00268, 2019.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y.-B. Alkali activation of Australian slag cements. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 1, p. 113–120, 1 jan. 1999.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y.-B. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1367–1374, 2000.

BANTHIA, N.; GUPTA, R. Influence of polypropylene fiber geometry on plastic shrinkage cracking in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 7, p. 1263–1267, 2006.

BANTHIA, N.; YAN, C.; MINDESS, S. Restrained shrinkage cracking in fiber reinforced concrete: A novel test technique. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 1, p. 9–14, 1996.

BEN HAHA, M. et al. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 301–310, 1 mar. 2011.

BENHELAL, E.; SHAMSAEI, E.; RASHID, M. I. Challenges against CO2 abatement strategies in cement industry: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 104, p. 84–101, jun. 2021.

BORGES, P. H. R. et al. Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). **Ambiente Construído**, v. 14, n. 2, p. 153–168, jun. 2014.

BOUASKER, M. et al. Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: Effect of limestone filler and granular inclusions. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 1, p. 13–22, 2008.

BRITISH STANDARD. **EN 12617-4 - Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Part 4: Determination of shrinkage and expansion**Bruxelas, 2002.

BURCIAGA-DÍAZ, O.; BETANCOURT-CASTILLO, I. Characterization of novel blast-furnace slag cement pastes and mortars activated with a reactive mixture of MgO-NaOH. **Cement and Concrete Research**, v. 105, p. 54–63, 1 mar. 2018.

CAO, F.; MIAO, M.; YAN, P. Hydration characteristics and expansive mechanism of MgO expansive agents. **Construction and Building Materials**, v. 183, p. 234–242, 20 set. 2018.

CAO, F.; YAN, P. The influence of the hydration procedure of MgO expansive agent on the expansive behavior of shrinkage-compensating mortar. **Construction and Building Materials**, v. 202, p. 162–168, 30 mar. 2019.

CAO, J.; CHUNG, D. D. L. Microstructural effect of the shrinkage of cement-based materials during hydration, as indicated by electrical resistivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 10, p. 1893–1897, 2004.

CHOI, J.-I. et al. Ultra-high-ductile behavior of a polyethylene fiber-reinforced alkali-activated slag-based composite. **Cement and Concrete Composites**, v. 70, p. 153–158, 2016.

COLLINS, F.; SANJAYAN, J. . Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1401–1406, 1 set. 2000.

COLLINS, F.; SANJAYAN, J. . Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 4–5, p. 345–352, 1 ago. 2001.

COLLINS, F.; SANJAYAN, J. G. Strength and shrinkage properties of alkali-activated slag concrete containing porous coarse aggregate. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 4, p. 607–610, 1 abr. 1999.

Copenhagem Accord (Decision-/ CP.15).

DARQUENNES, A.; STAQUET, S.; ESPION, B. Behaviour of slag cement concrete under restraint conditions. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 15, n. 5, p. 787–798, 2011.

DUAN, P. et al. Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 1–6, 2013.

FANG, G.; WANG, Q.; ZHANG, M. Micromechanical analysis of interfacial transition zone in alkali-activated fly ash-slag concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 119, p. 103990, 2021.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, J. G.; PUERTAS, F. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1313–1321, 1999.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 6, p. 1039–1042, 2011.

GARCIA-LODEIRO, I. et al. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na2O–CaO–Al2O3–SiO2–H2O. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 9, p. 923–931, 2011.

GARCIA-LODEIRO, I. et al. Use of clays in alkaline hybrid cement preparation. The role of bentonites. **Materials Letters**, v. 233, p. 134–137, 2018.

GERÄTE, S. Schleibinger ASTM C1581 Shrinkage-Ring. 2017.

GRACIOLI, B. et al. Considerações sobre a resistência mecânica e o processo de hidratação de cimentos supersulfatados (CSS) formulados com fosfogesso. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 1, 2017.

HAHA, M. BEN et al. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 9, p. 955–963, 1 set. 2011.

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

HU, X. et al. Drying shrinkage and cracking resistance of concrete made with ternary cementitious components. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 406–415, 2017.

HU, X. et al. Autogenous and drying shrinkage of alkali-activated slag mortars. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 8, p. 4963–4975, 1 ago. 2019.

IGLESIAS, O. A.; SOTO, J. D.; PANIAGUA, C. N. **Beneficiamento e caraterização de residuos gerados na produção de blocos ceramicos visados à aplicação como adição pozolânica**. [s.l: s.n.].

JIN, F.; GU, K.; AL-TABBAA, A. Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste. **Construction and Building Materials**, v. 51, p. 395–404, 31 jan. 2014.

JOHN, V. M. Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio. **PCC USP - São Paulo**, v. Tese de Do, p. 200, 21 out. 1995.

JUSTNES, H. et al. Chemical Shrinkage of Cement Pastes with Plasticizing Admixtures. **Nordic Concrete Research**, v. 24, p. 39–54, 1 jan. 2000.

KHAN, M. S.; ROGAK, S. N. Solubility of Na2SO4, Na2CO3 and their mixture in supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 30, n. 3, p. 359–373, 2004.

LEA, F. M. (FREDERICK M. **The chemistry of cement and concrete**. [s.l.] Chemical Pub. Co, 1971.

LI, Y.; SUN, Y. Preliminary study on combined-alkali–slag paste materials. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 6, p. 963–966, 1 jun. 2000.

LI, Z. et al. Chemical deformation of metakaolin based geopolymer. **Cement and Concrete Research**, v. 120, p. 108–118, 2019.

LIU, Z.; ZONG, Y.; HOU, J. Preparation of slag glass ceramic from electric arc furnace slag, quartz sand and talc under various MgO/Al $_2$ O $_3$ ratios. **Advances in Applied Ceramics**, p. 1–8, 24 jul. 2015.

MASTALI, M. et al. Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 533–550, 2018.

MATALKAH, F. et al. Drying shrinkage of alkali activated binders cured at room temperature. **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 563–570, 2019.

MATSCHEI, T.; BELLMANN, F.; STARK, J. Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements. **Advances in Cement Research**, v. 17, n. 4, p. 167–178, 1 out. 2005.

MAUROUX, T. et al. Study of cracking due to drying in coating mortars by digital image correlation. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 1014–1023, 2012.

MO, L. et al. MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 57, p. 1–12, 1 mar. 2014.

MOBASHER, N. et al. Characterisation of Ba(OH)2–Na2SO4–blast furnace slag cement-like composites for the immobilisation of sulfate bearing nuclear wastes. **Cement and Concrete Research**, v. 66, p. 64–74, 2014.

MOBASHER, N.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Structural evolution of an alkali sulfate activated slag cement. **Journal of Nuclear Materials**, v. 468, p. 97–104, 2016.

NETO, A. A. DE M. **Estudo da retração em argamassa com cimento de escória ativada.** São Paulo: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 19 nov. 2002.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto - 2ed**. 2. ed. [s.l: s.n.].

NGUYEN, D. H. et al. Temperature-stress testing machine – A state-of-the-art design and its unique applications in concrete research. **Cement and Concrete Composites**, v. 102, p. 28–38, 2019.

OLIVEIRA, A. M. A. DE; DIAS, D. P.; FRANÇA, F. C. C. Influência da viscosidade da solução ativadora alcalina na trabalhabilidade de argamassas geopoliméricas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 3, 18 out. 2018.

PALOMO, A. et al. Opc-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2958–2966, 9 maio 2007.

PALOMO, A. et al. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, v. 64, n. 315, p. e022, 2014.

PRONINA, N. et al. Cooling history of a wet-granulated blast furnace slag (GBS). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 499, p. 344–349, 1 nov. 2018.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 98, n. May, p. 136–154, 2017.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40–48, 2018.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, n. 1, p. 299–327, jul. 2014.

PUERTAS, F. et al. Alkali-activated fly ash/slag cements: Strength behaviour and hydration products. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1625–1632, 2000.

PUERTAS, F. et al. Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 2031–2036, 1 dez. 2003.

RAMÍREZ, D. E. A. Durabilidad Y Corrosión De Concretos Híbridos De Alto Desempeño Basados En Escorias Siderúrgicas. **Escuela de ingeniería de materiales**, 2017.

RASHAD, A. M. et al. Hydration and properties of sodium sulfate activated slag. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 20–29, 2013.

RASHAD, A. M. An exploratory study on sodium sulfate activated slag modified with Portland cement. **Materials and Structures**, v. 48, n. 12, p. 4085–4095, dez. 2015.

REHSI, S. S. Magnesium Oxide in Portland Cement. **Advances in Cement Technology**, p. 467–483, 1 jan. 1983.

RIFAI, F. et al. **Study of Shrinkage Restraint Effects at Early-Age in Alkali-Activated Slag Mortars**. Proceedings of the 9th International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures. **Anais**...IA-FraMCoS, 29 maio 2016Disponível em: <http://framcos.org/FraMCoS-9/Full-Papers/240.pdf>

SCHUAB, M. R. **ESTUDO DAS VARIAÇÕES DIMENSIONAIS DE ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS E SUA COMPATIBILIDADE COM SUBSTRATO DE CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND VISANDO À SUA APLICAÇÃO COMO MATERIAL DE REPARO ESTRUTURAL**. [s.l.] Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2018.

SCHUAB, M. R.; SANTOS, W. J. DOS; BORGES, P. H. R. On the development of MK/BFS alkali-activated materials as repair mortars: Performance under free and restrained shrinkage tests. **Construction and Building Materials**, v. 275, p. 122109, 2021.

SHAND, M. A. **The chemistry and technology of magnesia**. [s.l.] Wiley-Interscience, 2006.

SHEN, D. et al. Influence of Barchip fiber on early-age cracking potential of high performance concrete under restrained condition. **Construction and Building Materials**, v. 187, p. 118–130, 2018.

SHEN, W. et al. Magnesia modification of alkali-activated slag fly ash cement. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 26, n. 1, p. 121–125, 12 fev. 2011.

SHI, C. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 12, p. 1789–1799, 1 dez. 1996.

SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 750–763, 1 jul. 2011.

SILVA, G. J. B. **Estudo do Comportamento do Concreto de Cimento Portland produzido com a Adição do Resíduo de Polimento do Porcelanato**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2005.

SON, H. et al. Effect of CaSO Incorporation on Pore Structure and Drying Shrinkage of Alkali-Activated Binders. **Materials (Basel, Switzerland)**, v. 12, n. 10, 2019.

TAILBY, J.; MACKENZIE, K. J. D. Structure and mechanical properties of aluminosilicate geopolymer composites with Portland cement and its constituent minerals. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 5, p. 787–794, 2010.

THOMAS, R. J.; LEZAMA, D.; PEETHAMPARAN, S. On drying shrinkage in alkali-activated concrete: Improving dimensional stability by aging or heat-curing. **Cement and Concrete Research**, v. 91, p. 13–23, 2017.

WANG, D.; WANG, Q.; HUANG, Z. New insights into the early reaction of NaOH-activated slag in the presence of CaSO4. **Composites Part B: Engineering**, v. 198, p. 108207, 2020.

WANG, S.-D.; SCRIVENER, K. L.; PRATT, P. L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 6, p. 1033–1043, 1994.

WANG, Y.-S. et al. The bond between geopolymer repair mortars and OPC concrete substrate: Strength and microscopic interactions. **Cement and Concrete Composites**, p. 103991, 26 fev. 2021.

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. Phase modification induced drying shrinkage reduction on Na 2 CO 3 activated slag by incorporating Na 2 SO 4. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 50, n. 5, p. 220, 6 out. 2017.

YUAN, X. H. et al. Shrinkage compensation of alkali-activated slag concrete and microstructural analysis. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 422–428, set. 2014.

ZDENEK P. BAZANT, S. B. Creep and shrinkage prediction model for analysis and design of concrete structures- model B3. **Materials and Structures**, v. 28, n. 6, p. 357–365, jul. 1995.

ZHANG, Z.; YAO, X.; ZHU, H. Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete: II. Microstructure and anticorrosion mechanism. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 1, p. 7–12, 2010.