



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

MAYANNY RODRIGUES DE MORAIS LIMA

**EFEITO DO GRAU DE CRISTALINIDADE DA SÍLICA NA
REATIVIDADE DE AGREGADOS EM AMBIENTE ALCALINO**

JOÃO PESSOA - PB

2016

MAYANNY RODRIGUES DE MORAIS LIMA

**EFEITO DO GRAU DE CRISTALINIDADE DA SÍLICA NA
REATIVIDADE DE AGREGADOS EM AMBIENTE ALCALINO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba como parte do requisito para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho
Co-Orientador: Prof^o. Dr. Sandro Marden Torres

Área de Concentração: Desenvolvimento e Propriedades de Materiais

Subárea: Materiais Não-Metálicos

JOÃO PESSOA - PB

2016

L732e Lima, Mayanny Rodrigues de Moraes.
 Efeito do grau de cristalinidade da sílica na reatividade de
 agregados em ambiente alcalino / Mayanny Rodrigues de
 Moraes Lima.- João Pessoa, 2016.
 88f. : il.
 Orientador: Marçal Rosas Florentino Lima Filho
 Coorientador: Sandro Marden Torres
 Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT
 1. Engenharia de materiais. 2. Gel álcali-sílica. 3. Concreto.
 4. Reação álcali-agregado. 5. Caracterização micro estrutural.

UFPB/BC

CDU: 620.1(043)

MAYANNY RODRIGUES DE MORAIS LIMA

**EFEITO DO GRAU DE CRISTALINIDADE DA SÍLICA NA
REATIVIDADE DE AGREGADOS EM AMBIENTE ALCALINO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais-PPCEM da Universidade Federal da Paraíba, como efetivação dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho
Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Orientador

Profº. PhD Sandro Marden Torres
Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Examinador Interno

Profª. Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva
Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Examinador Externo

A minha família, pelo amor, suporte, dedicação e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus com sua imensa bondade me concedeu a vida, força e discernimento. Por guiar meus caminhos e me proporcionar momentos de vitória.

À família, em especial aos meus amados pais, irmãos e tias Maria das Neves e Adalgisa, pela força, incentivo e dedicação.

Ao Prof. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho, pela oportunidade, credibilidade, orientação, contribuindo na formação científica.

Ao Prof. Dr. Sandro Marden, pela contribuição na minha formação profissional

Ao meu namorado, Paulo Alberto, pelo apoio e por sempre mostrar que sou capaz de alcançar meus objetivos. Obrigada pela compreensão e amor.

À minha amiga Verônica Alves, pela amizade e parceria. Você foi primordial durante essa jornada, estando sempre ao meu lado, partilhando todos os momentos, sejam eles profissionais ou pessoais.

Aos colegas de laboratório, William, Ricardo, Gabriel, Henrique, Diniz e Douglas, pela ajuda e apoio.

Ao Prof. Dr. Elinton Medeiros, por disponibilizar a utilização de equipamentos para análises de amostras empregadas neste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais e Biosistemas, Tatiane, Lucas e Kaline e Erik Grisi pela ajuda que foi essencial para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Aos técnicos, Elson e Meyson, pela disponibilidade e auxílio técnico na realização deste trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento e conclusão desta dissertação.

RESUMO

Dentre as diversas manifestações patológicas, a reação álcali-agregado pode ser considerada como um dos mais agressivos processos de degradação do concreto. Tal fenômeno pode ser definido como um processo químico deletério resultante da interação entre a sílica reativa presente nos agregados (rochas) e os álcalis (Na_2O e K_2O) provenientes, geralmente, do cimento. A reação pode ser classificada em três tipos: reação álcali-silicato, álcali-carbonato e álcali-sílica. Como consequência dessa interação (álcali-sílica), origina-se um gel sílico-alcalino amorfo que na presença de moléculas de água torna-se expansivo, podendo levar a estrutura do concreto à quadros de fissurações, afetando negativamente à resistência e durabilidade do concreto. Partindo do pressuposto que o tipo de agregado, particularmente, os de estruturas pouco cristalizadas são mais suscetíveis quanto à formação de produtos RAA – Reação álcali-agregado, este estudo tem como objetivo determinar o grau de cristalinidade de alguns agregados de fontes cristalinas e analisar o comportamento correlacionando com a reatividade através dos ensaios de fluorescência de raios-x, difração de raios-x, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, quando submetidos a diferentes condições de molaridade, temperatura e tipo de álcali. Os resultados obtidos nessa pesquisa mostraram a partir de análises de FRX maiores teores de álcalis para a brita 2 (menor grau de cristalinidade). Os DRX apresentaram formação de novas fases cristalinas, e possível potencialidade dos minerais albite e biotite para formação de géis álcali-sílica devido diminuição das intensidades dos seus picos. No IR, verificou-se alargamento da banda Si-O, demonstrando desordenação da sua estrutura devido ataque de hidróxidos alcalinos. Observou-se também através de análises de MEV degradações e depósitos nas superfícies dos grãos evidenciando formação de géis álcali-sílica.

PALAVRAS-CHAVE: gel álcali-sílica, concreto, reação álcali-agregado, caracterização micro estrutural.

ABSTRACT

Among several pathological manifestations, alkali-aggregate reaction can be considered as one of the most aggressive concrete degradation processes. This phenomenon can be defined as a deleterious chemical process resulting from the interaction between the reactive silica present in the aggregate (rocks) and the alkalis (Na_2O and K_2O) generally from cement. Reaction can be classified in three categories: alkali-silicate reaction, alkali-carbonate and alkali-silica. As a result of this interaction (alkali-silica), an amorphous silicon-alkaline gel is originated, which in the presence of water molecules, it becomes expansive, leading to cracks in the concrete structure, affecting negatively in the strength and durability of concrete. Assuming that the type of aggregate, especially the one from the little crystallized structures are more susceptible for the formation of RAA products, this study aims to determine the degree of crystallinity of some aggregates from crystalline sources and analyze its behavior correlating with the reactivity by x-ray fluorescence tests, x-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy, when aggregates are subjected to different molarity and temperature conditions and type of alkali. The results obtained in this research showed, through XRF analyzes, higher alkali contents for crushed stone 2 (lower degree of crystallinity). The X-ray diffraction (XRD) analyses showed formation of new crystalline phases and possible potentialities of the albite and biotite minerals for the formation of alkali-silica gels due to the decrease of their peak intensities. In the IR, Si-O band enlargement was observed, demonstrating disorder of its structure due to attack of alkaline hydroxides. It was also observed through the scanning electron microscopy analysis (SEM), degradations and deposits on the grains surfaces showing the formation of alkali-silica gels.

KEY WORDS: alkali-silica gel, concrete, alkali-aggregate reaction, micro-structural characterization.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al₂O₃	-	Óxido de alumínio
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
Au	-	Ouro
BSE	-	Elétrons retroespalhados
Ca(OH)₂	-	Hidróxido de cálcio
Ca²⁺	-	Íon cálcio
CaO	-	Óxido de cálcio
CO₃²⁻	-	Íon carbonato
C-S-H	-	Silicato de cálcio hidratado
DRX	-	Difração de raios-x
EDX	-	Espectroscopia de energia dispersiva
Fe₂O₃	-	Óxido de ferro
FRX	-	Espectroscopia de fluorescência de raios-X
H₂O	-	Molécula de água
IR	-	Espectroscopia de infravermelho
K⁺	-	Íon potássio
K₂O	-	Óxido de potássio
KBr	-	Brometo de potássio
KOH	-	Hidróxido de potássio
LAMAB	-	Laboratório de Materiais e Biosistemas
LMA	-	Laboratório de Microbiologia de Alimentos
LSR	-	Laboratório de Solidificação Rápida
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
Na⁺	-	Íon sódio
Na₂O	-	Óxido de sódio
Na₂O_{eq}	-	Teor equivalente de óxido de sódio
NaCl	-	Cloreto de sódio
NaOH	-	Hidróxido de sódio
OH⁻	-	Íon hidroxila
pH	-	Potencial hidrogeniônico

RAA -	Reação álcali-agregado
RAS -	Reação álcali-sílica
RMN -	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
SE -	Elétrons secundários
SiO₂ -	Dióxido de silício
Si-OH -	Silanol
Si-O-Si -	Siloxano

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Elementos químicos presentes na crosta terrestre.....	21
Figura 2: Bordas de reação visíveis ao redor do agregado	25
Figura 3: Sequência de reação álcali-sílica no concreto (A) Íons Na^+ , K^+ e OH^- presentes no fluido dos poros; (B) Formação do gel; (C) Expansão do gel na presença de umidade.	27
Figura 4: Neutralização dos grupos silanóis pelos íons hidroxilas.....	31
Figura 5: Ataque nas estruturas de siloxanos pelos íons hidroxilas.	32
Figura 6: Tipos de vibrações moleculares. O sinal positivo significa a movimentação do plano da página em direção ao leitor; sinais negativos indica movimentação na direção oposta.....	39
Figura 7: Gel na borda do poro (amorfo).	41
Figura 8: Produtos cristalizados (material branco) da reação presentes nos poros.	42
Figura 9: Organograma do planejamento experimental	43
Figura 10: (A) Aspecto visual da brita 1 antes da calcinação e (B) Aspecto visual da brita 1 após a calcinação.	45
Figura 11: (A) Aspecto visual da brita 2 antes da calcinação (B) Aspecto visual da brita 2 após a calcinação	45
Figura 12: Aspecto visual do agregado amorfo (Pirex).....	46
Figura 13: Aspecto visual da brita 1 após processo de reação.	48
Figura 14: Aspecto visual da brita 2 após processo de reação.	48
Figura 15: Aspecto visual do agregado pirex após processo de reação.....	49
Figura 16: Difratoograma da brita 1 antes do processo de calcinação	53
Figura 17: Difratoograma da brita 1 após calcinação.....	54
Figura 18: Difratoograma da brita 2 antes do processo de calcinação.	55
Figura 19: Difratoograma do brita 2 após o processo de calcinação.....	55
Figura 20: Difratoograma do pirex.....	56
Figura 21: Espectro de infravermelho da brita 1 antes do processo de calcinação	57
Figura 22: Espectro de infravermelho da brita 1 após o processo de calcinação	58
Figura 23: Espectro de infravermelho da brita 2 antes do processo de calcinação	58
Figura 24: Espectro de infravermelho da brita 2 após o processo de calcinação	59
Figura 25: Espectro de infravermelho do pirex.	59

Figura 26: Efeito da polarização do íon O^{2-} pelos íons Na^+ e K^+	63
Figura 27: Variações dos teores de SiO_2 e $Na_2O + K_2O$ da brita 1, brita 2, e Pirex em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 50°C e 28 dias.	64
Figura 28: Relações e $Na_2O + K_2O / SiO_2$ da brita 1, brita 2, e Pirex em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 50°C e 28 dias.	65
Figura 29: Difratoograma da brita 1 em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 50°C e 28 dias.	66
Figura 30: Difratoograma da brita 1 em solução $NaOH$, KOH e e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 80°C e 28 dias.	67
Figura 31: Difratoograma da brita 2 em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 50°C e 28 dias.	68
Figura 32: Difratoograma da brita 2 em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 80°C e 28 dias.	69
Figura 33: Difratoograma do pirex em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 50°C e 28 dias.	70
Figura 34: Difratoograma do pirex em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ 1M, 3M, 80°C e 28 dias.	71
Figura 35: Espectro de infravermelho da brita 1 em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 28 dias e 50°C.	72
Figura 36: Espectro de infravermelho da brita 1 em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 28 dias e 80°C.	72
Figura 37: Espectro de infravermelho da brita 2 em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 28 dias e 50°C.	73
Figura 38: Espectro de infravermelho da brita 2 pirex em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 28 dias e 80°C.	74
Figura 39: Espectro de infravermelho do agregado pirex em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 28 dias e 50°C.	75
Figura 40: Espectro de infravermelho do agregado pirex em solução $NaOH$, KOH e $NaOH + KOH$ - 1M, 3M, 28 dias e 80°C.	76
Figura 41: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 011MK50.	77
Figura 42: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 011MNaK50.	77

Figura 43: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 013MNa80.....	78
Figura 44: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 013MK80.....	78
Figura 45: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 021MNa50.....	79
Figura 46: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 021MNaK50.....	79
Figura 47: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 021MNaK80.....	80
Figura 48: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 023MK80.....	80
Figura 49: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema amorfo, P1MNa80.....	81
Figura 50: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema amorfo, P1MNaK80.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físicas de algumas zeólitas de ocorrência natural	34
Tabela 2: Método de simplificação da nomenclatura dos agregados após processo reacional	44
Tabela 3: Grau de Cristalinidade das matérias-primas referentes ao sistema cristalino, antes e após calcinação	51
Tabela 4: FRX das amostras utilizadas nos ensaios.	52
Tabela 5: Teor de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ presentes nas amostras.	52
Tabela 6: Fluorescência de raios-x da brita 1 em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 50°C e 28 dias.	61
Tabela 7: Fluorescência de raios-x da Brita 2 em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 50°C e 28 dias.	61
Tabela 8: Fluorescência de raios-x do pirex em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 50°C e 28 dias.	62
Tabela 9: Raio iônico e densidade de carga dos íons Na^+ e K^+	62

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	16
1. INTRODUÇÃO	16
1.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE ROCHAS	16
1.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE O CONCRETO	16
1.3. CONSIDERAÇÕES SOBRE RAA	17
1.4. OBJETIVOS	18
1.4.1. Geral.....	18
1.4.2. Específicos	18
CAPÍTULO II.....	20
2. REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1. MINERAIS E ROCHAS	20
2.1.1. Minerais	20
2.1.2. Minerais formadores de rochas	21
2.1.3. Rochas.....	21
2.2. CONCRETO	22
2.3. HISTÓRICO DA RAA	23
2.4. RAA NO BRASIL	24
2.5. TIPOS DE REAÇÃO ÁLCALI AGREGADO	25
2.5.1. Reação álcali-carbonato	25
2.5.2. Reação álcali-silicato	26
2.5.3. Reação álcali-sílica	26
CAPÍTULO III	28
3. FATORES QUE INFLUENCIAM NO DESENVOLVIMENTO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO.....	28
3.1. CONCENTRAÇÃO DE ÁLCALIS	28
3.2. AGREGADOS REATIVOS	29
3.3. UMIDADE.....	30
3.4. COMO OCORRE A REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA	30
3.4.1. Produtos de reação álcali sílica	32
3.4.2. Zeólitas.....	33

4.	MEDIDAS PREVENTIVAS	34
4.1.	LIMITAÇÃO DE ÁLCALIS NO CIMENTO	34
4.2.	ADITIVOS MINERAIS	35
5.	TÉCNICAS DE INVESTIGAÇÃO NO ESTUDO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO	37
5.1.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	37
5.2.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IR)	38
5.3.	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	40
5.4.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) / ENERGIA DISPERSIVA (EDX)	40
6.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	42
6.1.	MATÉRIAS-PRIMAS	44
6.1.1.	Agregados de natureza Cristalina- Britas	44
6.1.2.	Agregado de natureza Amorfa-Pirex	46
6.1.3.	ÁLCALIS – NaOH, KOH e NaOH + KOH	46
6.1.4.	Água	47
6.1.5.	Condições do Processo Reacional para Síntese dos Produtos de Reação	47
6.2.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES APLICADAS	49
6.1.6.	Fluorescência de Raios-X	49
6.1.7.	Difração de Raios-X	49
6.1.8.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	50
6.1.9.	Microscopia Eletrônica de Varredura	50
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
7.1	RESULTADOS E CARACTERIZAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS	51
7.1.1.	Grau de Cristalinidade	51
7.1.2.	Fluorescência de Raios-X	51
7.1.3.	Difração de Raios-X	53
7.1.4.	Brita 1	53
7.1.5.	Brita 2	54
7.1.6.	Pirex	56
7.1.7.	Espectroscopia de Infravermelho	57

7.2.	RESULTADOS POSTERIORES AO PROCESSO REACIONAL	
7.2.1.	Fluorescência de Raios-X	60
7.2.2.	Difração de Raios-X.....	65
7.2.3.	Espectroscopia de Infravermelho	71
7.2.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura	76
8.	CONCLUSÃO	83
9.	REFERÊNCIAS	84

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE ROCHAS

Minerais são definidos como sólidos cristalinos inorgânicos que ocorrem naturalmente a partir do resfriamento de material rochoso fundido, o magma. Estes, designados como constituintes básicos das rochas, possuem um arranjo de átomos ordenados, com composições químicas bem definidas e propriedades físicas características, dentre elas cor, dureza e densidade (WICANDER e MONROE, 2009).

Em decorrência da combinação de um ou mais minerais, ocorre a formação de rochas, estas reconhecidas em três principais grupos: ígneas, sedimentares e metamórficas. As rochas ígneas (magmáticas), são originadas a partir da cristalização do magma quando este é resfriado, seja sob à superfície ou expostas à superfície. As rochas sedimentares são derivadas do processo de desgaste provocado pelo intemperismo de rochas expostas na superfície, e posteriormente depositados na forma de sedimentos, estes, são compactados ou litificados em rochas sedimentares. Já as rochas metamórficas são resultantes de transformações rochosas provocadas pelo calor, pressão e fluidos de atividade química. Como as rochas são compostas essencialmente de silicatos, estas são classificadas de acordo com suas composições químicas, em teores de sílica (SiO_2). Rochas com teores de SiO_2 maiores que 65% são consideradas ácidas, e com teores entre 45% - 52% de SiO_2 , caracterizadas como rochas básicas (WICANDER e MONROE, 2009).

Tendo em vista que cerca de 75% do volume do concreto provêm direta ou indiretamente de formações rochosas, o estudo das suas propriedades é de extrema importância, já que estas condicionam as características do produto final (A.M.NEVILLE, 2016) (FERNANDES, 2005). Neste tópico é dado uma ênfase sobre os tipos de rochas e seus constituintes básicos, os minerais.

1.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE O CONCRETO

Concreto tem como definição mistura de caráter alcalino formada por três constituintes básicos: o cimento Portland, água, que formam o meio aglomerante, e partículas de agregados dispersas (A.M.NEVILLE, 2016).

Considerado como um material estrutural extremamente utilizado a nível mundial e fundamental no ramo da construção civil, as razões que o levam a ser amplamente consumido, são resistência à água, facilidade de obtenção dos seus elementos estruturais e baixo custo (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Para se ter ideia a respeito da grande quantidade da produção de concreto, em 2005 e 2012 o consumo de cimento aumentou em elevados níveis, cerca de 80%, enquanto que o aumento do consumo do concreto preparado em centrais alcançou níveis próximos a 180%. Estima-se que as concreteiras tenham produzido 51 milhões de m³ no ano de 2012 (Associação Brasileira de Cimento Portland, 2013). De acordo com World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), o concreto obteve um consumo mundial de aproximadamente 31 bilhões de toneladas em 2006. No Brasil, segundo a Associação Brasileira das Empresas de Serviços de Concretagem (ABESC), foram consumidos cerca de 30 milhões de metros cúbicos de concreto, somente no segmento de concreto dosado em central (Associação Brasileira de Cimento Portland, 2010).

Como mencionado, a resistência do concreto é considerada uma das propriedades mais relevantes deste tipo de material, que o torna um material de vasta utilização em diversas áreas da engenharia, a exemplo da engenharia civil. Esta propriedade apresenta ideia de qualidade e encontra-se intrinsecamente ligada a microestrutura dos seus constituintes (MEHTA e MONTEIRO, 2008) (A.M.NEVILLE, 2016).

Sendo sua microestrutura formada por três fases, a matriz da pasta de cimento, a zona de transição e fragmentos de agregado, o concreto é classificado como um material compósito, heterogêneo e de microestrutura bastante complexa. Tal complexidade se deve ao seu comportamento dinâmico, ou seja, estar sujeita à sofrer alterações com o tempo, umidade e temperatura (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Além da resistência, o concreto apresenta outras importantes propriedades, dentre elas a durabilidade, que também encontra-se relacionada a sua microestrutura. Por se tratar de uma estrutura bastante porosa e, por conseguinte permeável à agentes químicos internos e externos ao concreto, o número de pesquisadores aumenta cada vez mais em busca de um melhor entendimento entre a relação do transporte desses agentes e a sua deterioração.

1.3. CONSIDERAÇÕES SOBRE RAA

Dentre os diversos processos químicos que ocorrem internamente na estrutura do concreto que causam a sua deterioração, encontra-se a reação álcali-agregado (RAA), sendo classificada três formas: reação álcali-sílica, reação álcali-silicato e reação álcali-carbonato. A

reação álcali- sílica trata-se de uma reação química entre a sílica reativa dos agregados e os álcalis presentes no cimento (NEVILLE e BROOKS, 2013, p. 266). Como produto dessa reação, origina-se um gel higroscópico, denominado gel sílico-alcalino, que em presença de umidade torna-se expansivo podendo causar fissurações, afetando na resistência e durabilidade.

O estudo desse fenômeno complexo e deletério iniciou-se na década de 1930, no Estado da Califórnia, Estados Unidos da América, quando estruturas de concretos foram observadas por desenvolverem graves fissuras logo após poucos anos da sua construção. Stanton, em 1940, através de estudos experimentais, mostrou que as rachaduras e a expansão do concreto foram causadas por combinações de cimento com alta alcalinidade e agregados que possuíam materiais silicosos reativos (A.B.POOLE, 1992).

Assim, apesar de existirem muitos estudos em relação a essa manifestação, ainda mostra-se certa carência quanto ao mecanismo da RAA. A complexidade do mesmo deve-se ao fato de envolver aspectos químicos, físicos e mecânicos de materiais a base de cimento (LOPES, 2004).

Diante do exposto, o intuito da pesquisa é contribuir para um melhor entendimento do potencial reativo de algumas rochas em meio altamente alcalino em diferentes temperaturas quanto à formação de produtos de reação álcali-sílica.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Geral

Esta pesquisa tem como objetivo contribuir para a análise do efeito do grau de cristalinidade da sílica na reatividade de agregados em ambientes alcalinos sob condições variadas de temperatura, molaridade, e tipos de álcalis através de análises micro analíticas.

1.4.2. Específicos

- Caracterizar as matérias-primas segundo o grau de cristalinidade e correlacionar frente à RAA;
- Estimar a composição química aproximada dos géis formados através das técnicas micro analíticas;

- Analisar a composição mineralógica das matérias-primas e potencial para formação de géis álcali-sílica via Difração de Raios-X;
- Analisar as vibrações das ligações químicas dos grupos de sílica, e morfologia dos produtos formados nas reações químicas através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura, respectivamente.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. MINERAIS E ROCHAS

2.1.1. Minerais

Mineral é definido como um elemento ou composto químico de ocorrência natural resultante de processos inorgânicos presentes na crosta terrestre. Os minerais são encontrados em estado sólido, e possuem como principais propriedades a estrutura cristalina, a clivagem, a fratura e a dureza (MARCOS DE AMORIM COELHO, 2001).

- Estrutura Cristalina: Quando submetidos à condições adequadas (pressão e temperatura), os minerais podem desenvolver estrutura cristalina, na qual os átomos ou íons apresentam-se organizados regularmente segundo um sistema fixo e constante. Dentre as relações entre a estrutura cristalina e a composição química dos minerais, estão os fenômenos de *polimorfismo e isomorfismo*. O polimorfismo decorre quando minerais possuem a mesma composição química, contudo estruturas cristalinas, propriedades físicas e químicas diferentes. Por outro lado, o isomorfismo ocorre quando diversos minerais cristalizam-se da mesma forma, porém com composições químicas diferentes;
- Clivagem: Propriedade na qual os minerais dividem-se em planos definidos (planos de clivagem). Estes planos tratam-se de uma linha de menor resistência do mineral;
- Fraturas: Refere-se ao rompimento de minerais de forma irregular, ocasionando superfícies ásperas;
- Dureza: Propriedade referente à resistência ao risco. Cada mineral apresenta seu grau de dureza, este podendo ser comparado pela Escala de Mohs.

2.1.2. Minerais formadores de rochas

Dentre os grupos de minerais formadores de rochas estão os silicatos, carbonatos, óxidos, sulfetos, sulfatos e os elementos nativos. Dos oito principais elementos químicos que constituem a crosta terrestre, dois são encontrados em maiores proporções: o silício e o oxigênio, formadores do grupo dos silicatos. A Figura 1 mostra os principais elementos químicos presentes na crosta terrestre. (ELIAS NUNES, 2009) (MARCOS DE AMORIM COELHO, 2001).

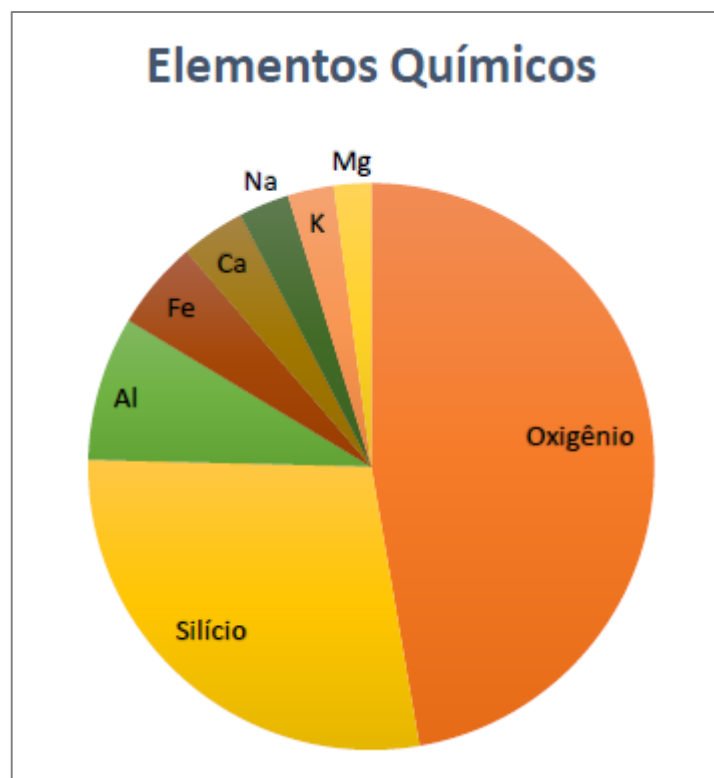


Figura 1: Elementos químicos presentes na crosta terrestre

Fonte: VLASCH (2002) *apud* (BRUNO, 2014)

2.1.3. Rochas

O surgimento das primeiras rochas concedeu-se pelo arrefecimento lento da Terra e são definidas como um agregado natural constituído por um ou mais minerais. De acordo com a forma em que são originadas, as rochas classificam-se em: magmática ou ígneas, sedimentares e metamórficas (MARCOS DE AMORIM COELHO, 2001).

Segundo os pesquisadores (ELIAS NUNES, 2009), as rochas ígneas, sedimentares e metamórficas possuem as seguintes características:

- **Rochas Ígneas:** São originadas da consolidação do magma e, por isso, são consideradas de origem primária. De acordo com as condições geológicas a que são submetidas, estas, são classificadas como ígneas intrusivas e ígneas extrusivas. As ígneas intrusivas são formadas pela consolidação do magma dentro da crosta terrestre, no entanto, as ígneas extrusivas são originadas quando o magma atinge a superfície terrestre. Outra forma de classificação das rochas ígneas baseia-se na composição química, através do teor de óxido de silício (SiO_2). Desta forma, rochas com teores de SiO_2 acima de 65% caracteriza como uma rocha ácida, teores entre 65% e 52% como rocha intermediária, e intervalos entre 45% e 52% como rocha básica;
- **Rochas Sedimentares:** Segundo o ciclo da matéria, são rochas formadas a partir do material resultante do processo de erosão de qualquer tipo de rochas presente na superfície terrestre. Este material quando transportado, forma depósitos sedimentares e, posteriormente rochas sedimentares. O critério de classificação desse tipo de rochas normalmente trata-se da combinação entre si, do tipo de sedimentação, tamanhos das partículas, do ambiente, e da constituição mineralógica. Dentre tais critérios de classificação das rochas sedimentares, o critério mais utilizado dá-se pela textura (tamanho, forma, e arranjo das partículas) apresentada pelas rochas;
- **Rocha Metamórficas:** Denomina-se como rochas metamórficas, qualquer tipo de rocha que quando exposto às variações de pressão e temperatura sofrem mudança mineralógica, textural ou na composição química, contudo mantendo sua estrutura sólida.

2.2. CONCRETO

Concreto é definido, de forma mais ampla, como qualquer produto ou massa produzido a partir de um meio cimentante, meio este, que é guarnecido com cimento hidráulico e água (NEVILLE e BROOKS, 2013, p. 2). Existem dois critérios que definem um bom concreto: satisfatoriedade em seu estado fresco e em seu estado endurecido, desde do transporte da betoneira até o lançamento das fôrmas. Dentre as exigências para o estado fresco destaca-se

uma boa consistência como também uma boa coesão da mistura, quanto ao estado endurecido a resistência à compressão deve ser satisfatória (NEVILLE e BROOKS, 2013, p. 3).

Em virtude da facilidade de obtenção de seus constituintes, seu baixo custo, ampla variedade de formas e tamanhos de elementos estruturais e de sua resistência à água, o concreto tornou-se um dos materiais estruturais mais utilizados no âmbito da construção civil (METHA e MONTEIRO, 2008). Devido ao grande crescimento no ramo da construção civil, a demanda no setor de concreto aumentou consideravelmente em até 136% entre os anos de 2006 e 2011 (2013). Estima-se que entre 2005 e 2012 tenha sido produzido aproximadamente 51 milhões de m³ de concreto no ano de 2012 (2013).

As vantagens do uso do concreto podem ser diversas, porém, dentre as reações que ocorrem no interior de sua estrutura, a reação álcali-agregado (RAA) é considerada motivo de atenção. Esta reação resulta da interação química entre os hidróxidos alcalinos, que são geralmente provenientes do cimento e partículas de agregados (A.B.POOLE, 1992). O produto dessa reação é conhecido como gel sílico-alcalino (amorfo), caracterizado por ser hidrófilo e de natureza expansiva quando em presença de moléculas de água. Porém, esse gel varia consideravelmente em sua composição química, composição essa que pode variegar da composição do fluido alcalino presente nos poros, da natureza da sílica reativa, da temperatura de reação e da concentração de reagentes. Alguns estudos realizados mostram silicato de sódio hidratado como substituto ao gel em questão (A.B.POOLE, 1992).

Investigações feitas por (W.F. COLE, 1981) identificaram fases cristalinas (zeólitas) de coloração branca como produtos de RAA. Esse produto provavelmente se desenvolve pela cristalização do gel amorfo por ser considerado metaestável.

Os tipos de RAA são conhecidos como reação álcali-silicato, álcali-carbonato e álcali-sílica, sendo esta última a mais conhecida.

2.3. HISTÓRICO DA RAA

Thomas Stanton foi o precursor dos estudos referentes à RAA, em 1940 no Estado da Califórnia. Através de estudos, ele demonstrou a existência da RAA como um fenômeno deletério ocasionado pelos constituintes do concreto. Para Stanton, o tipo de deterioração do concreto é influenciado de forma mais intensa pelas características dos cimentos e agregados utilizados do que as condições ambientais externas que o mesmo é exposto (A.B.POOLE, 1992). Logo após a publicação de Stanton, Blanks e Meissner em 1941, descreveram a deterioração do concreto da Parker Dam. Foi observada a formação de um produto de reação

álcali sílica no concreto como também a alteração dos componentes reativos presentes nos agregados (A.B.POOLE, 1992)

Logo após a publicação de Stanton, Blanks e Meissner em 1941, descreveram a deterioração do concreto da Parker Dam. Foi observada a formação de um produto de reação álcali sílica no concreto como também a alteração dos componentes reativos presentes nos agregados (A.B.POOLE, 1992).

Após ser diagnosticada como um processo químico deletério, este tipo de reação (álcali sílica) foi identificada em vários experimentos em diversas comunidades científicas no mundo, na Dinamarca em meados aos anos 50, Alemanha Ocidental nos anos 60, Reino Unido em meados dos anos 70 e no Japão nos anos 80 (HOBBS, 1988) *apud* (VALDUGA, 2002). No ano de 1974, em Køge, Dinamarca, realizou-se a primeira conferência sobre RAA, na qual foram envolvidos 5 países (Dinamarca, Alemanha, Islândia, Reino Unido, EUA) e 13 trabalhos. Com o crescente interesse de pesquisadores sobre a RAA, em 1992, 29 países participaram da 9ª ICAAR (International Conference on Alkali-Aggregate Reaction) sediado em Londres, no Reino Unido, e com publicação de 150 trabalhos nos anais. No ano de 2012, foi realizada uma conferência em Austin, Texas, EUA, com presença de 27 países e 150 periódicos (THOMAS, M.D.A., FOURNIER, B., FOLLIARD, K.J., 2013).

(PAULON, 1986), desenvolveu pesquisas que apontam o Brasil como quarto país no mundo em ocorrência de reação álcali-agregado, número deduzido apenas por casos relatados (VALDUGA, 2002).

2.4. RAA NO BRASIL

No Brasil, os tradicionais casos concentravam-se em obras hidráulicas de grande porte, por exemplo, barragens de concreto, sendo comprovados poucos casos em outros tipos de estruturas. Porém, a partir do ano de 2005, estudos feitos em fundações de concreto armado (fundações de edifícios), com idades variando de 3 à 21 anos de idade na Região Metropolitana do Recife- Pernambuco, verificaram presença de produtos de reação álcali-agregado. Em todos os casos analisados observou-se presença de gel típico de reação álcali-agregado, como também presença de cristais resultantes dessa reação (ANDRADE, 2006).



Figura 2: Bordas de reação visíveis ao redor do agregado

Fonte: (ANDRADE, 2006).

2.5. TIPOS DE REAÇÃO ÁLCALI AGREGADO

A reação álcali agregado é classificada em três tipos, de acordo com o gel produzido na reação e os minerais presentes no agregado:

- Reação álcali-carbonato
- Reação álcali-silicato
- Reação álcali-sílica

2.5.1. Reação álcali-carbonato

Descrita pela primeira vez em 1957 por Swenson, trata-se de um tipo de reação bastante diferente da reação álcali-sílica (A.B.POOLE, 1992). Ocorre entre alguns agregados de calcário dolomítico e os álcalis do cimento (A.M.NEVILLE, 2016).

De acordo com o tipo de produto formado esse tipo de reação pode abranger três grupos: reações carbonato com calcários calcítico, reações envolvendo agregados de calcário dolomítico e reações envolvendo refinado agregado calcário dolomítico, que contém calcita

intersticial e argila, sendo este último o único provável a produzir expansão significativa (A.B.POOLE, 1992). A causa da expansão não é bem conhecida, contudo, ensaios mostraram que a ocorrência de desdolomitização, ou seja, alteração de dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ em CaCO_3 e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é necessária somente para fornecer umidade à argila confinada, sendo esta argila, estar quase sempre associada à reação de expansão (A.M.NEVILLE, 2016).

Uma distinção importante entre as reações do agregado com a sílica e com o carbonato é que, nesta última, o álcali é regenerado. Provável razão que o uso de pozolanas não produz efeitos no controle da reação álcali-carbonato (A.M.NEVILLE, 2016).

2.5.2. Reação álcali-silicato

Reação álcali-silicato encontra-se definida como reação de ocorrência entre as hidroxilas presentes no cimento e silicatos presentes em algumas rochas sedimentares (argilitos, siltitos), algumas rochas metamórficas (gnaisse e quartizitos) e algumas rochas magmáticas (granitos) (VALDUGA, 2002).

Muito semelhante à reação álcali-sílica, contudo, mais lenta. Isto deve-se ao fato dos minerais reativos estarem mais dispersos na matriz, e também à presença de quartzo deformado (VALDUGA, 2002).

2.5.3. Reação álcali-sílica

Durante a segunda metade do século XX, atentou-se para um crescente número de reações químicas deletérias entre os agregados e a pasta de cimento hidratada (A.M.NEVILLE, 2016). Dentre essas reações destaca-se a reação álcali-sílica (RAS), considerada a reação mais comum entre os hidróxidos alcalinos e os materiais silicosos dos agregados, tendo como produto um gel expansivo na presença de umidade que pode desenvolver pressões internas suficientes para provocar rachaduras no concreto (A.B.POOLE, 1992).

Os constituintes reativos (sílica ativa) encontram-se como: opala (amorfa), também conhecida como sílica hidratada, calcedônia (criptocristalina), quartzo deformado, cristobalita (cristalina), tridimita (cristalina) (METHA e MONTEIRO, 2008). Estes materiais reativos tem ocorrência em cherts opalinos ou calcedônicos, calcários silicosos, riolitos e tufos riolíticos, dacitos e tufos dacíticos, andesitos e tufos andesíticos e filitos (A.M.NEVILLE, 2016).

Formas polimorfas (cristobalita e tridimita), como também formas amorfas são substancialmente reativos quando expostos ao meio alcalino, isso por que são formados por estruturas desordenadas e pouco densas, ou seja, pouco cristalizadas. No entanto, a reatividade dos agregados silicosos não pode ser determinada de forma confiável no que diz à respeito da RAA, pois esta é função da área superficial, cristalinidade e grau de hidratação (F.P.GLASSER, 1992).

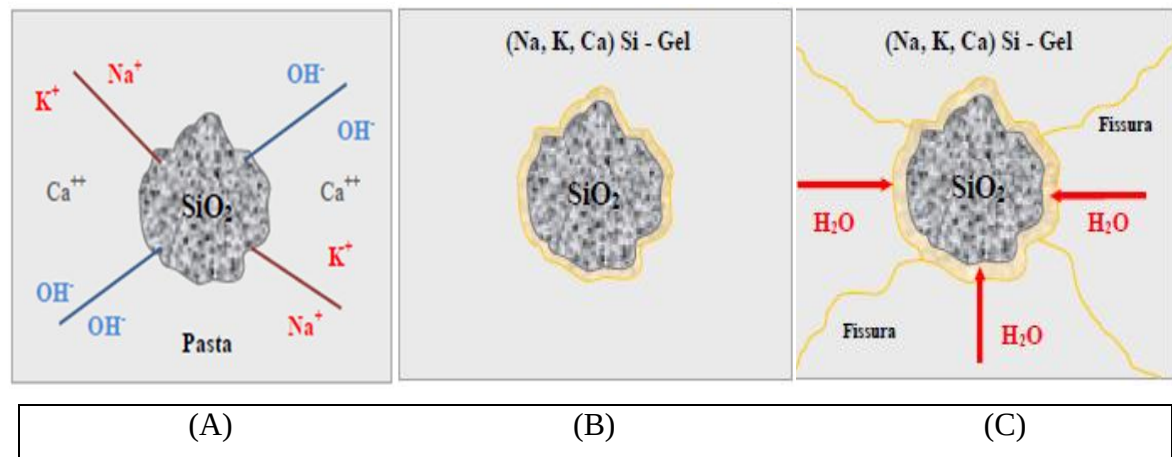


Figura 3: Sequência de reação álcali-silica no concreto (A) Íons Na^+ , K^+ e OH^- presentes no fluido dos poros; (B) Formação do gel; (C) Expansão do gel na presença de umidade

Fonte: (SILVA, 2009).

CAPÍTULO III

3. FATORES QUE INFLUENCIAM NO DESENVOLVIMENTO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

Quando trata-se do desencadeamento da RAA, três fatores são indispensáveis: concentração de álcalis elevada, agregados reativos e umidade adequada. É válido ressaltar que estas condições devem ocorrer inseparavelmente. Além destas razões, outras também favorecem o seu progresso, como a permeabilidade da pasta de cimento hidratada e temperatura (A.M.NEVILLE, 2016) (F.P.GLASSER, 1992).

3.1. CONCENTRAÇÃO DE ÁLCALIS

Durante o processo de fabricação do cimento Portland, produto este formado tipicamente por matérias-primas como CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 , ocorre a formação dos álcalis presentes no cimento. É no processo de clínquerização (em torno de 1500°C) que o Na_2O e K_2O aderem-se à superfície dos grãos do clínquer. Essa fixação na superfície dos grãos do clínquer está relacionada a condensação do vapor quente rico em álcalis e possivelmente estão como sais de sulfato, como também bloqueando a estrutura cristalina dos minerais de clínquer na forma de metais alcalinos. Na hidratação do clínquer, os álcalis na forma de sulfatos estão disponíveis mais rapidamente em solução em relação aos presentes na estrutura cristalina dos minerais (F.P.GLASSER, 1992).

Há também outras fontes de álcalis no concreto como o cloreto de sódio (NaCl) presente em areias não lavadas vindas da dragagem do mar ou no deserto, alguns aditivos, especialmente os superplastificantes ou até mesmo a água de amassamento, os provenientes de cinza volante e de escória de alto-forno (A.M.NEVILLE, 2016).

Classificados como óxidos alcalinos por reagirem com água e produzirem hidróxidos alcalinos (NaOH e KOH), a concentração de ambos influencia no aumento do pH da água dos poros em função da alta concentração de íons hidroxilas (OH^-), o que resulta numa grande propensão à ocorrência de RAA (HOBBS) *apud* (A.M.NEVILLE, 2016).

O transporte de íons e moléculas no interior do concreto requer água na estrutura dos poros, sendo essa migração mais rápida e eficaz quando seus poros estão completamente encharcados. Esse transporte é definido como difusão iônica, processo pelo qual a matéria é

transportada de um meio de menor concentração para um meio de maior concentração (A.B POOLE, 1992).

Constatou-se que os íons potássio são transportados em direção a sílica mais rapidamente do que os íons sódio sendo, portanto, potencialmente mais perigosos. Essa taxa de difusão de íons potássio ou de sódio em um grão reativo é determinada pelo tamanho dos íons hidratados, como também pela presença de microfissuras na matriz cimentícia, tamanho dos poros, temperatura, grau de saturação da água dos poros, sendo talvez o mais importante, o gradiente de concentração dos íons no interior do concreto (A.B POOLE, 1992) (S. CHATTERJI, 1988).

3.2. AGREGADOS REATIVOS

Os agregados formam mais da metade do volume do concreto, o que pode vir a prejudicar, através de algumas propriedades indesejáveis, a resistência e durabilidade do concreto. Existe uma grande variedade de rochas utilizadas como agregados na produção do concreto e qualquer uma delas, com exceção do calcário, possivelmente pode conter certas proporções de sílica reativa, esta, denominada de tal forma devido a presença de estruturas cristalinas desordenadas e portanto um requisito para o desenvolvimento da reação álcali-sílica.

Outra característica que deve-se levar em consideração quanto a relação da reatividade dos agregados é a micro porosidade, de maneira a apresentar uma maior área específica. O volume para produzir efeitos deletérios não precisa ser muito grande, há casos relatados cujos apresentam um volume menor que do que 2% nos quais observou-se desconforto na estrutura do concreto (A.B.POOLE, 1992) (F.P.GLASSER, 1992). Dentre os minerais naturais que atendem à esse fundamento estão opala, calcedônia, quartzo criptocristalino e vidro vulcânico. O polimorfo de quartzo, por exemplo, é especialmente abundante devido à sua insolubilidade e dureza, o que o torna bastante resistente à abrasão e degradação (F.P.GLASSER, 1992).

Dentre os métodos de verificação de reatividade de agregados estão o petrográfico, que examina seções finas de agregados através de um microscópio óptico e também o método químico, esse consiste na imersão de agregados potencialmente reativos em solução de NaOH 1M a 80 °C a fim de analisar a dissolução de sílica e diminuição do pH (WISSAM ELIAS TOUMA, 2000).

3.3. UMIDADE

Como a maioria das reações químicas, a água é essencial para a continuidade da reação álcali-sílica. Contudo, ela desempenha duas importantes funções quando relacionada a RAS: a primeira é a função transportadora de íons sódio, potássio e hidroxila, a segunda está relacionada com sua absorção pelo gel higroscópico expansivo formado, que por sua vez vem a provocar pressões suficientes para levar à fissuração do concreto (A.B.POOLE, 1992).

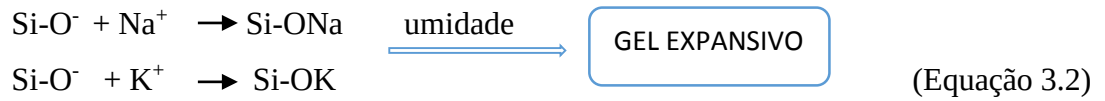
A RAS ocorre apenas na presença de água. A umidade mínima no interior do concreto para que a reação decorra é de 85% a 20 °C, e quando a temperatura é mais elevada, a reação pode desenvolver-se com uma umidade um pouco mais baixa. Em geral, uma temperatura maior acelera o desencadeamento da reação álcali-sílica, mas não intensifica a expansão causada por ela. O efeito da temperatura pode estar relacionado com a diminuição da solubilidade do hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , e elevação da solubilidade da sílica, quando há aumento de temperatura (OLLIVER, 1992) *apud* (A.M.NEVILLE, 2016).

3.4. COMO OCORRE A REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA

A reação álcali-sílica tem início quando os minerais silicosos são atacados pelos álcalis provenientes do cimento. Estes minerais ricos em sílica, seja sílica reativa (pouco cristalina) ou sílica cristalina, possuem estruturas desordenadas que portam cargas O^- em suas superfícies e que na presença de água formam grupos ácidos, os silanóis (Si-OH). Quando em meio rico em OH^- estes grupos ácidos sofrem mais hidroxilação e rapidamente reagem com fluidos dos poros do cimento (básico) e como resultado um gel não muito solúvel e expansivo na presença de umidade. Geralmente esse gel concentra-se ao redor das partículas dos agregados sensíveis (F.P.GLASSER, 1992) (HELMUTH, 1993).

Segundo (HELMUTH, 1993), a RAS ocorre em dois estágios: a primeira etapa é a de neutralização, esta trata-se do ataque dos grupos ácidos de silanóis (definição de Lewis) por íons OH^- originando cargas negativas que atraem espécies de cargas positivas. Tais espécies de cargas positivas estão presentes nos fluidos dos poros do cimento prontamente abundantes, como sódio, potássio e cálcio (F.P.GLASSER, 1992). A reação pode ser representada como:





(F.P.GLASSER, 1992), definiu sua estequiometria de forma aproximada como:

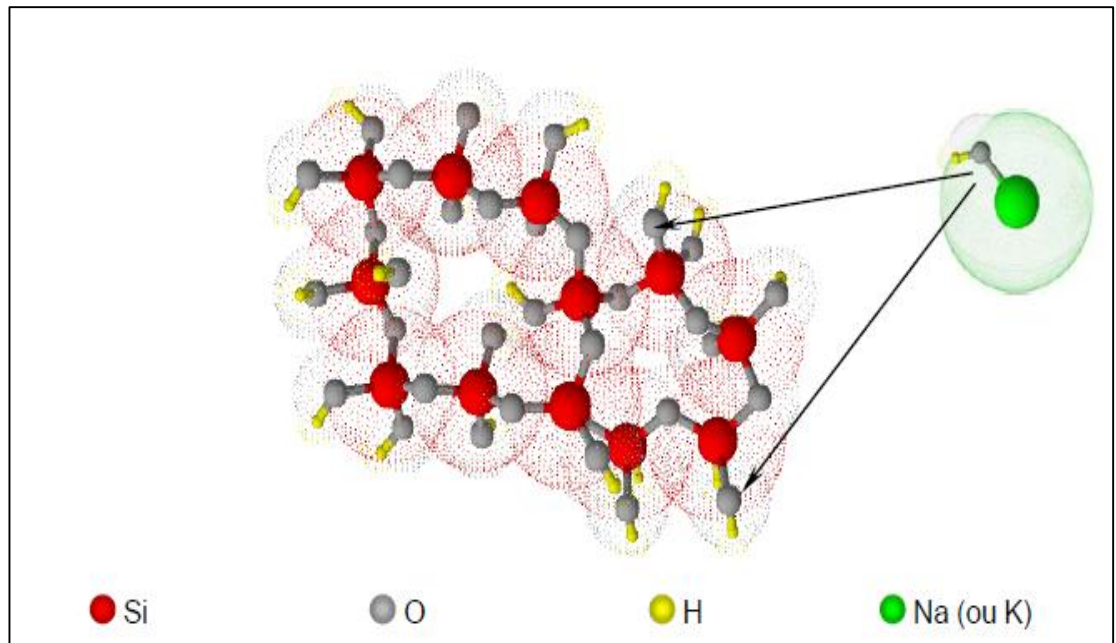
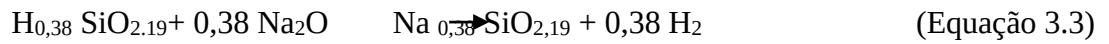


Figura 4: Neutralização dos grupos silanóis pelos íons hidroxilas

Fonte: (COUTO, 2008).

O segundo estágio da reação descreve o ataque dos íons hidroxilas em excesso nas soluções alcalinas nas estruturas de siloxanos (Si-O-Si), formando também espécies de cargas negativas as quais atraem os íons Na^+ , K^+ e Ca^{2+} e posteriormente um gel sílico-alcalino (HELMUTH, 1993).



A composição do gel formado varia de acordo com a disponibilidade de umidade relativa, de álcalis e também de cálcio em solução (HELMUTH, 1993).

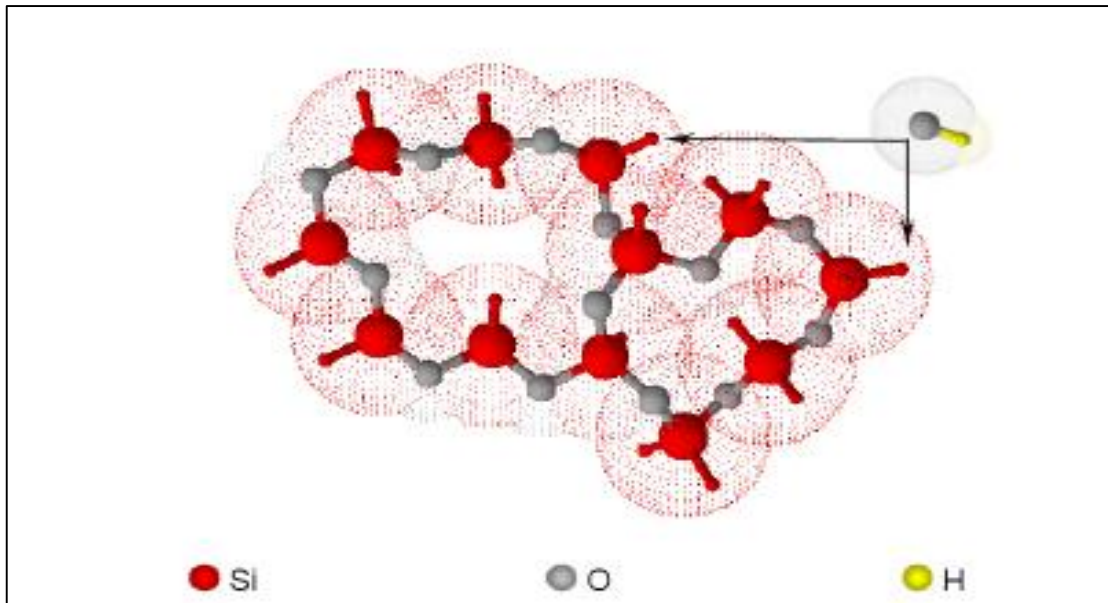


Figura 5: Ataque nas estruturas de siloxanos pelos íons hidroxilas.

Fonte: (COUTO, 2008).

3.4.1. Produtos de reação álcali sílica

A composição química dos produtos de reação álcali sílica ainda não é muito clara, estudos de gel indicam uma ampla variedade de composições químicas possíveis. Essa variedade depende da composição do fluido alcalino presente nos poros, da temperatura de reação, da natureza do agregado e da concentração dos reagentes (A.B.POOLE, 1992).

Estudos realizados a partir de um concreto envelhecido observaram que além de um gel sílico alcalino amorfo, caracterizado como um gel transparente, também haviam produtos cristalinos nos poros como também dentro dos agregados, caracterizados como um produto de coloração branca e identificados como zeólita. Essa formação do gel cristalino foi associada a possível transformação do gel amorfo, por ser considerado metaestável (W.F. COLE, 1981).

(MARFIL S. A., 1993) Em suas investigações em concreto alterado por reação álcali-agregado, também identificaram zeólitas do tipo heulandite como produto de reação. Para esses pesquisadores, a difícil identificação das zeólitas se deve a ocultação de suas reflexões por minerais em maiores proporções, como quartzo e feldspatos, estes presentes nos agregados.

3.4.2. Zeólitas

A palavra zeólita vem das palavras gregas zeo (a ferver) e lithos (pedra), usadas inicialmente para descrever o comportamento da stillbite, caracterizada por perder água por aquecimento. São definidas como alumino silicatos hidratados formados por condições hidrotérmicas, que inclui o crescimento de cristais a partir de sistemas aquosos com composição química adequada. São consideradas fases metaestáveis e possuem uma característica importante, são capazes de absorver e perder facilmente moléculas de determinados tamanhos pela sua estrutura e composição, quando há variação de temperatura e pressão (DUXSON, 2006) (CRIADO, FERNANDEZ-JIMENEZ e PALOMO, 2007).

Existem uma grande variedade de tipos de zeólitas, dentre esses tipos estão a clinoptilolite, erionite, chabazite, heulandite, mordenite e stillbite, sendo a primeira a com maior capacidade de absorção, troca catiônica, catálise e capacidade de desidratação. Devido suas elevadas porosidades na estrutura cristalina, elas permitem uma maior movimentação de íons e moléculas para dentro e para fora de suas estruturas, podendo reter água em até cerca de 60% do seu peso, que podem ser facilmente evaporadas e reabsorvidas sem danos à estas estruturas (ERSIN POLAT e HALIL DEMIR, 2004).

Na prática, o silício presente na zeólitas pode ser substituído por átomos de alumínio, o que provoca a formação de cargas negativas em suas estruturas. Logo, essas cargas negativas são compensadas por cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , porém cátions Na^+ são preferidos durante a síntese. Devida a capacidade de permutação iônica os cátions Na^+ podem ser substituídos por outros cátions após término da síntese (ERSIN POLAT e HALIL DEMIR, 2004) (SMIT e L.M.MAESEN, 2008). Essa permutação se dá pela fraca atração dessas cargas, promovendo uma maior mobilidade (ERSIN POLAT e HALIL DEMIR, 2004).

Tabela 1: Características físicas de algumas zeólitas de ocorrência natural

Zeólita	Porosidade [%]	Estabilidade térmica	Capacidade de permutação iônica [meq/g]	Densidade [g/cm³]	Gravidade específica [g/cm³]
Analcime	18	Alta	4,54	1,85	2,24-2,29
Chabazite	47	Alta	3,84	1,45	2,05-2,10
Clinoptilolite	34	Alta	2,16	1,15	2,15-2,25
Erionite	35	Alta	3,12	1,51	2,02-2,08
Heulandite	39	Baixa	2,91	1,69	2,18-2,20
Mordanite	28	Alta	4,29	1,70	2,12-2,15
Phillipsite	31	Moderada	3,31	1,58	2,15-2,20

Fonte: (ERSIN POLAT e HALIL DEMIR, 2004).

Segundo a (NBR 15577-3, 2008) algumas espécies de zeólitas são consideradas deletérias à RAA, principalmente a heulandite, natrolite e laumontite, com destaque para as duas primeiras, por liberar álcalis no concreto por meio da permutação iônica.

4. MEDIDAS PREVENTIVAS

Diante do exposto sobre a RAS deixou-se claro que a sua ocorrência está relacionada com quantidade de sílica reativa presente nos grãos dos agregados, pela concentração de álcalis na água dos poros e umidade relativa.

Para que seus efeitos sejam minimizados, expansão e possível fissuração da estrutura do concreto, algumas alternativas de prevenção são aplicadas. Dentre elas estão: a limitação do teor álcalis no cimento, adições de minerais como, argilas calcinadas, cinzas volantes, escória de alto-forno, sílica ativa e adições química, como sais de lítio. Portanto, o objetivo da prevenção de RAS é de prolongar a vida útil de estruturas de concreto e economias substanciais nos custos de reparação e substituição de estruturas (WISSAM ELIAS TOUMA, 2002)

4.1. LIMITAÇÃO DE ÁLCALIS NO CIMENTO

Caso a única procedência de álcalis seja do cimento, a sua limitação se torna uma maneira eficaz para suprimir as consequências da RAS. O teor mínimo de álcalis no cimento

necessário para desencadeamento da reação expansiva é de 0,6% em equivalente óxido de sódio. Esse cálculo é feito a partir do teor real de óxido de sódio mais 0,658 vezes o teor real de óxido de potássio (A.M.NEVILLE, 2016).

$$\% \text{ equivalente Na}_2\text{O} = \% \text{Na}_2\text{O} + 0,658 (\% \text{K}_2\text{O}) \quad (\text{Equação 4.1})$$

Essa análise que não diferencia entre sódio e potássio, é prática, contudo, simplória (A.M.NEVILLE, 2016).

(S. CHATTERJI, 1988) Observou que os íons potássio possuem maior facilidade de penetração que os íons sódio e consequentemente um maior grau de reação química. Para (XIAOQIANG HOUA, 2004) os íons potássio e sódio se comportam de maneira muito semelhante na RAS, porém a velocidade de reação na presença de K^+ também é mais efetiva.

Estudos feitos por (HOBBS, 1988) *apud* (A.M.NEVILLE, 2016) sobre cimentos com baixo teor de álcalis, concluiu que a reação álcali-sílica só ocorre em taxas elevadas de pH (altas concentrações de OH^-), este dependente do teor de álcalis presentes. Quantidades elevadas de álcalis resultam em pH entre 13,5 e 13,9, enquanto menores quantidades de álcalis resultam em pH entre 12,7 e 13, 1.

A partir disso, torna-se uma justificativa coerente para o uso de cimentos com baixos teores de álcalis com agregados considerados potencialmente reativos.

4.2. ADITIVOS MINERAIS

Aditivos minerais reduzem a expansão de RAS por um ou mais mecanismos, dentre eles estão (WISSAM ELIAS TOUMA, 2000).

- Redução do teor de álcalis na solução dos poros
- Redução do pH
- Consumo de hidróxido de cálcio, o que pode resultar num menor inchaço
- Redução da permeabilidade do concreto

Uma definição formal de pozolanas é dada pela ASTM 618-08a, que se refere à pozolana como material silicoso ou sílicoaluminoso que, por si só, possui pouca ou nenhuma atividade cimentícia, mas que, quando finamente moído e na presença de umidade, reage quimicamente com hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , em temperaturas ambientes formando compostos cimentícios (A.M.NEVILLE, 2016).

A atividade pozolânica depende da composição química do mineral utilizado. Minerais ricos em sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) reativos, formarão juntamente com o hidróxido de cálcio, esse formado durante a hidratação do cimento, um gel sílico aluminoso e C-S-H (Silicato de cálcio hidratado). Como resultado, a microestrutura do concreto se tornará mais resistente e menos permeável (GERVAIS C, 2002) *apud* (CENK KARAKURT, 2010). Assim, acredita-se que misturas pozolânicas diminuem a difusividade de íons no concreto (W.AQUINO, 2001).

A utilização de argila calcinada como adição pozolânica tem recebido um interesse considerável nos últimos tempos. O metacaulim é um exemplo desse tipo de aditivo mineral e é processado a partir da calcinação de uma argila de caulim sob temperaturas entre 650-800°C (B.B.SABIR, 2001). Essa ativação térmica provoca uma quebra da estrutura cristalina e forma uma fase de alta reatividade (SAYANAM RA, 1989) (AMBROISE J, 1986) *apud* (B.B.SABIR, 2001). A eficácia do metacaulim foi determinada na supressão da RAS utilizando-o em misturas de concreto contendo agregados de calcário inertes e pedra chert reativa (WALTERS GV, 1991) (JONES TR, 1992) *apud* (B.B.SABIR, 2001).

As cinzas volantes são originadas da precipitação elétrica ou mecânica dos gases de combustão de usinas termoeletricas a carvão mineral. Possuem partículas esféricas e possuem uma elevada superfície específica, o que implica numa disponibilidade de reação com o hidróxido de cálcio (A.M.NEVILLE, 2016). O tipo de cinzas volantes mais comum é aquele proveniente de carvão betuminoso (ASTM Classe F), caracterizado por teores relativamente baixos de cálcio (< 10% de CaO). (MEDHAT H. SHEHATA, 2000).

(MEDHAT H. SHEHATA, 2000), concluíram em seus trabalhos que todas as cinzas volantes incluídas no estudo reduziram a expansão de prismas de concreto em relação à concretos sem adição de cinzas. Verificou-se também que as cinzas mais eficazes na redução de álcalis na solução dos poros, foram também as melhores no controle de expansão de RAS.

Escória de alto forno também é utilizada como um meio de prevenção da RAS.

Ela é considerada um subproduto de alto-forno, obtido na fabricação de ferro-gusa e quando a escória fundida é rapidamente arrefecida forma-se uma substância vítrea conhecida como escória granulada. Essa escória granulada quando finamente moída e combinada com cimento Portland exhibe excelentes propriedades cimentícias (S.C.PAL, 2001). Porém, as escórias são menos eficazes que as cinzas volantes classe F. Elas produzem poucos efeitos positivos com agregados altamente reativos (WISSAM ELIAS TOUMA, 2002).

A sílica ativa possui benefícios quando utilizada em substituição parcial do cimento Portland. Ela pode conferir uma significativa contribuição na resistência do concreto e

resistência química, porém se utilizada de forma indevida pode causar aumento na demanda de água e retração plástica. Esses fatores juntamente com seu alto custo tem se tornado uma barreira para sua ampla utilização (M.D.A. THOMAS, 1999).

5. TÉCNICAS DE INVESTIGAÇÃO NO ESTUDO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

Para um melhor discernimento dos fenômenos físico- químicos ocorridos nas reações quais envolvem o cimento são realizadas diversas técnicas de investigação. Técnicas como RMN (Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear), DRX (Difração de Raios-X), IR (Espectroscopia de Infravermelho), FRX (Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X), DTA (Análises Térmica Diferencial), TG (Análise Termogravimétrica), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) são alguns exemplos de investigações das fases do cimento (V.S.RAMACHADRAM, 2001). A partir disso, o uso de algumas dessas técnicas foram aplicadas na caracterização do produto de reação em estudo, o gel sílico- alcalino.

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os raios-x possuem comprimentos de onda suficientemente energéticos para penetrar sólidos. Dessa forma, possuindo poder penetrante para sondar sua estrutura interna. A partir dessas vantagens algumas técnicas foram desenvolvidas para aplicação de análise de materiais. Dentre essas técnicas, está a difração de raios X (DRX) (A.K.CHATTERJEE, 2001).

A técnica de difração de raios X é um fenômeno importante, pois pode ser utilizada para detectar as posições relativas dos átomos e a partir dos resultados obtidos ter um entendimento geral da estrutura molecular e de como relaciona-se com suas propriedades físicas e químicas (M.MAHAN e MYERS, 2014).

Os padrões de DRX são produzidos sempre que o feixe atravessa ou é refletido por uma estrutura periódica que apresenta um padrão que se repete de forma regular. Para que se atinja uma intensidade máxima de difração a equação a seguir deve ser obedecida (M.MAHAN e MYERS, 2014):

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad n = 1,2,3...$$

Onde n é o número de ondas, λ o comprimento de onda e d o espaçamento entre os planos.

Esta equação é denominada equação da difração de Bragg, deduzida pela primeira vez por Bragg que a utilizou para caracterizar a estrutura de cristais (M.MAHAN e MYERS, 2014).

A análise do gel sílico-alcálico é amorfo ao DRX, mostrando no máximo picos de carbonatos. Porém, as fases cristalinas observadas como um produto de reação devido sua semelhança na composição química com o gel amorfo apresentam picos no DRX bem próximos à 12,2 Å, 10,8 Å e em torno de 8,5 Å (W.F. COLE, 1981).

5.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IR)

A espectroscopia de infravermelho é utilizada para determinação de estruturas moleculares, identificação e determinação quantitativa/qualitativa de espécies químicas, entre outras, tanto em fase sólida, líquida ou gasosa. Ainda é uma técnica nova no campo do cimento e do concreto, porém está ganhando importância por ser de fácil utilização e investigação e determinação de produtos de reação (S.N.GHOSH, 2001).

Para que ocorra absorção na radiação do infravermelho, a molécula deve sofrer alterações no seu momento dipolo devido movimentação vibracional ou rotacional. As vibrações moleculares são classificadas em dois tipos básicos, as de estiramento (simétrica e assimétrica), que trata-se de uma mudança contínua na distância inter-atômica ao longo do eixo da ligação entre os átomos, e as de desdobramento, determinadas por mudanças angulares entre as duas ligações. Esta última pode ser de quatro tipos: scissoring, rocking, wagging e twinting (RODRIGO LAMBERT ORÉFICE, 2006).

As bandas de absorção que caracterizam a formação de gel sílico-alcálico estão associadas à amorfização da sílica, dentre elas: estiramento simétrico e assimétrico de Si-O (1154 e 1037 cm⁻¹), respectivamente. Alongamento de Si-OX em 953 cm⁻¹, onde X = Na ou K e estiramento simétrico de O-Si-O em 783 cm⁻¹ e de flexão em 457-600 cm⁻¹ (HASPARYK, 2005). Na síntese de zeólitas foi destacada uma banda mais estreita de Si-O em torno de 1000 cm⁻¹ (HENMI, 1986).

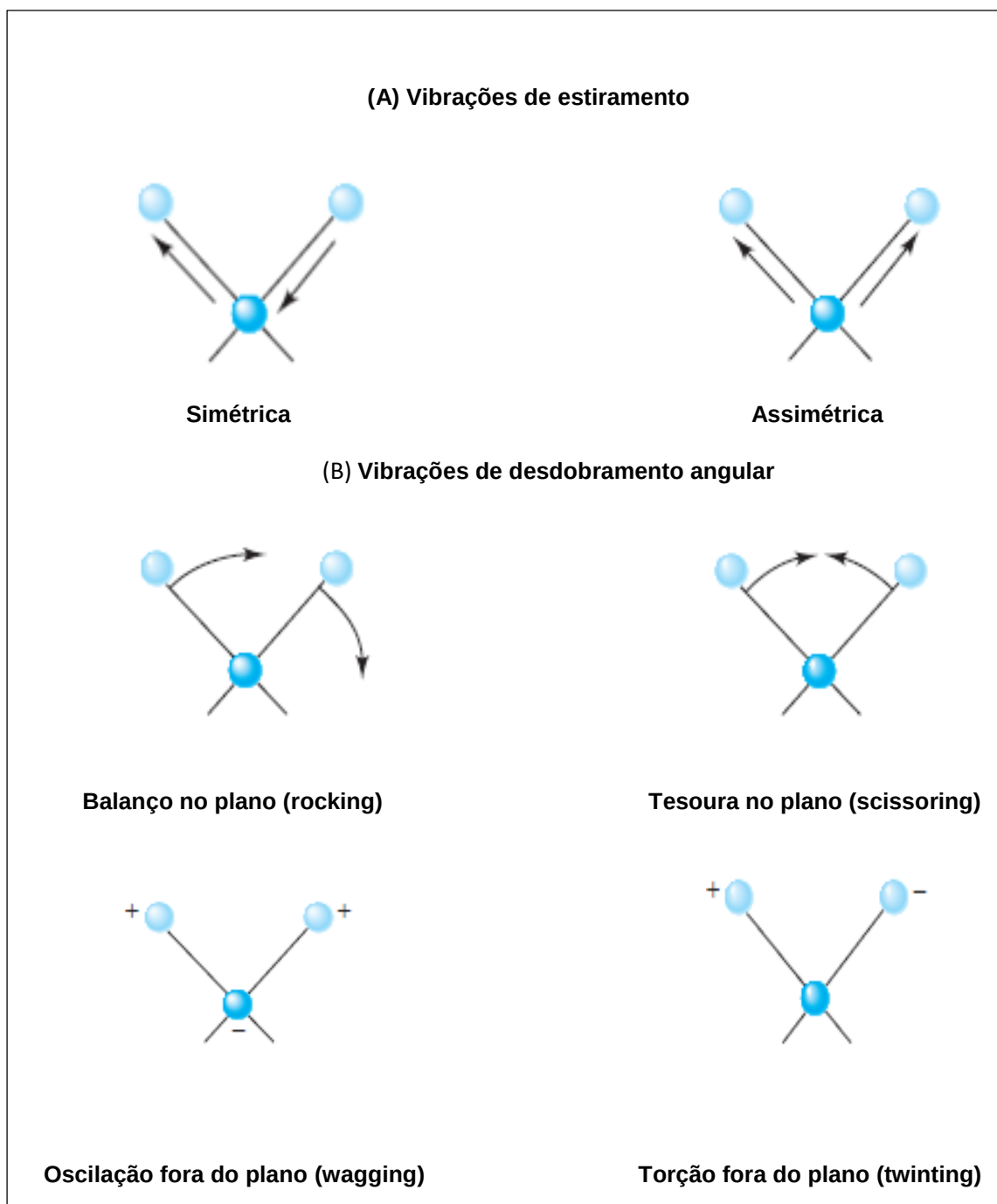


Figura 6: Tipos de vibrações moleculares. O sinal positivo significa a movimentação do plano da página em direção ao leitor; sinais negativos indica movimentação na direção oposta

Fonte: (SKOOG.D.A., WESTE.D.M., *et al.*, 2006).

5.3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A espectroscopia de fluorescência de raios X analisa os elementos químicos presentes na amostra e os quantifica ao se detectar os raios X característicos emitidos após radiação de alta energia de raios X primários. Esta identificação de raios X característicos da amostra se dá quando uma partícula de alta energia atinge a partir de fótons de raios X, sejam de elétrons ou de nêutrons, um elétron da camada mais interna do átomo e leva-o para uma camada mais externa. Quando o elétron atingido retorna a sua camada original (mais estável) ocorre uma emissão de raios X característico, sendo estes essenciais para identificação dos elementos presentes na amostra a ser analisada (LENG, 2008).

Essa técnica foi utilizada com a finalidade de quantificar os óxidos presentes nas amostras, dentre eles, SiO_2 , Na_2O , e K_2O , analisando a dissolução (desaparecimento) do SiO_2 em ambientes ricos em álcalis (Na_2O e K_2O).

5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) / ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

A investigação das propriedades do concreto por análises “visuais” ainda é um pouco restrita. Geralmente tais investigações são feitas baseadas em padrões ASTM (American Society for Testing and Materials). Dentre tais padrões de investigação estão a análise petrográfica, resistência à compressão, permeabilidade do íon cloreto e análises química (SARKAR, XUAIMIN e JANA, 2001).

O uso de microscópio é de bastante interesse devido revelação de detalhes que não podem ser observados a olho nu. Para que um microscópio seja considerado de bom desempenho, ele deve fornecer uma boa resolução e fornecimento de imagens nítidas. Tais características estão relacionadas aos curtos comprimentos de onda dos elétrons incidentes (SARKAR, XUAIMIN e JANA, 2001).

O funcionamento dessa técnica baseia-se no ataque da amostra por feixes de elétrons, os quais são produzidos por um canhão de elétron e colimados (direcionados) por lentes condensadoras. É válido ressaltar que todo o sistema é hermeticamente fechado e como respostas, elétrons secundários (SE) são produzidos e raios X recolhidos por um fotomultiplicador para que haja formação de imagem e fornecimento de elementos químicos relativos à amostra analisada. Os SE são responsáveis pelo contraste topográfico da superfície da amostra e os elétrons retroespalhados (BSE) estão voltados para detecção de densidade

atômica que pode ser relacionada com o número atômico e densidade dos grãos que forma a amostra (SARKAR, XUAIMIN e JANA, 2001).

Geralmente equipamentos de MEV vem acoplado o EDX (espectroscopia de energia dispersiva), responsável por obter análise elementar ao examinar a microestrutura do material. Por se tratar de uma investigação num volume microscópico, muitas vezes é denominada de microanálise. Tornou-se um produto comercial no início de 1970 e rapidamente ganhou popularidade por ser estruturalmente mais simples e mais rápidos. Esta rapidez está relacionada por conseguir recolher sinais de raios X característicos de uma gama de elementos presentes na amostra ao mesmo tempo (LENG, 2008).

(W.F. COLE, 1981), ao analisar produtos de reações em estruturas de concreto envelhecido a partir da técnica MEV/EDX, observou um gel transparente endurecido nos poros do concreto, o qual classificou-o como um produto amorfo, e um material opaco branco, classificado como zeólita. Com o uso do EDX foi possível quantificar os elementos presentes no material zeólita. Sua composição média foi de: 83,7% de Si, 9,9% de Ca, 5,6% de K, 0,8% de Al e Na < 0,3%. (W.F. COLE, 1981) concluiu então que ambos os produtos possuíam composições químicas muito semelhantes.

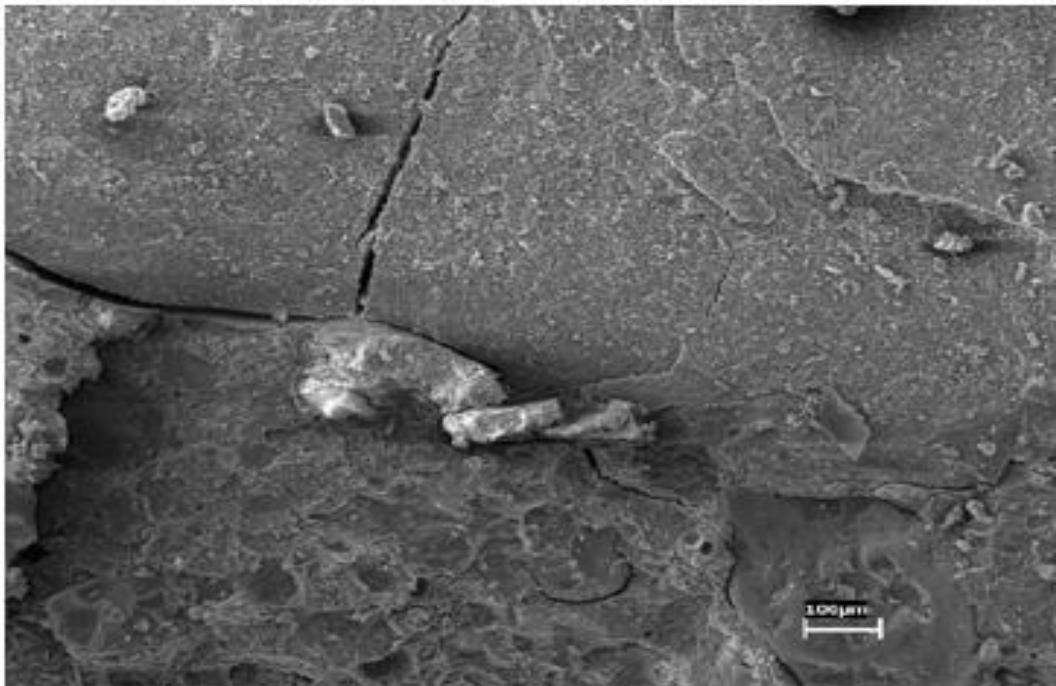


Figura 7: Gel na borda do poro (amorfo).

Fonte: (HASPARYK, 2005)

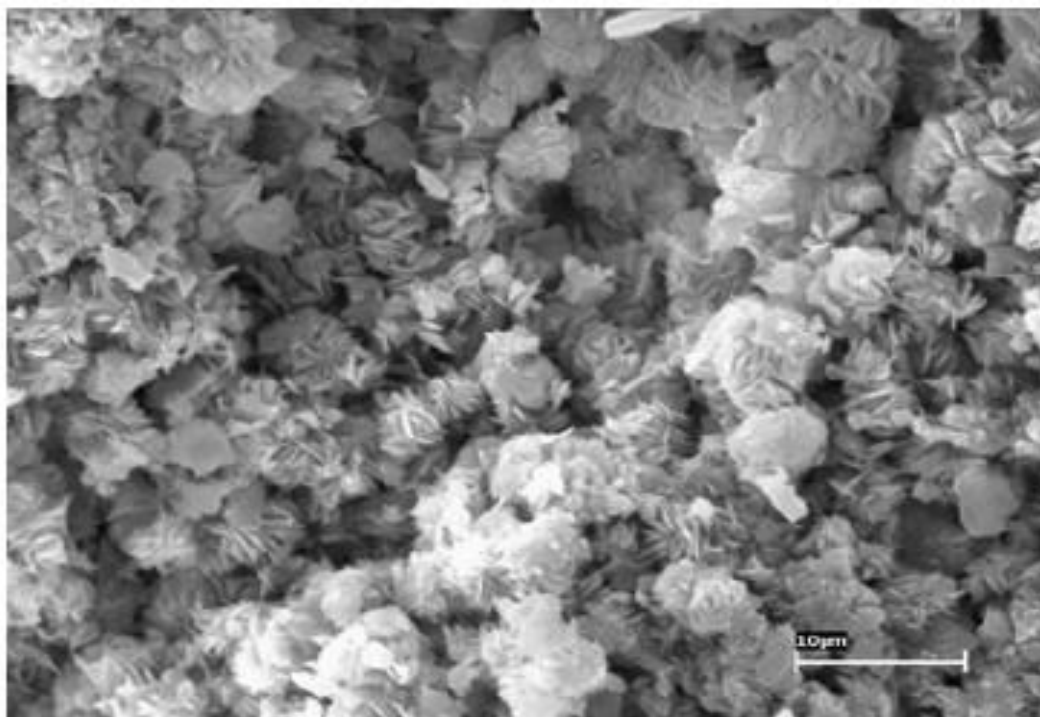


Figura 8: Produtos cristalizados (material branco) da reação presentes nos poros.

Fonte: (HASPARYK, 2005)

6. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentadas as matérias-primas utilizadas e o procedimento experimental aplicado, visando atingir os objetivos mencionados pela pesquisa.

Com a finalidade de uma maior compreensão das matérias-primas utilizadas e as alterações após o processo reacional, foram feitas análises de composição química, de infravermelho e de microestrutura nos laboratórios TECNOMAT – Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais, LAMAB – Laboratório de Materiais e Biosistemas e LSR – Laboratório de Solidificação Rápida.

A pesquisa observou a reatividade de agregados de natureza cristalina com diferentes teores de sódio equivalente ($\%Na_2O_{eq}$) e também de natureza amorfa, e suas devidas alterações com os efeitos da temperatura, molaridade e tipo de álcali durante 28 dias.

Os agregados de natureza cristalina (britas), denominados neste trabalho como Brita 1 e Brita 2 foram coletados nas regiões de Cubati/PB e Crato/CE, respectivamente, o de natureza

amorfa definido como Pirex (vidro) foi adquirido da Casa do Laboratório, instalada na cidade de Recife/PE. A brita 1 foi determinada com um teor de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ menor que 0,6%, teor este especificado pelo projeto de norma 18.200.01-001 e considerado um teor mínimo necessário para ocorrência de reações deletérias. A brita 2 foi determinada com um teor acima de 0,6% de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$.

O fluxograma abaixo mostra como os ensaios se procederam.

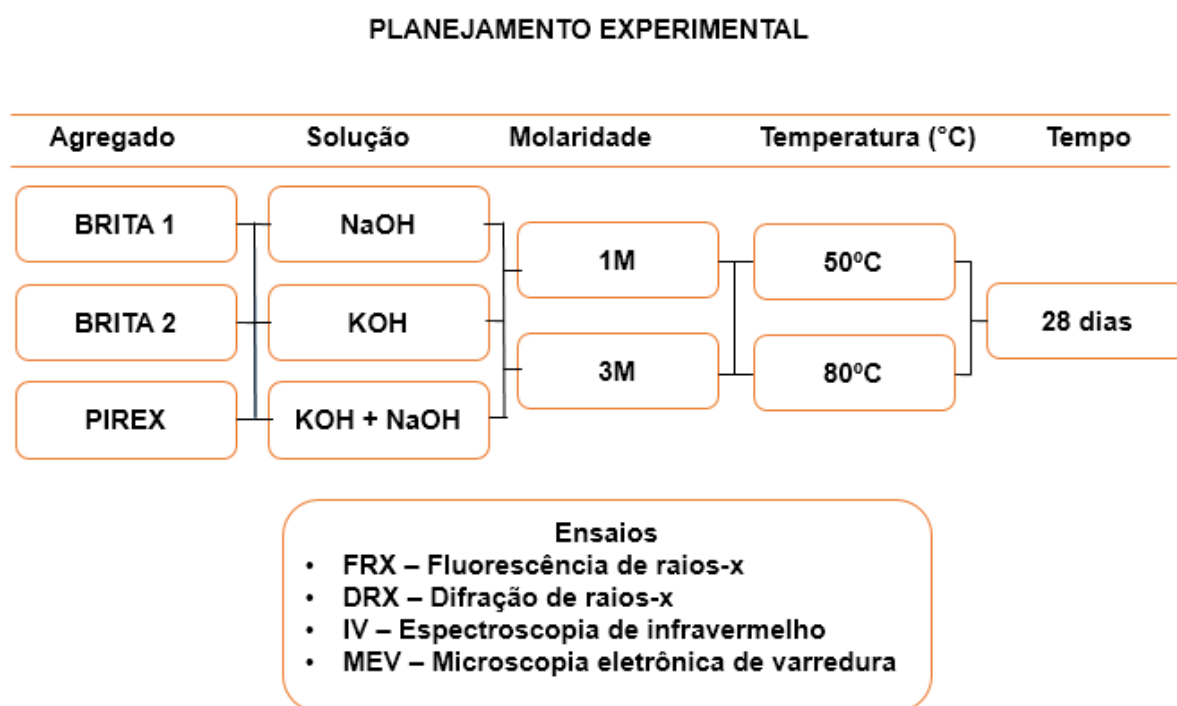


Figura 9: Organograma do planejamento experimental

A partir do fluxograma mostrado acima, ficou estabelecido a síntese de 30 amostras no total, dividida da seguinte forma: 10 amostras para a brita 1, 10 amostras para a brita 2, e 10 amostras para o Pirex. Para um melhor compreensão a nomenclatura da brita 1 após processo reacional, a tabela a seguir demonstra um método de simplificação da nomenclatura. Os demais agregados seguem o mesmo fundamento de simplificação de nomenclatura.

Tabela 2: Método de simplificação da nomenclatura dos agregados após processo reacional

01	Tipo de agregado
1M	Molaridade
Na	Tipo de álcali
50	Temperatura de reação

6.1. MATÉRIAS-PRIMAS

6.1.1. Agregados de natureza Cristalina- Britas

Os agregados de natureza cristalina utilizados nesse trabalho para avaliação das suas respectivas reatividades quanto à formação de produtos de reação, foram coletados das regiões de Cubati/PB e Crato/CE. Ambos foram submetidos à moagem num moinho do tipo triturador centrífugo e jarras de porcelana com bolas de alumina com a finalidade de obter um pó passante na peneira de malha #325. Esse processo teve o intuito de alcançar uma maior área específica de superfície e consequentemente, um aumento na cinética da reação. Após essa etapa, tais agregados passaram por tratamento térmico numa mufla com temperatura de 1000 °C para avaliar a volatilização dos minerais e consequentemente a instabilidade desses minerais com relação a formação de produtos de RAA.

Com a finalidade de síntese dos produtos de reação (gel amorfo e zeólitas) foi empregado 30 gramas de pó e 100 mililitros de solução básica, para que a razão 0,30 sólido/líquido permanecesse constante. Esse procedimento foi baseado em estudos feitos por (ALMEIDA, 2015) de molaridade de géis.



(A)



(B)

Figura 10: (A) Aspecto visual da brita 1 antes da calcinação e (B) Aspecto visual da brita 1 após a calcinação.



(A)



(B)

Figura 11: (A) Aspecto visual da brita 2 antes da calcinação (B) Aspecto visual da brita 2 após a calcinação

6.1.2. Agregado de natureza Amorfa-Pirex

O pirex caracterizado como um material de estrutura amorfa (desordenada), foi obtido pela Casa do Laboratório na cidade de Recife/PE e foi submetido as mesmas etapas de trituração dos agregados cristalinos e com as mesmas finalidades. Contudo, por se tratar de um agregado de natureza amorfa, este não foi submetido ao tratamento térmico à 1000 °C como os demais agregados. A razão 0,3 sólido/líquido também foi aplicada nessa etapa.



Figura 12: Aspecto visual do agregado amorfo (Pirex).

6.1.3. ÁLCALIS – NaOH, KOH e NaOH + KOH

Os hidróxidos de sódio e potássio, NaOH P.A e KOH P.A, respectivamente, foram usados como fontes de álcalis e com o objetivo de analisar suas influências na formação de produtos de reação quando na presença de agregados ricos em sílica. Eles foram fornecidos pela Pernambuco Química S/A da cidade de Recife e preparados em molaridades de 1molar (1M) e 3molar (3M).

A solução preparada a 1M foi embasada na norma (NBR-15577-4, 2008) - Método acelerado de prismas de concreto, e para que houvesse uma análise do fator pH na ocorrência da RAS, foi produzido solução a 3M. Na preparação das soluções de NaOH a 1M foi pesado 40g do próprio reagente e dissolvidos em 1L de água deionizada, para a solução a 3M pesou-se 120g do reagente e dissolvidos em 1L de água deionizada. Para a solução de KOH a 1M, foi

dissolvido 56g do hidróxido em 1L de água deionizada e a 3M pesou-se 168g para 1L de água deionizada. Na obtenção da solução a 1M de NaOH mais KOH, foram misturados 0,5L de cada solução (NaOH e KOH).

6.1.4. Água

A água utilizada para a preparação das soluções acima citadas foi do tipo deionizada, ou seja, isenta de íons. Foi fornecida pelo Laboratório de Microbiologia de Alimentos (LMA) - UFPB.

6.1.5. Condições do Processo Reacional para Síntese dos Produtos de Reação

Sabemos que a cinética da reação (estudo das velocidades de determinada reação) é influenciada por alguns fatores, dentre eles: concentração de reagentes, área superficial e temperatura (M.MAHAN e MYERS, 2014). Maiores concentrações, áreas superficiais de partículas e temperaturas aumentarão o número de colisões e por fim, a cinética da reação. Visando esse intuito, em produzir mais e em um menor intervalo de tempo, as amostras (solução + agregado), sempre na razão 0,3 sólido/líquido, foram submetidas às condições abaixo:

- Tipos de álcalis: NaOH, KOH e NaOH + KOH
- Submissão às temperaturas de 50°C e 80°C
- Concentrações de soluções de 1M e 3M

As amostras in natura foram colocadas em estufa nas temperaturas acima citadas durante 28 dias. As temperaturas escolhidas tem como base a norma (NBR-15577-4, 2008) e (NBR 15577-6, 2008). Após os 28 dias de reação as amostras foram secadas em estufas, nas mesmas temperaturas de reação, até se obter massa constante, trituradas num moinho do tipo triturados centrífugo e jarras de porcelana com bolas de alumina até obtenção de um pó com granulometria passante na malha # 270. Após essas etapas foram levadas as análises de caracterização definidas anteriormente.

As figuras abaixo mostram as amostras após serem sujeitas às condições de temperatura, molaridade e tipos de álcalis durante 28 dias.



Figura 13: Aspecto visual da brita 1 após processo de reação.



Figura 14: Aspecto visual da brita 2 após processo de reação.



Figura 15: Aspecto visual do agregado pirex após processo de reação.

6.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES APLICADAS

6.1.6. Fluorescência de Raios-X

Tendo em vista a identificação dos compostos químicos e seus percentuais presentes nas amostras antes e após o processo de reação foi empregada a fluorescência de raios-X. As amostras foram prensadas na forma de pastilha e analisadas no equipamento Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, modelo XRF-1800 da marca Shimadzu. A análise foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR da UFPB.

6.1.7. Difração de Raios-X

O objetivo da aplicação da técnica de difração de raios-X, foi determinar os minerais presentes antes do processo reacional e os respectivos produtos formados a partir deles, analisando o grau de cristalinidade quando submetidos às condições (molaridade, temperatura e os tipos de álcalis). O equipamento utilizados foi o DRX-D2 Phaser Bruker, empregando uma fonte de radiação $K\alpha$ de cobre, voltagem de aceleração de 30kv e 10mA, com ângulo de

difração de 2θ entre os intervalos de 5° e 65° e largura de passo de $0,02^\circ/s$. O ensaio foi realizado no Laboratório TECNOMAT – Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais.

6.1.8. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A fim de analisar as moléculas presentes nas matérias-primas e nos produtos de reação através das vibrações moleculares foi utilizada a espectroscopia de infravermelho Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). As amostras foram misturadas com brometo de potássio (KBr), por ser um bom material de substrato, prensadas na forma de pastilha à vácuo. O ensaio foi realizado por transmitância (%T), resolução de 4 cm^{-1} e intervalo de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. O objetivo desta caracterização foi observar bandas relacionadas à formação de gel sílico-alcalino e bandas característica de água.

A análise foi realizada no Laboratório de Materiais e Biosistemas- LAMAB/UFPB.

6.1.9. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises por MEV foram realizadas nas amostras submetidas ao processo reacional com a finalidade de identificar possíveis características relacionadas ao processo de RAS, por exemplo, morfologia e desgaste dos grãos. As amostras foram dissolvidas em acetona, dispersas sobre fita de carbono e posteriormente secadas. Todas as amostras passaram por deposição de uma fina camada de material condutor (Au-Ouro) sobre suas superfícies, sendo utilizado detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE) no decorrer das análises. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura – Ambiental Quanta 450 FEI.

A análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais - TECNOMAT.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são expostos os resultados dos ensaios definidos no planejamento experimental, divididos da seguinte forma:

I) Resultados das caracterizações dos agregados antes do processo reacional, identificando os minerais presentes e potencial dos mesmos quanto à formação de produtos de reação álcali-sílica;

II) Resultados relacionados às aplicações das condições a que os agregados foram submetidos: tipo de álcali, molaridade e temperatura.

7.1 RESULTADOS E CARACTERIZAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS

7.1.1. Grau de Cristalinidade

A Tabela 3 apresenta o grau de cristalinidade das matérias-primas, brita 1 e brita 2, antes e após submissão ao tratamento térmico de 1000 °C.

Tabela 3: Grau de Cristalinidade das matérias-primas referentes ao sistema cristalino, antes e após calcinação

Amostra	Grau de cristalinidade antes da calcinação	Grau de cristalinidade após calcinação
Brita 1	84,72 %	92,87 %
Brita 2	26,86 %	42,31 %

Observa-se que após o tratamento térmico ocorre um aumento da cristalinidade das amostras. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de que quanto maior a temperatura, maior o arranjo dos átomos na estrutura cristalina. O aparecimento dos cristais é ativado termicamente, no qual ocorre primeiramente a nucleação e, posteriormente seu crescimento devido à temperatura (A. F. COSTA, 2011) .

7.1.2. Fluorescência de Raios-X

Considerando os resultados obtidos pelo FRX mostrados na Tabela 4, verifica-se que do ponto de vista químico, os agregados (britas e pirex) não apresentam diferenças expressivas em relação às suas composições químicas. Para todos os agregados apresentam-se elevados teores de sílica (SiO₂). As britas 1 e 2 estão de acordo com (WICANDER e MONROE, 2009) quanto à classificação das rochas. Para estes, as rochas são classificadas de acordo com suas composições químicas, em conformidade com a porcentagem de SiO₂. Rochas constituídas por

teores de SiO_2 superiores à 65%, fato ocorrido nas britas acima citadas, são especificadas como rochas ácidas, como por exemplo, as rochas graníticas.

Tabela 4:FRX das amostras utilizadas nos ensaios.

Amostra	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	Outros
Brita 1	97,03	1,13	1,12	0,13	-	0,13	0,41
Brita 2	82,53	2,72	3,49	3,60	2,20	3,32	2,05
Pirex	76,25	8,44	0,13	10,67	0,05	1,4	3,04

A Tabela 5 exemplifica os teores de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ presentes nos agregados para verificação de possível formação de produtos de RAA. Os resultados obtidos foram relacionados com o teor mínimo de álcalis para a ocorrência de reações deletérias, teor este de 0,6% em $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ (A.M.NEVILLE, 2016).

Tabela 5: Teor de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ presentes nas amostras.

Amostra	$\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \% \text{Na}_2\text{O} + 0,658$ $\% \text{K}_2\text{O}$	Teor de álcalis
Brita 1	0,13	Baixo
Brita 2	5,04	Elevado
Pirex	10,70	Elevado

7.1.3. Difração de Raios-X

A seguir estão apresentados os resultados referentes à caracterização mineralógica das britas 1 e 2, antes e após o processo de calcinação à 1000 °C, e do Pirex.

7.1.4. Brita 1

Os difratogramas esquematizados nas figuras 16 e 17 mostram a Brita 1 antes do tratamento térmico e suas transformações após submetida à este processo.

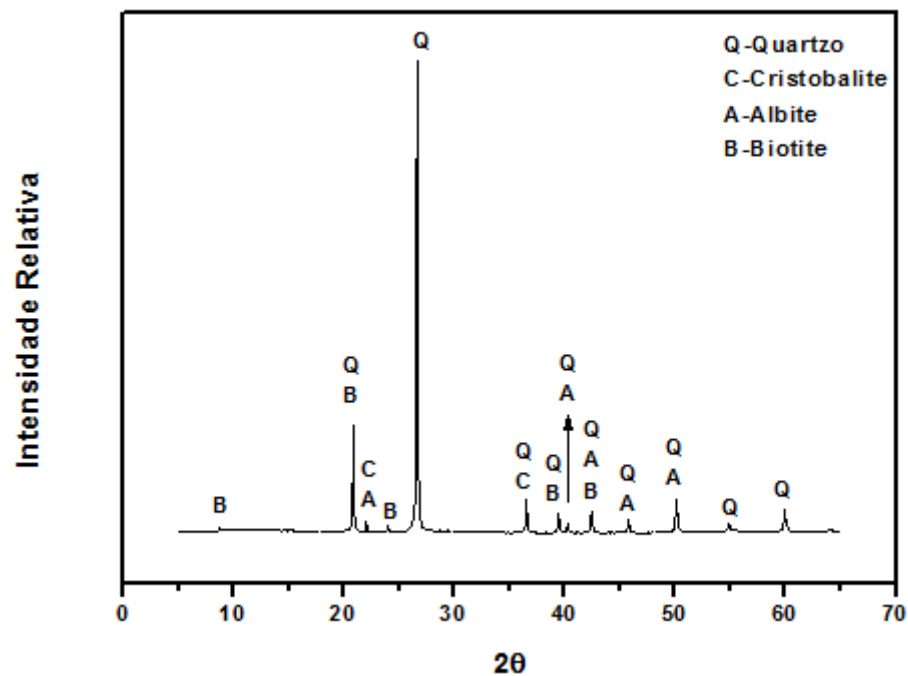


Figura 16: Difratograma da Brita 1 antes do processo de calcinação

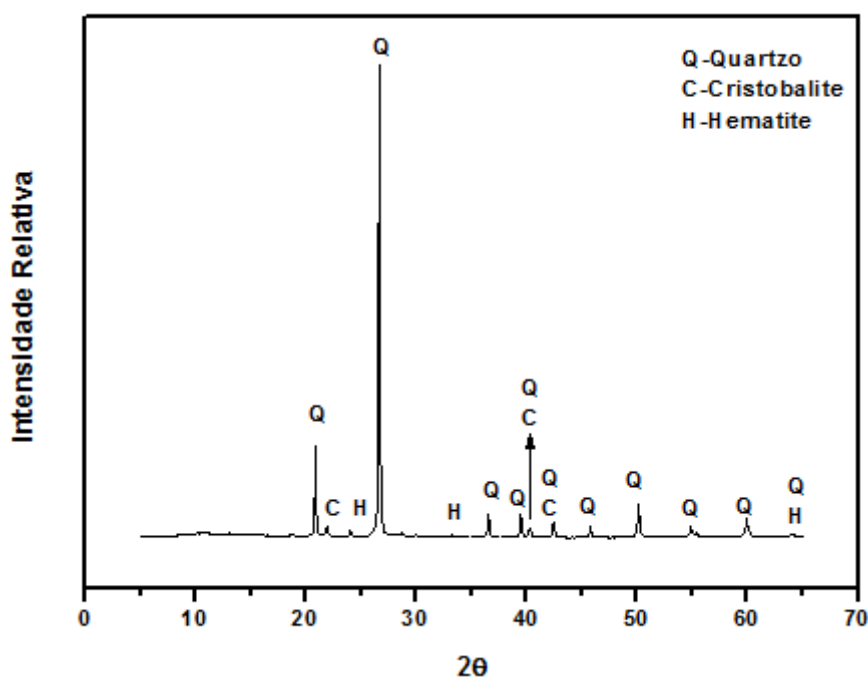


Figura 17: Difratoograma da Brita 1 após calcinação.

A figura 16 expõe a cristalinidade e os minerais presentes na Brita 1 antes de exposto ao tratamento térmico. Os minerais identificados antecedentes ao processo de calcinação e suas respectivas composições químicas, foram: *quartzo* (SiO_2), *cristobalite* (SiO_2), *albite* ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e *biotite* ($\text{KFe}_3(\text{FeSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Os minerais *quartzo*, *cristobalite* e *albite* pertencem a classe dos tectossilicatos, o mineral *biotite*, no entanto, classificado como um filossilicato, pertencente ao grupo das micas.

Confrontando as diferenças e semelhanças entre os difratogramas antes e após a calcinação, constata-se na figura 17 a extinção dos picos correspondentes aos minerais *albite* e *biotite*, evidenciando sua possível instabilidade quanto a formação de produtos de reação (gel amorfo), e surgimento do mineral *hematite* (Fe_2O_3). O aparecimento do mineral *hematite* após o processo de calcinação está possivelmente ligado à oxidação do Fe^{2+} presente no mineral *biotite*.

7.1.5. Brita 2

A seguir estão os difratogramas da Brita 2 antes e após a calcinação, evidenciando suas principais alterações.

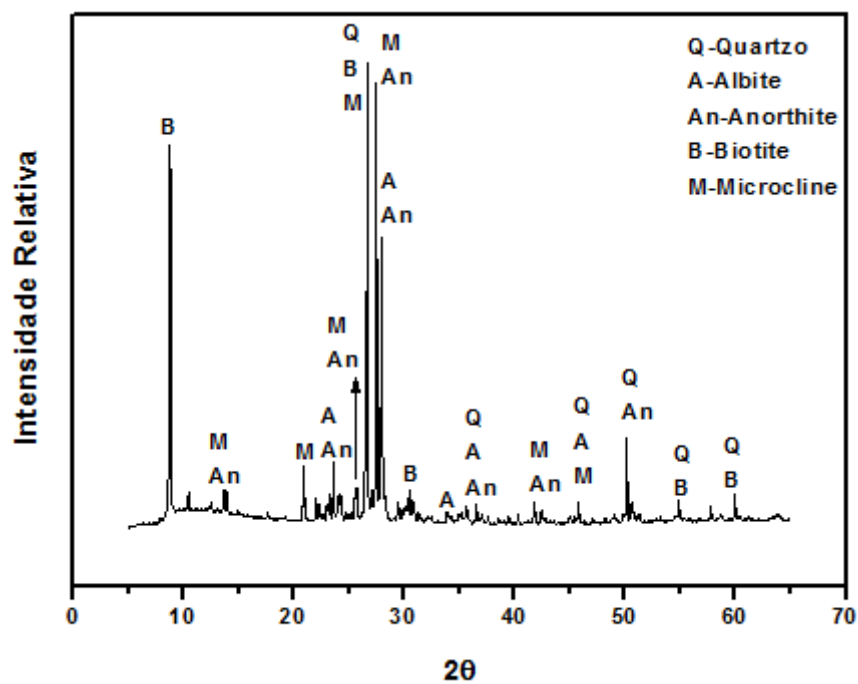


Figura 18: Difratoograma da Brita 2 antes do processo de calcinação.

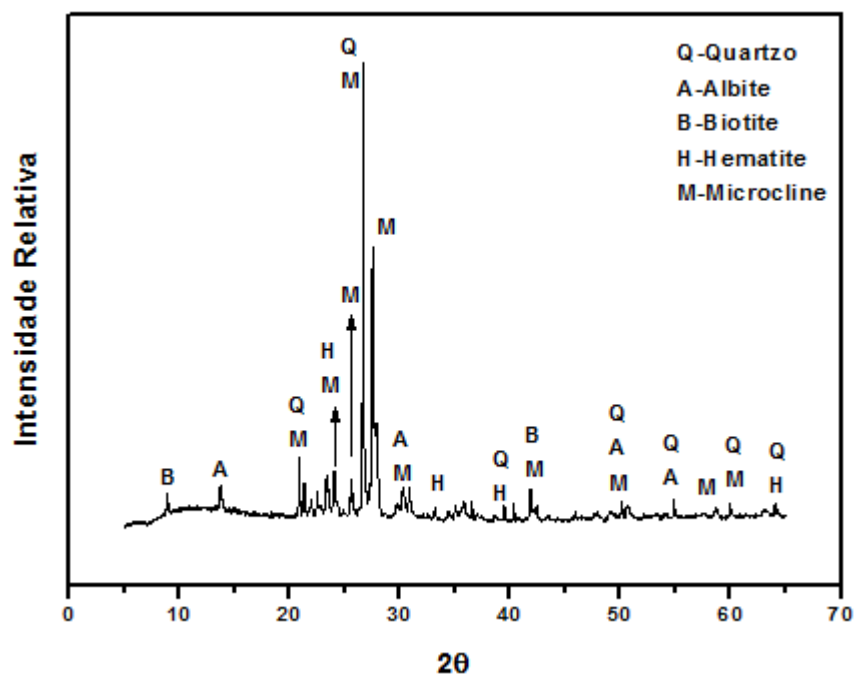


Figura 19: Difratoograma do Brita 2 após o processo de calcinação.

De acordo com os difratogramas da figura 18 e 19, é possível observar uma menor cristalinidade da Brita 2. Os minerais apresentados na figura 18 foram: *quartzo* – SiO_2 , *albite* –

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, *anorthite* – $\text{Al}_2\text{Ca}(\text{SiO}_4)_2$, *biotite* – $(\text{K}_{1.8}\text{Na}_{0.15}\text{Ba}_{0.05})(\text{Mg}_{3.26}\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.74})(\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{5.5}^{0.20})\text{O}_{1.85}(\text{OH})_{2.15}$ e *microcline* – KAlSi_3O_8 . Após o tratamento térmico, figura 19, percebe-se diminuição da intensidade do pico relacionado ao mineral *biotite*, como também a presença do mineral, *hematite* (Fe_2O_3).

7.1.6. Pirex

A partir da figura 20 é constatada o grau de amorficidade do material pirex, com a presença apenas do mineral *quartzo* – SiO_2 , indicando uma maior desordenação de sua estrutura e provavelmente uma maior vulnerabilidade quanto à formação de produtos RAA, devido a penetração de íons OH^- , Na^+ e K^+ (GLASSER e N.KATAOKA, 1980).

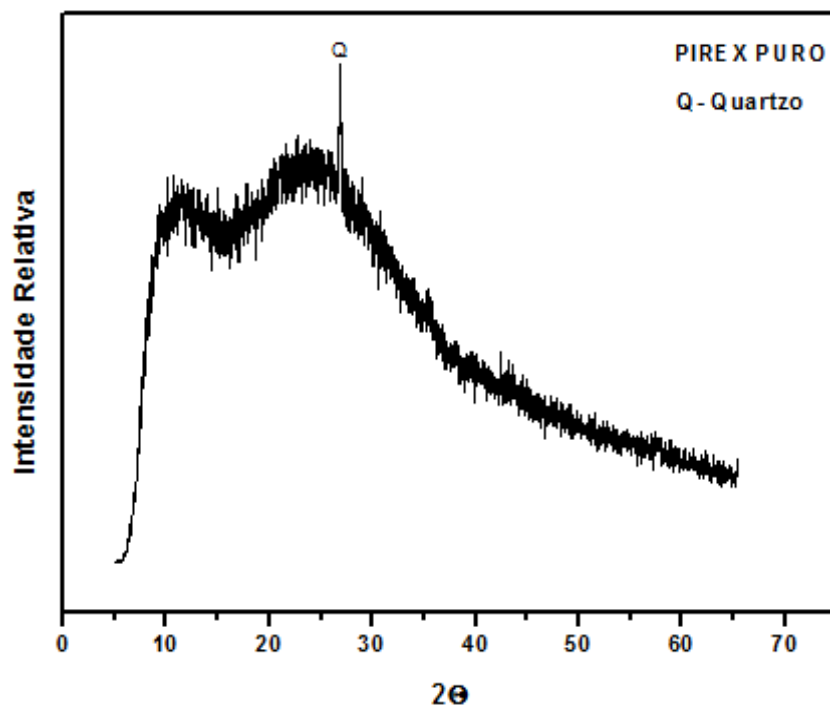


Figura 20: Difratograma do Pirex.

7.1.7. Espectroscopia de Infravermelho

Nas figuras 21, 22, 23, 24 e 25 estão apresentadas as informações sobre as vibrações geradas pelas ligações químicas das matérias primas utilizadas. As explicações das bandas obtidas pela espectroscopia de infravermelho estão de acordo com informações apresentadas por outros pesquisadores (HASPARYK, 2005) (CRIADO, FERNANDEZ-JIMENEZ e PALOMO, 2007) (AARÃO e SCHOLZ, 2016).

- Brita 1

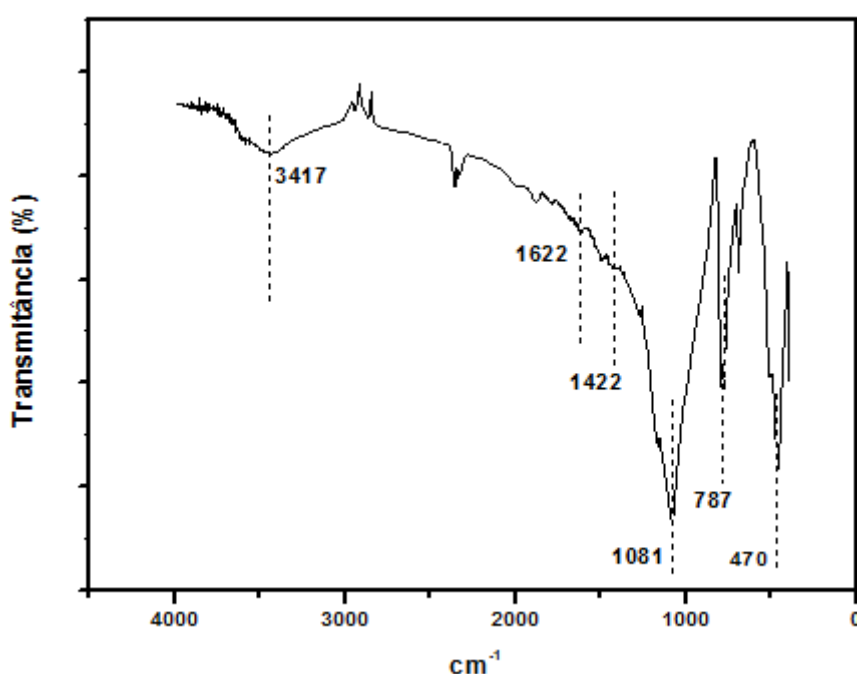


Figura 21: Espectro de infravermelho do Brita 1 antes do processo de calcinação

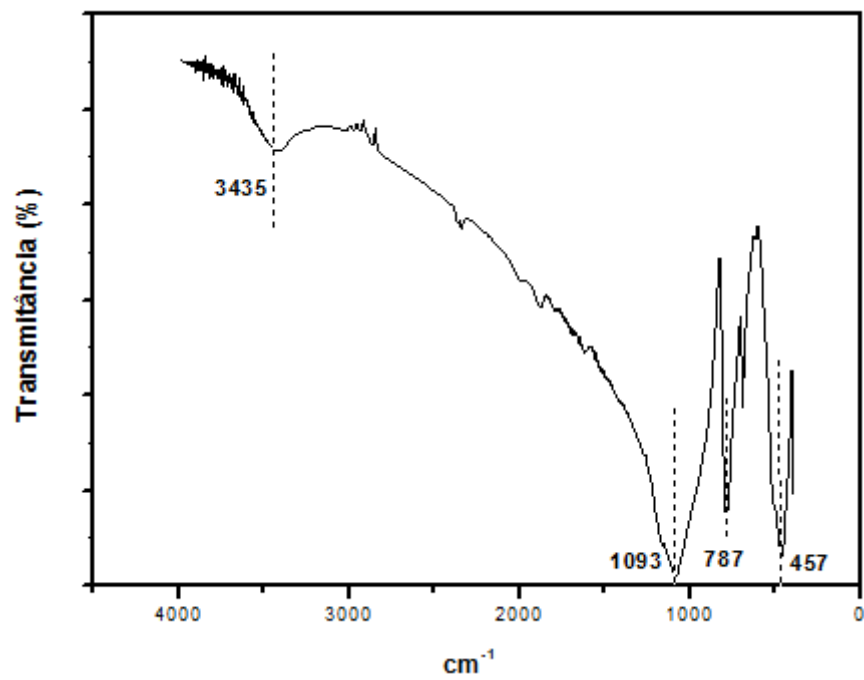


Figura 22: Espectro de infravermelho do Brita 1 após o processo de calcinação

- Brita 2

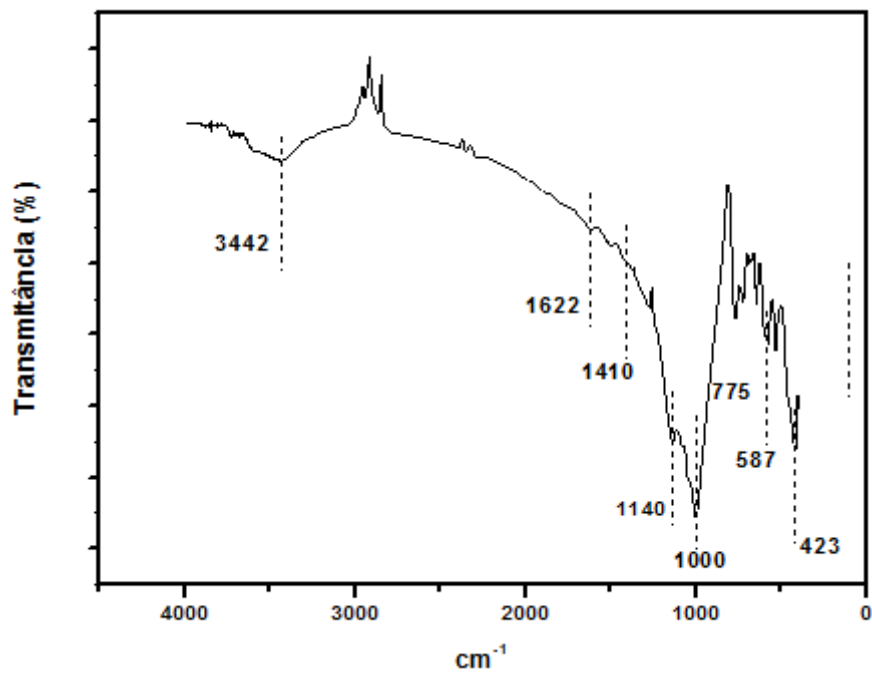


Figura 23: Espectro de infravermelho do Brita 2 antes do processo de calcinação

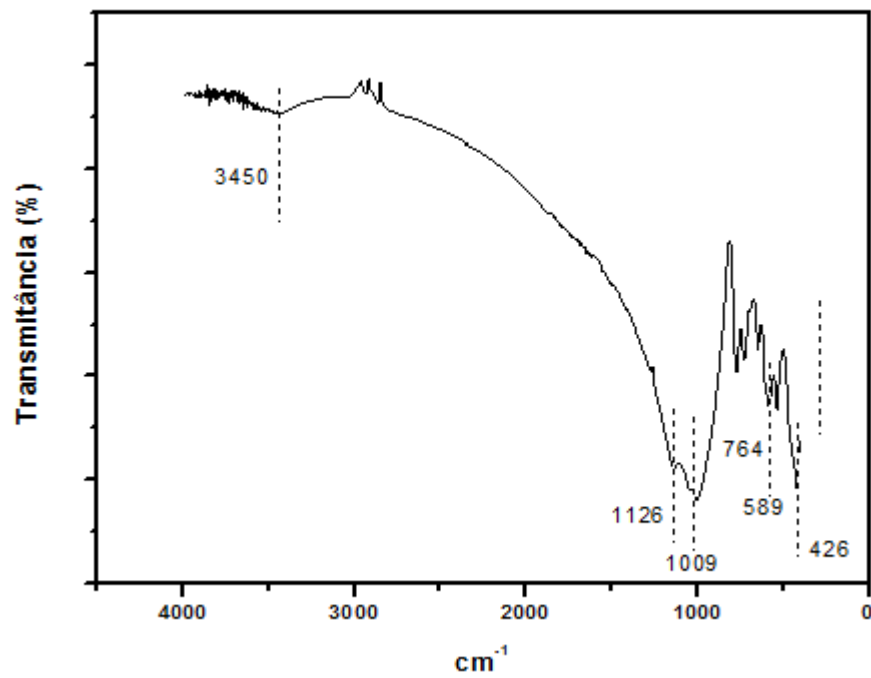


Figura 24: Espectro de infravermelho do Brita 2 após o processo de calcinação

- Agregado pirex

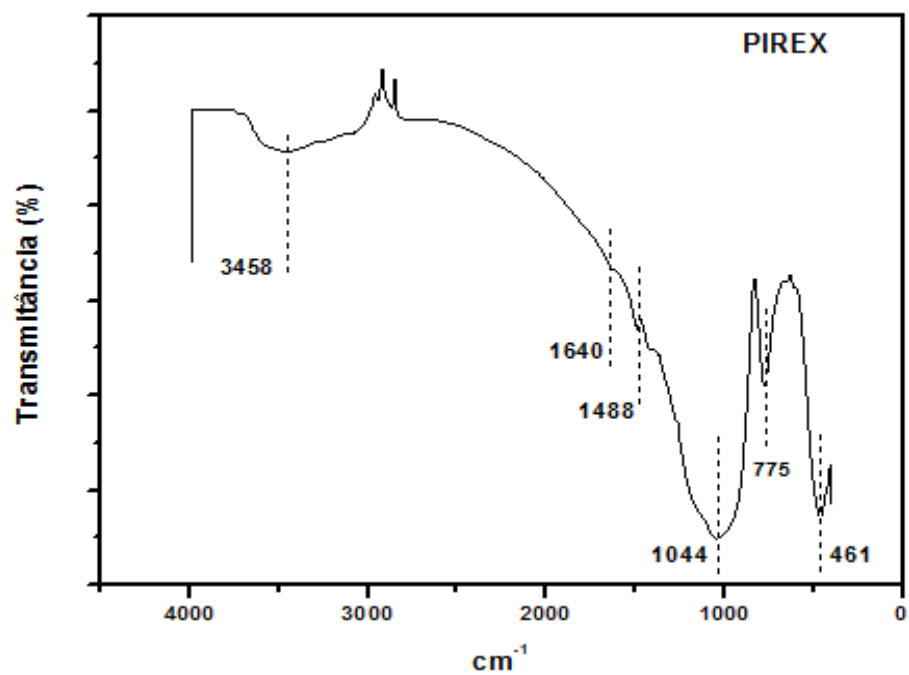


Figura 25: Espectro de infravermelho do Pirex.

Conforme as figuras 21, 22, 23, 24 e 25 verificam-se bandas comuns todos os espectros analisados:

- 3417-3458 cm^{-1} : Vibrações de estiramento X-OH (X=Si,OH), atribuída ao OH
- 1000-1140 cm^{-1} : Vibrações de estiramento simétrico Si-O
- 764-787 cm^{-1} e 423-470: Vibrações externas das diferentes estruturas cíclicas de T-O₄ (T=Al,Si) existentes em silicatos e aluminatos

As seguintes bandas são referentes às britas 1 e 2 antes do processo de calcinação e ao agregado pirex:

- 1622-1640 cm^{-1} : Vibrações de deformação OH (H₂O) da água
- 1410-1488 cm^{-1} : Vibrações CO (CO₃²⁻) dos ânions carbonatos

Nos espectros de infravermelho da brita 2 antes e após à calcinação, apresentam bandas em torno de 580 cm^{-1} , constatando a presença de ligações Si-O-Si.

É possível observar certa alteração na banda relacionada ao T-O₄, evidenciando uma possível desordenação da sua estrutura cristalina quando submetido à temperatura de 1000 °C. A banda característica das ligações Si-O também sofre alteração, tornando-se mais alargada, e uma provável deterioração da estrutura cristalina, devido à quebra das ligações químicas. Para o agregado pirex, a banda Si-O possui uma maior amplificação em relação às britas 1 e 2 puros, indicando maior desarranjo das suas estruturas.

7.2. RESULTADOS POSTERIORES AO PROCESSO REACIONAL

Os resultados seguintes são pertinentes às amostras quando expostas as condições de temperatura, molaridade e tipo de álcali.

7.2.3. Fluorescência de Raios-X

- Brita 1

As tabelas 6, 7 e 8 apresentam os resultados dos ensaios de FRX realizada na amostra após às condições citadas anteriormente.

Tabela 6: Fluorescência de raios-x da brita 1 em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 50°C e 28 dias.

Amostra	SiO₂	CaO	Fe₂O₃	Na₂O	K₂O	Al₂O₃	Outros
011MNa50	94,15	0,60	0,76	2,35	0,16	1,60	0,32
011MK50	95,74	0,54	0,73	0,10	1,36	1,18	0,30
011MNaK50	93,87	1,16	1,46	1,01	1,52	0,40	0,48
013MNa50	87,13	0,85	1,09	8,87	0,17	1,38	0,45
013MK50	91,89	0,68	0,90	0,14	5,25	0,75	0,31

- Brita 2

Tabela 7: Fluorescência de raios-x da Brita 2 em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 50°C e 28 dias.

Amostra	SiO₂	CaO	Fe₂O₃	Na₂O	K₂O	Al₂O₃	Outros
021MNa50	78,89	2,62	3,18	6,89	0,90	5,42	2,02
021MK50	81,19	2,66	3,41	3,50	2,12	5,34	1,71
021MNaK50	81,52	2,37	2,83	4,29	1,59	5,63	1,71
023MNa50	68,32	2,42	2,97	18,88	0,82	4,17	1,82
023MK50	83,18	2,05	2,46	3,26	2,07	5,54	1,38

- Agregado pirex

Tabela 8:Fluorescência de raios-x do pirex em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 50°C e 28 dias.

Amostra	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Outros
P1MNa50	71,28	10,66	0,19	12,89	0,05	1,44	3,51
P1MK50	76,37	9,18	0,15	8,02	1,53	1,19	3,52
P1MNaK50	73,59	9,94	0,15	10,85	0,76	1,27	3,40
P3MNa50	56,74	12,48	0,19	25,81	0,03	1,06	3,66
P3MK50	75,44	8,52	0,13	6,49	3,88	1,27	4,24

De acordo com as tabelas 6, 7 e 8 é possível observar maiores percentuais de Na₂O nas amostras 011MNa50, 013MNa50, 021MNa50, 023MNa50, P1MNa50 e P3MNa50. Este resultado pode ser explicado pelo efeito da polarização.

De acordo com os pesquisadores (GARTNER e MACPHEE, 2011) o íon Na⁺ permite uma maior polarização do íon O²⁻ presente no silicato (SiO₄) devido seu menor raio (r) e maior densidade de carga (Z/r). Consequentemente, esse menor raio e maior densidade de carga podem influenciar a condensação e possivelmente os mecanismo de formação de gel. No entanto, o íon K⁺ tende à formar um par iônico com a superfície negativa do silicato através de uma associação eletrostática, não permitindo o processo de geilificação. Esta tendência de formação de pares iônicos com íons de silicatos em solução aquosa é intensificada com o aumento do raio iônico do metal alcalino. A seguir estão apresentados na tabela 9 os raios e as densidades de cargas dos íons Na⁺ e K⁺. Uma representação esquemática do efeito de polarização do íon maior O²⁻ pelo íon menor Na⁺ também é demonstrado para melhor visualização da discussão feita anteriormente.

Tabela 9:Raio iônico e densidade de carga dos íons Na⁺ e K⁺

	Na ⁺	K ⁺
Raio (Å)	0,99	1,37
Z/r	1	0,75

Fonte: Adaptada (GARTNER e MACPHEE, 2011)

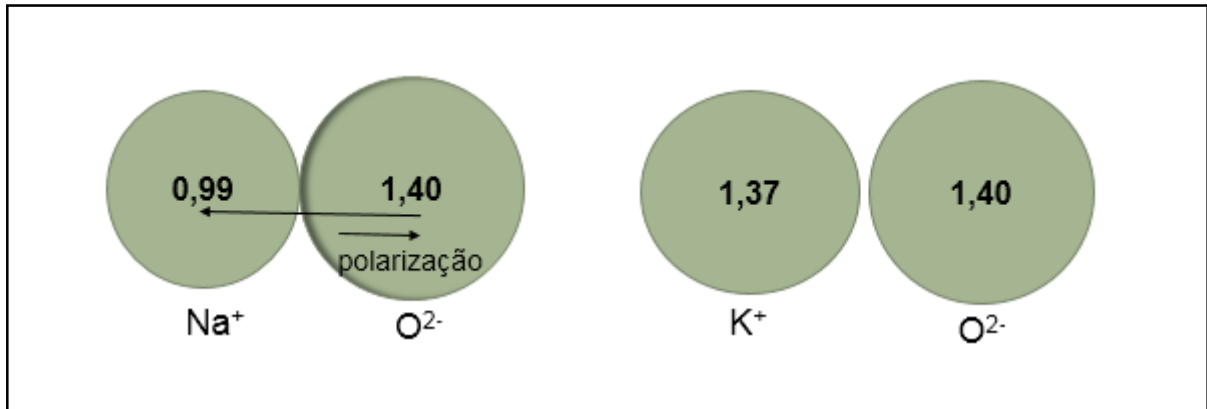


Figura 26: Efeito da polarização do íon O^{2-} pelos íons Na^+ e K^+ .

Fonte: Adaptada (M.MAHAN e MYERS, 2014).

A partir dos percentuais obtidos pela fluorescência de raios-x, foram gerados gráficos para melhor visualização das variações dos teores de SiO_2 , Na_2O e K_2O . Os resultados estão exibidos nas figuras 27 e 28 a seguir.

A representação gráfica da figura 27 expõe as variações dos teores de Na_2O , K_2O em relação ao teor de SiO_2 das amostras utilizadas na pesquisa. Tais variações foram obtidas pela razão entre a soma dos percentuais de Na_2O e K_2O pelo percentual de SiO_2 , $([Na_2O + K_2O] / [SiO_2])$. Observa-se que a quantidade de SiO_2 diminui à medida que a soma de Na_2O e K_2O aumenta, indicando o consumo de SiO_2 e possivelmente formação de produtos álcali-sílica. Essa possível formação de produtos álcali-sílica é crescente da brita 1 (menor teor de Na_2O_{eq}) para o pirex (elevado teor de Na_2O_{eq}).

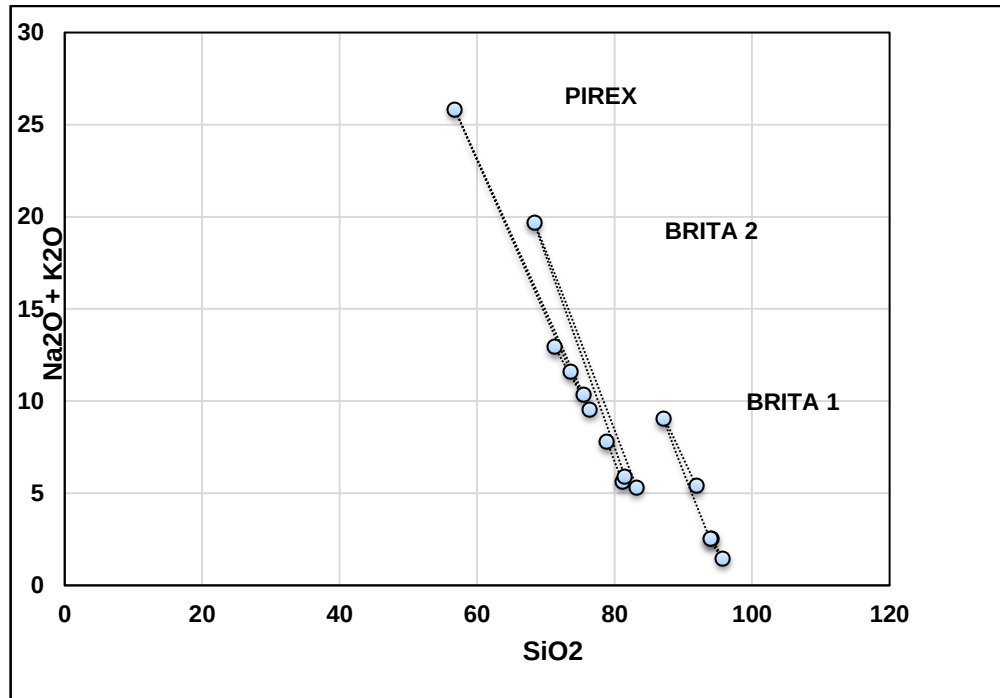


Figura 27: Variações dos teores de SiO₂ e Na₂O + K₂O da brita 1, brita 2, e pirex em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 50°C e 28 dias.

A figura 28 apresenta uma estequiometria aproximada dos produtos de reação formados. O gráfico foi estabelecido pela razão entre a soma dos teores dos álcalis (Na₂O e K₂O) pelo teor de sílica (SiO₂). O resultado dessa razão foi multiplicado por 4, referente ao tetraedro de silício-oxigênio. Constatou-se a brita 1 apresenta um menor teor de álcalis em relação ao tetraedro silício-oxigênio, já a brita 2 e o pirex, teores mais elevados.

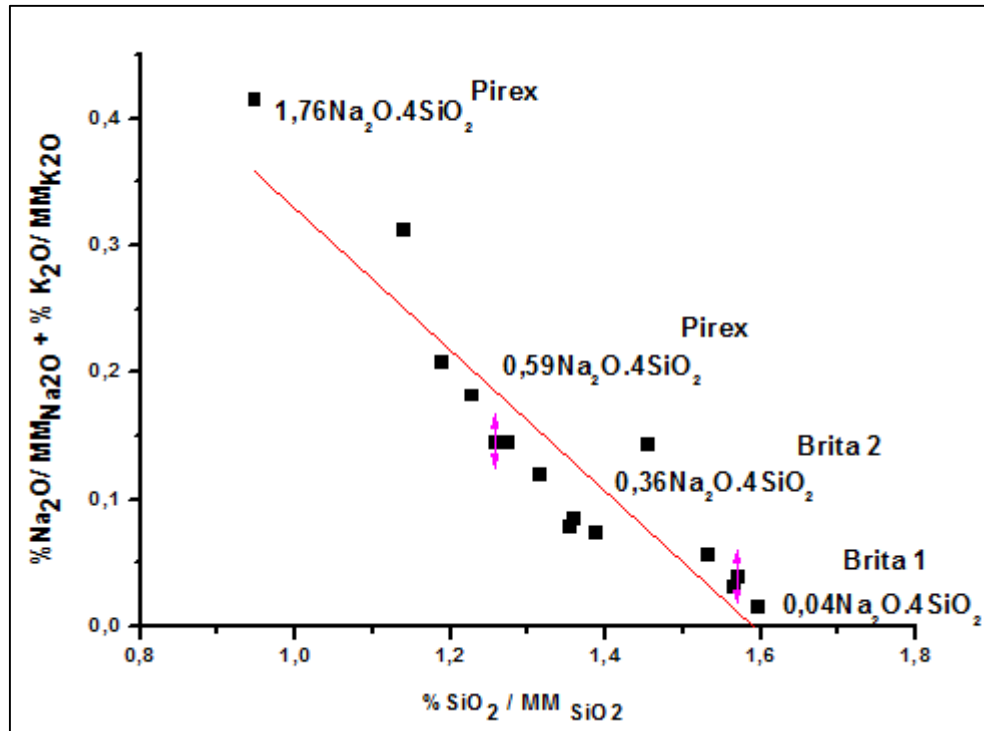


Figura 28: Relações e Na₂O + K₂O/ SiO₂ da brita 1, brita 2, e Pirex em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 50°C e 28 dias.

7.2.4. Difração de Raios-X

Os difratogramas após processo de reação estão mostrados a seguir, com seus respectivos produtos de reação. Conforme os difratogramas apresentados nas figuras 29, 30, 31, 32, 33 e 34 é possível verificar a formação de novas fases cristalinas evidenciando que tais minerais possuem certa instabilidade em meio alcalino e portanto precursores de produtos de RAS

- Brita 1

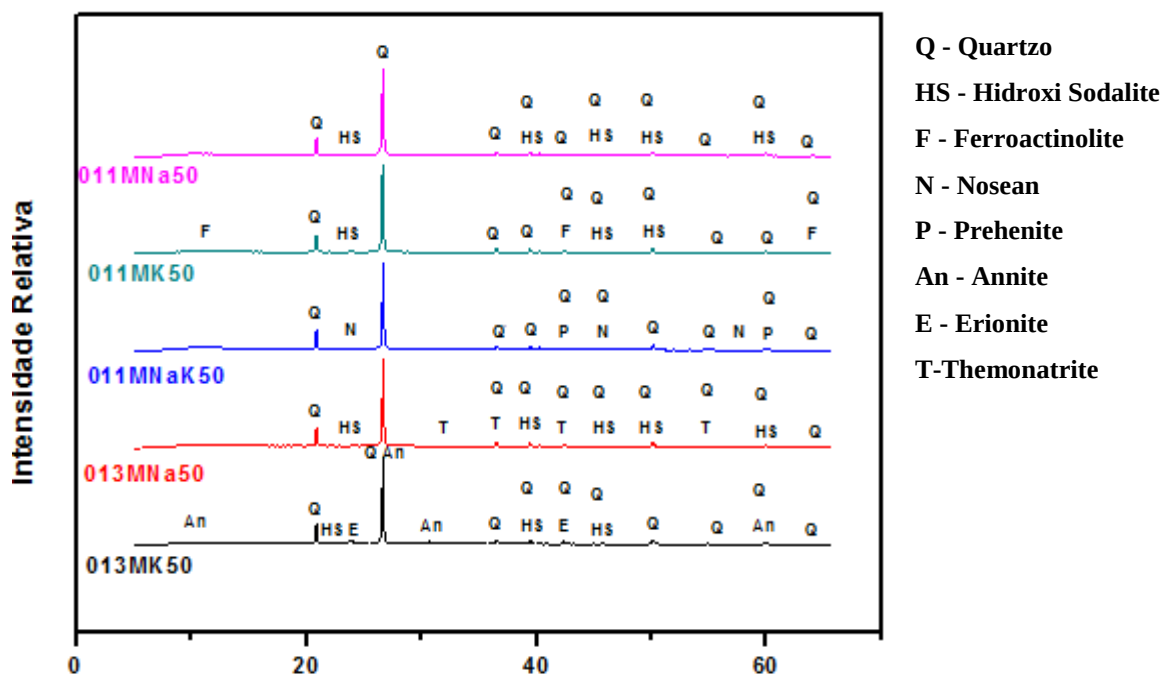


Figura 29: Difratoograma da Brita 1 em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 50°C e 28 dias.

Na figura 29 observa-se a formação de novas fases cristalinas, dentre elas, os minerais *hidroxi-sodalite*, *nosean* e *erionite*, com composições químicas $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{MnO}_4)_{1.46}(\text{OH})_{0.54}$, $\text{Na}_{8.08}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{0.98}(\text{H}_2\text{O})_{0.96}$, $\text{KNaCa}(\text{Si}_{14}\text{Al}_4)\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. O mineral hidroxi-sodalite cuja estrutura cristalina é praticamente semelhante à estrutura do mineral *sodalite*, possui moléculas de água nas cavidades da rede cristalina, denominada água zeolítica, portanto sendo considerado um tipo de zeólita (HENMI, 1986). Esta característica também estar de acordo com os minerais *nosean* e *erionite*.

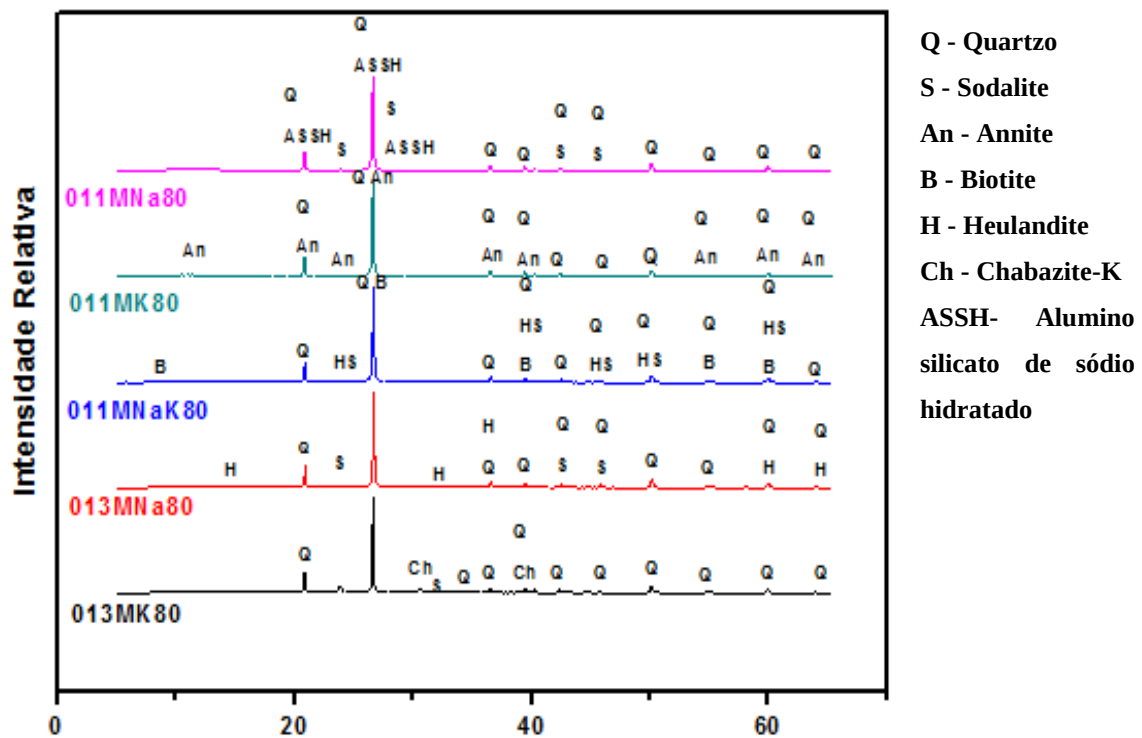


Figura 30: Difratoograma da Brita 1 em solução NaOH, KOH e e NaOH + KOH- 1M, 3M, 80°C e 28 dias.

Dentre os novos minerais formados, a figura 30 constatou-se a presença das fases *annite*, *alumino silicato de sódio hidratado* e também o mineral *heulandite*. Como o mineral *heulandite*, $[(Ca,Na)_2-3Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12(H_2O)]$, o *alumino silicato de sódio hidratado* de composição química, $Na_2Al_2Si_{15.7}O_{35.4} \cdot 8H_2O$, também pertence aos grupos das zeólitas. Já o mineral *annite* é classificado como filossilicato, grupo das micas. Conforme (J.D.DEWAR, 1963) apud (A.M.NEVILLE, 2016), agregados contendo o mineral mica deve ser evitado, isso porque na presença de agente químicos ativos, formados durante o processo de hidratação do cimento pode acontecer alteração do mineral mica para diferentes formas. Além disso, a mica possui uma certa demanda de água, podendo afetar a resistência do concreto devido à má aderência da pasta de cimento e as partículas da mica.

- Brita 2

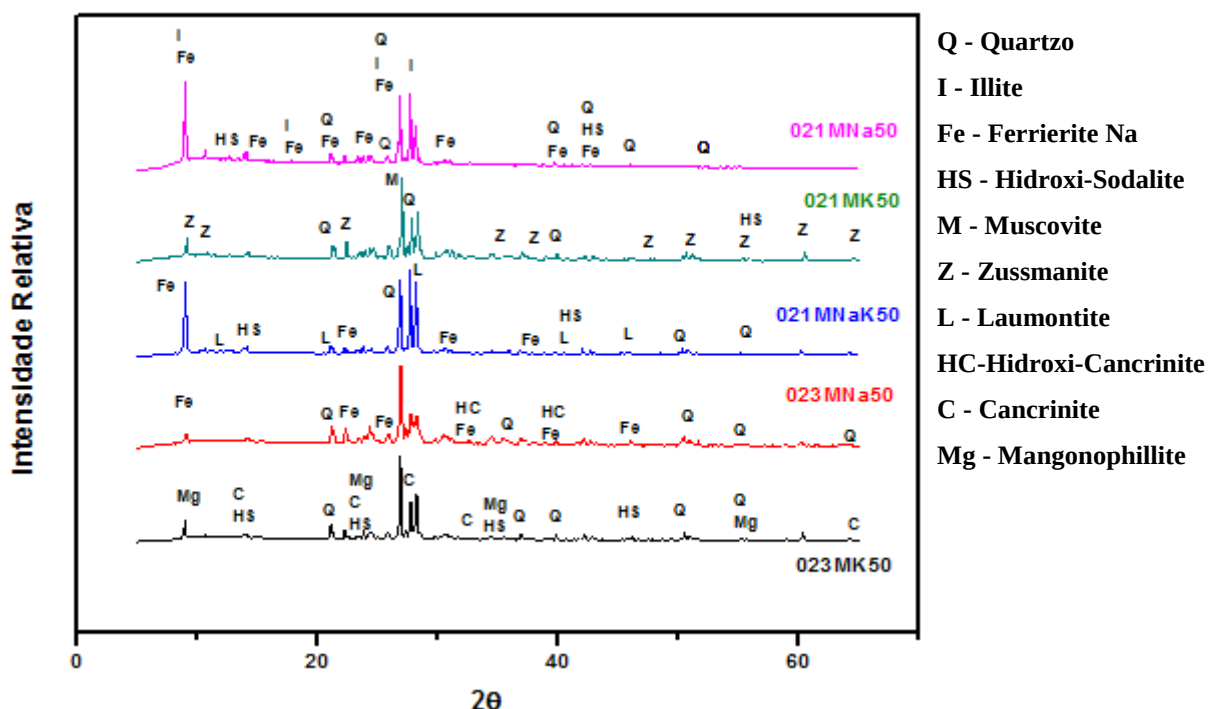


Figura 31: Difratoograma da brita 2 em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 50°C e 28 dias.

O difratograma da figura 31 exibe o aparecimento dos minerais *ferrierite* – $\text{Na} - \text{Na}_{0.96}\text{Al}_2\text{N}_{1.06}\text{Si}_{11.85}\text{O}_{27.71} \cdot 5.28\text{H}_2\text{O}$ (grupo das zeólitas), *zussmanite* - $\text{Fe}_{13}\text{KAlSi}_{17}\text{O}_{42}(\text{OH})_{14}$, *illite* - $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ e *mangonophyllite* - $\text{K}(\text{Mg},\text{Mn},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_5\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, sendo estes dois últimos, pertencentes ao grupo das micas. Tais minerais são especificados devido suas composições químicas apresentarem aproximação da composição química dos produto de RAA.

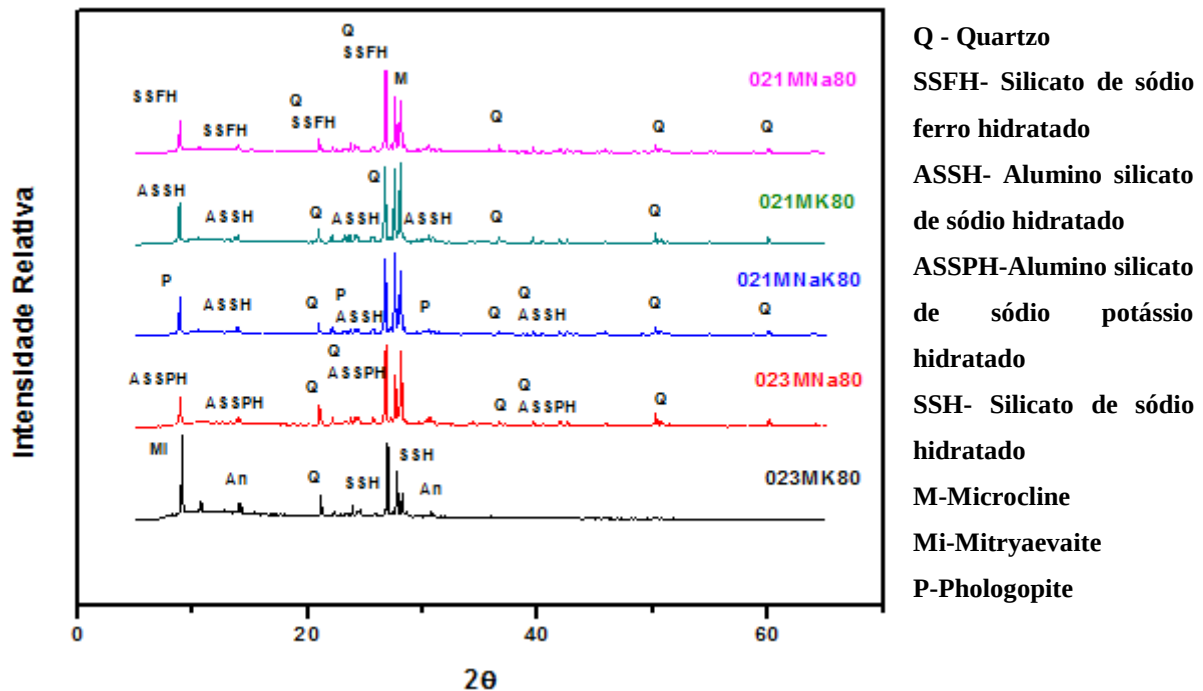


Figura 32: Difratoograma da brita 2 em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 80°C e 28 dias.

Já a figura 32 mostra as fases: *alumino silicato de sódio hidratado*, *alumino silicato de sódio potássio hidratado*, *silicato de sódio ferro hidratado*, *phlogopite* e *mitryaevaite*, com composições químicas $(\text{Na}_2\text{O})_{0.07}(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{70} \cdot 0.97\text{H}_2\text{O}$, $(\text{K}_{0.98}\text{Na}_{0.04})(\text{Mg}_{2.97})(\text{Al}_{1.02}\text{Si}_{2.98})\text{O}_{9.90}\text{F}_{1.94}(\text{OH})_{0.16}$, $\text{Na}_{1.85}\text{H}_{3.6}(\text{FeO}_2)_{5.45}(\text{SiO}_2)_{90.55}$, $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}_{11}[(\text{PO}_4)_{8.7}(\text{SO}_3\text{OH})_{1.3}]\text{F}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Estas fases também possuem composições químicas aproximadas aos produtos de RAA.

A presença dessas novas fases cristalinas, do tipo zeólita, estão de acordo com resultados apresentados pelos pesquisadores (W.F. COLE, 1981) (MARFIL S. A., 1993) ao observarem zeólitas como produto RAS em estruturas de concreto alterado por RAA. Conforme (W.F. COLE, 1981) o gel cristalino se desenvolvem pela cristalização do gel sílico-alcalino amorfo por ser considerado uma fase metaestável e ambos os produtos, amorfo e cristalino, apresentam composições químicas aproximadas.

- Agregado pirex

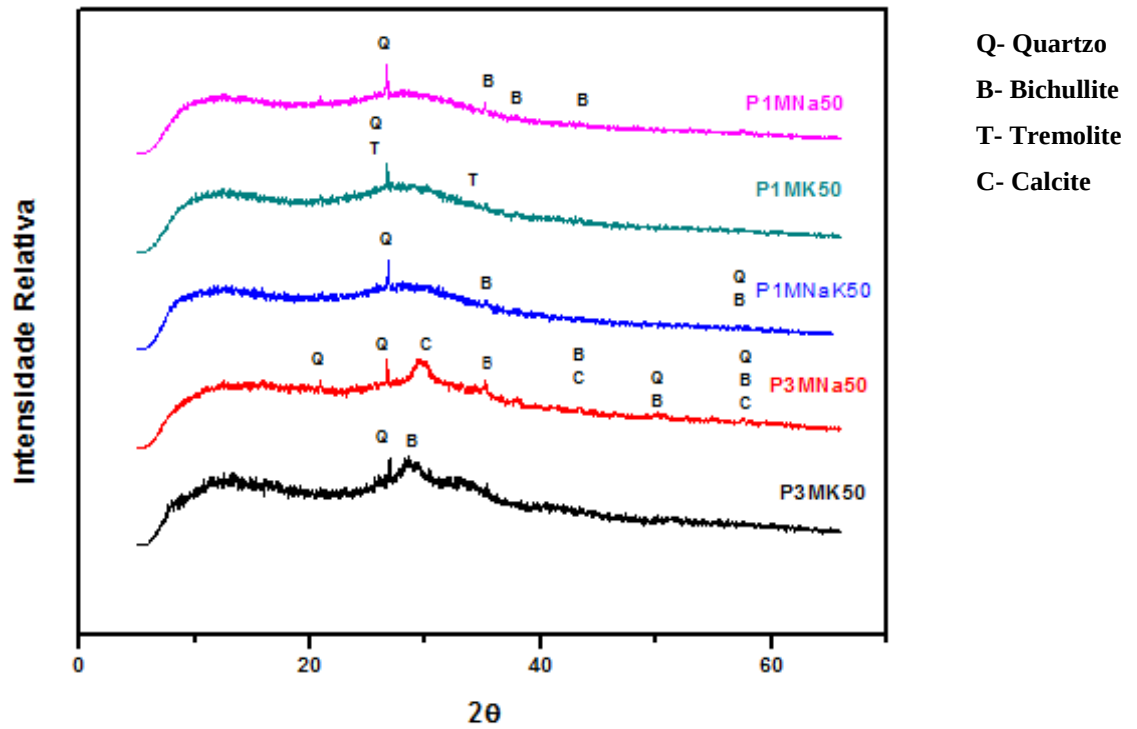


Figura 33: Difratoograma do pirex em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 50°C e 28 dias.

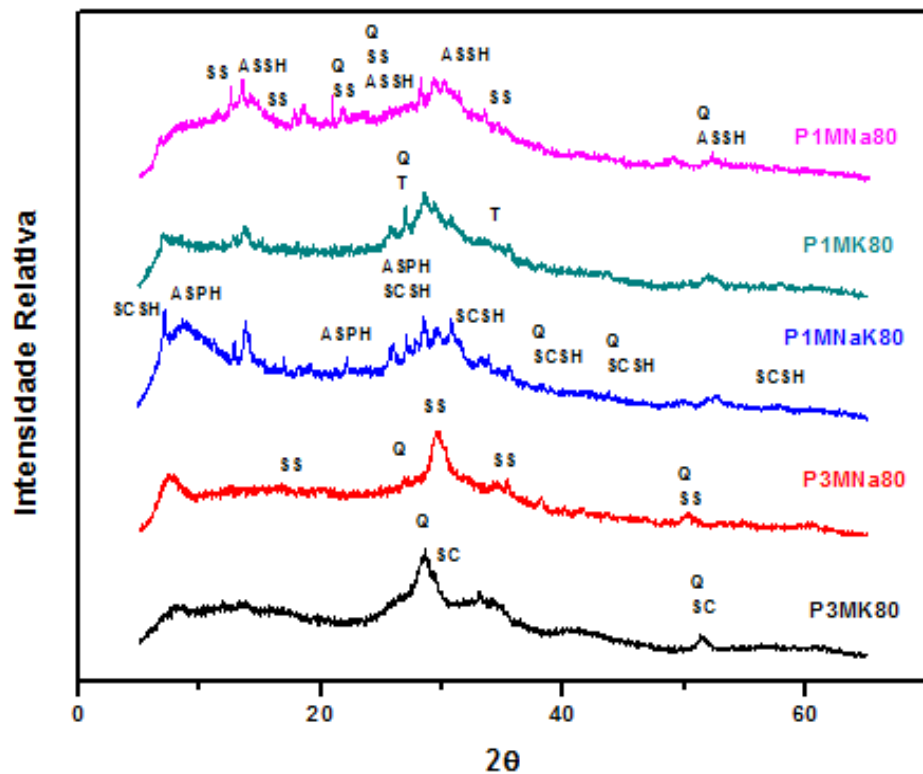


Figura 34: Difratoograma do pirex em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH 1M, 3M, 80°C e 28 dias.

Os difratogramas do agregado amorfo (pirex) exibidos nas figuras 33 e 34, também apresentam novas fases cristalinas. Na figura 23 estão presentes os minerais: *bichullite* - $\text{Ca}_8(\text{Al}_2\text{SiO}_6)_4(\text{OH})_8$, *tremolite* - $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_4)_3$ e *calcite* - $\text{Ca}(\text{CO}_3)$. A figura 24 mostra de silicatos e aluminatos hidratados, dentre eles, *alumino silicato de sódio hidratado* - $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *silicato de cálcio sódio hidratado* - $\text{Ca}_4\text{Na}_4\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$. Comparando estes difratogramas nota-se uma maior perturbação do sistema quando submetido à temperatura 80°C, evidenciando uma maior formação de produtos RAA.

7.2.5. Espectroscopia de Infravermelho

- Brita 1

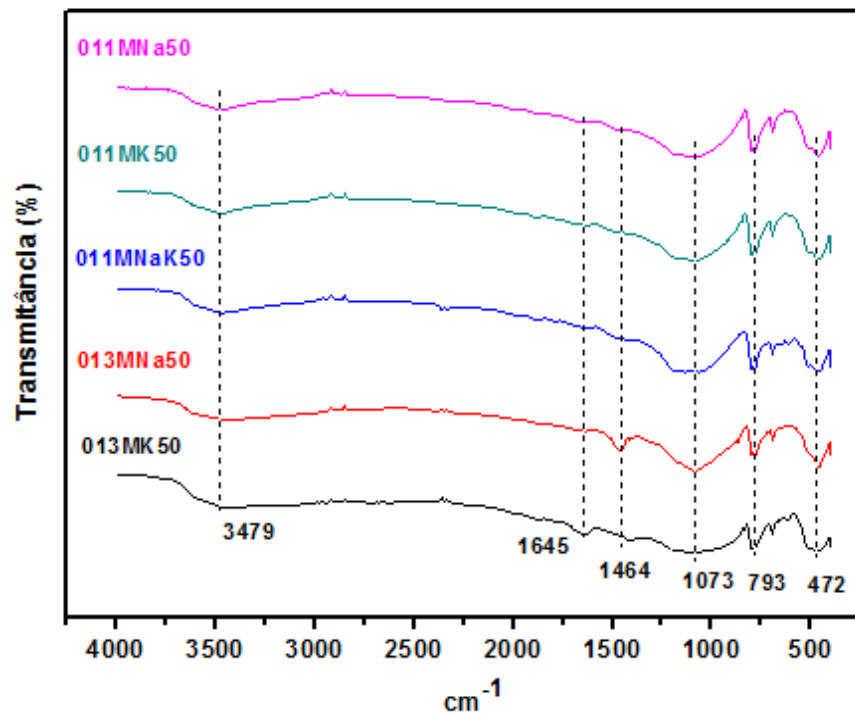


Figura 35: Espectro de infravermelho da Brita 1 em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 28 dias e 50°C.

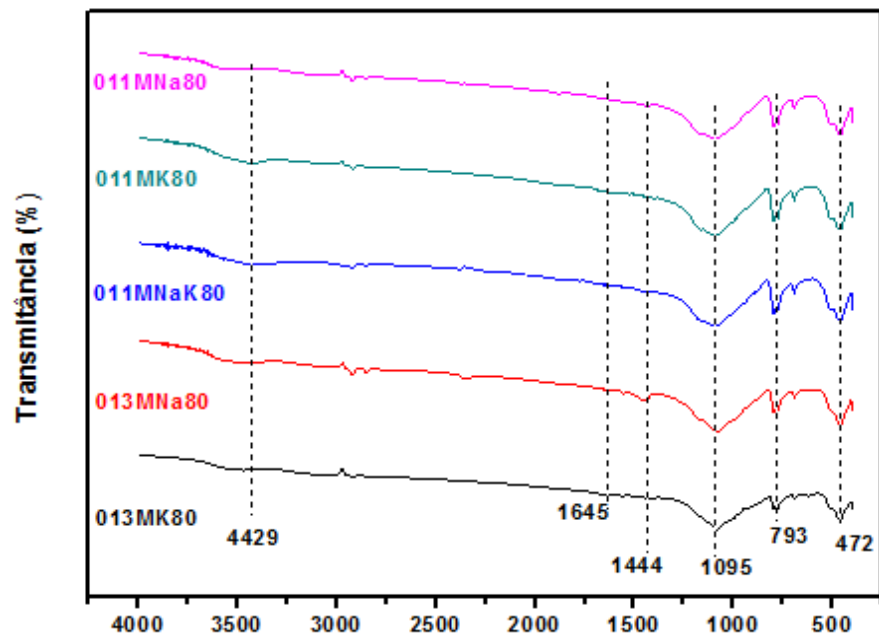


Figura 36: Espectro de infravermelho da brita 1 em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 28 dias e 80°C.

- Brita 2

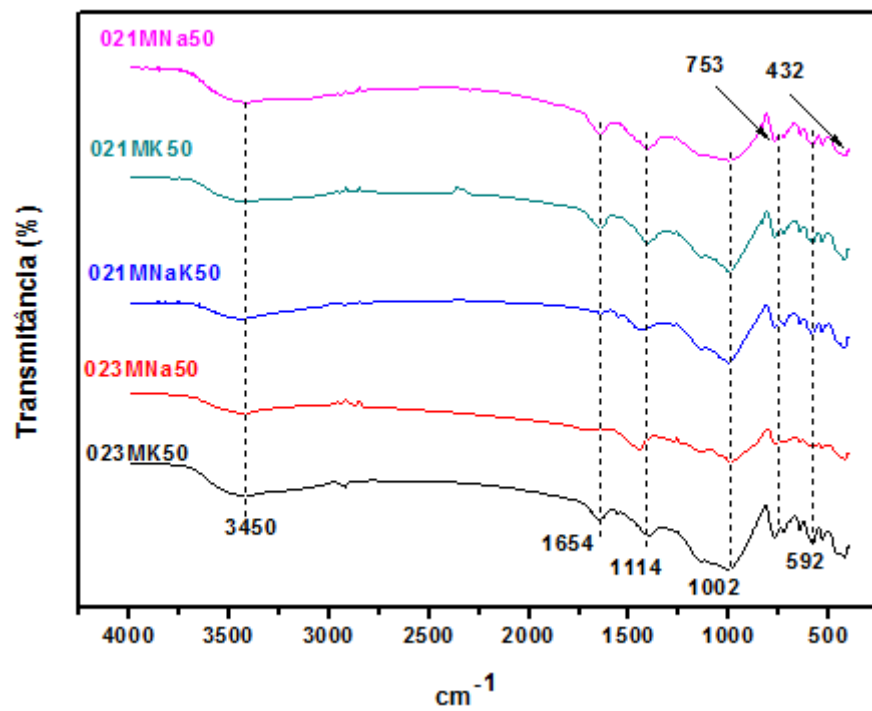


Figura 37: Espectro de infravermelho da brita 2 em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 28 dias e 50°C.

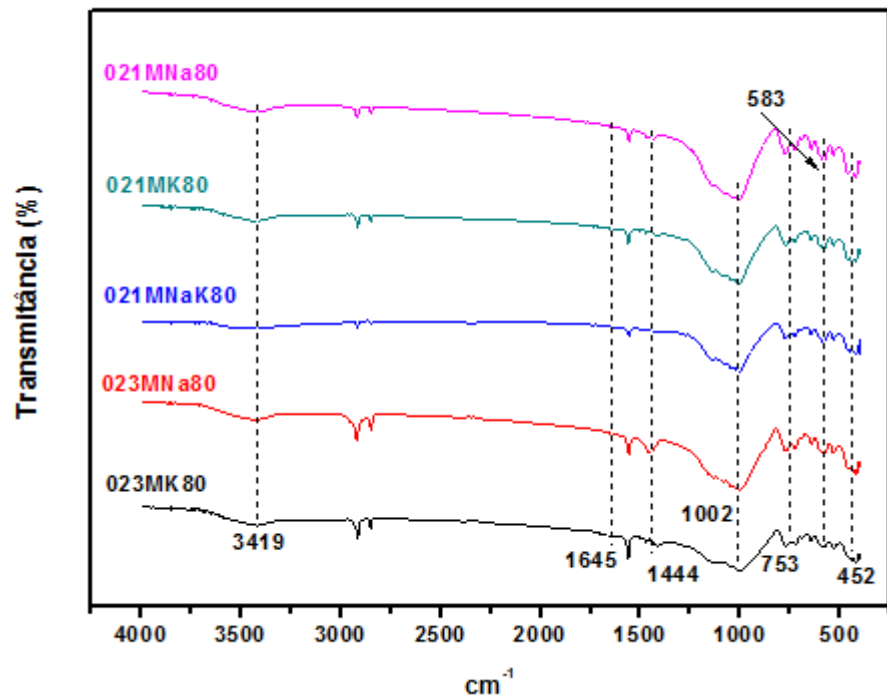


Figura 38: Espectro de infravermelho da brita 2 pirex em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 28 dias e 80°C.

- Agregado pirex

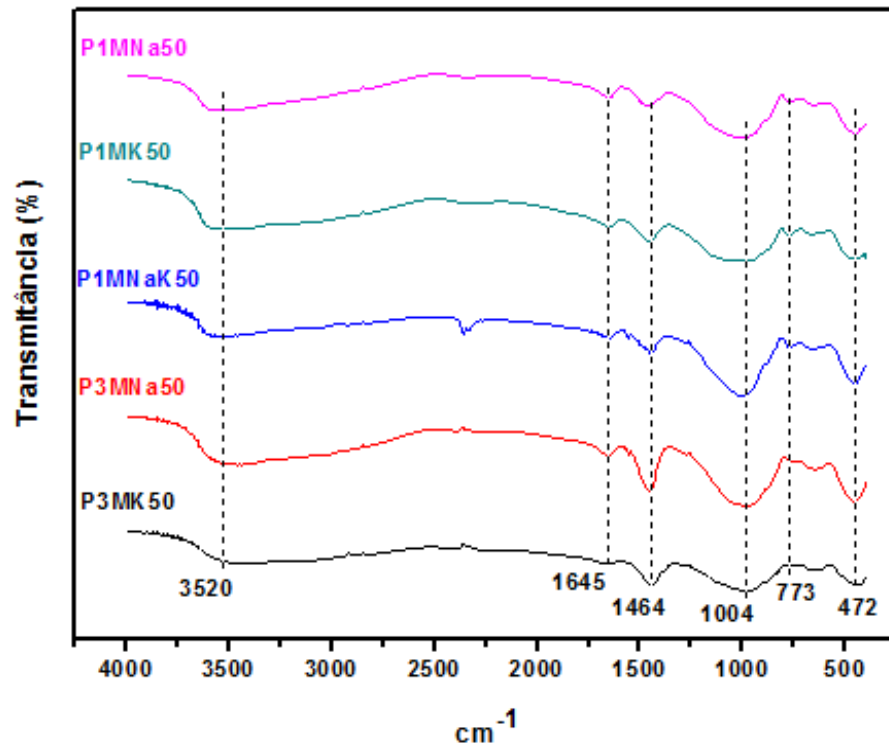


Figura 39: Espectro de infravermelho do agregado pirex em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 28 dias e 50°C

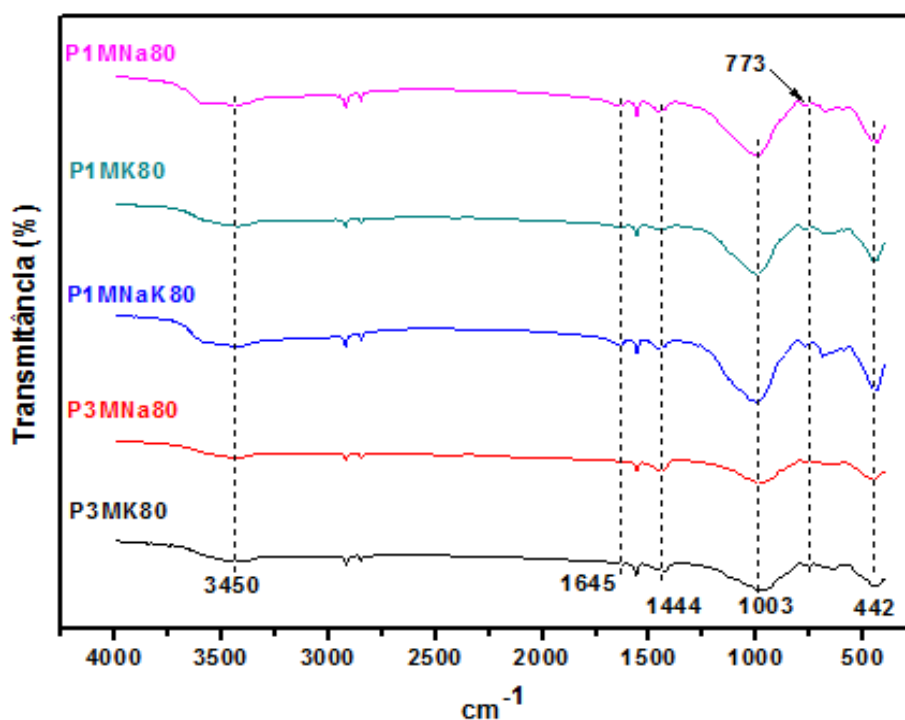


Figura 40: Espectro de infravermelho do agregado pirex em solução NaOH, KOH e NaOH + KOH- 1M, 3M, 28 dias e 80°C.

A partir das análises de espectroscopia de infravermelho das matérias-primas após processo de reação, percebe-se alargamento da banda característica das ligações Si-O em cerca de 1000 cm^{-1} . Estes resultados apontam para bandas correspondentes às vibrações de estiramento Si-O- X^+ (X^+ = íons alcalinos como Na^+ e K^+) e possível formação de gel sílico-alcalino. Tais conclusões estão de acordo com resultados obtidos pelos pesquisadores (HASPARYK, 2005) (GARCÍA-LODEIRO, A.FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, *et al.*, 2007) (ALMEIDA, 2015).

7.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o intuito de complementar as análises e verificar a formação de produtos de RAA, foram realizados ensaios através da microscopia eletrônica de varredura – MEV. As imagens estão mostradas abaixo.

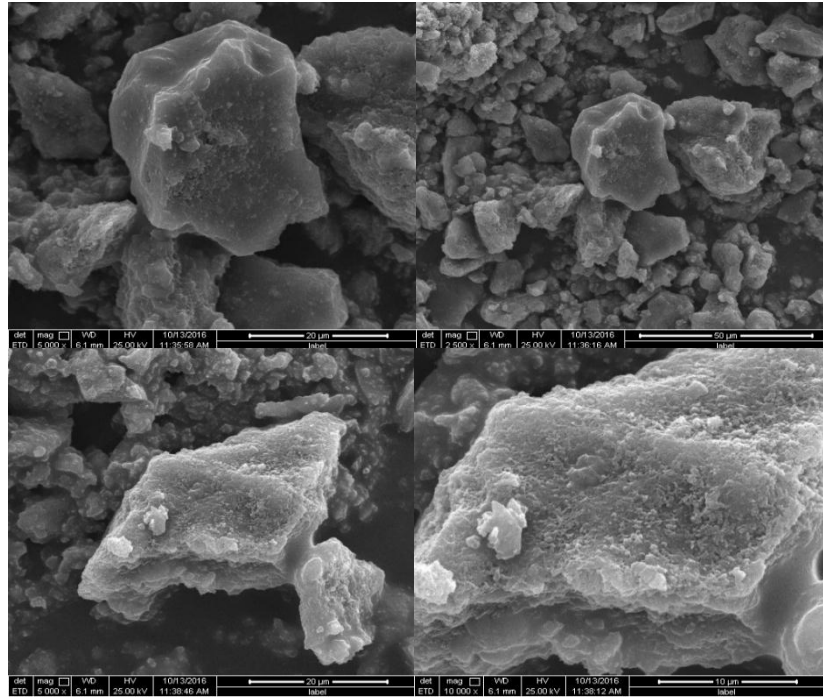


Figura 41: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 011MK50.

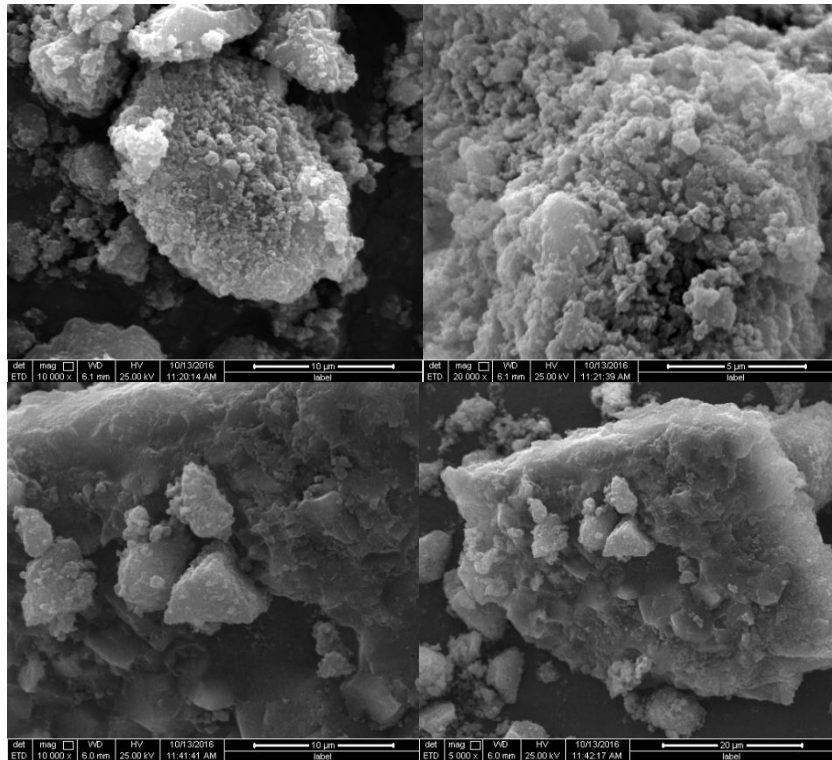


Figura 42: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 011MNaK50.

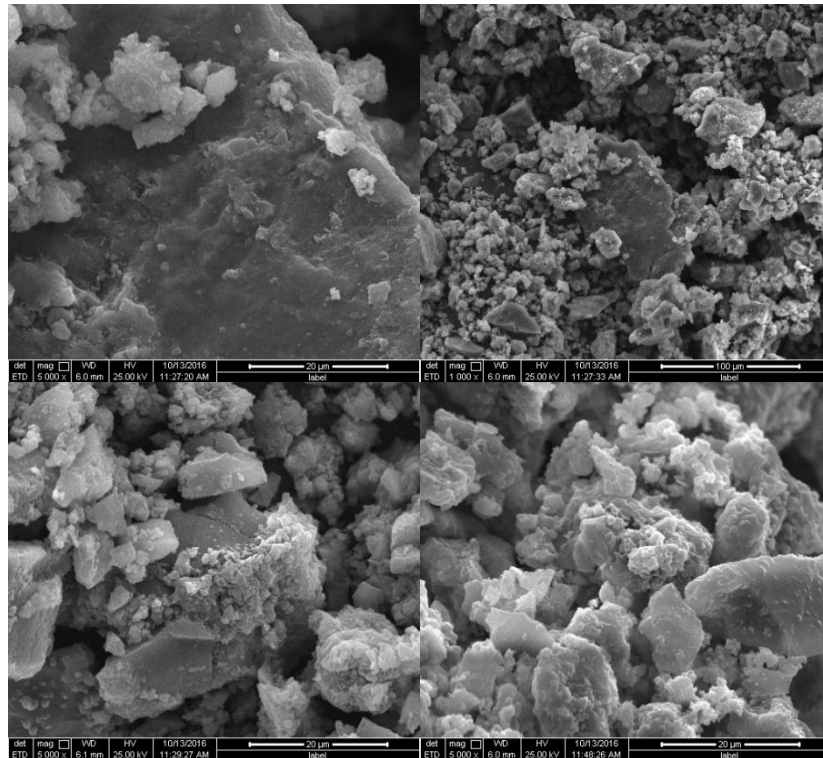


Figura 43: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 013MNa80.

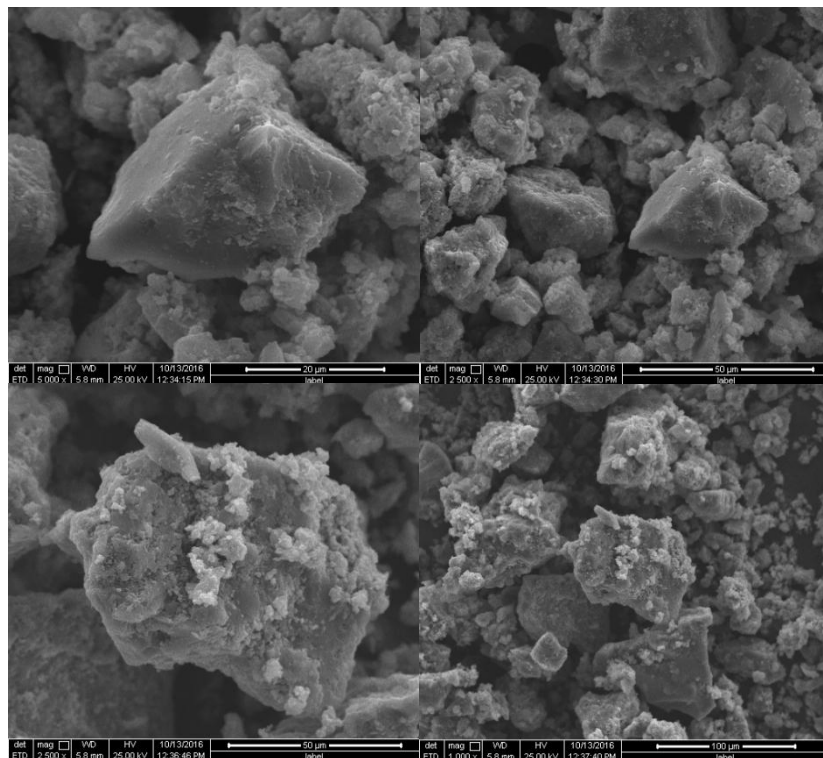


Figura 44: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 013MK80.

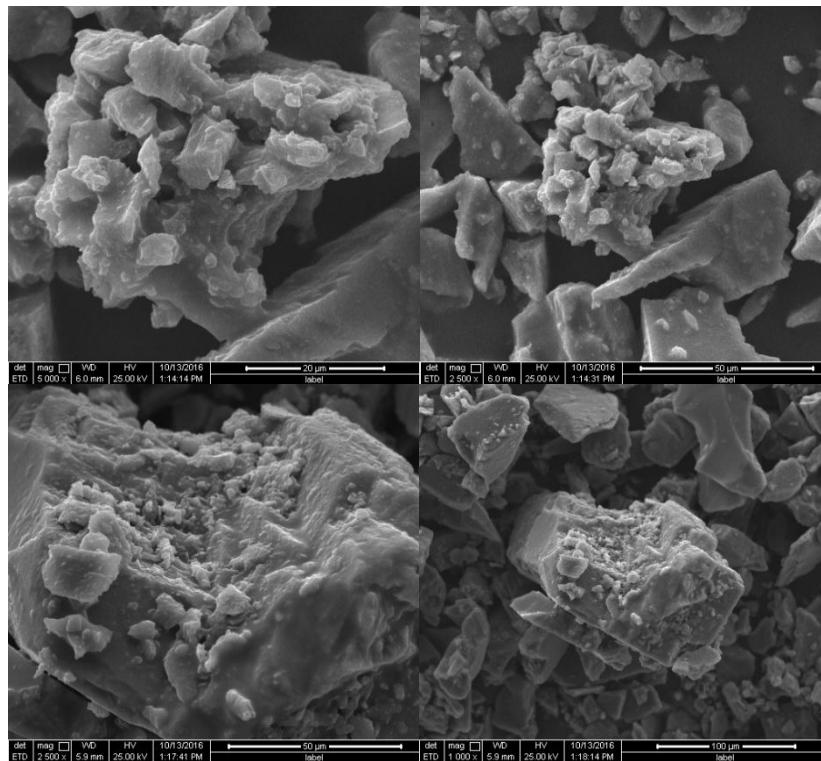


Figura 45: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 021MNa50

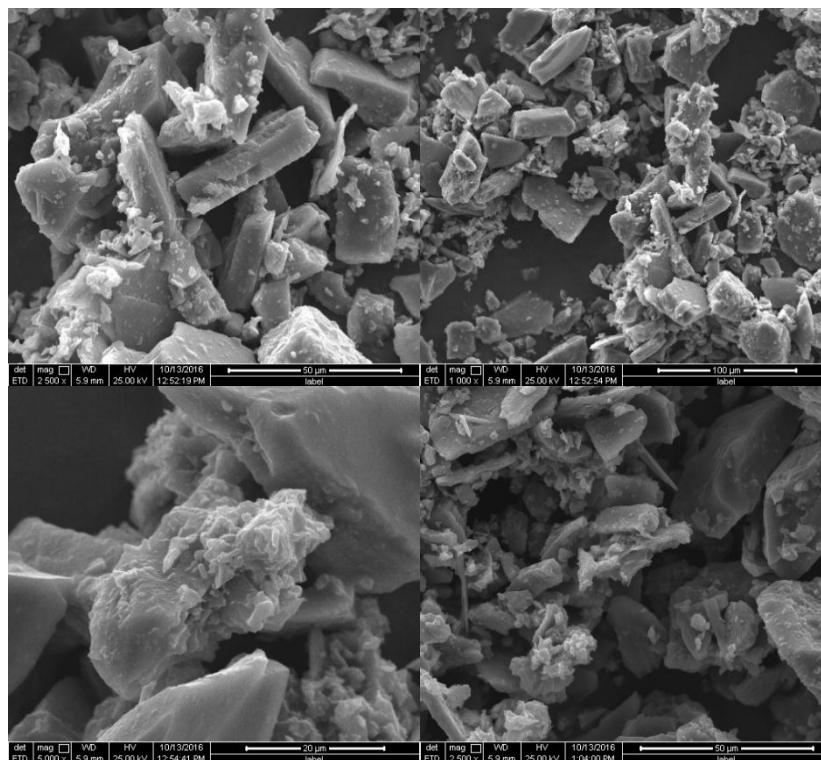


Figura 46: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 021MNaK50.

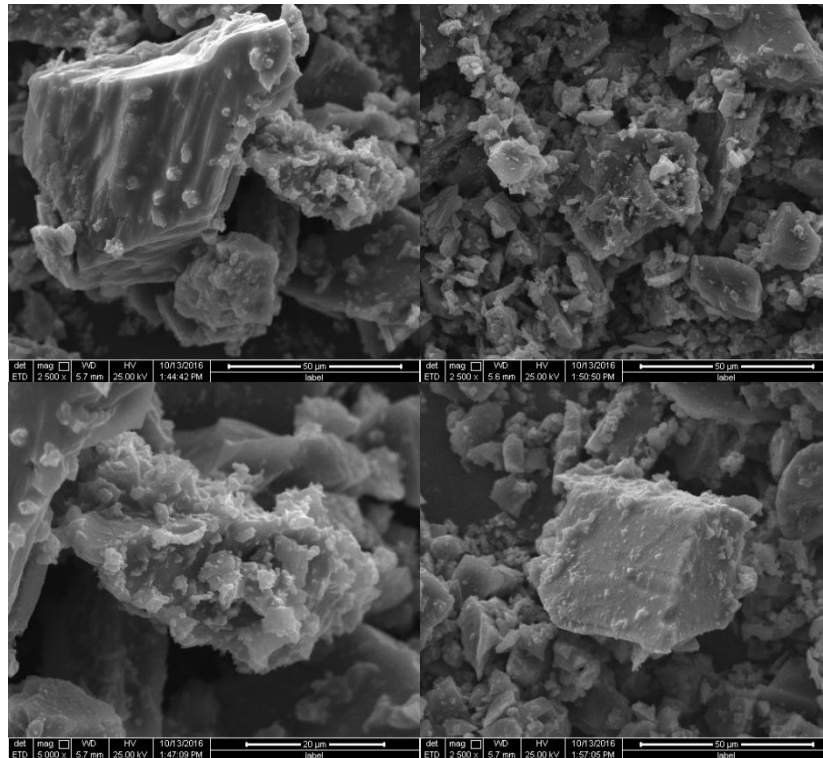


Figura 47: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 021MNaK80

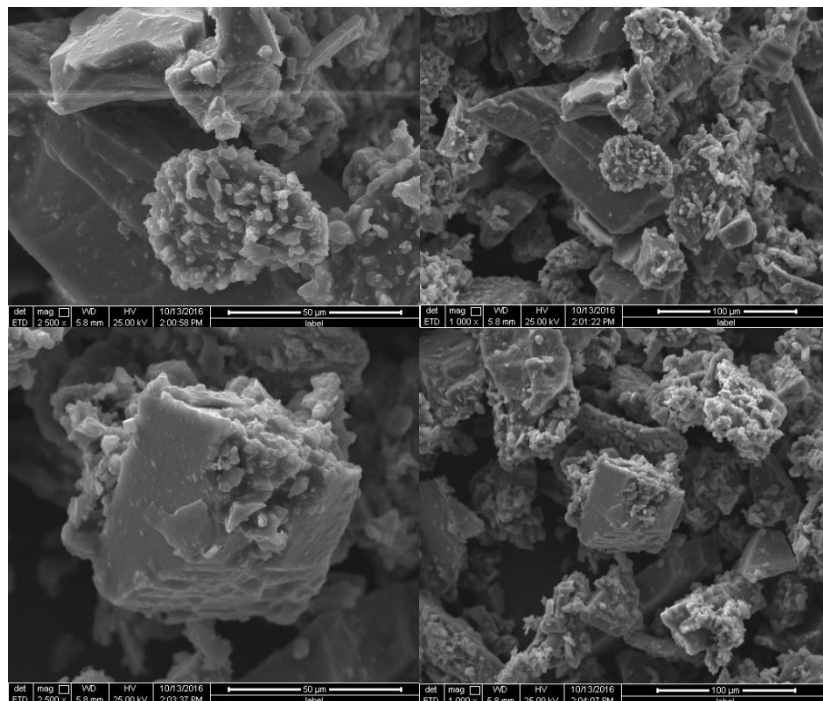


Figura 48: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema cristalino, 023MK80

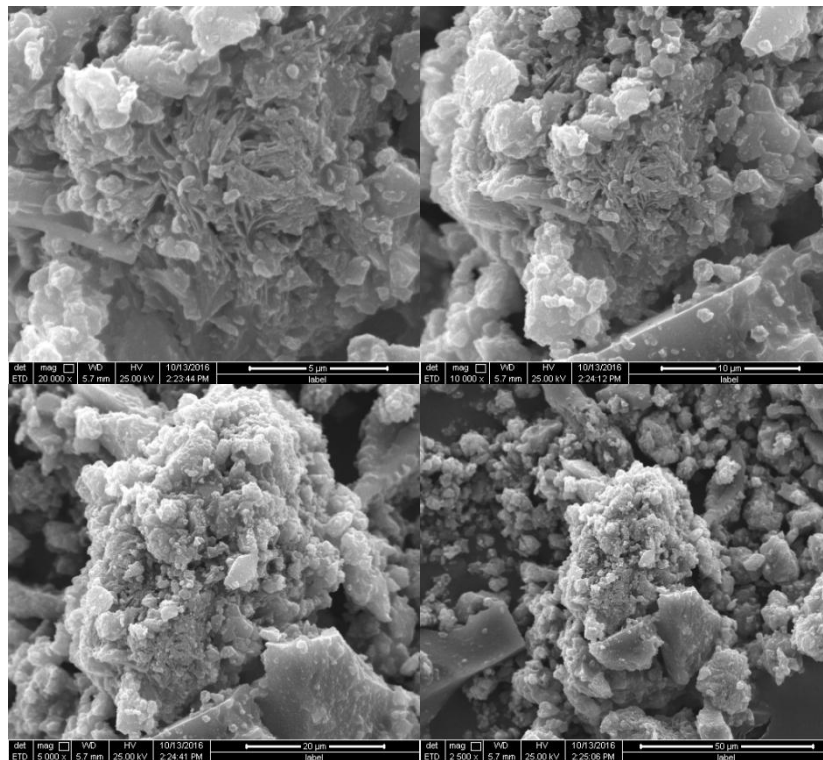


Figura 49: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema amorfo, P1MNa80

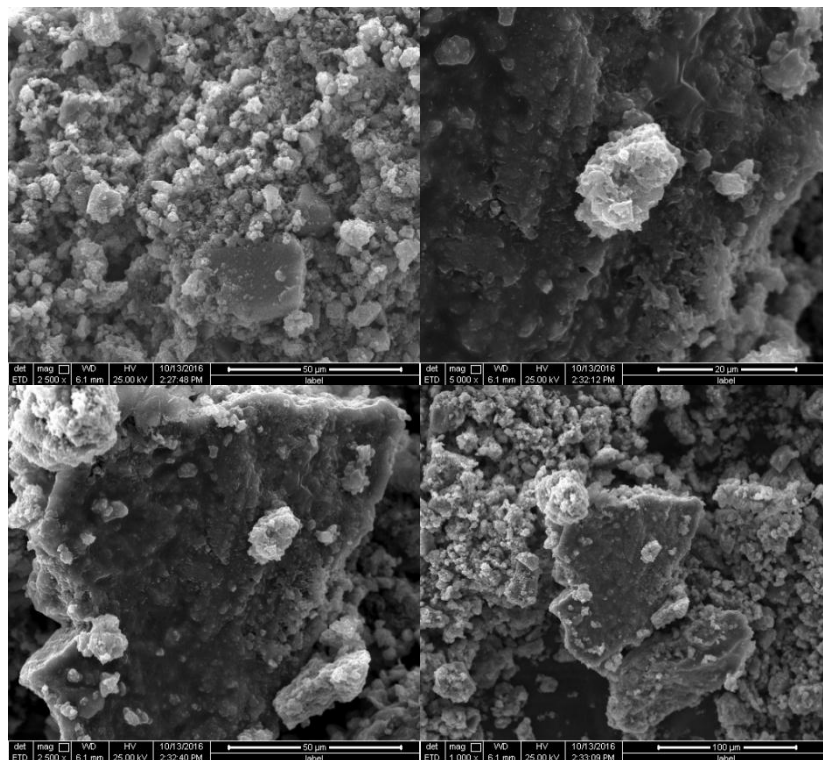


Figura 50: Imagem no modo elétrons secundários e retroespalhados, do sistema amorfo, P1MNaK80.

Tratando-se da morfologia dos grãos é possível observar degradações das superfícies dos mesmos, evidenciando ataque dos íons hidroxilas (OH^-) durante o processo de reação e consequentemente rompimento das ligações Si-OH (silanol) e Si-O-Si (siloxanos). Verificam-se também depósitos nas superfícies dos grãos, indicando possível formação de produtos RAS. Estas conclusões estão conforme os resultados obtidos pelo pesquisador (ALMEIDA, 2015).

8. CONCLUSÃO

Visando analisar as características de alguns agregados e verificar o comportamento dos mesmos em relação à reação álcali-sílica, foram obtidas algumas conclusões a partir das análises dos resultados.

- As matérias-primas foram caracterizadas segundo o grau de cristalinidade, apresentando acréscimo do mesmo após tratamento térmico. A brita 2, portanto, com menor grau de cristalinidade, evidencia maior potencial para formação de géis álcali-sílica;
- Com intuito de estimar a composição química aproximada dos géis formados, foi utilizado a técnica micro analítica, FRX. Observou-se que a brita 1 apresentou menor teor de álcalis em relação ao tetraedro silício-oxigênio. No entanto, a brita 2 e o pirex apresentaram elevados teores de álcalis;
- Observa-se a partir da técnica de DRX, que os minerais *albite* e *biotite* evidenciam possível potencialidade quanto à formação de géis devido redução dos seus picos quando submetidos ao tratamento térmico;
- Os espectros de infravermelho apresentaram alargamento das bandas Si-O em torno de 1000 cm^{-1} , correspondente às vibrações Si-O-X⁺ (X⁺ = Na⁺ e K⁺), evidenciando possível formação de géis álcali-sílica;
- Constatou-se a partir da caracterização (MEV) degradações das superfícies dos grãos, demonstrando possível ataque dos íons OH⁻. Verificou-se também, depósitos nas superfícies dos grãos indicando formação de géis álcali-sílica.

9. REFERÊNCIAS

(2013). Fonte: Associação Brasileira de Cimento Portland; e8 inteligência.

Fonte: Associação Brasileira das Empresas de Serviços e Concretagem

A. F. Costa, P. M. (2011). Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas.

A.B Poole, M. É. (1992). The effects of ionic mobilities on alkali-silics reaction in concretes. *Proceedings of the 12th international conference on Alkali- Aggregate Reaction in Concrete.*

A.B.Poole. (1992). Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. Em *The Alkali-Silica Reaction in Concrete*. Blackie and Son Ltd.

A.K.Chatterjee. (2001). X-Ray Diffraction. Em V.S.Ramachadram, & J. J. V. S. Ramachandran (Ed.), *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: Principles, techniques, and applications*. NOYES PUBLICATIONS.

A.M.NEVILLE. (2016). *PROPRIEDADES DO CONCRETO* (5ª ed.). BOOKMAN.

Aarão, G. M., & Scholz, R. (2016). Caracterização química, espectroscópica e microtextural de feldspatos piroexpansíveis para possível aplicação nas indústrias de cerâmica de revestimento e vidreira.

ALMEIDA, T. D. (2015). *EFEITO DA TEMPERATURA, MOLARIDADE E DO TIPO DE ÁLCALI NA FORMAÇÃO E MICROESTRUTURA DO GEL DE RAA*. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

Ambroise J, M. M. (1986). Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissociation of clay minerals.

Andrade, T. (2006). Histórico de Casos de RAA Ocorridos Recentemente em Fundações de Edifícios na Região Metropolitana do Recife. *RAA 2006 – II Simpósio sobre Reação Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto*. Recife.

Associação Brasileira de Cimento Portland. (2010). Fonte: <http://www.abcp.org.br/#>

Associação Brasileira de Cimento Portland. (2013). Fonte: <http://www.abcp.org.br/#>

B.B.Sabir, S. J. (2001). Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Elsevier Science Ltd*.

Barrer R.M., L. D. (1958). Reaction and stability of chabazite-like phases. *Jornal of the chemical society*, 3804-3811.

Bland, W., & Rolls, D. (1998). *WEATHERING : An Introduction to the scientific principles*. Grã-Bretanha: Arnold.

- Bremer H., M. W. (1973). Influence of cations on the thermal stability of modified Y zeolites. *Advances in Chemistry Series* , 249-257.
- BRUNO, G. B. (2014). *CONTRIBUIÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO DE AGREGADOS COMERCIALIZADOS NA GRANDE NATAL COM ÊNFASE NA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO*.
- Cenk Karakurt, I. B. (Novembro de 2010). Effect of blended cements produced with natural zeolite and industrial. *Elsevier Ltd*.
- Couto, T. A. (2008). *Reação Álcali Agregado- Estudo do fenômeno em rochas silicosas*. Universidade Federal de Goiás, Goiânia.
- Criado, M., Fernandez-Jimenez, A., & Palomo, A. (Fevereiro de 2007). Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study. *Science Direct*.
- Duxson, P. (2006). *The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers*. University of Melbourne.
- ELIAS NUNES, O. B. (2009). MINERAIS E ROCHAS.
- Ersin Polat, M. K., & Halil Demir, A. O. (agosto de 2004). Use of natural zeolite (Clinoptilolite) in agriculture. *Journal of Fruit and ornamental plant research*, XII.
- F.P.Glasser. (1992). Chemistry of the alkali-aggregate reaction. Em R.N.Swamy, & R.N.Swamy (Ed.), *The Alkali-Silica Reaction*. Blackie and Son Ltd.
- FERNANDES, M. I. (2005). *CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA, QUÍMICA E FÍSICA DE AGREGADOS GRANÍTICOS EM BETÕES. ESTUDO DE CASOS DE OBRA*. FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO, PORTO.
- García-Lodeiro, I., A.Fernández-Jiménez, Blanco, M., & Palomo, A. (novembro de 2007). FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H. *J Sol-Gel Sci Technology*.
- Gartner, E. M., & Macphee, D. E. (2011). *A physico-chemical basis for novel cementitious binders*. Elsevier.
- Gervais C, O. S. (2002). Performance study of cementitious systems containing. *Journal of Hazardous Materials*.
- Glasser, F. P. (2004). The burning of portland cement. Em P. C. Hewlett, & P. C. Hewlett (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Fourtr.
- Glasser, L., & N.Kataoka. (setembro de 1980). THE CHEMISTRY OF 'ALKALI-AGGREGATE' REACTION. *CEMENT and CONCRETE RESEARCH*.
- Hasparyk, N. P. (2005). *Reação álcali- agregado e caracterização avançada do gel exsudado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

- Helmuth, R. (1993). Alkali-Silica Reactivity: An Overview of Research.
- HENMI, T. (novembro de 1986). Synthesis of Hydroxy-Sodalite (“Zeolite”) from Waste Coal Ash. *Soil Science and Plant Nutrition*, 517-521.
- HOBBS, D. T. (1988). *Alkali Silica reaction in concrete*. Londres, Thomas Telford.
- J.D.Dewar. (Abril de 1963). Effect of mica in the fine aggregate on the water requirement and strength of concrete.
- Jones TR, W. G. (1992). Role matakaolin in supressing ASR in concrete containing reactive aggregate and exposed to NaCl solution.
- Leng, Y. (2008). *Materials Characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods*. Hong Kong: John Wiley & Sons (Asial) Pte Ltd.
- Lopes, L. E. (NOVEMBRO de 2004). MODELAGEM MECÂNICA E NUMÉRICA DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO. RIO DE JANEIRO, BRASIL.
- M.D.A. Thomas, M. S. (Abril de 1999). Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash in concrete. *Elsevier Science Ltd*.
- M.Mahan, B., & Myers, R. J. (2014). *Química : Um curso universitário* (4ª ed.). São Paulo: Blucher.
- MARCOS DE AMORIM COELHO, L. T. (2001). *GEOGRAFIA GERAL: O ESPAÇO NATURAL E SOCIOECONÔMICO*. MODERNA.
- Marfil S. A. , Maiza P. J. (Agosto de 1993). Zeolite crystallization in Portland cement concrete due to alkali-aggregate reaction. *Cement and Concrete Research*, 1283-1288.
- McDaniel C.V., M. P. (1976). ZEOLITES STABILITY AND ULTRASTABLE ZEOLITES . *American chemical society*, 285-331.
- Medhat H. Shehata, M. D. (abril de 2000). The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction . *Pergamon*.
- METHA, & MONTEIRO. (2008).
- Mothé, C., & Azevedo, A. (2002). *Análise térmica dos materiais*. São Paulo: São Paulo.
- NBR 15577-3, A. B. (2008). *Agregados-Reatividade álcali-agregados Parte 3: Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativas de agregados em presença de álcalis do concreto*.
- NBR 15577-6, A. B. (2008). *Agregados- Reatividade álcali-agregado Parte 6: Determinação da expansão em prismas de concreto*.
- NBR-15577-4, A. B. (2008). *Agregados-Reatividade álcali-agregado Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado*.
- NEVILLE, & BROOKS. (2013).

- Olliver, J. a. (1992). *La Durabilité des Bétons*.
- Pauling, L., & Z. Kristalloger. (1930).
- PAULON, V. A. (1986). Alkali-aggregate reaction at Moxoto Dam- Brazil. *INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALI-AGGREGATE REACTION IN CONCRETE*, (pp. 65-70). Ottawa.
- Paz, S. P., Angélica, R. S., & Neves, R. d. (2010). SÍNTESE HIDROTERMAL DE SODALITA BÁSICA A PARTIR DE UM REJEITO DE CAULIM TERMICAMENTE ATIVADO. *Química Nova*.
- Rodrigo Lambert Oréface, M. d. (2006). *Biomateriais: Fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro: Cultura Médica.
- S. Chatterji, N. T. (1988). STUDIES OF ALKALI-SILICA REACTION, PART 6. PRACTICAL IMPLICATIONS OF A PROPOSED REACTION MECHANISM. *18*, 363-366.
- S.C.Pal, A. S. (Fevereiro de 2001). Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Science Direct*.
- S.N.Ghosh. (2001). IR Spectroscopy. Em V.S.Ramachandran, V.S.Ramachandran, & J. J.Beaudoin (Eds.), *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: Principles, techniques, and applications*. Ottawa: Noyes Publications.
- Santos, P. (1989). *Ciência e tecnologia das argilas* (2ª ed.). São Paulo: Edgard Blucher Ltda.
- Sarkar, S. L., Xuaimin, & Jana, D. (2001). Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of concretes. Em V. S. Ramachadram, V. S. Ramachadram, & J. J. Beaudoin (Eds.), *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: Principles, techniques, and applications*. Ottawa: NOYES PUBLICATIONS.
- Sayanam RA, K. A. (1989). Studies on thermal transformations and pozzolanic activities of clay from Jammu region.
- Silva, C. M. (2009). *Estudo da potencialidade de compostos a base de silanos no combate da reação álcali agregado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Skoog, D.A., Weste, D.M., F.J., H., & S.R., C. (2006). *Fundamentos de química analítica* (8ª ed.). Thomson.
- Smit, B., & L.M.Maesen, T. (2008). Molecular simulations of zeolites: Adsorption, diffusion, and shape selectivity. *American Chemical Society*, 4125-4184.
- Stanton, T. E. (1940). *Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate*.
- Stanton, T. E. (1940). Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate.

- STANTON, T. E. (Dezembro de 1940). Expansion of Concrete Through Reaction between Cement and Aggregate. 66.
- Taylor, H. F. (1990). *Cement Chemistry*. London: Academic Press.
- Thomas, M.D.A., Fournier, B., Folliard, K.J. (2013). *Alkali-Aggregate Reactivity (AAR) Facts Book*.
- V.S.Ramachadram. (2001). Thermal Analysis. Em V.S.Ramachadram, & J. J. V.S.Ramachadram (Ed.), *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: Principles, techniques and, applications*.
- Valduga, L. (08 de março de 2002). Reação álcali-agregado- mapeamento de agregados reativos do Estado de São Paulo. *Dissertação*.
- Valduga, L. (2002). *Reação álcali-agregado Mapeamento de agregados reativos do Estado de São Paulo*. Dissertação, Universidade Estadual de Campinas.
- W.Aquino, D. J. (2001). The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products. *Elsevier Science Ltd*.
- W.F. Cole, C. L. (março de 1981). PRODUCTS FORMED IN AN AGED CONCRETE. *CEMENT and CONCRETE RESEARCH*, 11, 443-454.
- Walters GV, J. T. (1991). Effect of metakaolin on alkali-silica reactions in concrete manufactured with reactive aggregates .
- Wicander, R., & Monroe, J. S. (2009). *Fundamentos de Geologia*. São Paulo: Cengage Learning.
- Wissam Elias Touma, B. M. (2000). *ALKALI-SILICA REACTION IN PORTLAND CEMENT CONCRETE: METHODS AND MITIGATION ALTERNATIVES*. University of Texas, Austin.
- Wissam Elias Touma, B. M. (2002). *ALKALI-SILICA REACTION IN PORTLAND CEMENT CONCRETE: TESTING METHODS AND MITIGATION ALTERNATIVES* . University of Texas, Austin.
- Xiaoqiang Houa, L. J. (Março de 2004). Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite. *Science Direct*.