



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudo e caracterização de agregados para betão.
Avaliação da sua contribuição para o aumento da
alcalinidade e no desenvolvimento da reação
álcalis-sílica no betão.**

Dora Cristina Marques Soares

Orientador: Doutor António Santos Silva, Investigador
Auxiliar, Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Coorientador: Professor Doutor José António Paulo
Mirão, Professor Auxiliar, Universidade de Évora

Mestrado em Análises Químicas Ambientais

Dissertação

Évora, 2014



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudo e caracterização de agregados para betão.
Avaliação da sua contribuição para o aumento da
alcalinidade e no desenvolvimento da reação
álcalis-sílica no betão.**

Dora Cristina Marques Soares

Orientador: Doutor António Santos Silva, Investigador
Auxiliar, Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Coorientador: Professor Doutor José António Paulo
Mirão, Professor Auxiliar, Universidade de Évora

Mestrado em Análises Químicas Ambientais

Dissertação

Évora, 2014

AGRADECIMENTOS

Ao finalizar esta dissertação não poderia deixar de expressar o meu agradecimento a todos os que de alguma forma contribuíram e colaboraram para a sua realização:

Ao Doutor António Santos Silva, orientador deste trabalho, por todo o apoio prestado, disponibilidade, conhecimentos e sugestões partilhadas, incentivo, e ensinamentos transmitidos ao longo de todo o percurso, e de todo o tempo de trabalho em conjunto. Agradeço também a oportunidade dada para a realização do mestrado e da dissertação enquanto bolsreira em simultâneo do Projeto FCT IMPROVE.

Ao Professor José Mirão, coorientador deste trabalho, por ter aceitado colaborar na orientação da dissertação, pela disponibilidade, apoio prestado, conhecimentos e sugestões partilhadas, principalmente na fase de elaboração da dissertação.

Ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil, e em especial ao Departamento de Materiais – Núcleo de Materiais Metálicos na pessoa da Eng.^a Manuela Salta, pelo acolhimento e meios postos à disposição.

Aos técnicos do Núcleo de Materiais Metálicos, em especial à Luzia Barracha, Paula Menezes, Fátima Meneses e Luís Vicente por todo o apoio prestado na preparação das amostras e ensaios realizados, que tanto contribuíram para o bom andamento do trabalho, e também pela amizade demonstrada. Aos restantes técnicos, Patrícia Adriano, Paula Melo, Idalina Silva, Nuno Garcia e Fátima Forreta, um obrigado também pelo companheirismo e amizade, fundamentais nos momentos mais difíceis.

Aos técnicos do Núcleo de Betões, em particular ao João Balsinha, Pedro Amaral e Olivier Pinheiro pelo apoio prestado nos ensaios de argamassa e betão.

À Doutora Violeta Ramos e Professora Isabel Fernandes da Universidade do Porto, parceiras no Projeto IMPROVE, por todo o apoio e disponibilidade no fornecimento dos agregados e disponibilização de informação de análise química e petrográfica, que ajudou a completar este trabalho.

À Professora Ana Paula Pinto, diretora do Mestrado, pela disponibilidade na fase final do ciclo de estudos.

Às minhas colegas Sabrina Bota e Inês Borralho, pelo companheirismo e amizade nestes dois anos.

Aos meus pais e irmã pelo apoio de sempre, incentivo e compreensão, mesmo em alturas em que não era possível corresponder na mesma medida.

Ao Nuno, meu marido, pela preciosa compreensão, pelo ombro sempre disponível mesmo nos momentos mais complicados, e pelo apoio constante, sem o qual tudo teria sido mais difícil.

ESTUDO E CARATERIZAÇÃO DE AGREGADOS PARA BETÃO. AVALIAÇÃO DA SUA CONTRIBUIÇÃO PARA O AUMENTO DA ALCALINIDADE E NO DESENVOLVIMENTO DA REAÇÃO ÁLCALIS-SÍLICA NO BETÃO.

RESUMO

A degradação de infraestruturas de betão por reações álcalis-sílica, tem motivado a preocupação dos donos de obras e comunidade científica. Em Portugal, existem algumas dezenas de estruturas danificadas.

Uma forma de prevenir a RAS é o conhecimento da reatividade dos agregados aos álcalis, o que exige métodos que permitam um correto diagnóstico. Também o seu desempenho, em interação com os constituintes do betão e ambiente exterior é importante, pois estes influenciam o seu comportamento na estrutura. A prevenção tem sido efetuada utilizando materiais pozolânicos, que controlam a alcalinidade, no entanto, depende do tipo e quantidade de material empregue. Sendo a alcalinidade um fator condicionante da RAS importa ter métodos que permitam a quantificação dos teores de álcalis presentes no betão. Como os agregados são o principal constituinte do betão, surgiu recentemente a preocupação com a possível contribuição dos seus álcalis para um aumento da alcalinidade.

O presente estudo, no âmbito do Projeto FCT IMPROVE, visa o desenvolvimento de um método que permita estimar a quantidade de sódio e potássio libertados pelos agregados, e contribuir para a prevenção da RAS.

Palavras-chave: Reação álcalis-agregado (RAA), Reação álcalis-sílica (RAS), Betão, Agregados, Reatividade, Álcalis, Durabilidade, Prevenção.

STUDY AND CHARACTERIZATION OF AGGREGATES FOR CONCRETE. EVALUATION OF THEIR CONTRIBUTION TO THE ALKALINITY INCREASED AND DEVELOPING THE ALKALI SILICA REACTION IN CONCRETE.

ABSTRACT

The deterioration of concrete infrastructures by alkali-silica reactions, has motivated the concern of owners of works and scientific community. In Portugal there are some dozens of damaged structures.

One way to prevent ASR is knowledge of the alkali reactivity of aggregates, which requires methods that enables a correct diagnosis. Also its performance in interaction with the constituents of concrete and external environmental is important as these influence their behavior in the structures. Prevention has been performed using pozzolanic materials, that controlling the alkalinity, however, depends on the type and amount of material employed. Being the alkalinity a determinant in ASR, is important to have methods that allow quantification of alkalis present in concrete. As aggregates are the main constituent of concrete, concern about the possible contribution of its alkali to an increase in alkalinity has recently emerged.

This study, under the FCT Project IMPROVE, aims to develop a method for measuring the amount of sodium and potassium released by aggregates, and contribute to the prevention of ASR.

Keywords: Alkali-aggregate reaction (AAR), Alkali-silica reaction (ASR), Concrete, Aggregates, Reactivity, Alkalis, Durability, Prevention.

Lista de abreviaturas

ACTLABS	Activation Laboratories, Canadá
Álcalis	Iões sódio e potássio
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Análise Termogravimétrica
CAH	Calcium Aluminate Hydrate (Aluminato de cálcio hidratado)
CH	Calcium Hydroxide (Hidróxido de cálcio ou portlandite)
CSH	Calcium Silicate Hydrate (Silicato de cálcio hidratado)
DEF	Delayed Etringite Formation (Formação de etringite retardada)
DRX	Difração de raios-X
dTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
EAA	Espetrotometria de Absorção Atómica
EAM-UV-Vis	Espetrotometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível
EDS	Energy Dispersive Spectrometry (Espectrometria de raios X por Dispersão em Energias)
ICP-AES	Inductively-Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (Espetrotometria de Emissão Atómica por Plasma Acoplado Indutivamente)
LOI	Loss of ignition (Perda ao fogo)
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
N//	Nicóis paralelos
NX	Nicóis cruzados
RAA	Reação álcalis-agregado
RAS	Reação álcalis-silica
RSI	Reação Sulfática Interna
RILEM	Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, Systèmes de Constructions et Ouvrages

Índice

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação e enquadramento	1
1.2	Objetivos	3
1.3	Estrutura e organização do texto	4
2	ENQUADRAMENTO TEÓRICO	5
2.1	Agregados	5
2.1.1	Classificação dos agregados	5
2.1.2	Propriedades dos agregados para betão	8
2.1.2.1	Propriedades geométricas	8
2.1.2.1.1	Distribuição da dimensão das partículas	8
2.1.2.1.2	Formas das partículas	9
2.1.2.2	Propriedades físicas e mecânicas	10
2.1.2.3	Propriedades químicas	11
2.1.3	Alteração de minerais e rochas	11
2.1.4	Reatividade de rochas ígneas	13
2.1.4.1	Rochas plutónicas reativas	13
2.1.4.2	Rochas vulcânicas reativas	15
2.2	Betão	16
2.2.1	Constituintes do betão	16
2.2.1.1	Agregados	17
2.2.1.2	Cimento	18
2.2.1.3	Adições	20
2.2.1.4	Água da amassadura	24
2.2.1.5	Adjuvantes	25
2.2.2	Interface pasta de cimento-agregado - ITZ	26
2.2.3	Causas de deterioração do betão – Reações químicas expansivas	29
2.3	Reação álcalis-agregado (RAA)	31
2.3.1	Reação álcalis-silica (RAS)	36
2.3.1.1	Mecanismo reacional da RAS	38
2.3.1.1.1	Modelo topoquímico	38
2.3.1.1.2	Modelo de dissolução-precipitação	42
2.3.2	Fatores condicionantes da RAS	43
2.3.2.1	Fontes de álcalis	43
2.3.2.2	Agregados reativos	49
2.3.2.3	Humidade	52
2.3.3	Diagnóstico e prognóstico das RAA	53
2.3.4	Medidas preventivas da RAS	56
2.3.4.1	Controlo do teor de sílica reativa	57
2.3.4.2	Controlo da alcalinidade da solução dos poros de betão	59
2.3.4.3	Controlo da humidade	60
2.3.4.4	Modificação das propriedades expansivas do gel	61

2.4	Metodologias de caracterização da reatividade aos álcalis de agregados para betão	62
2.4.1	Análise petrográfica	62
2.4.2	Método químico.....	63
2.4.3	Ensaio de expansão.....	64
2.4.3.1	Ensaio de argamassa	64
2.4.3.1.1	Ensaio de barra de argamassa	64
2.4.3.1.2	Ensaio de autoclavagem de barras de argamassa.....	65
2.4.3.1.3	Ensaio acelerado de barra de argamassa	65
2.4.3.1.4	Ensaio acelerado para agregados carbonatados	66
2.4.3.2	Ensaio de prisma de betão	67
2.4.3.2.1	Ensaio lento de prisma de betão.....	67
2.4.3.2.2	Ensaio acelerado de prisma de betão.....	68
3	ESTUDO EXPERIMENTAL.....	71
3.1	Introdução à campanha experimental.....	71
3.2	Seleção dos materiais	72
3.2.1	Agregados.....	72
3.2.2	Cimento.....	72
3.2.3	Metacaulino.....	73
3.3	Descrição das fases de ensaio	74
3.3.1	Caraterização dos materiais - ensaios preliminares.....	74
3.3.2	Avaliação da reatividade aos álcalis dos agregados	74
3.3.3	Avaliação da libertação de álcalis pelos agregados	75
3.3.4	Avaliação da redução da alcalinidade por adição de metacaulino como medida mitigadora	80
3.4	Procedimentos de ensaio para a caracterização dos materiais e estudo da libertação de álcalis pelos agregados.....	82
3.4.1	Ensaio químicos	82
3.4.1.1	Análise química elementar	82
3.4.1.2	Teor de álcalis solúveis	82
3.4.1.3	Teor de sílica solúvel	83
3.4.1.4	Avaliação do pH.....	83
3.4.1.5	Determinação do teor em ião hidroxilo.....	84
3.4.2	Ensaio Mineralógicos	84
3.4.2.1	Análise mineralógica por difratometria de raios X.....	84
3.4.3	Ensaio Térmicos.....	85
3.4.3.1	Análise termogravimétrica	85
3.4.4	Ensaio Microestruturais.....	86
3.4.4.1	Análise macroscópica à lupa binocular	86
3.4.4.2	Análise Petrográfica - Microscopia Ótica de Transmissão.....	87
3.4.4.3	Análise por MEV/EDS.....	88
3.4.5	Ensaio de expansão.....	88
3.4.5.1	Ensaio de barra de argamassa.....	89
3.4.5.1.1	Ensaio acelerado de barra de argamassa - ASTM C 1260	89
3.4.5.1.2	Ensaio acelerado para agregados carbonatados - RILEM AAR-5	90
3.4.5.2	Ensaio de prisma de betão	91
3.4.5.2.1	Ensaio lento de prisma de betão – RILEM AAR-3.....	91
3.4.5.2.2	Ensaio acelerado de prisma de betão – RILEM AAR-4.1.....	92

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	93
4.1 Resultados da caracterização dos materiais	93
4.1.1 Agregados	93
4.1.2 Cimento e metacaulino	103
4.2 Resultados da avaliação da reatividade aos álcalis dos agregados	106
4.2.1 Petrografia.....	106
4.2.2 Ensaio acelerado de barra de argamassa - ASTM C 1260.....	113
4.2.3 Ensaio acelerado para agregados carbonatados - RILEM AAR-5.....	115
4.2.4 Ensaio acelerado de prisma de betão - RILEM AAR-4.1	117
4.2.5 Ensaio lento de prisma de betão - RILEM AAR-3	118
4.2.6 Análise microestrutural ao MEV/EDS de prismas de betão	121
4.3 Resultados da avaliação da libertação de álcalis pelos agregados	130
4.3.1 Efeito da granulometria.....	131
4.3.1.1 Teor de álcalis libertados.....	131
4.3.1.2 Teor de sílica solúvel libertada	134
4.3.1.3 Evolução do pH das soluções alcalinas	137
4.3.1.4 Teor de ião hidróxido em solução	139
4.3.2 Efeito da mineralogia	142
4.3.2.1 Teor de álcalis libertados.....	142
4.3.2.2 Evolução do pH das soluções alcalinas	145
4.3.2.3 Teor de ião hidróxido em solução	146
4.3.3 Efeito da solução de extração.....	147
4.3.3.1 Teor de álcalis libertados.....	147
4.3.3.2 Medição do pH das soluções alcalinas	148
4.3.3.3 Teor de ião hidróxido em solução	150
4.3.4 Resumo dos resultados da avaliação da libertação de álcalis pelos agregados	151
4.4 Resultados da avaliação da redução da alcalinidade por adição de metacaulino como medida mitigadora.....	154
4.4.1 Ensaio de expansão – RILEM AAR-4.1.....	154
4.4.2 Teor de álcalis solúveis.....	155
4.4.3 Teor de hidróxido de cálcio.....	157
4.4.4 Análise mineralógica dos betões por difratometria de raios X	159
4.4.5 Análise microestrutural dos betões por MEV/EDS	161
5 CONCLUSÕES DO TRABALHO	167
5.1 Conclusões gerais.....	167
5.2 Desenvolvimentos futuros.....	169
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171
ANEXOS	A-1
ANEXO I: MÉTODOS DE ENSAIO E CARATERIZAÇÃO.....	A-3
A 1. Determinação da percentagem de expansão nos ensaios de expansibilidade.....	A-3
A 2. Preparação de amostras de agregados e betão para análise química e mineralógica.....	A-3
A 3. Preparação de amostras de betão para análise microestrutural por MEV/EDS	A-4
A 4. Determinação do teor de álcalis de agregados e betões por EAA	A-4

A 5. Determinação do teor de hidróxido de cálcio no betão por ATG/dTG	A-6
A 6. Preparação de amostras de soluções alcalinas para análise química	A-7
A 7. Determinação do teor de álcalis nas soluções alcalinas por EAA	A-7
A 8. Determinação do teor de sílica nas soluções alcalinas por EAM no UV-Vis	A-9
A 9. Determinação do teor em ião hidróxido nas soluções alcalinas	A-10

Índice de figuras

Figura 1 – (a) Distribuição do tamanho de partículas nos agregados utilizados em betão; (b) Curva granulométrica com os limites especificados na ASTM C 33 para os agregados fino e grosso recomendados para utilização no betão (Kosmatka et al., 2003).	9
Figura 2 – Evolução dos produtos de reação durante a hidratação do cimento (Rendell et al., 2002). 20	20
Figura 3 – Diagrama ternário CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ para materiais cimentícios, adaptado de (Scrivener and Nonat, 2011; Lothenbach et al, 2011).	21
Figura 4 – Caulino: (a) Fragmento; Metacaulino: (b) amostra em pó, (c) partículas observadas ao Microscópio Eletrónico de Varrimento (1000x).	23
Figura 5 – Curvas de tensão de deformação comparativas para o agregado, betão e pasta de cimento. O comportamento “quebradiço” do betão demonstra a importância da ITZ nas propriedades macroscópicas do betão (Scrivener et al., 2004).	27
Figura 6 – (a) Imagem de betão em microscopia eletrónica no modo de eletrões retrodifundidos, com o agregado à esquerda. As linhas brancas indicam distâncias de interface de 20 e 50 µm da interface; (b) Representação esquemática da microestrutura da pasta de cimento – depósito de produtos CSH em redor dos grãos de cimento, enquanto o hidróxido de cálcio precipita nos espaços porosos (Scrivener et al., 2004).	28
Figura 7 – (a) Barragem de Pracana, onde foi identificada pela primeira vez em Portugal a presença de RAA numa estrutura (<i>in Barragens de Portugal, 2014</i>); (b) Vista geral do Viaduto Duarte Pacheco (<i>in Wikipédia, 2014</i>).	31
Figura 8 – Estruturas afetadas por RAA em Portugal: a) Barragens; b) Pontes e viadutos (<i>in Projeto FCT IMPROVE, 2014</i>).	32
Figura 9 – Estrutura da sílica (a) cristalizada e (b) amorfa (Collins et al., 2014).	33
Figura 10 – Sequência de processos na reação álcalis-silica (Thomas et al., 2013).	33
Figura 11 – (a) Fissuração tipo “map-cracking” no topo do maciço do pilar de uma ponte; (b) Pormenor de uma carote retirada de um pilar da ponte em que são visíveis poros, fissuras e interfaces preenchidas por material com aspeto de gel RAA. De notar ainda a ocorrência de orlas de alteração em torno de alguns agregados siliciosos (Santos Silva et al., 2011b)	34
Figura 12 – Processo de formação de gel RAS e consequente fissuração (Deschenes et al., 2009). 35	35
Figura 13 – Tempo de desenvolvimento da RAS (Castro et al.,2001).	38
Figura 14 – Esquema reacional do ataque da sílica reativa: (a) ataque dos grupos silanol; (b) rutura das pontes siloxano pelos iões hidroxilo e neutralização pelos iões alcalinos Na ⁺ (Dent Glasser e Kataoka, 1981).	39
Figura 15 – Representação esquemática da quebra da estrutura de materiais siliciosos reativos hidratados com formação de um gel álcalis-silica, como resultado do ataque de hidróxidos de Na ⁺ e K ⁺ em solução (Poole, 1992).	40
Figura 16 – Solubilidade do hidróxido de cálcio em solução alcalina (Greenberg, 1956).	42
Figura 17 – Fatores que promovem o desenvolvimento da RAS no betão.	43
Figura 18 – Relação entre o teor de álcalis ativos do cimento e a dosagem de cimento no betão, e consequente potencial para ocorrência da RAS (Oberholster, 1989).	44
Figura 19 – Esquema de um possível sistema usado para extração dos álcalis dos agregados (LCPC N° 37, 1993).	47
Figura 20 – Comportamento péssimo para uma argamassa com teor em álcalis de 6 kg/m ³ , razão água/cimento de 0,4 e agregado/cimento de 2,75 (Hobbs, 1988).	51
Figura 21 – Influência do tamanho da partícula reativa na expansão por RAS (Hobbs, 1988).	52
Figura 22 – Curva de solubilidade da sílica em função do pH (Michel et al., 2003).	52
Figura 23 – Exemplos de anomalias típicas observáveis visualmente numa estrutura de betão afetada por reações expansivas internas: (a) fissuração em rede; (b) fissuração orientada; (c) esmagamento; (d) movimentos relativos (Santos Silva, 2005).	54
Figura 24 – Imagens obtidas ao MEV de aspetos de: (a) produtos cristalizados da RAA; e (b) gel de RAA em interface agregado/pasta (Santos Silva, 2011).	55

Figura 25 – Observação à lupa binocular e um poro recoberto de gel com uma morfologia botrioidal típica de alguns dos geles da RAS (Santos Silva, 2011).	55
Figura 26 – Imagens obtidas ao MEV de aspetos de: (a) produtos cristalizados da RAS; e (b) gel de RAS em interface agregado/pasta (Santos Silva et al., 2011b).	56
Figura 27 – Metodologia para a avaliação da reatividade dos agregados (LNEC E 461, 2007).	57
Figura 28 – Metodologia para avaliação da suscetibilidade de uma mistura de agregados ou de uma composição de betão desenvolverem RAS (LNEC E 461, 2007).	58
Figura 29 – Expansão verificada em prismas de betão imersos em água, contendo diferentes quantidades de sílica (SiO ₂) sintética amorfa (Swamy, 2003).	58
Figura 30 – Efeito do tipo de adição na expansão devida à RAS: sílica de fumo (CSF); cinzas volantes (FA); e escória granulada de alto forno (GBFS) (Bérubé e Duchesne, 1992).	60
Figura 31 – Efeito da humidade relativa e da água: a) na expansão do betão devida à RAS (Swamy, 2003); b) na expansão de argamassas afetadas por RAS. A transição de ambiente ocorreu aos 41 dias (Stark, 1991).	61
Figura 32 – Gráfico utilizado na norma ASTM C 289, que mostra três zonas de classificação da reatividade do agregado com base nos teores de sílica dissolvida e de redução da alcalinidade. Adaptado de (ASTM C 289, 2007 e Fernandes, 2005).	64
Figura 33 – Distribuição dos agregados em estudo por localização e mineralogia.	72
Figura 34 – Ensaios realizados para caracterização dos materiais.	74
Figura 35 – Metodologia aplicada para avaliação da reatividade aos álcalis dos agregados em estudo.	75
Figura 36 – Metodologia aplicada para avaliação da libertação de álcalis pelos agregados.	76
Figura 37 – Metodologia aplicada no ensaio RILEM AAR-8: a) frascos armazenados na câmara a 38°C durante o ensaio; b) pormenor do frasco contendo o agregado imerso em solução alcalina; c) amostragem da solução alcalina a idade predefinida; d) filtração da solução; e) solução após filtragem armazenada em frasco de polietileno para posterior análise.	80
Figura 38 – Metodologia aplicada para avaliação da redução da alcalinidade por adição de metacaulino como medida mitigadora.	81
Figura 39 – Procedimento de determinação do teor de álcalis solúveis: a) ataque dos agregados com água quente; b) Filtração das soluções; c) Espectrómetro de Absorção Atómica “Shimadzu AA-6300” utilizado para a determinação do teor de álcalis.	82
Figura 40 – Procedimento de determinação do teor de sílica solúvel: a) formação do complexo sílico-molibdico em meio ácido; b) redução do complexo; c) solução de coloração azul na célula de 10mm para análise; d) Espectrómetro de UV-Vis “Shimadzu UV-1700” utilizado para a determinação do teor de sílica.	83
Figura 41 – Medidor de pH “CONSORT C833” utilizado para avaliar a evolução do pH das soluções alcalinas de imersão dos agregados.	83
Figura 42 – Procedimento de determinação do teor em ião OH ⁻ das soluções alcalinas de imersão dos agregados com recurso à titulação ácido-base.	84
Figura 43 – Procedimento de análise mineralógica por DRX dos agregados e betões em estudo: a) Enchimento e compactação da amostra no porta-amostras; b) amostra pronta para introdução no difractómetro e material utilizado; c) Difractómetro de raios X “Philips X’Pert PW3710” utilizado na determinação da composição mineralógica.	84
Figura 44 – Procedimento de análise termogravimétrica dos betões em estudo: a) cadinho de platina com a amostra a analisar; b) termobalança “SETARAM TGA 92” utilizada para a determinação do teor de Ca(OH) ₂	85
Figura 45 – Análise macroscópica dos agregados: a) Lupa binocular “Olympus SZH; b) observação das características gerais dos agregados.	86
Figura 46 – Análise petrográfica dos agregados: a) exemplo de um microscópio ótico de polarização em luz transmitida; b) pormenor da observação de uma lâmina delgada; c) exemplo de imagem que se obtém neste tipo de microscópio.	87
Figura 47 – a) Microscópio eletrónico de varrimento e sistema de microanálise por EDS; b) exemplo de imagem tridimensional que se pode obter em amostras de fratura, representativa de RAS cristalina.	88

- Figura 48 – Fabricação dos provetes de argamassa para o ensaio ASTM C 1260: a) mistura dos componentes e fabricação da argamassa; b) medida do espalhamento da argamassa no estado fresco; c) moldagem dos provetes em moldes prismáticos. 90
- Figura 49 – Ensaio de reatividade aos álcalis em barra de argamassa ASTM C 1260: a) câmara onde os provetes permanecem a 80° C; b) leitura de expansão num provete; c) provetes após ensaio com fissuras visíveis. 90
- Figura 50 – Ensaio de reatividade aos álcalis em barra de argamassa RILEM AAR-5: a) leitura de expansão num provete; (b) provetes após ensaio com algumas fissuras visíveis. 91
- Figura 51 – Fabricação dos provetes de betão para os ensaios RILEM AAR-3 e AAR-4.1: a) mistura dos componentes e fabricação do betão; b) medida de abaixamento do betão (slump) no estado fresco; c) moldagem dos provetes em moldes prismáticos. 92
- Figura 52 – Ensaio de reatividade aos álcalis em prismas de betão RILEM AAR-3 e AAR-4.1: a) câmara onde os contentores com os provetes permanecem a 38° ou 60° C; b) interior do contentor metálico prismas de betão; c) leitura de expansão num provete. 92
- Figura 53 – Observação macroscópica do granito GR1: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) litoclasto de rocha granitóide rica em feldspato e biotite; c) grão subanguloso de quartzo hialino; d), e) e f) grãos poliminerálicos de quartzo, feldspato e mica, sendo a última mais rica em biotite. 94
- Figura 54 – Observação macroscópica do granito GR2: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) litoclasto de rocha granitóide rica em feldspato e biotite; c) grãos poliminerálicos de quartzo e feldspato; d) feldspato alterado; e) grão subanguloso de quartzo hialino; f) moscovite no interior de megacristais; g) grão poliminerálicos de quartzo e feldspato. ... 95
- Figura 55 – Observação macroscópica do granito GR3: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) litoclasto de rocha granitóide rica em feldspato e alguma biotite; c) feldspato mais alterado; d) grãos poliminerálicos de feldspato e mica; e) moscovite e biotite no interior de megacristais. 95
- Figura 56 – Observação macroscópica do granito GR17: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) e c) litoclastos de rocha granitóide rica em feldspato e biotite, sendo a segundo muito rica em biotite; d) feldspato com zonas mais alteradas; e) grão subanguloso de quartzo hialino; f) grão subanguloso de feldspato; g) moscovite no interior de megacristais; h) grãos poliminerálicos de quartzo, feldspato e mica. 96
- Figura 57 – Observação macroscópica do granito GR18: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) grão poliminerálico de quartzo, feldspato rosa e biotite; c) grãos poliminerálicos de quartzo, feldspato e alguma biotite; d) feldspato alterado com inclusões de biotite; e) plagioclase; f) grãos poliminerálicos de quartzo, feldspato e alguma biotite; g) grão poliminerálicos de quartzo e muita biotite. 97
- Figura 58 – Observação macroscópica do granito GR20: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) litoclasto de rocha granitóide rica em feldspato e biotite; c) grão poliminerálico de quartzo e feldspato; d) grão poliminerálico de quartzo e feldspato alterado; e) grão poliminerálico de quartzo, feldspato e micas. 97
- Figura 59 – Observação macroscópica do granito GR26: a) amostra de mão; imagens à lupa: b) grão poliminerálico de quartzo, feldspatos (branco e rosa) e micas; c) grãos poliminerálicos de quartzo, feldspato alterado e alguma biotite; d) megacristais de feldspato e quartzo; e) grãos poliminerálicos de quartzo, feldspato e biotite; f) quartzo hialino; g) grão poliminerálicos de quartzo e biotite. 98
- Figura 60 – Observação macroscópica do basalto BS9: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) microcristais de piroxena espalhados numa massa; c), d) e e) partículas de rocha basanitóide com piroxena e alguma olivina, aumentando a quantidade de olivina da c) para a e). 98
- Figura 61 – Registo DRX do agregado granítico GR1 (Q – quartzo, F_a – albite, F_m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite). 99
- Figura 62 – Registo DRX do agregado granítico GR2 (Q – quartzo, F_a – albite, F_m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite). 99
- Figura 63 – Registo DRX do agregado granítico GR3 (Q – quartzo, F_a – albite, F_m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite). 100

Figura 64 – Registo DRX do agregado granítico GR17 (Q – quartzo, F _a – albite, F _m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite).....	100
Figura 65 – Registo DRX do agregado granítico GR18 (Q – quartzo, F _a – albite, F _m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite).....	100
Figura 66 – Registo DRX do agregado granítico GR20 (Q – quartzo, F _a – albite, F _m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite, He - hematite).....	101
Figura 67 – Registo DRX do agregado granítico GR26 (Q – quartzo, F _a – albite, F _m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite, He - hematite).....	101
Figura 68 – Registo DRX do agregado basáltico BS9 (F _{an} – anortoclase, P _g – plagioclase (labradorite), M – moscovite, P _x – piroxena (augite), O – olivina (forsterite), N – nefelina, A – analcite, K – caulinite, E – esmectite, Ti – titanomagnetite).....	101
Figura 69 – Registo DRX do cimento CEM I 42.5 R (A – alite (C ₃ S), B – belite (C ₂ S), C ₃ – aluminato tricálcico (C ₃ A), C ₄ – aluminoferrato tetracálcico (C ₄ AF), S – bassanite, C – calcite; P – portlandite).....	103
Figura 70 – Registo DRX metacaulino (Q – quartzo, M – moscovite, An – anatase (TiO ₂), Ru – rutilo (TiO ₂)).....	104
Figura 71 – Curva termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do cimento.....	104
Figura 72 – Curva termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do metacaulino.....	105
Figura 73 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR1: a) Subgrãos em cristais de quartzo (Nx); b) Quartzo goticular (Nx); c) Mirmequites num cristal de plagioclase próximo de uma microclina (Nx); d) Plagioclase com contorno albítico (Nx); (Ramos, 2013).....	108
Figura 74 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR2: a) Orientação preferencial dos cristais de quartzo alongados com subgrãos e grãos de quartzo recristalizados (Nx); b) Quartzo globular com megacristais de microclina (Nx); c) Planos deformados de maclas polissintéticas em plagioclase (Nx); d) Moscovite deformada (Nx); (Ramos, 2013).....	108
Figura 75 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR3: a) Microfissuras preenchidas com óxidos que atravessam os minerais essenciais (N//); b) Evidência textural da reação entre quartzo e feldspato potássico (Nx); (Ramos, 2013).....	109
Figura 76 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR17: a) Quartzo micrográfico numa plagioclase alterada (Nx); b) Mirmequites numa plagioclase (Nx); (Ramos, 2013).....	109
Figura 77 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR18: a) Cristal de quartzo com extinção ondulante (Nx); b) Subgrãos em padrão “tabuleiro de xadrez” em cristal de quartzo alongado (no topo); quartzo recristalizado ocorre na interface dos grãos maiores (Nx); c) Mirmequites numa plagioclase próximo de um feldspato potássico (Nx); d) Cristal de moscovite deformado (Nx); (Ramos, 2013).....	109
Figura 78 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR20: a) Quartzo com limites irregulares e microfissuras intercristalinas (Nx); b) Mirmequites numa plagioclase próximo de um feldspato potássico (Nx); (Ramos, 2013).....	110
Figura 79 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR26: a) Quarto microcristalino em intercrescimentos com o feldspato (Nx); b) Quartzo apresenta cristais com dimensão muito variável (Nx); c) Feldspatos potássicos alterados, sendo a alteração mais intensa no núcleo dos cristais de plagioclase; são visíveis fraturas na rocha; d) Principais minerais constituinte: quartzo, feldspato potássico, moscovite e biotite (Nx).....	110
Figura 80 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado BS9: a) textura intergranular dolerítica, constituído por microcristais de olivina espalhados numa massa de plagioclase, piroxena e olivina (Nx); b) conjunto de augites titaníferas (piroxenas) de coloração rosa-acastanhado (N//); (Ramos, 2013).....	111
Figura 81 – Curvas de expansão obtidas no ensaio ASTM C 1260 para os diferentes agregados (as linhas a ponteados indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).....	113
Figura 82 – Curvas de expansão obtidas no ensaio ASTM C 1260 prolongado até 1 ano (as linhas a ponteados indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).....	115
Figura 83 – Curvas de expansão obtidas no ensaio RILEM AAR-5 para três granitos seleccionados (as linhas a ponteados indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).....	116
Figura 84 – Curvas de expansão obtidas no ensaio RILEM AAR-4.1 para os diferentes agregados (as linhas a ponteados indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).....	117

- Figura 85 – Curvas de expansão obtidas no ensaio RILEM AAR-4.1 prolongado até 40 semanas (as linhas a ponteados indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores). 118
- Figura 86 – Curvas de expansão obtidas no ensaio RILEM AAR-3 para os diferentes agregados (as linhas a ponteados indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores). 119
- Figura 87 – Curvas de expansão obtidas no ensaio RILEM AAR-3 prolongado até 2anos (as linhas a ponteados indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores)..... 120
- Figura 88 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado GR1 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 1 ano: a) Quartzo com superfície alterada; b) Biotite; c) Zona de pasta com cristais de portlandite (P), etringite acicular (Et) e feldspato potássico (F); d) Zona de pasta também com cristais de portlandite (P) e etringite (Et); e) Espectro EDS da portlandite; f) Espectro EDS da etringite; g) Aspeto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semiquantitativa da pasta. 123
- Figura 89 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado GR2 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 2 anos: a) Quartzo com superfície alterada; b) Formação de gel RAS na proximidade de uma biotite; c) Poro grande existente na amostra cheio de gel RAS; d) Ampliação de c) onde são visíveis placas de gel RAS e gel CSH na interface com a pasta de cimento; e) Espectro EDS do gel RAS; f) Espectro EDS do gel CSH; g) Aspeto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semiquantitativa da pasta. . 124
- Figura 90 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado GR3 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 1 ano: a) Quartzo não alterado com boa aderência à pasta; b) Poro com cristais de portlandite; c) Aspeto de um agregado alterado, onde parece estar a iniciar-se reação de RAS cristalina; d) Pormenor de c) na zona assinalada; e) Espectro EDS dos cristais de RAS; f) Poro com cristais de etringite acicular; g) Aspeto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semiquantitativa da pasta. 125
- Figura 91 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado GR17 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 2 anos: a) Gel RAS em zona de interface de um agregado e na pasta; b) Poro preenchido com gel RAS; c) Gel RAS disseminado na pasta numa grande extensão da amostra, próximo de uma plagioclase; d) ampliação de c) onde é visível gel RAS de morfologia botrioidal; e) Zona próxima de c) com grande quantidade de gel RAS; f) Espectro EDS do gel RAS; g) Aspeto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semiquantitativa da pasta. 126
- Figura 92 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado GR18 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 2 anos: a) Agregados, biotite e feldspato potássico, sem sinais de alteração; b) Quartzo globular; c) Gel CSH na pasta de cimento e interface de agregados; d) Espectro EDS do gel CSH; e) Zona de pasta com algum gel RAS disseminado e agulhas de portlandite; f) Espectro EDS do gel RAS; g) Aspeto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semiquantitativa da pasta. 127
- Figura 93 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado GR20 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 2 anos: a) Biotite não alterada; b) Formação de gel RAS na proximidade de um quartzo; c) Espectro EDS da biotite; d) Espectro EDS do gel RAS; e) Poro grande preenchido de gel RAS; f) ampliação de e) onde são visíveis placas de gel RAS; g) Aspeto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semiquantitativa da pasta. 128
- Figura 94 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado BS9 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 2 anos: a) Piroxena sem sinais de alteração; b) Espectro EDS da piroxena; c) Poro aluminatos de cálcio hidratados e agulhas de etringite; d) Cristal de portlandite e rede de CSH na pasta; e) Zona de pasta onde há formação de gel CSH e cristais de portlandite; f) Espectro EDS do gel CSH; g) Aspeto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semiquantitativa da pasta. 129
- Figura 95 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, em solução de Ca(OH)_2 saturada, pelos agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 no ensaio RILEM AAR-8 (mg $\text{Na}_2\text{O/kg}$ agregado e mg $\text{K}_2\text{O/kg}$ agregado). 132
- Figura 96 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, nas soluções de KOH 1M + Ca(OH)_2 saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH)_2 saturada (direita), pelos agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 no ensaio RILEM AAR-8 (mg $\text{Na}_2\text{O/kg}$ agregado e mg $\text{K}_2\text{O/kg}$ agregado, respetivamente). 133

Figura 97 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, nas soluções de KOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (direita), para o agregado granítico GR26 no ensaio RILEM AAR-8 (mg Na ₂ O/kg agregado e mg K ₂ O/kg agregado).	134
Figura 98 – Teor de sílica libertada em função do tempo, em solução de Ca(OH) ₂ saturada, para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 no ensaio RILEM AAR-8 (mg SiO ₂ /kg agregado).....	135
Figura 99 – Teor de sílica libertada em função do tempo, nas soluções de KOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (direita), para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 no ensaio RILEM AAR-8 (mg SiO ₂ /kg agregado).	136
Figura 100 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão de Ca(OH) ₂ saturadas, para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 e solução de branco, em função do tempo no ensaio RILEM AAR-8.....	137
Figura 101 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão de KOH 1M + Ca(OH) ₂ saturadas, para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 e solução de branco, em função do tempo no ensaio RILEM AAR-8.....	138
Figura 102 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão de NaOH 1M + Ca(OH) ₂ saturadas, para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 e solução de branco, em função do tempo no ensaio RILEM AAR-8.....	139
Figura 103 – Teor de íão hidróxido libertado em função do tempo na solução de Ca(OH) ₂ saturada, para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 no ensaio RILEM AAR-8 (g OH ⁻ /kg agregado), e evolução da molaridade das três soluções de branco durante o decorrer do ensaio. .	140
Figura 104 – Teor de íão hidróxido libertado em função do tempo nas soluções de KOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (direita), para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 no ensaio RILEM AAR-8 (g OH ⁻ /kg agregado).....	141
Figura 105 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, em solução de Ca(OH) ₂ saturada, para a fração “F3”de agregados graníticos e basáltico no ensaio RILEM AAR-8 (mg Na ₂ O/kg agregado e mg K ₂ O/kg agregado).	143
Figura 106 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, nas soluções de KOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (direita), para a fração “F3”de agregados graníticos e basáltico no ensaio RILEM AAR-8 (mg Na ₂ O/kg agregado e mg K ₂ O/kg agregado, respetivamente).....	144
Figura 107 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, nas soluções de KOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (direita), para a fração “M – ASTM C 1260 + finos” de agregados graníticos no ensaio RILEM AAR-8 (mg Na ₂ O/kg agregado e mg K ₂ O/kg agregado, respetivamente).....	144
Figura 108 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão, Ca(OH) ₂ saturada, KOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada e NaOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada, para a fração “F3”de agregados graníticos e basáltico, em função do tempo no ensaio RILEM AAR-8.....	145
Figura 109 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão, KOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (direita), para a fração “M – ASTM C 1260 + finos” de agregados graníticos, em função do tempo no ensaio RILEM AAR-8.	146
Figura 110 – Teor de íão hidróxido libertado em função do tempo nas soluções de KOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada (direita), por agregados graníticos no ensaio RILEM AAR-8 (g OH ⁻ /kg agregado).	147
Figura 111 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, em soluções de KOH (esquerda) e NaOH (direita) de diferentes concentrações, para a fração “M – ASTM C 1260 + finos” do agregado GR26 no ensaio RILEM AAR-8 (mg Na ₂ O/kg agregado e mg K ₂ O/kg agregado, respetivamente).	148
Figura 112 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão e soluções de branco (Ca(OH) ₂ saturada, NaOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada, KOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada), para a fração “F3” de agregados graníticos em função do tempo no ensaio RILEM AAR-8.	149
Figura 113 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão e soluções de branco, KOH e NaOH com diferentes concentrações, para a fração “M – ASTM C 1260 + finos” do agregado GR26 no ensaio RILEM AAR-8.	149
Figura 114 – Teor de íão hidróxido libertado em função do tempo das soluções de imersão, KOH e NaOH com diferentes concentrações, para a fração “M – ASTM C 1260 + finos” do	

agregado GR26 no ensaio RILEM AAR-8 (g OH ⁻ /kg agregado), e evolução da molaridade das seis soluções de branco durante o decorrer do ensaio.	151
Figura 115 – Curvas de expansão obtidas no ensaio RILEM AAR-4.1 para as composições com granito GR2, com e sem metacaulino (as linhas a ponteados indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).	155
Figura 116 – Teores de álcalis solúveis (% Na ₂ O _{eq}) para as composições de betão dos ensaios RILEM AAR-4.1 fabricados com o granito GR2, com e sem adição de metacaulino.	156
Figura 117 – Curvas termogravimétricas (ATG e dTG) do betão dos ensaios RILEM AAR-4.1 fabricados com o granito GR2: (a) 13 semanas e (b) 20 semanas; e granito GR2 com adição de metacaulino: (c) 13 semanas e (d) 20 semanas.....	158
Figura 118 – Teores de hidróxido de cálcio para as composições de betão dos ensaios RILEM AAR-4.1 fabricados com o granito GR2, com e sem adição de metacaulino.	158
Figura 119 – Registo DRX do betão fabricado com o agregado granítico GR2 após o ensaio RILEM AAR-4.1 (Q – quartzo, F _a – albite, F _m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite; A – alite (C ₃ S); P – portlandite; E – etringite; Ms - monosulfoaluminato).	159
Figura 120 – Registo DRX do betão fabricado com o agregado granítico GR2 e adição de 10% de metacaulino após o ensaio RILEM AAR-4.1 (Q – quartzo, F _a – albite, F _m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite; P – portlandite).	160
Figura 121 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de zonas de pasta das composições de betão “GR2” e “GR2 + 10MK”, às 13 e 20 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1.....	161
Figura 122 – Evolução da (a) razão Ca/Si e (b) teor de Na ₂ O _{eq} da pasta, determinadas por EDS para as composições “GR2” e “GR2 + 10MK”, às 13 e 20 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1.	162
Figura 123 – Relação entre (a) razão Ca/Si determinadas por EDS e teor de Ca(OH) ₂ determinado por ATG; e (b) teor de Na ₂ O _{eq} da pasta determinado por EDS e teor de Na ₂ O _{eq} solúvel determinado por EAA; para as composições “GR2” e “GR2 + 10MK”, às 13 e 20 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1.....	162
Figura 124 – Imagens ao MEV da composição de betão “GR2” às 13 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1: a) Poro de grande dimensão preenchido com gel RAS; b) e d) Ampliações de a); d) Espectro EDS do gel RAS.	164
Figura 125 – Imagens ao MEV da composição de betão “GR2” às 20 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1: a) Gel RAS a progredir na pasta junto a um feldspato potássico; b) Ampliação de a); c) Espectro EDS do gel RAS; d) Poro de grande dimensão preenchido com gel RAS; e) Gel RAS na pasta; f) Cristais de RAS e CSH na pasta; g) RAS cristalina; h) Espectro EDS da RAS cristalina.....	165
Figura 126 – Imagens ao MEV da composição de betão “GR2 + 10MK” às 13 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1: a) Zona de pasta com cristais de portlandite e CAH; b) Espectro EDS da portlandite; c) Espectro EDS dos aluminatos de cálcio hidratados; d) Quartzo e zona de pasta densa, com evidência de boa ligação na interface agregado-pasta.	166
Figura 127 – Imagens ao MEV da composição de betão “GR2 + 10MK” às 20 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1: a) Zona de pasta com cristais de portlandite e CSH; b) Espectro EDS da portlandite; c) Espectro EDS dos silicatos de cálcio hidratados; d) Feldspato potássico e zona de pasta com portlandite.....	166

Índice de tabelas

Tabela 1 – Classificação dos agregados (adaptado de Medeiros, 2011).	6
Tabela 2 – Classificação das partículas quanto à forma (adaptado de BS 812: Part 102, 1989, in Fernandes, 2005).	10
Tabela 3 – Classificação das partículas quanto à textura superficial (adaptado de BS 812: Part 102, 1989, in Fernandes, 2005).	10
Tabela 4 – Principais óxidos constituintes do cimento.	18
Tabela 5 – Índice de atividade pozolânico de acordo com o método Chappelle modificado para alguns materiais pozolânicos (Ferraz et al., 2012).	22
Tabela 6 – Solubilidade dos hidróxidos alcalinos e de cálcio em água (Greenberg, 1956; Cristino 2008).	41
Tabela 7 – Raio hidráulico dos iões sódio, potássio e cálcio e energia eletrostática (Greenberg, 1956; Cristino 2008).	41
Tabela 8 – Tipo de minerais e rochas potencialmente fornecedoras de álcalis (LNEC E 461, 2007).	45
Tabela 9 – Teores de álcalis libertados por diferentes tipos de agregados após 1,5 anos em solução de 0,7N de NaOH ou KOH (Bérubé et al., 2002).	49
Tabela 10 – Principais rochas e minerais potencialmente reativos aos álcalis (adaptado de Santos Silva, 2005 e LNEC E 461, 2007).	50
Tabela 11 – Teor limite de álcalis solúveis no betão (LNEC E 461, 2007).	59
Tabela 12 – Dosagens mínimas de uma solução de 30% de nitrato de lítio.	61
Tabela 13 – Principais métodos de ensaio para a avaliação da reatividade aos álcalis de agregados para betão. Adaptado de (Santos Silva, 2005; Ramos, 2013).	69
Tabela 14 – Composição química e potencial do cimento CEM I 42.5R.	73
Tabela 15 – Composição química e física do metacaulino ARGICAL M1000.	73
Tabela 16 – Ensaio realizados para avaliação da reatividade aos álcalis dos agregados em estudo.	75
Tabela 17 – Condições do ensaio utilizadas (granulometria do agregado e tipo de solução alcalina) em cada um dos agregados em estudo.	77
Tabela 18 – Agregados e granulometrias utilizados no ensaio AAR-8.	78
Tabela 19 – Critérios para classificação dos agregados como reativos aos álcalis.	89
Tabela 20 – Constituintes e características da argamassa fabricada para o ensaio ASTM C 1260.	90
Tabela 21 – Constituintes e características da argamassa fabricada para o ensaio RILEM AAR-5.	91
Tabela 22 – Constituintes e características do betão fabricado para o ensaio RILEM AAR-3 e 4.	92
Tabela 23 – Análise química (elementos maiores) dos agregados estudados (Ramos, 2013).	93
Tabela 24 – Teor de álcalis solúveis em água (NP 1382, 1976) e comparação com os teores de álcalis totais dos agregados.	102
Tabela 25 – Perdas de massa (em %) determinadas por ATG.	105
Tabela 26 – Resultados da caracterização petrográfica dos agregados em estudo.	106
Tabela 27 – Composição mineralógica (composição modal) obtida pelo método de contagem de pontos com recurso ao microscópio ótico (% volume) para os agregados graníticos (Ramos, 2013).	111
Tabela 28 – Composição mineralógica (composição normativa) calculada a partir da composição química de acordo com a norma CIPW (% massa) para o agregado basáltico (Ramos, 2013).	112
Tabela 29 – Minerais nos agregados que podem contribuir com álcalis para a RAS de acordo com LNEC E 415 (1993) e LNEC E 461 (2007).	113
Tabela 30 – Resumo dos resultados de expansão obtidos nos agregados em estudo.	121

Tabela 31 – Teor de álcalis totais dos agregados, teor de álcalis solúveis em água e teor cumulativo de álcalis libertados após 180 dias em estudo de agregados de granulometria entre 4,75 – 9,5 mm (F3), segundo o ensaio RILEM AAR-8.	152
Tabela 32 – Teor de álcalis solúveis em água do betão dos ensaios RILEM AAR-4.1 fabricados com o granito GR2, com e sem adição de metacaulino.	156
Tabela 33 – Perdas de massa (em %) determinadas por ATG.	157
Tabela 34 – Composição química elementar por EDS (% massa) da pasta das composições de betão “GR2” e “GR2 + 10MK”, às 13 e 20 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1.	163

1 | INTRODUÇÃO

1.1 Motivação e enquadramento

O desenvolvimento das sociedades tem assentado num consumo crescente dos recursos minerais. Como consequência a gestão dos recursos, incluindo os materiais geológicos, ganhou importância acrescida devendo seguir um modelo de sustentabilidade compatível com os grandes paradigmas da gestão dos recursos naturais e do ambiente. Uma melhor gestão permitirá minimizar o impacto ambiental, possibilitando assim uma melhor e mais consciente seleção das matérias-primas.

A exploração de materiais geológicos para produção de agregados para betão tem impactos positivos, nomeadamente ao nível socioeconómico com a construção de grandes obras e infraestruturas, mas em contrapartida os impactos negativos que daí advêm também são de extrema importância, em particular ao nível da paisagem, atmosfera, recursos hídricos e solos. O uso adequado dos agregados no betão aumentará o tempo de vida útil das estruturas reduzindo a necessidade de as substituir, como aconteceu recentemente com a barragem do Alto Ceira, irremediavelmente deteriorada e que está agora a ser substituída (Batista e Gomes, 2013). Esta adequação dos materiais permitirá ainda uma menor geração de resíduos permitindo uma melhor gestão dos recursos naturais. Assim, é cada vez mais importante ter um conhecimento profundo dos materiais a fim de se prever o seu comportamento futuro, e encontrar medidas mitigadoras quando as suas características intrínsecas não sejam as mais adequadas para o fim a que se destinam.

Um dos fenómenos de degradação que mais afeta o betão é a reação álcalis-agregado (RAA) que está diretamente relacionada com os agregados utilizados. As RAA, e em particular a reação álcalis-sílica (RAS), são reações químicas que se desenvolvem entre certos tipos de minerais dos agregados e os iões alcalinos¹ e hidroxilos (OH⁻) presentes na solução intersticial da pasta de cimento no betão. Tais reações, que são de dissolução, ocorrem como consequência da elevada solubilidade que determinadas formas de sílica (amorfos ou mal cristalizadas) dos agregados apresentam em soluções muito alcalinas. Esta reação leva à formação de um gel higroscópico alcalino com propriedades expansivas que levam ao desenvolvimento de tensões internas no betão e uma consequente fissuração e diminuição significativa da durabilidade do betão (Santos Silva, 2005).

Os agregados podem provir de rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares, verificando-se que agregados provenientes de um mesmo tipo de rocha podem apresentar diferentes reatividades potenciais, fator associado a diferentes proporções e formas de sílica reativa.

Além da sílica reativa, as RAA necessitam de elevada alcalinidade, a qual é maioritariamente fornecida pelo cimento, originando em presença de humidade, reações intensas e que podem desencadear-se logo em fases jovens do betão. O nível de alcalinidade da pasta do betão pode ainda ser agravado pela contribuição de fontes externas (por exemplo os sais de degelo) ou internas (por exemplo pela utilização

¹ No contexto destas reações, entende-se por iões alcalinos (ou álcalis) os iões sódio (Na⁺) e potássio (K⁺).

de adições ou adjuvantes ricos em álcalis). Também a alteração de minerais dos agregados, em particular os que contêm iões alcalinos, tem sido apontada como um dos fatores que contribui para que as reações sejam mais lentas e os seus efeitos retardados (Bérubé e Dorion, 2000; Bérubé et al., 2000; Bérubé et al., 2002a). De entre os agregados com minerais potencialmente fornecedores de álcalis destacam-se as rochas granitóides, sieníticas, traquíticas, grauvacóides, entre outras, que apresentam por exemplo minerais como a sanidina, ortoclase, microclina, moscovite, biotite, albite, oligoclase ou nefelina (LNEC E 415-1993).

Face a esta problemática é imperioso ter um conhecimento correto da aptidão dos materiais geológicos, bem como sobre a aplicação de medidas que minimizem as possíveis consequências negativas do emprego de agregados que sejam considerados potencialmente reativos aos álcalis. Este maior conhecimento traduzir-se-á não só em evidentes ganhos económicos, mas também numa maior sustentabilidade dos recursos nacionais de origem natural. Neste âmbito, é conhecido que a utilização de materiais pozolânicos de origem natural ou artificial (por ex. cinzas volantes de carvão, metacaulino e cinzas de biomassa) como adição ou, em substituição de parte do cimento, pode desempenhar um papel fundamental na mitigação das RAA, nomeadamente no controlo do nível de alcalinidade do betão (Arano e Kawamura, 2000; Shehata e Thomas, 2000; Sibbick e Nixon, 2000; Touma et al., 2000; Duchesne e Bérubé, 2001; Soares e Santos Silva, 2008; Rajamma et al., 2009; Santos Silva et al., 2010a; Rajamma et al., 2011; Santos Silva et al., 2011a; Esteves et al., 2012). Assim, é de extrema importância estudar a aplicação destes materiais no betão a fim de verificar os benefícios da redução da sua alcalinidade, pois desta forma minimiza-se um dos principais fatores que contribuem para a formação de geles expansivos da RAS.

Em suma, sabendo que os agregados podem ser fontes de sílica e de iões alcalinos em simultâneo, torna-se crucial dispor de uma metodologia que permita avaliar o desempenho dos agregados em betão e a sua contribuição para o aumento da alcalinidade da pasta de betão.

1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é o estudo e a caracterização da reatividade de agregados para betão, nomeadamente para avaliar o seu potencial em termos de libertação de álcalis. O conceito de reatividade de um agregado ou mistura de agregados relativamente à RAS é geralmente baseado em ensaios microscópicos, por petrografia, ou pela medida de expansão em ensaios de expansão de provetes de argamassa ou de betão. As recomendações internacionais para a prevenção da RAA indicam a necessidade de se cruzar a informação obtida pelos diferentes métodos, o que é motivado pelas limitações ou insuficiências de cada método. Neste contexto, os métodos microscópicos e de expansibilidade embora permitiam classificar os materiais como “reativos” ou “não reativos” em função das características que são avaliadas, não dão qualquer informação acerca do mecanismo responsável pela expansão do material. Um maior conhecimento dos mecanismos reacionais das RAA, nomeadamente os associados à libertação de álcalis, representa uma informação crucial para um melhor entendimento dos fenómenos das RAA. Nesse sentido pretende-se por um lado, dar um contributo para um melhor conhecimento da participação que os agregados podem ter no aumento da alcalinidade da solução intersticial do betão, e conseqüente desenvolvimento da RAA, e por outro aumentar o conhecimento na aplicação de medidas que minimizem as conseqüências negativas do emprego de agregados potencialmente reativos aos álcalis.

1.3 Estrutura e organização do texto

A dissertação foi estruturada de modo a se introduzir de modo gradual as diversas temáticas relacionadas com o trabalho em questão. Deste modo, o trabalho encontra-se organizado em cinco capítulos:

- Capítulo 1: Introdução
- Capítulo 2: Enquadramento teórico
- Capítulo 3: Estudo experimental
- Capítulo 4: Apresentação e discussão de resultados
- Capítulo 5: Conclusões do trabalho

No presente capítulo é apresentado um enquadramento do tema, assim como os objetivos do trabalho e a estruturação do texto desta dissertação.

No segundo capítulo apresenta-se o enquadramento teórico, com o estado de conhecimentos atual na área das reações álcalis-agregado (RAA) e das metodologias de caracterização da reatividade aos álcalis de agregados para betão.

No terceiro capítulo descrevem-se todos os passos da campanha experimental do trabalho, onde se descrevem os materiais utilizados e os procedimentos de ensaio para a sua caracterização, com particular atenção nos métodos para medida da libertação de álcalis.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos materiais usados (nomeadamente, agregados, cimento e metacaulino), os resultados de caracterização da reatividade dos agregados (ensaios de petrografia, de expansão em barra de argamassa, de expansão em prisma de betão e de análise ao microscópio eletrónico de varrimento e microanálise por espectrometria de raios X (MEV/EDS) dos prismas de betão após ensaio de expansão), os resultados de libertação de álcalis pelos agregados (analisando o efeito da granulometria do agregado, da mineralogia e da solução de extração), e por último os resultados do efeito de introdução de metacaulino no ligante para controlo da alcalinidade do betão (determinação dos teores de álcalis solúveis e de hidróxido de cálcio, e análises por difração de raios X (DRX) e MEV/EDS).

No quinto e último capítulo, apresenta-se uma síntese dos principais resultados analisados ao longo do trabalho, bem como os desenvolvimentos futuros passíveis de serem realizados.

2 | ENQUADRAMENTO TEÓRICO

2.1 Agregados

Os agregados são definidos como um material granular, que pode ser de origem natural, artificial ou reciclado, que deve possuir as dimensões e formas apropriadas para o fabrico de betão (NP EN 1260:2002+A1, 2010).

Até finais dos anos 90 os agregados para betão eram designados em Portugal por “inertes”, por se considerar que não reagiam quimicamente com o cimento (Fernandes, 2005). No entanto, com o crescente conhecimento das propriedades e características deste tipo de material, verificou-se que tal não correspondia à verdade, e que as partículas de rocha não são realmente inativas, na medida em que as suas propriedades físicas, térmicas e, por vezes, químicas afetam o desempenho do betão com elas fabricado, isto é, as partículas de agregado podem, em certas condições reagir com a pasta de cimento (Coutinho, 1999). Aquela designação perdurou, no entanto, até inícios do século XXI, quando se passou a utilizar a designação “agregado” e que é mais próxima do termo anglo-saxónico “*aggregate*” (Fernandes, 2005).

Para que os agregados possam ser utilizados na produção do betão é necessário que verifiquem propriedades de natureza geométrica, física e química, tais como (Coutinho, 1999):

- forma e dimensões proporcionadas, segundo determinadas regras;
- resistência mecânica adequada;
- propriedades térmicas adequadas;
- propriedades químicas relativamente ao ligante e às ações exteriores;
- isenção de substâncias prejudiciais.

A melhor informação que se pode obter sobre a qualidade de um agregado é a observação do comportamento do betão produzido com esse agregado, nomeadamente avaliando o seu desempenho em estruturas como pontes, barragens, viadutos, etc. (Santos Silva, 2010; Santos Silva et al., 2011b). No entanto, nem sempre essa informação está acessível ou é factual, e daí existirem ensaios laboratoriais que permitem dar uma indicação sobre a qualidade do agregado, permitindo assim prever o seu comportamento no betão (Coutinho, 1999; Santos Silva et al., 2011c; Ramos et al., 2012; Santos Silva et al., 2014).

2.1.1 Classificação dos agregados

Os agregados podem ser classificados segundo várias propriedades, nomeadamente do ponto de vista petrográfico (natureza mineralógica), quanto à sua origem, dimensão das partículas, massa volúmica e baridade (NP EN 1260, 2010; Medeiros, 2011), tal como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação dos agregados (adaptado de Medeiros, 2011).

Classificação dos agregados	Tipo de agregado
Petrográfica	- Ígneo - Sedimentar - Metamórfico
Origem	- Natural (rolado ou britado) - Artificial - Reciclado
Dimensão das partículas	- Fino - Grosso - Natural 0/8 - de granulometria extensa
Massa volúmica (após secagem em estufa)	- Leve: $\leq 2000 \text{ kg/m}^3$ - Normal:] $2000; 3000 \text{ kg/m}^3$ [- Pesado: $\geq 3000 \text{ kg/m}^3$
Baridade	- Ultraleve: $< 300 \text{ kg/m}^3$ - Leve: 300 a 950 ou 1200 kg/m^3 - Denso (normal): 950 ou 1200 a 1600 kg/m^3 - Extra denso: $> 1700 \text{ kg/m}^3$

A classificação dos agregados sob o ponto de vista **petrográfico** permite dividi-los em três grupos, segundo o tipo de rocha que deu origem à sua formação, em ígneos, sedimentares e metamórficos.

As rochas ígneas ou magmáticas são rochas que foram formadas à superfície ou em profundidade a partir da solidificação de um magma que resulta da fusão parcial ou total de rochas da crosta ou do manto. Se a consolidação do magma ocorrer à superfície, formam-se rochas magmáticas vulcânicas ou extrusivas (ex: basalto). Se a consolidação do magma ocorrer em profundidade, formam-se rochas magmáticas plutônicas ou intrusivas (ex: granito) (Mehta e Monteiro, 2001). O componente principal deste grupo é, em geral, a sílica e são constituídas por matéria cristalina e/ou amorfa de acordo com a velocidade de arrefecimento (Coutinho, 1999).

As rochas sedimentares são rochas resultantes de precipitação de elementos químicos em solução (ex: calcário, dolomito, cherte) ou da acumulação de detritos provenientes de rochas pré-existentes, após desagregação, transporte, sedimentação e diagénese (ex: conglomerado, arenito, xisto argiloso). Estas rochas surgem estratificadas em camadas resultantes da sedimentação por água (oceanos, rios, etc.), por ventos e glaciares (Coutinho, 1999; Mehta e Monteiro, 2001).

Por seu lado as rochas metamórficas (ex: quartzito, mármore, gnaisse, xisto metamórfico, etc.) formaram-se a partir de rochas pré-existentes, que sofreram modificações na sua textura, estrutura e composição em resposta a variações físicas de pressão e/ou temperatura e químicas (Coutinho, 1999; Mehta e Monteiro, 2001).

A classificação petrográfica não permite por si só distinguir todas as qualidades dos agregados, no entanto pode prever se determinados grupos de agregados são adequados ou não para o uso em betão. Por exemplo, segundo a petrografia as rochas metamórficas xistosas não produzem agregados apropriados uma vez que, devido à sua elevada xistosidade, apresentam resistências muito díspares

conforme a direção, produzindo agregados lamelares com acentuadas propriedades direcionais, além de poderem ser eventualmente reativas aos álcalis (Coutinho, 1999).

Também a classificação dos minerais constituintes das rochas é importante pois pode dar indicações sobre as propriedades do agregado, não permitindo, no entanto, prever totalmente o seu comportamento no betão. De um modo geral, destacam-se os seguintes minerais e compostos que podem ser prejudiciais ao betão (Medeiros, 2011):

- Sulfuretos, gesso, anidrite;
- Óxidos de ferro;
- Sílica, na forma de opala², calcedónia³ e polimorfos de quartzo (cristobalite⁴ e tridimite⁵);
- Dolomite;
- Feldspatos potássicos, sódicos ou calco-sódicos alterados ou em vias de alteração.

Agregados contendo estes minerais poderão no entanto ser utilizados em betão se o cimento utilizado não contiver álcalis e se não houver contato com sulfatos.

No que se refere à **origem**, os agregados podem também ser de três tipos: natural, artificial ou reciclado. Os agregados naturais são de origem mineral e foram sujeitos apenas a processamento mecânico, dentro dos quais se diferenciam os agregados rolados (agregados sedimentares de natureza clástica⁶, com arestas arredondadas) e os britados (agregados obtidos por fratura de rochas não clásticas, com arestas vivas). Os agregados artificiais são de origem mineral resultantes de um processo industrial que envolve modificações térmicas ou outras. Os agregados reciclados resultam do processamento de materiais inorgânicos anteriormente utilizados na construção (NP EN 1260, 2010).

Relativamente à **dimensão de um agregado**, esta é definida pela razão d/D tendo em conta que a maior parte das partículas de agregado têm diâmetro compreendido entre um peneiro de menor diâmetro (d) e outro de maior diâmetro (D). A norma portuguesa (NP EN 12620, 2010) define os agregados em função da dimensão em:

- Fino: agregado com partículas de menores dimensões em que $D \leq 4 \text{ mm}$ e $d=0$;
- Grosso: agregado com partículas de maiores dimensões em que $D \geq 4 \text{ mm}$ e $d \geq 2 \text{ mm}$; ou seja, os agregados grossos são os agregados retidos no peneiro de 4 mm de abertura;
- Natural 0/8: agregado de origem fluvial ou glacial em que $D \leq 8 \text{ mm}$ e $d=0$; este agregado pode também ser produzido pela mistura de agregados processados;
- Granulometria extensa: mistura de agregados grosso e finos em que $D \leq 45 \text{ mm}$ e $d=0$.

² A opala é uma forma de sílica criptocristalina a amorfa com quantidades de água variáveis ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Winge, 2014).

³ A calcedónia é uma forma de sílica fibrosa e criptocristalina. Termo por vezes mais especificamente aplicado a uma variedade, que ao microscópio ótico tem uma coloração castanha translúcida com brilho (Winge, 2014).

⁴ A cristobalite é um mineral polimorfo de alta temperatura da sílica, ou seja tem a mesma fórmula química, SiO_2 , mas estrutura cristalina diferente (Winge, 2014).

⁵ A tridimite é um mineral de sílica, polimorfo de alta temperatura da cristobalite e do quartzo (Winge, 2014).

⁶ Refere-se às rochas sedimentares formadas por detritos de outras rochas que foram transportadas desde o seu local de origem, como acontece, por exemplo, com as areias e as argilas.

A **massa volúmica** das partículas de agregado consiste na relação existente entre a massa das partículas individuais do agregado e o volume por elas ocupado.

A **baridade** de um agregado corresponde à massa por unidade de volume aparente (volume de agregado + volume de vazios), sendo dependente do grau de compactação, da percentagem das diversas dimensões de partículas e das suas formas.

Os agregados mais utilizados são os de massa volúmica normal como as areias, os obtidos de rochas ígneas, tais como os granitos ou basaltos, ou de rochas sedimentares mais resistentes tais como os arenitos e os calcários (Coutinho, 1999).

2.1.2 Propriedades dos agregados para betão

O conhecimento das propriedades dos agregados é muito importante no processo de fabrico do betão uma vez que estas têm grande influência nas propriedades do betão. Assim, é necessário um melhor conhecimento para que se possa dar uma melhor utilização ao material. Como referido anteriormente, os agregados para betão devem satisfazer propriedades de natureza geométrica, física e química (Alexander e Mindess, 2010). Na seção seguinte são descritas cada uma destas propriedades.

2.1.2.1 Propriedades geométricas

2.1.2.1.1 Distribuição da dimensão das partículas

As propriedades geométricas estão associadas à forma e à dimensão adequadas que os agregados devem possuir.

A granulometria corresponde à distribuição das partículas de um dado agregado segundo as suas dimensões (NP EN 12620, 2010) e tem uma importante influência nas propriedades do betão, essencialmente sobre a sua compacidade e trabalhabilidade (Coutinho, 1999). Assim, para uma melhor compactação e resistência do betão, a granulometria deve ser contínua, isto é, as partículas devem estar distribuídas uniformemente por todas as dimensões.

A distribuição do tamanho das partículas é determinada experimentalmente através de uma análise granulométrica (ASTM C 136, 2006; NP EN 12620, 2010; Kosmatka et al., 2003). A gama de dimensões das partículas de agregado que podem estar presente é ilustrada na Figura 1. O tamanho da partícula é determinado com recurso a peneiros com diferentes aberturas de malha (desde 125 μm a 45 mm, por ex.) nos quais se faz passar o agregado, sendo depois determinada a % de material que passa através de cada peneiro por quantidade de agregado (em massa).

Existem diversas especificações que podem levar à escolha de um determinado tamanho de agregado, tendo em conta a sua utilização, pois as suas dimensões afetam as quantidades de cimento e água necessárias, assim com a trabalhabilidade, porosidade, retração, durabilidade do betão e custos. Areias muito finas são muitas vezes economicamente inviáveis; areias muito grossas e agregados grossos

(britas) podem produzir misturas pouco trabalháveis. Em geral, os agregados que não têm uma grande deficiência ou excesso de qualquer um dos tamanhos e apresentam uma curva granulométrica suave irão produzir resultados mais satisfatórios (Kosmatka et al., 2003).

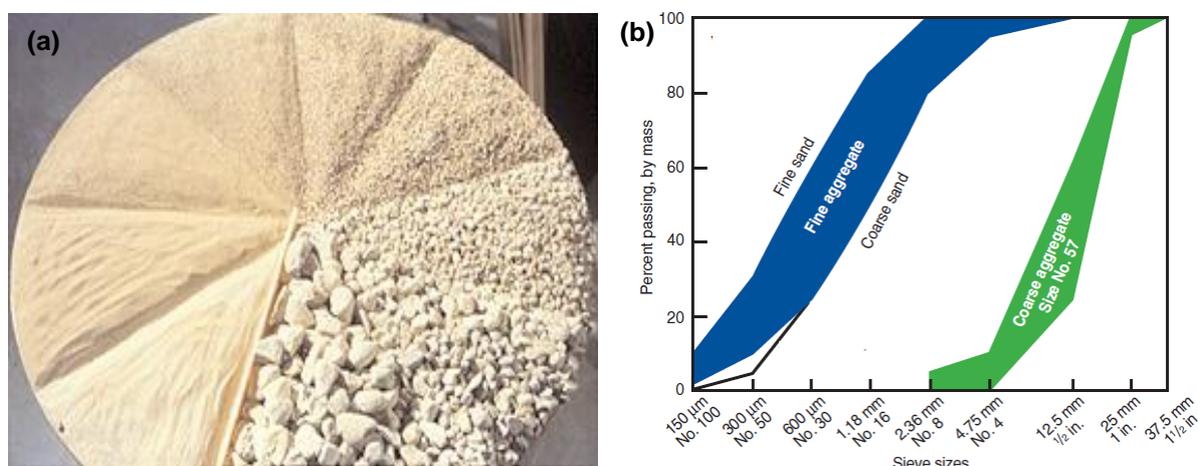


Figura 1 – (a) Distribuição do tamanho de partículas nos agregados utilizados em betão; (b) Curva granulométrica com os limites especificados na ASTM C 33 para os agregados fino e grosso recomendados para utilização no betão (Kosmatka et al., 2003).

2.1.2.1.2 Formas das partículas

Também a forma das partículas do agregado pode afetar o comportamento do betão, influenciando a sua trabalhabilidade e resistência. De facto, a forma dos grãos e a textura de superfície dos agregados são sem dúvida duas das mais importantes propriedades com influência mais significativa nas características do betão. Estas propriedades morfológicas podem ser descritas por dois parâmetros – esfericidade e arredondamento (ou curvatura) – que têm sido usados para caracterizar grãos de rochas sedimentares clásticas (Alexander e Mindess, 2010).

A esfericidade relaciona a área superficial de uma partícula com o seu volume, enquanto o arredondamento é uma medida de angularidade relativa dos bordos de uma partícula que relaciona o raio médio das arestas e o raio do círculo máximo inscrito na partícula (Fernandes, 2005).

O arredondamento está intimamente relacionado com a origem das partículas – britadas ou naturais – e depende da resistência à abrasão da rocha. As partículas britadas são, em geral, caracterizadas por formas angulosas, embora a forma dependa também do tipo de moinho utilizado no processo de britagem (Neville, 2012). O arredondamento afeta a ligação entre o cimento e o agregado, assim como a possibilidade de desenvolvimento de fissuras na interface e a quantidade de água necessária, devido ao aumento da superfície das partículas.

De uma maneira geral considera-se que as partículas de elevada esfericidade e angulosas são as mais desejáveis para utilização no betão, enquanto as partículas simultaneamente lamelares e alongadas são indesejáveis (Tabela 2) (St John et al., 1998). Estas últimas podem tomar uma orientação horizontal preferencial no betão, levando à acumulação de água nas interfaces inferiores, impedindo que haja uma boa ligação entre a pasta de cimento e o agregado. Este fenómeno pode ocorrer quando está, por

exemplo, presente mica, que se apresenta em cristais lamelares e que é um constituinte habitual de granitos, gnaisses e arenitos.

A textura superficial é outra característica importante que afeta o desempenho dos agregados no betão, podendo influenciar o atrito entre as partículas, fator que é mais relevante no caso dos agregados britados, que apresentam em geral partículas mais angulares, com maior rugosidade, resultando numa maior área superficial. A textura depende da dureza, granularidade, estrutura de poros e textura da rocha (Mindess e Alexander, 2010). As características da textura afetam a aderência à pasta de cimento (Tabela 3) (Coutinho, 1999).

Tabela 2 – Classificação das partículas quanto à forma (adaptado de BS 812: Part 102, 1989, in Fernandes, 2005).

Forma	Descrição
Rolada	A forma deve-se a atrito ou à ação da água.
Irregular	Naturalmente irregular ou parcialmente trabalhada por atrito, com bordos arredondados.
Flocular	Partícula com uma dimensão significativamente mais pequena do que as outras duas dimensões.
Angular	Possui bordos bem definidos formados pela interseção de faces aproximadamente planas.
Alongada	Partícula em que uma dimensão é significativamente maior do que as outras duas dimensões.
Flocular e Alongada	Partícula que tem três dimensões significativamente diferentes, por exemplo, o comprimento consideravelmente superior à largura e a largura superior à espessura.

Tabela 3 – Classificação das partículas quanto à textura superficial (adaptado de BS 812: Part 102, 1989, in Fernandes, 2005).

Textura	Características
Vítrea	Fratuza concoidal (curva)
Lisa	Desgastada pela água ou lisa devido a fratura de rocha laminada ou de grão muito fino.
Granular	Fratuza mostrando grãos rolados de tamanho mais ou menos uniforme.
Rugosa	Fratuza de rochas de grão fino a médio, contendo constituintes cristalinos dificilmente visíveis.
Cristalina	Contendo constituintes cristalinos facilmente visíveis.
Em favo de mel	Com poros e cavidades visíveis.

2.1.2.2 Propriedades físicas e mecânicas

No que se refere às propriedades físicas e mecânicas, as que mais condicionam as características do betão são a porosidade, a massa volúmica, o coeficiente de dilatação térmica e a resistência à compressão (Fernandes, 2005).

A porosidade e permeabilidade são propriedades que influenciam diretamente a ligação da pasta de cimento e os agregados, podendo afetar a resistência do betão às ações de gelo e degelo, a abrasão

e a estabilidade química (Medeiros, 2011). Os agregados porosos podem favorecer a redução da expansibilidade devida a reações álcalis-agregado (RAA) que ocorrem no betão (Alexander e Mindess, 2010).

A massa volúmica, tal como definida acima, é uma propriedade que pode influenciar indiretamente a resistência e a rigidez do betão (Alexander e Mindess, 2010).

A resistência à compressão é uma das propriedades mais importantes no betão, que depende da composição mineralógica do agregado, textura superficial das partículas, geoquímica, grau de alteração das rochas e granularidade (Fernandes, 2005).

2.1.2.3 Propriedades químicas

Relativamente às propriedades químicas estas incluem o teor de cloretos, teor de enxofre, teor em constituintes que alteram o tempo de presa e a resistência do betão (como substâncias orgânicas) ou outros constituintes co (NP EN 12620, 2010).

A maior parte dos agregados interagem quimicamente com a pasta de cimento utilizada no fabrico do betão. Nalguns casos, destas interações resultam produtos secundários que expandem em contacto com a água dando assim origem a reações designadas por expansivas que causam fissuras na pasta (Alexander e Mindess, 2010). A intensidade destas interações depende da natureza mineralógica do agregado.

Os agregados podem também comprometer a durabilidade do betão quando contribuem com componentes indesejáveis à mistura, tais como sais solúveis, minerais reativos, partículas moles e friáveis (Alexander e Mindess, 2010). Um exemplo da contribuição de minerais reativos que pode afetar gravemente a durabilidade do betão é o caso da reação álcalis-agregado (RAA), em que a sílica reativa presente em determinado agregado reage com os iões alcalinos presentes nas pasta de cimento, debilitando a interação pasta-agregado e podendo originar produtos expansivos. Este fenómeno será descrito num capítulo posterior.

2.1.3 Alteração de minerais e rochas

A alterabilidade de rochas é definida como um conceito dinâmico e que se refere à suscetibilidade de uma rocha se alterar com o tempo. A alterabilidade é função de fatores intrínsecos, dependentes do tipo de rocha (natureza mineralogia, grau de fissuração ou porosidade, da superfície exposta à alteração) e de fatores extrínsecos, função do meio em que se processa a alteração (temperatura, pH, potencial de oxidação-redução, disponibilidade de água, forças bióticas) e do tempo (Aires-Barros, 2001).

A vulnerabilidade das rochas à meteorização reside na maior ou menor estabilidade dos seus minerais, embora outros fatores inerentes às rochas possam ser minimizados, tais como a textura, porosidade e grau de fissuração das rochas.

O betão pode sofrer alterações químicas, nomeadamente RAA, sendo que para que esta reação ocorra, é necessária a existência de sílica reativa e de álcalis que podem provir de (Silva,1996):

- Rochas ígneas

As formas de sílica potencialmente reativas podem ser encontradas em rocha plutónicas, em cristais de quartzo com rede cristalina deformada e potencialmente instáveis ou cisalhadas, com superfície específica elevada e eventualmente, em outros minerais silicatados, como os feldspatos e as micas. Nas rochas vulcânicas é frequente a ocorrência de formas de sílica mal cristalizada, criptocristalina e amorfa.

Os iões alcalinos (Na e K) encontram-se combinados em minerais constituintes da maioria das rochas ígneas, sobretudo nos feldspatos (ortoclase, microclina e albite), nas micas e nos feldspatóides (nefelina e leucite).

- Rochas sedimentares

As formas de sílica potencialmente reativas que mais frequentemente se encontram neste tipo de rochas são resultantes dos detritos de desagregação de rochas ígneas e metamórficas (ex: quartzo cataclástico, vidro, calcedónia) e de minerais ou rochas formados pela diagénese de sílica de precipitação química e restos de organismos siliciosos (ex: diatomáceas, radiolários, esponjas). Esta sílica predominantemente amorfa pode evoluir para formas criptocristalinas granulares ou fibrosas de calcedónia e de sílex. Estas formas de sílica são encontradas com frequência em areias, arenitos e em alguns calcários.

Não é tão frequente a existência de álcalis em rochas sedimentares. Podemos encontrar por vezes feldspatos alcalinos em areias, arenitos imaturos e em arcoses.

- Rochas metamórficas

As rochas metamórficas resultam da evolução de rochas pré-existentes, em que as formas de sílica potencialmente reativa deverão ter sido herdadas da rocha mãe. Mas a reatividade poderá aumentar, devido ao incremento da deformação ou da cataclase dos minerais, ou diminuir, devido a recristalização sem tensões de quartzo anteriormente deformado desde que não lhe corresponda aumento da superfície específica. Os quartzitos com grãos de quartzo deformado têm geralmente carácter reativo. Os xistos siliciosos e alguns metagrauvaques estão geralmente impregnados de opala, calcedónia e quartzo criptocristalino, o que lhes confere potencialidade reativa da sílica com os álcalis.

A existência de álcalis depende também em grande parte da rocha mãe. Nos gnaisses, granulitos e migmatitos é frequente a ocorrência de minerais alcalinos, principalmente feldspatos.

2.1.4 Reatividade de rochas ígneas

Uma grande variedade de rochas pode ser usada como agregado para fabricação de betão. Neste âmbito, destacam-se as de composição siliciosa por serem as mais vulneráveis à ocorrência de reações álcalis-sílica (RAS).

A maioria das formas de sílica, suscetíveis de poderem originar RAS, apresentam-se em formas amorfas como a opala ou onde os composto amorfos e pouco cristalinos abundam como a calcedónia, cherte, sílex, quartzo deformado e fraturado e ainda intercrescimentos de quartzo e cimento silicioso. Além destas formas de sílica, também silicatos como as micas, argilas e alguns silicatos hidratados, tais como os zeólitos, apresentam suscetibilidade à ocorrência da reação (Lamas, 2012).

A RAS tem sido observada em rochas que podem ser divididas em dois grupos, conforme o tipo de sílica reativa envolvida (Lingard et al., 2011):

- 1) grupo com diversas variedades de quartzo, onde se enquadram os granitos, entre outros, sendo caracterizados por apresentarem quartzo microcristalino (constituído por numerosos pequenos cristais de quartzo), criptocristalino e/ou deformado;
- 2) grupo constituído por minerais de sílica pouco cristalina ou metaestáveis e vidro vulcânico⁷, onde se enquadram as rochas vulcânicas contendo polimorfos de quartzo e vidro vulcânico.

2.1.4.1 Rochas plutónicas reativas

Gogte (Gogte, 1973) identificou um conjunto de rochas potencialmente reativas no sul da Índia, nomeadamente graníticas, devido à presença de quartzo deformado. Nestas rochas existia quartzo com extinção ondulante, muito fraturado e granuloso, com cerca de 35 a 40% dos grãos com um ângulo de extinção entre os 18 e 20°. Ocorria ainda plagioclase e biotite que mostravam sinais de deformação. Segundo o mesmo autor, rochas com menos de 20% de quartzo deformado, ou em que o quartzo tinha extinção ligeiramente ondulante, mostravam-se inócuas quanto à reatividade. Concluiu assim que a reatividade potencial estava relacionada com o teor e grau de deformação do quartzo (Gogte, 1973; Swamy, 2003).

Dolar-Mantuani (Dolar-Mantuani, 1981) referia que a caracterização do quartzo em relação ao tamanho do grão, forma e identificação de inclusões não era suficiente, devendo também ser medido quantitativamente o ângulo de extinção para a avaliação da reatividade. A autora afirmava que dos minerais reativos, o mais difícil de identificar era o quartzo médio a grosseiro que ocorria, por exemplo, em granitos, granodioritos e gnaisses. No entanto, referia que embora houvesse nas rochas analisadas uma relação entre o aumento do valor médio do ângulo de extinção e a reatividade das rochas, este critério podia não ser rigoroso, dada a variabilidade do ângulo de extinção ondulante numa mesma lâmina, em função da orientação dos cristais e da subjetividade do método. Concluiu, por fim, que parecia haver indicação de que as rochas que apresentavam quartzo com ângulo de extinção inferior

⁷ O vidro vulcânico forma-se quando o magma solidifica rapidamente, originando um material amorfo (ex. obsidiana).

a 15° não eram reativas, mas que seria necessário aprofundar conhecimentos para determinar a partir de que ângulo seriam consideradas reativas, apresentado como referência o valor de 25° (Fernandes, 2005).

West (West, 1991) desenvolveu um trabalho sobre rochas graníticas da Grã-Bretanha onde concluiu que a medição do ângulo de extinção não se apresenta como um método seguro, mas apenas indicativo da reatividade de uma rocha, sendo necessário atender também à textura e dimensões dos cristais (Lamas, 2012). Ramos (Ramos et al., 2011, 2012; Ramos, 2013) através do estudo de vários agregados graníticos nacionais também chegou à mesma conclusão que West, que apontou o ângulo de extinção ondulante como um possível indicador do potencial de reatividade aos álcalis em vez de um recurso de diagnóstico

Grattan-Bellew (Grattan-Bellew, 1992) defende que a dimensão dos grãos de quartzo é o fator que condiciona a reatividade aos álcalis. A solubilidade do quartzo aumenta significativamente para dimensões do grão inferiores a 100µm, devido à maior superfície específica exposta. O quartzo microcristalino será, muito provavelmente, o componente reativo em rochas que contêm quartzo deformado, como os granitos e os gnaisses miloníticos. O desenvolvimento de extinção ondulante é a manifestação da primeira fase de um processo que, se a tensão for muito elevada, pode levar um grão de quartzo a transformar-se num aglomerado de grãos de quartzo microcristalino. O ângulo de extinção ondulante não deve ser o único parâmetro a ser utilizado para avaliar a reatividade potencial, principalmente em rochas ígneas; em rochas que sofreram metamorfismo e deformação, pode ser um indicador de reatividade, uma vez que a extinção fortemente ondulante está quase sempre associada à existência de quartzo microcristalino (Fernandes, 2005).

Leemann e Holzer (Leemann e Holzer, 2003) verificaram que os grãos de quartzo, quando imersos numa solução alcalina, eram dissolvidos da periferia para o interior e que os grãos muito deformados se mostravam reativos. Neste mesmo estudo os autores chegaram à conclusão que o feldspato apresentava também indícios de dissolução em solução alcalina, assim como a biotite e a clorite, embora o grau de dissolução mostrasse que a reação era mais lenta do que no caso do quartzo; (Fernandes, 2005).

Segundo o método de ensaio RILEM AAR-1.1 (RILEM AAR-1.1, 2013) a extinção ondulante do quartzo sugere a presença de quartzo micro e criptocristalino, mas a medição do ângulo de extinção ondulante não pode ser utilizada isoladamente para quantificar o grau de reatividade dos agregados.

Dos diversos estudos que têm sido realizados ao longo do tempo utilizando rochas ígneas plutônicas, pode-se concluir que a reatividade dos agregados provenientes deste tipo de rochas depende da dimensão dos grãos de quartzo e que pode ainda estar relacionada, de uma forma geral, com a intensidade da deformação, apesar de existirem exceções. A presença de quartzo microcristalino e quartzo deformado são indicadores da reatividade das rochas (Lamas, 2012).

2.1.4.2 Rochas vulcânicas reativas

A reatividade dos agregados de rochas vulcânicas tem sido pouco estudada internacionalmente, embora os agregados de origem vulcânica sejam usados em várias partes do mundo (Wigum et al., 2007).

Katayama et al. 1989, estudaram rochas vulcânicas do Japão e da Nova Zelândia que evidenciavam ser sobressaturadas em sílica. Estas podem ocorrer sob duas formas: (1) polimorfos de quartzo presentes em rochas claras e bem cristalizadas e (2) vidro vulcânico em rochas escuras e pouco cristalinas. Segundo os autores a rocha é considerada reativa quando a matriz apresenta maioritariamente vidro vulcânico, e potencialmente reativa quando predominam minerais siliciosos.

Batic et al. 1994, verificaram que alguns basaltos da Argentina evidenciavam sinais de RAA, tendo os resultados indicado que o componente envolvido na reação era a montmorilonite⁸ que ocorria na matriz do basalto.

Segundo Wakizaka, 2000, a reatividade das rochas vulcânicas deve-se à presença de polimorfos de quartzo e vidro vulcânico. A solubilidade dos polimorfos de sílica é elevada quando presentes numa solução alcalina. A ocorrência de argilas, como a esmectite, desempenha um papel importante na reatividade, reduzindo a alcalinidade da solução.

A sílica reativa nas rochas vulcânicas encontra-se, essencialmente, sob a forma de polimorfos de quartzo (tridimite e cristobalite) e vidro vulcânico, como é referido por vários autores (Wakizaka, 2000; Medeiros, 2011; Medeiros et al., 2012). No entanto, existem outros minerais, como micas e feldspatos, que podem libertar álcalis para a solução intersticial do betão, contribuindo para a formação de gel RAS. A solubilidade daquelas formas de sílica é muito alta quando presentes em solução alcalina. Se uma rocha tem um pequeno conteúdo desses minerais, estes são completamente dissolvidos na solução e por isso a concentração em solução torna-se maior (Wakizaka, 2000; Medeiros, 2011).

Çopuróglu et al., 2009, referiram que alguns basaltos reativos na Turquia, podiam tornar-se porosos após o vidro vulcânico presente na matriz ser submetido a um ataque de NaOH (1M a 4M, a 80°C). O resultado traduzia-se na dissolução do vidro que, por sua vez, ia ter influência nas propriedades do agregado sob o ponto de vista da reatividade. Mais tarde, ensaios efetuados por aqueles autores demonstraram que a dissolução do vidro vulcânico nos basaltos desencadeia uma série de reações: (1) formação de gel sílico-alcalino em redor dos agregados, (2) aumento da permeabilidade e da porosidade da matriz, (3) redução das propriedades mecânicas do agregado e (4) formação adicional de gel no interior dos agregados.

⁸ Mineral de argila do grupo da esmectite, pertencente à classe dos filossilicatos, com propriedades expansivas e alta capacidade de troca catiónica.

2.2 Betão

O betão é um material compósito que consiste essencialmente num meio aglutinante no qual estão incorporadas as partículas ou fragmentos de agregados e que é usado em construção estrutural (edifícios, pontes, barragens, pavimentos de estradas, etc.). No betão de cimento portland, o ligante é formado pela mistura de cimento e água (Mehta e Monteiro, 2001).

Do ponto de vista químico, o betão é um meio heterogéneo composto por:

- Fase sólida: constituída por produtos de hidratação do cimento, partículas de clínquer não hidratadas e pelos agregados.
- Fase aquosa: provém do excesso de água da amassadura, sendo uma parte absorvida na superfície dos poros capilares, sob a forma de hidratos, e outra parte fica livre, constituindo a solução intersticial do betão de elevada alcalinidade ($12,6 < \text{pH} < 14$).
- Fase gasosa: é constituída pelo ar existente nos poros do betão, os quais podem apresentar um volume global entre 10 e 20% e apresentar forma variável, dependente de vários parâmetros, nomeadamente:
 - Razão água/cimento (a/c);
 - Natureza dos agregados;
 - Idade do betão.

2.2.1 Constituintes do betão

Os principais constituintes do betão são os agregados, o ligante (cimento e adições), a água e, eventualmente, adjuvantes. No caso de dimensão máxima das partículas de agregado ser igual ou inferior a 4 mm, o material resultante da mistura dos constituintes é designado por argamassa. Sendo um material essencialmente estrutural, torna-se extremamente importante a proporção de cada um dos componentes. Tanto a resistência como a permeabilidade são, portanto fatores essenciais a ter em conta na utilização do betão como elemento estrutural.

Outra característica importante do betão é a sua durabilidade, particularmente relevante quando o mesmo está sujeito a ambientes agressivos que propiciam a sua deterioração. Esta degradação pode ser devida à corrosão das armaduras ou à própria degradação dos componentes do betão. Neste último fator, os problemas mais comuns de durabilidade dos betões estão diretamente ligados à porosidade e aos mecanismos de penetração de agentes agressivos. Em geral, quanto maiores forem os fatores que facilitem o ingresso de agentes agressivos na massa de betão, maior será a deterioração do material. Assim, a porosidade (tamanho e distribuição dos poros) é um fator que muito influi na capacidade do betão em suportar o efeito destrutivo de agentes agressivos (água, oxigénio, dióxido de carbono, cloretos e soluções gasosas) na massa de betão.

O betão é um material de grande utilização, cuja conformidade é no entanto difícil de conseguir por razões intrínsecas ao próprio material, tais como:

- O material constituinte (grande variabilidade das propriedades físicas e químicas, como se verifica no caso dos agregados);
- O processo de fabrico (muitas vezes pouco preciso, sobretudo quando realizado em obra);
- Colocação em obra (muito dependente da qualificação da mão-de-obra);
- Condições adversas (climatéricas e de aplicação);
- Incumprimento das normas aplicáveis (resultando em anomalias e redução da durabilidade das obras);
- Ausência de controlo de qualidade exigível (na maior parte das obras).

2.2.1.1 Agregados

Os agregados são utilizados em grande quantidade no fabrico de argamassas e betões, onde ocupam, em geral 70 a 80% do seu volume, ou seja cerca de $\frac{3}{4}$ do volume total.

A aptidão dos agregados para o fabrico do betão está estabelecida na norma NP EN 12620, 2010. Um agregado apto para usar no fabrico de betão é constituído por (Coutinho, 2002):

- Partículas de origem pétreas, sobretudo de rochas ou partículas provenientes de depósitos arenosos;
- Partículas artificiais fabricadas especialmente para o emprego em betão;
- Ou, partículas obtidas por reciclagem de certos materiais, tais como resíduos inorgânicos de construção e demolição de dimensões que podem variar entre 0,1 e 20 cm.

As propriedades mais importantes dos agregados que entram no cálculo da composição de betão são (Coutinho, 1997):

- Massa volúmica
- Baridade
- Granulometria
- Porosidade e absorção
- Humidade.

As três primeiras já foram faladas anteriormente no capítulo anterior. Quanto à porosidade e absorção estas influenciam a ligação entre os agregados e a pasta de cimento, assim como, a resistência do betão às ações de gelo-degelo, a abrasão e a estabilidade química. A absorção da água pelo agregado origina perda de trabalhabilidade, sendo mais acentuada nos casos dos agregados considerados leves. Nestes casos, o agregado deverá ser empregue saturado para evitar que absorva água da amassadura (Coutinho, 1997).

A humidade de um agregado também é importante, uma vez que interfere igualmente na quantidade de água de amassadura utilizada no fabrico do betão. A água de amassadura deve ser medida com uma determinada precisão de modo que o teor de humidade do agregado seja desprezável (Coutinho, 1997).

As quantidades de agregado, grosso e fino, adicionados na mistura têm influência na trabalhabilidade (facilidade de se adaptar às formas) e na resistência. O agregado grosso aumenta a resistência enquanto o fino aumenta a trabalhabilidade, diminuindo a porosidade.

A aderência entre o agregado e a pasta de cimento, que é influenciada pelos parâmetros referidos anteriormente, é importante na formação da resistência do betão, sendo função da interação do agregado e da pasta de cimento, devido principalmente à rugosidade superficial e forma do grão. A aderência é também afetada por outras propriedades físicas e químicas relacionadas com os constituintes químicos e mineralógicos dos agregados. Os agregados britados são providos, tipicamente, de uma rugosidade superior à dos agregados rolados, facto que lhes confere uma melhor aderência mecânica e uma consequente melhor resistência. A utilização de agregados britados em detrimento de agregados rolados permite aumentar a resistência à tração do betão, graças à melhor aderência agregado-pasta e a um melhor empilhamento do esqueleto granular. Contudo, a trabalhabilidade é afetada negativamente, podendo implicar a introdução de uma maior quantidade de água na mistura, e contribuir para o indesejável aumento da razão a/c.

2.2.1.2 Cimento

O cimento é um material inorgânico finamente pulverizado, que por si só não funciona como agente ligante, mas desenvolve propriedades ligantes quando sujeito a um processo de hidratação (i.e., a partir de reações químicas entre os minerais do cimento e a água) (NP EN 197-1: 2012). Um ligante é designado de hidráulico quando os seus produtos de hidratação são estáveis em meio aquoso.

Industrialmente o cimento portland é obtido pela mistura de materiais calcários ou cré (carbonato de cálcio) - $\approx 80\%$ - e materiais argilosos (argila ou xisto argiloso) - $\approx 20\%$ - ou a partir de margas (mistura de materiais calcários e argilosos) ou calcários margosos e, eventualmente outras substâncias apropriadas ricas em sílica, alumina e ferro, reduzida a pó muito fino e submetida a elevada temperatura na ordem de 1450°C , geralmente em fornos rotativos (Neville, 2012; Fernandes, 2005). Estas matérias-primas reagem entre si dando origem ao chamado “clínquer”. Este clínquer é sujeito a um processo de moagem ao qual é adicionado $\approx 5\%$ de gesso que atua como regulador de presa, ao intervir sobre a hidratação do aluminato tricálcico, dando origem ao cimento final (Fernandes, 2005). A composição do cimento portland é frequentemente apresentada sob a forma de óxidos, dos quais se destacam os principais na Tabela 4 (Neville, 2012; Fernandes, 2005):

Tabela 4 – Principais óxidos constituintes do cimento.

Composto	Abreviatura	Formula química	Quantidade
Silicato tricálcico	C ₃ S	3 CaO.SiO ₂	50 a 70%
Silicato bicálcico	C ₂ S	2 CaO.SiO ₂	15 a 30%
Aluminato tricálcico	C ₃ A	3 CaO.Al ₂ O ₃	5 a 10%
Aluminoferato tetracálcico	C ₄ AF	4 CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	5 a 15%

Abreviaturas usadas na química do cimento: C = CaO; S = SiO₂; A = Al₂O₃; F = Fe₂O₃

Por mistura com a água, é possível obter um composto sólido resistente a partir do cimento, através de diversas reações químicas. Os principais compostos resultantes da hidratação do cimento são (Ramachandran e Beaudoin, 2001):

- Silicatos de cálcio hidratados (CSH), provenientes da hidratação dos silicatos tricálcico (C_3S) e bicálcico (C_2S);
- Aluminatos de cálcio hidratados (CAH) provenientes da hidratação dos aluminatos tricálcico (C_3A) e aluminoferratos de cálcio (C_4AF);
- Sulfatos de cálcio hidratados resultantes da adição de bassanite ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) ou anidrite ($CaSO_4$) ao clínquer portland;
- Portlandite, ou hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), resultante da hidratação dos silicatos.

O cimento desempenha o papel de ligante na mistura, devido à sua capacidade para aglomerar uma elevada proporção de agregados, como areia, brita ou godo, conferindo ao conjunto uma grande coesão e resistência, tornando-se num material apto para ser utilizado na construção.

Os CSH formados na hidratação do cimento portland são os responsáveis pela característica adesiva e estabilidade do cimento em meio aquoso (Mehta e Monteiro, 2001). Apresentam uma textura fibrosa e representam 50 a 60% do volume da pasta de cimento. As reações de hidratação dos silicatos anidros originam também a libertação de hidróxido de cálcio, sendo que uma parte fica em solução e outra cristaliza, designando-se por portlandite, e constitui entre 20 a 25% da pasta hidratada. Os CSH apenas são estáveis em contacto com soluções sobressaturadas de hidróxido de cálcio, o que corresponde a uma gama de pH entre 11,00 e 12,34 (Fernandes, 2005).

O carácter alcalino da solução intersticial do betão protege as armaduras da corrosão, no entanto, em contrapartida as reações deletérias expansivas no betão dão-se apenas na presença de soluções alcalinas sobressaturadas de hidróxido de cálcio.

O C_3A e o C_4AF originam, por reação com o sulfato de cálcio, um trissulfoaluminato de cálcio hidratado ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) designado por etringite, que pode representar 15 a 20% da pasta de cimento. Quando o gesso é consumido, a etringite torna-se instável e forma-se monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) (Fernandes, 2005; Soares e Santos Silva, 2006). A evolução dos diversos produtos formados durante a hidratação do cimento está esquematizada na Figura 2.

O principal inconveniente do cimento portland na resistência a certas agressões de natureza química é a elevada concentração em hidróxido de cálcio que necessita conservar no seu interior para que os principais componentes hidratados mantenham a sua estabilidade. Estes componentes, silicatos e aluminatos tricálcicos, quando hidratam estão em contacto com soluções sobressaturadas de hidróxido de cálcio para se manterem em equilíbrio. Esta elevada alcalinidade é propícia à reação expansiva dos sulfatos com os aluminatos, à reação dos álcalis do cimento com a sílica amorfa ou mal cristalizada dos agregados e conduz também a maior vulnerabilidade de dissolução pelas águas que porventura percorrem o betão. É necessária portanto uma modificação das propriedades do cimento portland, o que se pode obter através das adições (Coutinho, 1997).

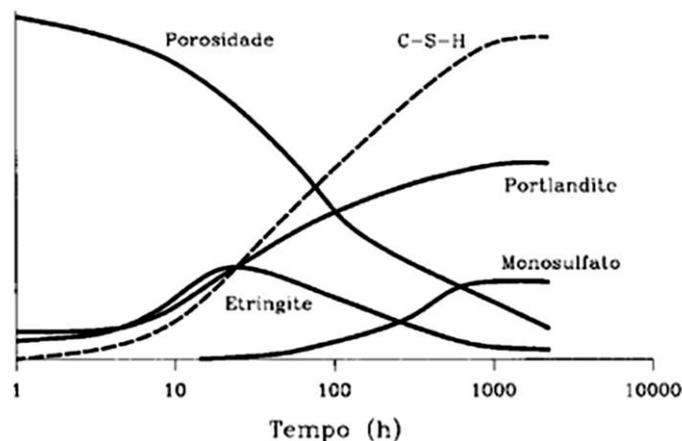


Figura 2 – Evolução dos produtos de reação durante a hidratação do cimento (Rendell et al., 2002).

2.2.1.3 Adições

Uma adição é um material finamente dividido utilizado no betão ou argamassa com a finalidade de melhorar certas propriedades ou alcançar propriedades especiais. Segundo a norma NP EN 206-1 do betão são considerados dois tipos de adições minerais (NP EN 206-1, 2007):

- Tipo I – adições quase inertes (ex.: filer calcário)
- Tipo II – adições pozolânicas (ex.: cinzas volantes, metacaulino, sílica de fumo) ou hidráulicas latentes (ex.: escórias granuladas de alto forno)

As adições minerais reagem com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formando compostos hidratados similares aos da hidratação do cimento, como os CSH, controlando assim a alcalinidade do meio e evitando a formação de produtos expansivos.

As adições minerais (Figura 3) desempenham, atualmente, um papel muito importante na indústria da construção, sendo em grande parte responsáveis pelo desenvolvimento tecnológico ocorrido nos últimos anos nas argamassas e betões, sendo por isso tema de numerosas publicações e congressos internacionais no âmbito da durabilidade do betão (Santos Silva, 2005).

É, no entanto, importante referir que o uso deste tipo de adições, tanto artificiais como naturais remonta a muitos anos atrás, sendo o bom estado de conservação de muitas estruturas antigas ainda em uso hoje em dia a melhor evidência do excelente comportamento dos ligantes pozolânicos⁹ (Santos Silva, 2005).

No século XX, a reconstrução de uma grande parte da Europa destruída durante a II Guerra Mundial deu origem a uma carência de cimento portland, tendo sido necessário recorrer a outras soluções que

⁹ Os materiais com características pozolânicas são materiais naturais ou produtos artificiais que, apesar de não terem por si só propriedades aglomerantes hidráulicas, são capazes de se combinar à temperatura ambiente e em presença de água com o hidróxido de cálcio, para formar compostos semelhantes aos originados na hidratação dos constituintes do clínquer portland [NP 2064, 1991].

fossem igualmente viáveis. O recurso a cinzas volantes¹⁰ e escórias granuladas de alto-forno¹¹ permitiu, sem necessidade de abrir novas fábricas de cimento, não atrasar a reconstrução empreendida em muitos países europeus.

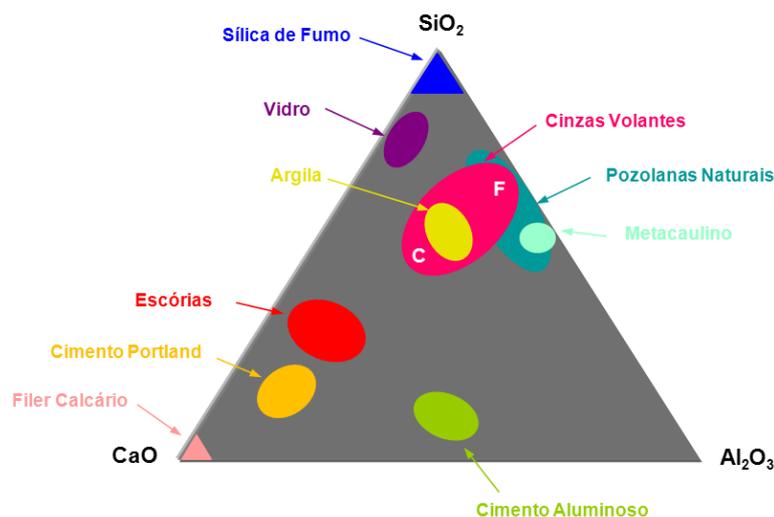


Figura 3 – Diagrama ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂ para materiais cimentícios, adaptado de (Scrivener and Nonat, 2011; Lothenbach et al, 2011).

• **Adições Tipo I – Adições quase inertes**

Uma adição do tipo “quase inerte” é uma adição que não participa efetivamente no processo de hidratação do agente cimentício, não possuindo qualquer ação pozolânica. No entanto, em função das características dos grãos em se posicionarem em lugares no interior da pasta do ligante, onde se concentram vasos de água capilar ainda no estado fresco, pela ação das forças capilares de adesão superficial, estes grãos promovem a interrupção da continuidade dos vasos capilares, tanto na matriz da pasta cimentícia como na interface entre a pasta de cimento e o agregado. Deste modo, as adições inertes podem atuar como “fíler” nos poros e na zona de interface pasta/agregado, funcionando como agentes densificadores destas regiões do betão durante o processo de hidratação, melhorando o sistema de porosidade, com uma compactação e densificação da microestrutura (Grigoli eHelen, 2001). Assim, se a quantidade de água no betão fresco for elevada em regiões de futuros poros capilares e em zonas de interface pasta/agregado, os grãos das adições inertes são para aí atraídos permanecendo nas regiões mais porosas. Deste modo, quando ocorre o processo de hidratação, estes atuarão como pontos de nucleação, formando barreiras no interior dos poros ao longo do processo de hidratação, interrompendo a continuidade dos poros capilares ou densificando a zona de interface pasta/agregado, melhorando sensivelmente a durabilidade do material cimentício.

¹⁰ As cinzas volantes são materiais muito finos, que arrastadas pelos gases de combustão das centrais térmicas alimentadas a carvão pulverizado, são recolhidas em filtros por precipitação eletrostática ou por separação mecânica.

¹¹ As escórias granuladas de alto-forno são materiais que resultam do arrefecimento rápido de escórias fundidas no processo de fusão do minério de ferro em fornos siderúrgicos.

Um dos exemplos de adição tipo I é o fíler calcário moído. Trata-se de um material quimicamente inerte, com uma finura semelhante à do cimento portland, e que devido às suas propriedades físicas tem um efeito benéfico em algumas propriedades do betão, tais como: trabalhabilidade, densidade, permeabilidade, capilaridade e exsudação. É um material composto essencialmente por CaCO_3 (pelo menos 90%), possuindo ainda em quantidades mínimas os óxidos de alumínio e ferro (Al_2O_3 e Fe_2O_3). Após tratamento (lavagem, secagem, moagem e peneiração), 85% do material do fíler calcário deve ter dimensão inferior a 80 μm e não ter partículas superiores a 315 μm (LNEC E 376, 1993).

• **Adições Tipo II – Adições pozolânicas ou hidráulicas latentes**

Uma pozolana pode ser definida como um material de natureza siliciosa ou aluminosiliciosa que, por si só, possui pouco ou nenhum valor cimentício, mas que numa forma finamente dividida e na presença de água, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades cimentícias semelhantes aos originados na hidratação dos constituintes do cimento portland (ASTM C 125, 2011; NP 42220, 2010). São constituídas essencialmente por óxidos de silício (SiO_2), alumínio (Al_2O_3), cálcio (CaO), ferro (Fe_2O_3) e outros óxidos minoritários.

As pozolanas naturais são materiais caracterizados pelo elevado teor de sílica amorfa, podendo ser de diferentes origens: vulcânica, sedimentar ou mista. Incluem depósitos de agregados siliciosos, incoerentes e compactos de origem vulcânica, que são provavelmente resíduos de minerais resultantes de alterações químicas, e materiais siliciosos compostos por esqueletos de organismos.

As pozolanas artificiais (ex.: cinzas volantes, metacaulino, escórias granuladas de alto forno, sílica de fumo, etc.) são obtidas pela geração de uma instabilidade na estrutura interna do material, por ação da temperatura (geralmente entre 500 e 900° C), à custa da saída de iões hidroxilo da rede cristalina dos minerais argilosos. Esta ação aumenta a porosidade da partícula e portanto a sua superfície ativa. No entanto, a temperatura deve ser inferior àquela a que a rede começa a reduzir a sua energia por fusão (Coutinho, 1997).

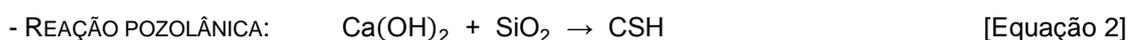
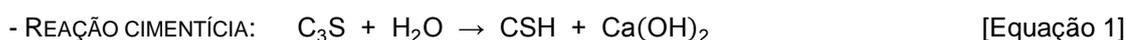
A eficiência das adições está relacionada com as suas características físicas, químicas e essencialmente de reatividade, como se pode verificar na Tabela 5.

Tabela 5 – Índice de atividade pozolânico de acordo com o método Chappelle modificado para alguns materiais pozolânicos (Ferraz et al., 2012).

Material	Reatividade pozolânica (mg de Ca(OH)_2 /g de material)
Metacaulino	> 1000
Cinzas Volantes	875
Sílica de Fumo	791
Escórias de Alto-forno	300

O mecanismo de reação das pozolanas é complexo e, por isso, ainda não é compreendido na sua totalidade. De acordo com o modelo existente, após mistura dos constituintes do betão, a solução intersticial torna-se rapidamente saturada em Ca(OH)_2 e o pH sobe até $\approx 12,7$. As fases ativas da pozolana são atacadas por uma solução fortemente alcalina que dissocia os grupos Si-OH existentes à superfície para SiO_4^{4-} e H^+ deixando as partículas carregadas negativamente. Os iões alcalinos da pozolana dissolvem-se na fase líquida e os catiões Ca^{2+} são adsorvidos na superfície das partículas de pozolana, provavelmente por forças eletrostáticas. A lixiviação dos álcalis deixa uma camada fina e amorfa rica em silício e alumínio na superfície da pozolana. Esta fase é tão instável que os iões SiO_4^{4-} e AlO_2^- dissolvem-se gradualmente e combinam-se com o ião Ca^{2+} . A reação pozolânica pode então ser vista como uma soma de reações topoquímicas, com reações de dissolução e de precipitação (American Coal Ash Association, 2014).

A reação pozolânica ocorre assim entre a sílica e alumina reativas dos constituintes das adições minerais e o Ca(OH)_2 livre libertado pelo cimento portland hidratado, produzindo-se assim um efeito cimentício adicional, e mantendo os álcalis menos disponíveis para reagirem com certos minerais de sílica nos agregados:



Sílica dos constituintes das adições minerais



Alumina dos constituintes das adições minerais

Um dos exemplos de adição tipo II, e que foi utilizado numa das etapas deste trabalho, é o metacaulino. Trata-se de um produto fabricado a partir da refinação e calcinação, a elevadas temperaturas ($700\text{-}800^\circ\text{C}$), de argilas ricas em caulinite (caulinos) – Figura 4a – (Courad et al., 2003; Sampaio et al., 2001; Santos Silva, 2005). A estas temperaturas a caulinite sofre desidroxilação, transformando-se num material amorfo, o metacaulino – Figura 4b – de acordo com a seguinte reação (Sampaio et al., 2001; Santos Silva, 2005):

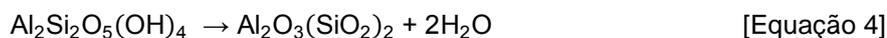


Figura 4 – Caulino: (a) Fragmento; Metacaulino: (b) amostra em pó, (c) partículas observadas ao Microscópio Eletrónico de Varrimento (1000x).

Ao contrário das restantes pozolanas artificiais, o metacaulino é um produto processado e não um subproduto industrial. Isto permite que o processo de manufatura seja estruturado de forma a se produzir um produto com as características desejadas (Poon et al., 2006; Vu, 2002).

Contém tipicamente 50-55% de SiO_2 e 40-45% de Al_2O_3 (Poon et al., 2006; Vu, 2002). Trata-se de uma pozolana muito reativa e eficiente, visto possuir também uma estrutura muito desorganizada, reagindo rapidamente com o Ca(OH)_2 originando silicatos e aluminossilicatos de cálcio hidratados. Os produtos de reação são quimicamente menos reativos e a zona de transição interfacial da pasta de cimento é densificada. Um betão com metacaulino produz um material menos permeável, uma vez que a estrutura da rede porosa é refinada (Courad et al., 2003). O gel de CSH adicional formado tem o efeito de obstruir os poros e conseqüentemente altera-se a estrutura do poro e a sua resistência.

Outros tipos de adições minerais tipo II são resíduos ou subprodutos resultantes de processos industriais. Neste grupo englobam-se as cinzas volantes, a sílica de fumo, escórias granuladas de alto-forno, entre outras.

A utilização de resíduos e subprodutos industriais na construção civil apresenta-se como uma excelente alternativa para diminuição do impacto ambiental causado, e maior contribuição para o desenvolvimento sustentável. Considerando que a construção civil é um dos setores de atividade tecnológica que consome grande volume de recursos naturais, parece ser também um dos mais indicados para absorver os resíduos sólidos. Assim, diversos estudos têm sido levados a cabo, com o intuito de avaliar a viabilidade da incorporação deste tipo de produtos no fabrico de argamassas e betões, demonstrando as suas potencialidades.

Para além das cinzas volantes, sílica de fumo e escória granulada de alto-forno, já referidas no normativo nacional (LNEC E 461, 2007), também o metacaulino começou a ser usado posteriormente como adição em betão pois as suas propriedades pozolânicas demonstraram elevada efetividade no controlo e prevenção da RAS no betão (Sibbick e Nixon, 2000). A RILEM tendo em conta esta tendência internacional apresenta como valor de referência, um teor mínimo de 15% para o metacaulino (para teores de $\text{SiO}_2 > 45\%$) (Nixon et al., 2004; Santos Silva, 2005). Também os estudos efetuados no âmbito do projeto FCT EXREACT (Mitigação de reações deletérias expansivas internas em estruturas de betão, PTDC/CTM/65243/2006), mostraram que, para o tipo de agregado reativo usado (classe II), um teor (% em massa) de substituição entre 10 e 20% de metacaulino (Santos Silva et al., 2010b; Santos Silva et al., 2011d) é suficiente para inibir a RAS.

2.2.1.4 Água da amassadura

A água de amassadura desempenha duas funções fundamentais, uma na fase do betão fresco, conferindo-lhe a trabalhabilidade adequada para permitir uma boa colocação e compactação em obra, e outra na fase endurecimento do betão, participando nas reações hidratação do cimento que conferem a resistência necessária ao betão (Costa e Appleton, 2002).

No entanto, deve-se limitar ao mínimo a quantidade de água utilizada no fabrico do betão, pois a água em excesso evapora-se criando no betão uma rede de poros capilares que prejudicam a sua resistência e durabilidade. Assim, a quantidade de água a utilizar deverá ser a indispensável para se obter a trabalhabilidade pretendida. Refira-se que com o desenvolvimento dos adjuvantes plastificantes com elevado desempenho é atualmente possível utilizar quantidades muito pequenas de água no fabrico do betão sem prejudicar a trabalhabilidade (Costa e Appleton, 2002).

Para que a água seja adequada ao fabrico do betão é necessário que não esteja contaminada com impurezas de modo a evitar o ataque químico do betão. A água é constituída quer por substâncias dissolvidas quer por substâncias em suspensão que afetam as propriedades do betão. Por um lado, as substâncias dissolvidas podem afetar as resistências mecânicas e químicas do betão, por outro lado as substâncias que se encontram em suspensão, normalmente o silte e a argila, poderão causar problemas no betão afetando a sua coesão (Coutinho, 1997).

As águas aptas para o fabrico do betão são todas as águas potáveis e as não potáveis desde que não tenham cheiro nem sabor. A norma europeia NP EN 1008 (2003) especifica os requisitos necessários para que a qualidade da água de amassadura seja adequada para o fabrico de betão. A água considerada apta não deve conter matérias prejudiciais, obedecendo a limites aceitáveis, para isso não devem ser utilizadas águas com pH inferior a 4, óleos e gorduras, detergentes, matéria orgânica, hidratos de carbono (≤ 100 mg/L) e sais prejudiciais, entre outros descritos na respetiva norma (NP EN 1008, 2003).

2.2.1.5 Adjuvantes

Os adjuvantes são produtos que são adicionados durante o processo de mistura do betão, em pequenas quantidades em relação à massa de cimento ($< 5\%$), para modificar as propriedades do betão fresco ou endurecido (NP EN 206-1 2007). Podem atuar no betão quer no estado fresco, quer no betão endurecido, ou ainda na passagem do estado plástico ao estado endurecido, funcionando como plastificantes que reduzem a quantidade de água de amassadura, ou como retardadores de presa que aumentam o tempo de duração do estado plástico, etc.

Existem atualmente uma grande variedade de produtos com a finalidade de modificar as propriedades tecnológicas do betão, tornando difícil a sua classificação. Do ponto de vista prático o que interessa destacar são os efeitos que se pretendem alcançar com a adição dos adjuvantes (Coutinho, 1997):

- Melhorar a trabalhabilidade;
- Retardar a presa;
- Acelerar a presa;
- Acelerar o endurecimento nas primeiras idades;
- Aumentar as tensões de rotura pelo menos nos primeiros meses;
- Aumentar a resistência aos ciclos de gelo-degelo;
- Diminuir a permeabilidade aos líquidos;

- Criar uma ligeira expansão no betão ou argamassa;
- Aumentar a aderência ao agregado nas argamassas e betões endurecidos;
- Impedir a segregação e a sedimentação do cimento nas caldas de injeção;
- Inibir a corrosão das armaduras;
- Produzir argamassa leve;
- Ajudar a bombagem dos betões pobres;
- Produzir propriedades fungicidas, germicidas e inseticidas;
- Produzir betão ou argamassa coloridos;

Embora todos os adjuvantes sejam importantes para alterar determinadas propriedades do betão, os que merecem maior atenção são os destinados a melhorar a trabalhabilidade.

Como é sabido, deve limitar-se ao mínimo a quantidade de água utilizada no fabrico do betão, sendo neste ponto que os adjuvantes têm um importante papel, pois permitem reduzir a quantidade de água de amassadura, sem prejudicar a trabalhabilidade. Estes adjuvantes são designados por redutores de água, distinguindo-se dois tipos: os plastificantes e os superplastificantes.

Os plastificantes permitem, em geral, uma redução de água da ordem de 5 a 15% mantendo a trabalhabilidade do betão. Os superplastificantes permitem reduções de água muito superiores, da ordem de 25 a 35% ou mais. O efeito produzido por estes produtos é influenciado, fundamentalmente, por três fenómenos de natureza físico-química (dispersão, adsorção e potencial de repulsão intermolecular) que resultam na desfloculação e dispersão das partículas de cimento, conferindo-lhes uma forte carga elétrica negativa de modo a repeli-las umas das outras (Camões, 2005).

2.2.2 Interface pasta de cimento-agregado - ITZ

Para além dos constituintes do betão acima referidos, vários autores convergem em considerar de grande importância nas propriedades do betão a zona entre a pasta de cimento e o agregado e formada durante a hidratação do betão. Esta região, denominada em inglês por *interfacial transition zone* (ITZ), é a interface mais importante no betão.

O betão é frequentemente considerado um material composto por duas fases: a pasta de cimento e os agregados. No entanto mesmo nos fenómenos mais básicos, o papel crítico da ITZ é claro. A resistência desta zona interfacial é inferior tanto à da pasta de cimento como à do agregado, pelo que representa uma zona de maior vulnerabilidade, tal como se pode verificar por comparação das curvas de tensão de deformação ilustradas na Figura 5 para a pasta de cimento, agregados e betão sujeitos a forças de compressão (Scrivener et al., 2004; Fernandes, 2005).

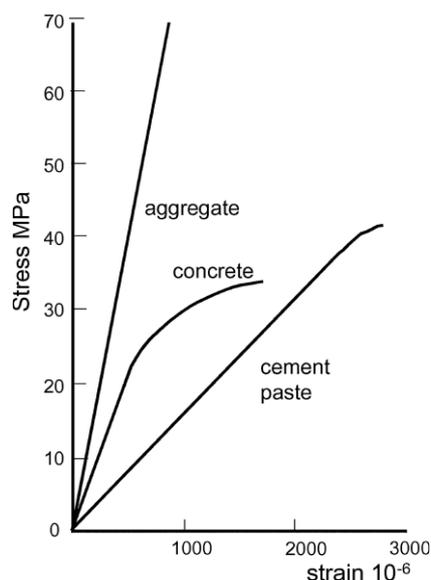


Figura 5 – Curvas de tensão de deformação comparativas para o agregado, betão e pasta de cimento. O comportamento “quebradiço” do betão demonstra a importância da ITZ nas propriedades macroscópicas do betão (Scrivener et al., 2004).

Individualmente a pasta de cimento e os agregados apresentam um comportamento elástico quebradiço, isto é, linear, com deformação reversível até um limite, seguido por rotura súbita. Em contraste, o betão – material compósito – apresenta um comportamento significativamente “quebradiço” com rotura súbita além do limite elástico linear, havendo uma diminuição progressiva da capacidade de carga após a carga de pico máxima. Este comportamento, com consequências práticas de diminuição de resistência do material, deve-se ao desenvolvimento de múltiplas microfissuras predominantemente na ITZ, levando a considerar esta zona como a zona mais fraca do betão (Scrivener et al., 2004).

A ITZ forma-se devido ao efeito de empacotamento dos grãos de cimento contra a superfície dos agregados. Estes últimos, por sua vez, são diretamente responsáveis pelas características desta zona de transição devido à sua maior ou menor porosidade. A sua espessura, não sendo completamente definida, pode variar consoante as características microestruturais e processo de hidratação do betão (Scrivener et al., 2004). Nesta zona existe uma maior porosidade do betão, dado que, durante a mistura, as partículas de cimento não hidratadas têm mais dificuldade em se acomodar junto das partículas de agregado de maiores dimensões (Neville, 2012).

Enquanto os grãos de cimento tem um tamanho que varia entre menos de 1 µm até 100 µm, as partículas de agregado são várias ordens de grandeza maior. No betão, isto significa que o tamanho da ITZ é comparável com o tamanho dos grãos de cimento, podendo apresentar alguma heterogeneidade que pode não ser imediatamente visível em imagens de microestrutura, como por exemplo na Figura 6a. É visível que não há um limite discreto entre a ITZ e a pasta. As mudanças são progressivas e são mais significativas nos primeiros 15-20 µm próximos do agregado (as linhas brancas marcadas na Figura 6a são aproximadamente a cerca de 20 a 50 µm da interface). Apesar de ser uma zona relativamente pequena, exerce uma influência significativa no comportamento do betão. Esta zona

é ainda caracterizada pela formação de grandes cristais de hidróxido de cálcio (além de silicatos de cálcio e etringite) orientados preferencialmente de forma perpendicular à superfície dos agregados, originando assim, devido à sua maior fragilidade em relação aos restantes constituintes do cimento, uma zona menos resistente (Fernandes, 2005; Scrivener et al., 2004).

Durante o processo de hidratação, o desenvolvimento da microestrutura do cimento portland é dominada pela formação de duas importantes fases hidratadas – silicato de cálcio hidratado, CSH e hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , CH. Após os primeiros segundos, a concentração de silicato na solução continua a ser muito baixa, e conseqüentemente, a fase CSH encontra-se principalmente depositada diretamente em torno dos grãos de cimento. Por outro lado, a concentração cálcio na solução é muito maior e o hidróxido de cálcio é essencialmente depositado nos poros. Além disso, tem sido sugerido que a sílica inibe a nucleação do Ca(OH)_2 , o que favorece a precipitação desta fase a partir dos grãos de cimento tanto quanto possível. A microestrutura resultante é apresentada esquematicamente na Figura 6b. Como já referido anteriormente, o empacotamento dos grãos de cimento deixa uma zona inicialmente mais porosa em redor dos agregados, o que favorece a deposição de mais Ca(OH)_2 na região. À medida que a quantidade de material anidro nesta região é menor, a maior parte deste Ca(OH)_2 deve formar-se a partir dos iões cálcio provenientes da reação do cimento anidro fora da região interfacial (Scrivener et al., 2004).

Em suma, a ITZ é uma zona de transição não radicalmente diferente do resto da pasta de cimento e a sua “largura” efetiva depende das características microestruturais e do grau de reação. No entanto o seu impacto nas propriedades mecânicas do betão é de importância considerável, sendo que no caso de apresentar elevada porosidade pode levar a que esses betões apresentem baixas resistências. Uma forma eficaz de modificar a ITZ é pela adição de partículas finas (ex: sílica de fumo, ou outras adições minerais) que se dispõem perto da superfície do agregado e dão origem a pastas de cimento mais compactas e menos porosas, conduzindo a um aumento da ductilidade do betão, entre outros efeitos benéficos.

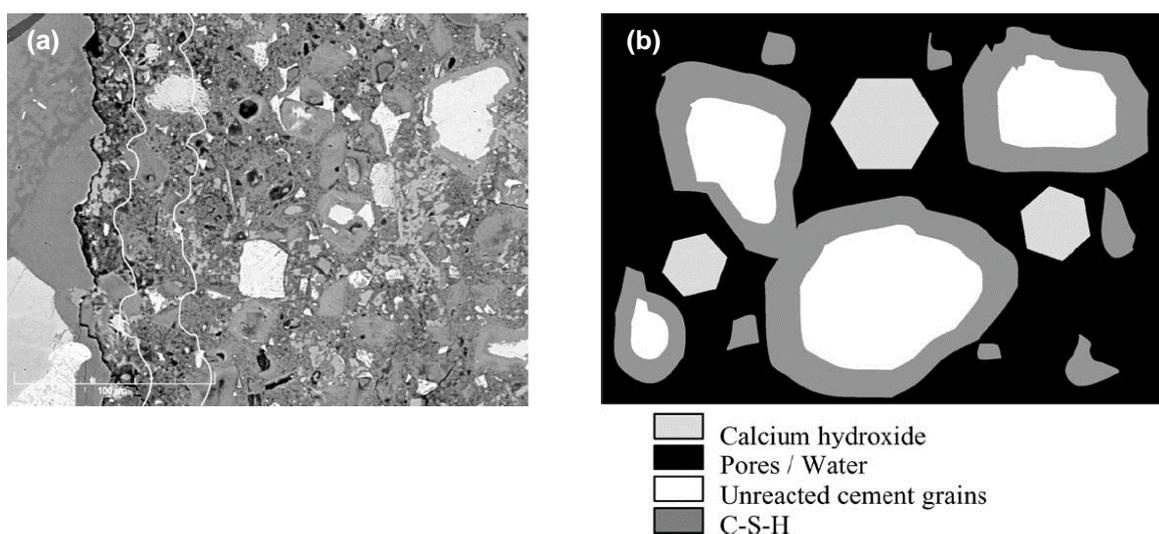


Figura 6 – (a) Imagem de betão em microscopia eletrônica no modo de elétrons retrodifundidos, com o agregado à esquerda. As linhas brancas indicam distâncias de interface de 20 e 50 μm da interface; (b) Representação esquemática da microestrutura da pasta de cimento – depósito de produtos CSH em redor dos grãos de cimento, enquanto o hidróxido de cálcio precipita nos espaços porosos (Scrivener et al., 2004).

2.2.3 Causas de deterioração do betão – Reações químicas expansivas

Quando uma estrutura em betão é construída, espera-se que mantenha a resistência e a funcionalidade durante a sua vida útil. A durabilidade é uma medida da resistência de uma estrutura de betão às condições físicas e químicas a que é exposta, e pode ser considerada como a capacidade de resistir à deterioração ambiental. A deterioração pode ter origem em fatores internos ou externos e resulta em geral da ação paralela de processos físicos, químicos e biológicos (Fernandes, 2005).

Relativamente às causas de deterioração do betão serão apenas abordadas as causas de origem química que envolvem os principais constituintes do betão, ou seja, os agregados e o cimento, como é o caso da reação álcalis-agregado e a reação sulfática interna. A degradação do betão por reações químicas é um fenómeno extremamente complexo, no qual estão conjugados diversos parâmetros, nem sempre fáceis de separar, e que atuam em diferentes graus de acordo com a composição do betão (natureza e proporção dos diferentes constituintes) e com as condições a que está exposto (Santos Silva, 2005).

As **reações álcalis-agregado (RAA)** são um tipo de patologia que pode causar problemas de durabilidade nas estruturas de betão. Trata-se de reações químicas que se desenvolvem entre constituintes reativos dos agregados e os iões alcalinos (Na^+ e K^+) e hidroxilos (OH^-) presentes na solução intersticial da pasta de cimento.

Existem três tipos de RAA, sendo que as duas primeiras são habitualmente englobadas na mesma categoria (RAS) (LNEC E 461, 2007):

- Reações álcalis-sílica em que intervêm agregados siliciosos, contendo formas de sílica amorfa ou mal cristalizada (opala, calcedónia, quartzo deformado/tectonizado);
- Reações álcalis-silicato quando em presença de agregados contendo filossilicatos¹²; é idêntica à reação álcalis-sílica só que se processa a uma velocidade mais lenta;
- Reação álcalis-carbonato que envolvem certos calcários dolomíticos.

A RAS é considerada atualmente como a causa de deterioração de um número cada vez maior de estruturas de betão (Santos Silva et al., 2014). Na generalidade estas reações são de carácter fortemente expansivo, levando ao desenvolvimento de tensões internas no betão e conseqüente fissuração, sendo frequentemente acompanhadas do aparecimento de eflorescências e exsudações de geles à superfície do betão.

Preocupante é também nos últimos anos a ocorrência de fenómenos de RAA associados a **reações sulfáticas internas (RSI)**. Esta forma de degradação, que pode ocorrer sozinha no betão, tem vindo a ser cada vez mais diagnosticada em betões provenientes de zonas da estrutura de grande massa (maciços, elementos de grande secção, barragens, etc.). Ao contrário das reações sulfáticas mais clássicas, onde os sulfatos atacam o betão a partir do exterior, provocando uma degradação progressiva desde a superfície para o interior da estrutura de betão, a RSI afeta o conjunto do betão

¹² Subdivisão do grupo dos silicatos. A estrutura cristalina apresenta camadas paralelas de que resulta a clivagem basal perfeita. Pertencem a esta divisão as micas, clorites e cloritóides, talco, serpentina e pirofilita, bem como minerais das argilas (caulinites, montmorilonites e illites) (Santos Silva, 2005).

sem ter necessidade de uma fonte externa de sulfatos. Esta reação provoca a expansão do material, originando a nível macroscópico a fissuração da estrutura e consequente degradação (Soares e Santos Silva, 2008).

A RSI caracteriza-se pela ocorrência de reações químicas entre os compostos do cimento contendo alumina e outros constituintes do betão contendo sulfatos ou outros compostos que, por alteração (ex: pirite nos agregados) possam originar sulfatos ou aluminatos com formação de etringite¹³ que, em determinadas condições termodinâmicas, apresenta propriedades expansivas.

Uma das fontes internas pode provir da remobilização dos sulfatos inicialmente contidos na matriz cimentícia, consequência de um aquecimento excessivo do betão nas primeiras idades. Fala-se neste caso de formação de etringite retardada (DEF). Este fenómeno é conhecido desde há uma dezena de anos, e tem sido encontrado em betões de composição particularmente sensível, expostos a um ambiente propício (humidade frequente) e tendo sofrido um tratamento térmico relativamente elevado (> 70° C) ou tendo atingido temperaturas equivalentes por outra razão (peças maciças de betão, betonagem em período estival, etc.) (Soares e Santos Silva., 2008).

Nos betões afetados por RAA há a possibilidade de se desenvolver a RSI dado que a alcalinidade elevada da pasta (condição necessária à RAA) favorece a solubilização da etringite primária, que posteriormente em presença de humidade (condição necessária às duas reações) cristaliza provocando a microfissuração da pasta de cimento.

Para a gestão das estruturas existentes e daquelas a construir são necessárias respostas nos domínios do diagnóstico, da prevenção e reparação das estruturas afetadas.

¹³ A etringite é o composto trissulfoaluminato de cálcio hidratado de fórmula química: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Existem duas formas de etringite que se diferenciam pelo momento da sua cristalização. A etringite primária que se forma nas primeiras idades de hidratação do cimento, e que não constitui nenhum "perigo" para a estrutura dado que ela se desenvolve durante a fase fluida do betão. A etringite dita secundária é aquela a que está associado um efeito nocivo, desenvolve-se nos betões depois de endurecidos. Uma das formas de etringite secundária é a denominada de etringite retardada a qual está associada a betões que estiveram sujeitos a temperaturas elevadas durante o período de cura do betão. Esta etringite neoformada pode provocar a expansão e consequente desagregação do material (Soares e Santos Silva, 2008).

2.3 Reação álcalis-agregado (RAA)

O primeiro relato do aparecimento deste mecanismo de degradação do betão data de 1940, quando a expansão e fissuração detetadas no betão da barragem de Parker na Califórnia, foi atribuída à reatividade química dos agregados utilizados. Este primeiro caso levou a que outros trabalhos fossem levados a cabo causando grande interesse, o que levou ao diagnóstico de RAA em vários locais dos EUA, envolvendo não só agregados contendo opala e cherte¹⁴, mas também outros tipos de agregados aparentemente menos problemáticos. Estes desenvolvimentos tiveram como consequência imediata a publicação de uma “lista negra” de agregados reativos aos álcalis (Santos Silva, 2005).

Em Portugal só na década de 80 foi identificada a primeira estrutura de betão com RAA, a barragem de Pracana – Figura 7a – (Silva, 1992). No entanto, só em meados dos anos 90, o meio técnico nacional tomou maior conhecimento desta patologia com a identificação de um segundo caso, o Viaduto Duarte Pacheco em Lisboa – Figura 7b – (Braga Reis et al., 1993).

Atualmente estão já identificadas em Portugal 16 barragens (Batista e Gomes, 2012) e 14 pontes com sintomas de RAA (Santos Silva et al., 2014), localizadas essencialmente nas regiões norte e centro do país, tal como mostrado na Figura 8.

Apesar do elevado número de estruturas recenseadas como estando afetadas por esta anomalia em território nacional, é expectável que este valor aumente rapidamente, resultado dos condicionalismos geológicos, da não aplicação e, nalguns casos, insuficiente dispositivo normativo nacional (Santos Silva, 2005).

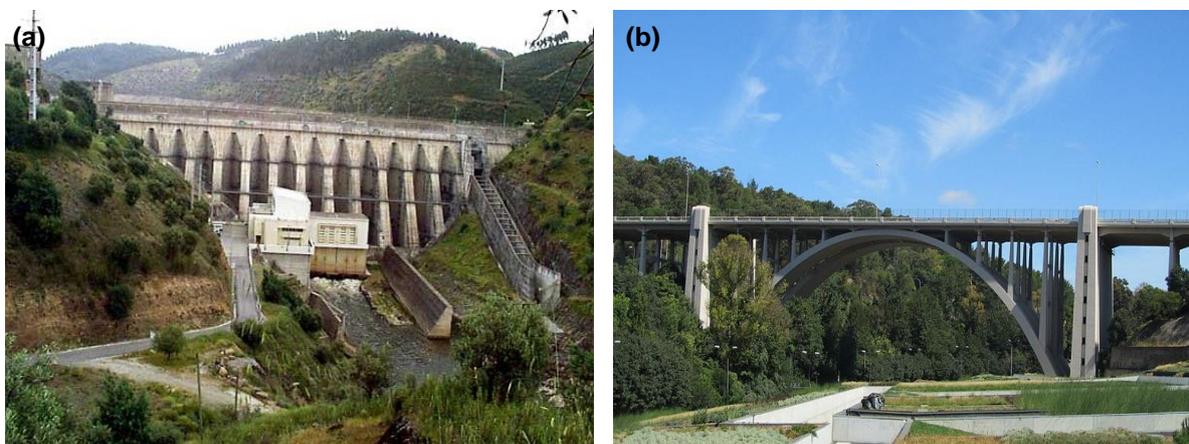


Figura 7 – (a) Barragem de Pracana, onde foi identificada pela primeira vez em Portugal a presença de RAA numa estrutura (in *Barragens de Portugal*, 2014); (b) Vista geral do Viaduto Duarte Pacheco (in *Wikipédia*, 2014).

¹⁴ Rocha sedimentar de origem coloidal constituída por quartzo criptocristalino e calcedónia (Winge, 2014).

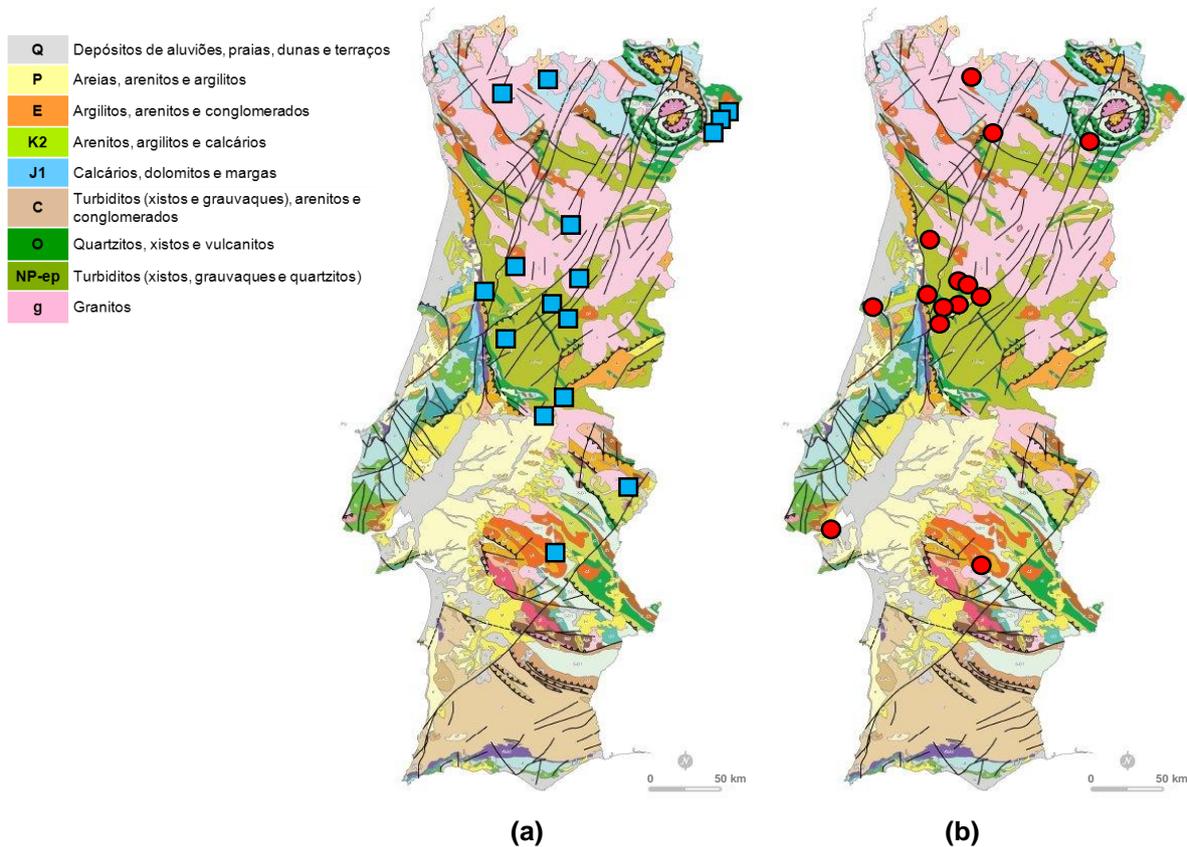


Figura 8 – Estruturas afetadas por RAA em Portugal: a) Barragens; b) Pontes e viadutos (in Projeto FCT IMPROVE, 2014).

A degradação do betão por reações químicas, como referido, é um fenómeno extremamente complexo, envolvendo diversos parâmetros nem sempre fáceis de separar e que atuam em diferentes graus de acordo com a composição do betão (natureza e proporções dos constituintes) e as condições a que este está exposto.

A deterioração causada pela RAA é bastante lenta, mas progressiva, origina a expansão do betão, perda de resistência e rigidez, podendo levar à deformação das estruturas e perturbação das forças internas. A longo prazo a durabilidade das estruturas pode ficar comprometida.

Tal como já referido, estas reações químicas desenvolvem-se entre certos tipos de minerais dos agregados e os iões alcalinos e hidroxilos da solução intersticial da pasta de cimento no betão. Trata-se de reações de dissolução que ocorrem como consequência da elevada solubilidade que determinadas formas de sílica amorfas, desordenadas ou mal cristalizadas (Figura 9) apresentam em soluções muito alcalinas. Como consequência, forma-se um gel higroscópico sílico-alcalino que em contacto com a água expande levando ao desenvolvimento de tensões internas no betão (Figura 10) (Santos Silva, 2005, Thomas et al., 2013). Estas tensões originam fissuração (Figura 11a), sendo frequentemente acompanhadas do aparecimento de eflorescências e exsudações à superfície do betão (Figura 11b) (Santos Silva, 2005; Santos Silva et al., 2011b).

Efetivamente, a fissuração daí resultante pode ir favorecendo outros processos de deterioração, nomeadamente, no caso do betão armado, a carbonatação e consequente corrosão das armaduras (Braga Reis e Santos Silva, 1997).

Apesar de, por norma, estas reações não serem apresentadas como causa primária do colapso de uma estrutura, é inevitável associá-las a uma diminuição significativa da durabilidade do betão.

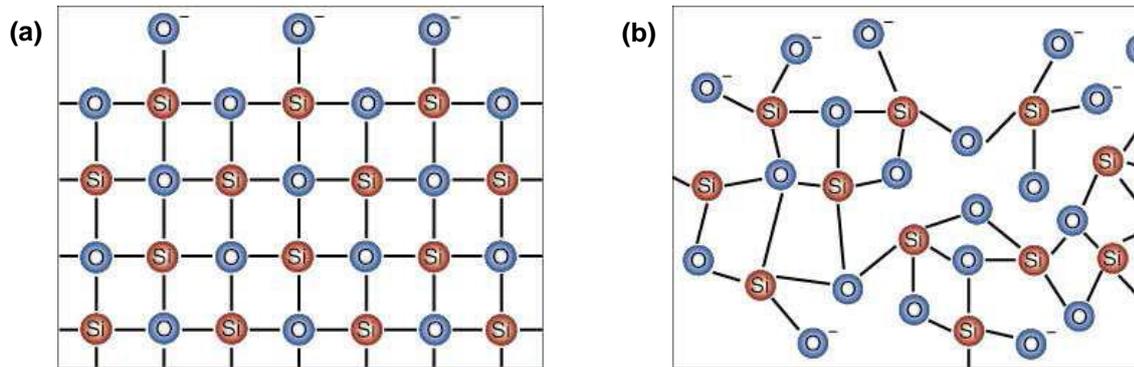


Figura 9 – Estrutura da sílica (a) cristalizada e (b) amorfa (Collins et al., 2014).

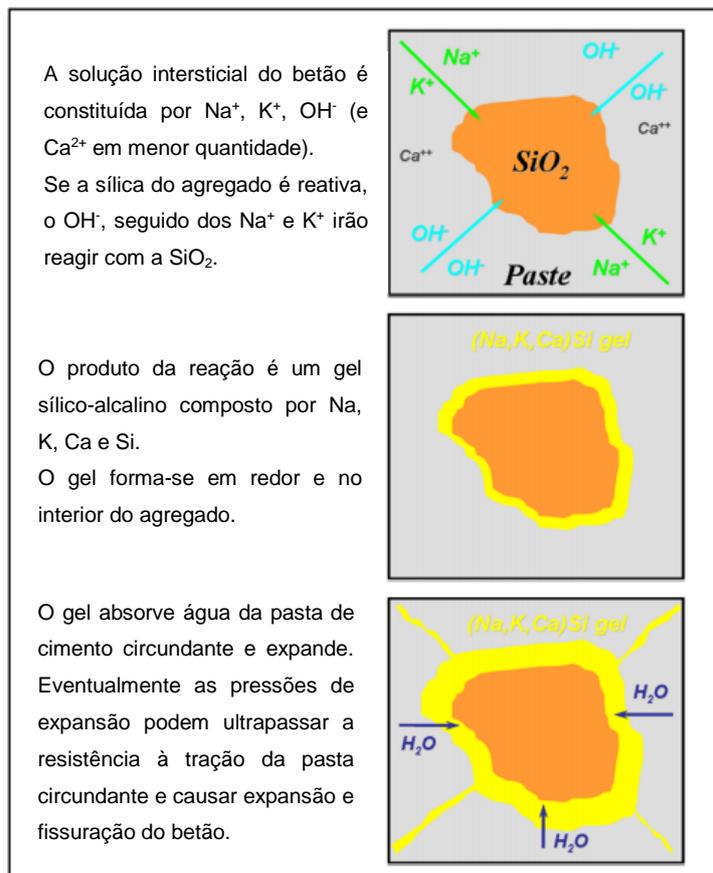


Figura 10 – Sequência de processos na reação álcalis-silica (Thomas et al., 2013).

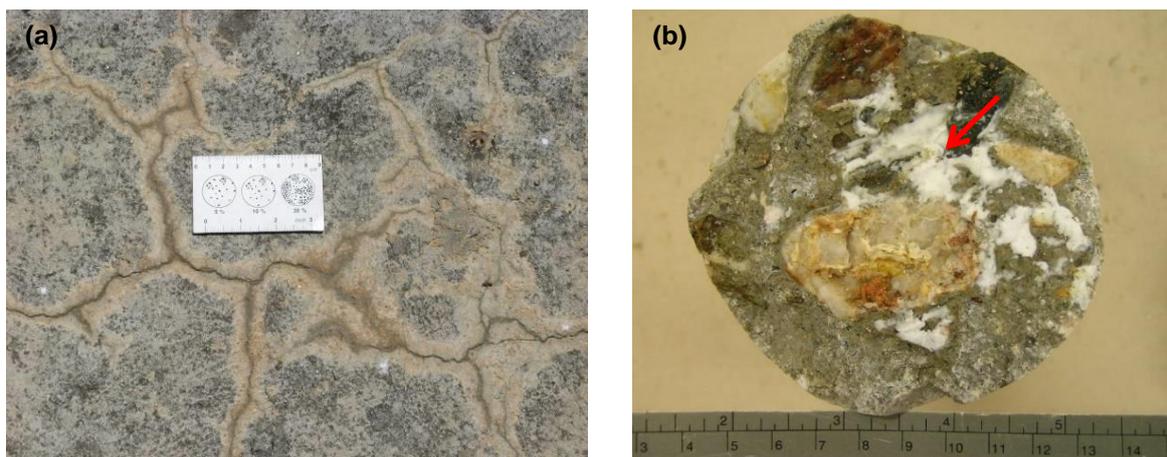


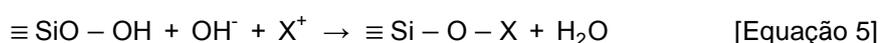
Figura 11 – (a) Fissuração tipo “map-cracking” no topo do maciço do pilar de uma ponte; (b) Pormenor de uma carote retirada de um pilar da ponte em que são visíveis poros, fissuras e interfaces preenchidas por material com aspeto de gel RAA. De notar ainda a ocorrência de orlas de alteração em torno de alguns agregados siliciosos (Santos Silva et al., 2011b)

A **reação álcalis-sílica (RAS)** foi a primeira a ser identificada, sendo também o tipo de RAA mais frequente e que tem recebido, também por isso, maior atenção, sendo objeto de intensa investigação apesar da controvérsia sobre os seus mecanismos, bem como sobre a forma da criação das forças expansivas. Quando comparada com outras, esta reação processa-se, em geral, a uma velocidade relativamente elevada.

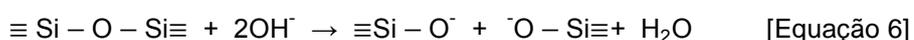
Nas RAS intervêm formas de sílica amorfas (por ex.: opala) ou mal cristalizadas (por ex.: calcedónia) que se encontram presentes nos agregados (Santos Silva, 2005). A reação consiste num ataque a certas formas de sílica reativa, que possuem uma estrutura mais ou menos desordenada e por isso instável num meio de elevado pH, como é a solução intersticial do betão. O ataque é feito pelos alcalinos (Na^+ e K^+) e hidroxilos (OH^-) presentes na solução intersticial do betão, produzindo um gel sílico-alcálico de composição variável. A velocidade do ataque dependerá da concentração dos hidróxidos alcalinos na solução intersticial e da estrutura de sílica.

A composição do gel álcalis-sílica varia muito: SiO_2 desde 28 a 86%, K_2O desde 0,4 a 19%, Na_2O desde 0 a 20% e CaO desde 0,1 a 60%. A presença de hidróxido de cálcio parece ter um papel essencial para a formação do gel, e a composição deste possui uma grande influência na sua mobilidade e consequentemente na sua capacidade para gerar tensões internas (Bensted e Barnes, 2002; Soares e Santos Silva, 2008).

Esquemáticamente a RAS pode representar-se pela reação de neutralização dos grupos silanol ácidos ($-\text{Si}-\text{OH}$) pelos iões hidroxilos e alcalinos, seguida da rutura das pontes siloxano ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) (Santos Silva, 2005):



em que X representa os iões Na^+ ou K^+ .



A velocidade do ataque dependerá da concentração dos hidróxidos alcalinos na solução intersticial e da estrutura da sílica.

O gel RAS puro pode reagir com os iões cálcio (Ca^{2+}) provenientes da portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou de outros produtos de hidratação do cimento originando em torno dos agregados um complexo branco e opaco – gel de silicato de cálcio, sódio e potássio – com capacidade para absorver água. O consequente aumento de volume provocado pela absorção de água gera forças expansivas que originam tensões de tração dentro do betão e provocam a sua fissuração (Figura 12). A intensidade das forças expansivas varia com a quantidade total de gel formado de um modo ainda não bem compreendido (Santos Silva, 2005). No entanto, verifica-se que, em betões onde a porosidade é elevada, o gel acomoda-se no volume de vazios existentes na vizinhança dos agregados, não provocando assim a fissuração do betão. A abertura de fendas normalmente demora muitos anos e é precedida pelo destacamento da superfície do betão.

Apesar da incompleta compreensão do fenómeno de desenvolvimento da RAS e consequente expansão, hoje em dia é consensual o papel de extrema importância do hidróxido de cálcio, identificado quer como fonte primária de iões hidroxilos, permitindo assim a reação entre estes iões e a sílica reativa, quer na mobilização das forças expansivas.

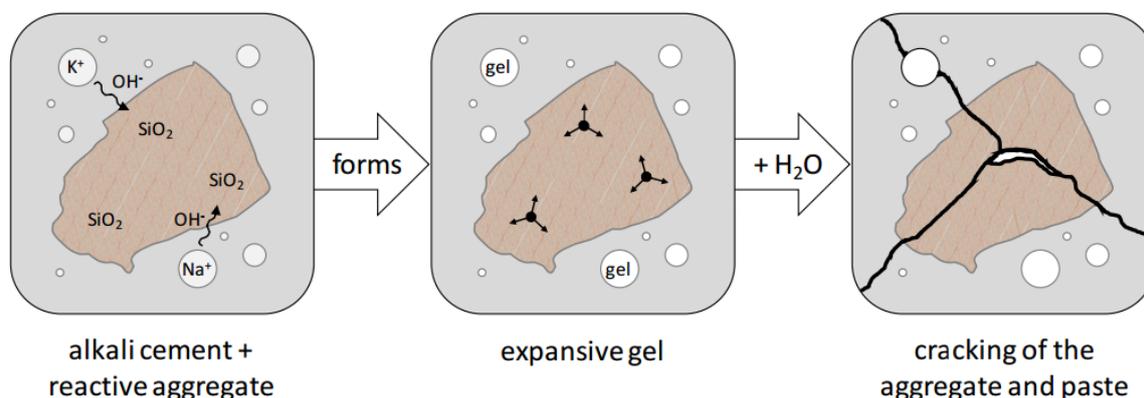
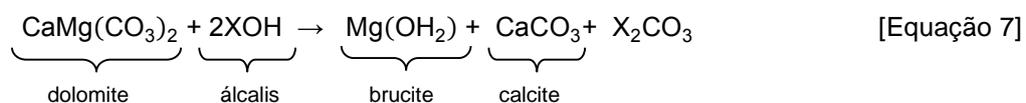


Figura 12 – Processo de formação de gel RAS e consequente fissuração (Deschenes et al., 2009).

A **reação álcalis-silicato**, também designada por RAS de expansão lenta e retardada, é uma reação química que ocorre de modo semelhante à anteriormente descrita, excetuando o facto de o constituinte reativo do agregado não ser a sílica livre, mas sim a sílica presente como constituinte em sistemas siliciosos polifásicos (ex: granitos, xistos, grauvaques) (Santos Silva, 2005). Essa sílica pode ser encontrada em certos minerais interestratificados como os filossilicatos, onde a sua remoção provoca uma exfoliação do filossilicato que pode expandir por absorção de água. Esta reação é mais lenta que a RAS, podendo coexistir os dois tipos de reação no betão, já que normalmente nas rochas contendo filossilicatos existe também quartzo microcristalino (Santos Silva, 2005).

Pelas relações intrínsecas entre as reações álcalis-sílica e álcalis-silicato, estes dois tipos de reação são frequentemente englobados num mesmo termo de reações álcalis-sílica (RAS) (Reis e Silva, 1999).

A **reação álcalis-carbonato (RAC)** envolve a reação dos iões hidroxilos e alcalinos da pasta de cimento com certos calcários dolomíticos argilosos¹⁵, provocando uma desdolomitização¹⁶ que pode ser representada pela seguinte reação (Santos Silva, 2005):



Como resultado deste processo, e essencialmente em resultado da absorção de água pelos minerais argilosos que ficam expostos, ocorre a expansão a uma velocidade muito mais elevada. O desenvolvimento de uma rede de fendas, a perda de adesão entre o agregado e a pasta, conduz, eventualmente, à deterioração do betão (Santos Silva, 2005).

A ocorrência de casos de degradação do betão por RAC, não sendo internacionalmente muito frequente, parece afetar sobretudo o Canadá e a China. Em Portugal apenas se conhece um caso em que se detetou um processo de desdolomitização associado a um ataque por sulfatos (Braga Reis e Santos Silva, 1995).

A experiência adquirida ao longo destas décadas provou que a utilização de alguns agregados, anteriormente considerados inertes, viria a trazer problemas num futuro próximo (Santos Silva et al., 2014). Neste âmbito, os agregados siliciosos são os que levantam maiores problemas, pois é reconhecida a capacidade reativa com os álcalis de alguns minerais e tipos de rochas siliciosas (LNEC E 415, 1993). De facto, quando grãos de quartzo são colocados na solução intersticial do betão, o ataque pelos hidróxidos alcalinos ocorre essencialmente à sua superfície. A velocidade de penetração dos hidróxidos alcalinos é favorecida por defeitos na estrutura cristalina da sílica presente nos agregados, sendo maior quanto mais frequente forem os defeitos ou deformações dos seus grãos. Esta situação sugere que nenhum agregado silicioso possa ser considerado à partida “inerte” no que se refere à RAS (Broekmans, 2004; Fournier e Bérubé, 1993; Lindgard et al., 2012).

Tendo em conta que a maior parte dos agregados disponíveis a nível nacional são de origem siliciosa, é fundamental um melhor entendimento deste fenómeno, não só para encontrar melhores soluções de reparação para as obras afetadas por esta patologia, mas essencialmente na implementação de medidas preventivas para a sua mitigação em futuras construções.

2.3.1 Reação álcalis-sílica (RAS)

A RAS é cada vez mais associada à diminuição da durabilidade das estruturas de betão, sendo uma patologia que se desenvolve normalmente a longo prazo. No entanto, algumas barragens construídas com agregados quartzíticos desenvolveram reações expansivas desde muito cedo (após alguns anos o fim da construção), enquanto outras barragens contendo agregados graníticos os efeitos das reações

¹⁵ Os dolomitos são rochas sedimentares (> 50% de carbonatos), em que o carbonato duplo de cálcio e magnésio (dolomite) entra em quantidade superior à do carbonato de cálcio.

¹⁶ Processo geoquímico de decomposição do carbonato duplo de cálcio e magnésio, em que o magnésio dos dolomitos ou calcários dolomíticos é substituído por cálcio.

expansivas só se manifestam após cerca de 20 a 30 anos de utilização. De acordo com Batista e Gomes (Batista e Gomes, 2012) ainda não há sinais deste fenómeno em barragens construídas nos últimos 20 anos, provavelmente pela inclusão de elevados teores de cinzas volantes nos betões das barragens mais recentemente construídas.

Mesmo após a descoberta desta patologia, as recomendações existentes à data de construção dessas obras eram nitidamente insuficientes, sendo agora visível os problemas desenvolvidos. As recomendações debruçavam-se apenas sobre o cimento, não havendo qualquer referência à reatividade intrínseca dos agregados, uma vez que nesta altura os agregados eram considerados como quimicamente inertes.

Atualmente existem dois tipos de modelos que melhor explicam o mecanismo reacional da RAS, nomeadamente o modelo topoquímico e o modelo de dissolução-precipitação. Segundo o primeiro, a RAS apenas se desenvolve num ponto fixo, isto é, na superfície dos agregados reativos, sem que se verifique necessariamente a passagem para a solução de espécies reativas provenientes do agregado. Em contrapartida, o modelo de dissolução-precipitação, baseando-se no princípio de Le Chatelier¹⁷, refere que a RAS se desenvolve na solução intersticial após a passagem ao estado iónico das diferentes espécies reativas.

Apesar das divergências entre os dois modelos, nomeadamente no mecanismo expansivo do gel, estes possuem alguns pontos em comum, sendo que ambos se apoiam na noção de que os geles de sílica são os produtos responsáveis pela expansão encontrando-se nas estruturas de betão degradadas por RAS, em poros na pasta de cimento, fissuras e zonas de interface agregado/pasta (Santos Silva, 2005).

Na generalidade, são designadas três fases no desenvolvimento da expansão provocada pelas RAS (Figura 13): uma primeira, onde a expansão se desenvolve com uma taxa aproximadamente semelhante; na segunda, a taxa de expansão sofre um crescimento; finalmente, na terceira e última, a extensão é aproximadamente contínua (Castro, et al, 2001).

O mecanismo da RAS assenta no controlo do teor de iões alcalinos e dos iões cálcio na solução intersticial no betão. De salientar, no entanto, o facto de este controlo ser dificultado se ocorrer um aumento dos seus teores por via interna ou pelo ingresso a partir de fontes externas. Em ambos modelos referidos anteriormente, o mecanismo da RAS pode sintetizar-se em duas etapas principais (Santos Silva, 2005):

- 1) Ataque dos agregados reativos;
- 2) Desenvolvimento de geles expansivos.

¹⁷ Segundo o princípio de Le Chatelier, se um sistema químico em equilíbrio for perturbado externamente, ele deslocar-se-á no sentido de minimizar a alteração a que foi sujeito (ex: variações de concentração, pressão, volume ou temperatura).

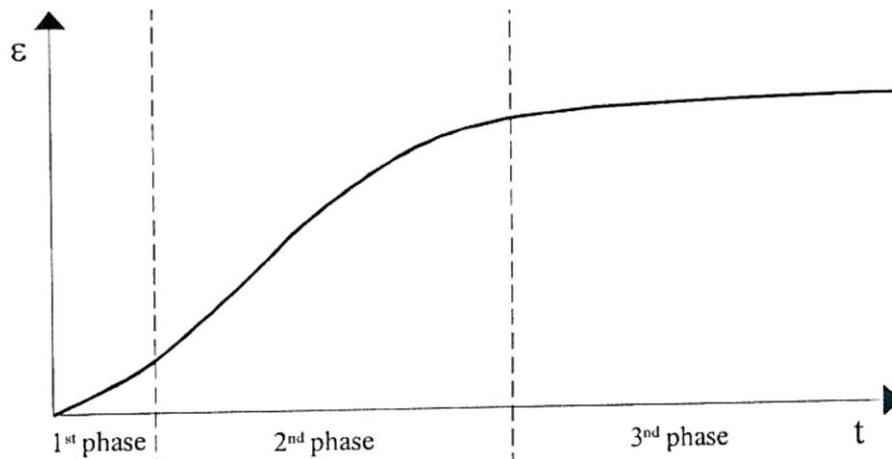


Figura 13 – Tempo de desenvolvimento da RAS (Castro et al.,2001).

2.3.1.1 Mecanismo reacional da RAS

2.3.1.1.1 Modelo topoquímico

- 1ª Etapa: ataque dos agregados reativos

Como referido, a principal fonte de iões hidróxidos para a solução intersticial é o hidróxido de cálcio formado durante a reação de hidratação do cimento portland, presente no sistema como hidróxido cristalino. Porém, num cimento portland rico em álcalis, alguns dos iões silicatos, aluminatos ou sulfatos são contrabalançados preferencialmente por iões sódio ou potássio em vez de iões cálcio. Este facto pode ser indesejável, pois o pH do fluido intersticial nas pastas proveniente do clínquer portland tende a ser anormalmente elevado (~ 13-14) (Fournier e Bérubé, 1993). Dois tipos de reações podem contribuir para este efeito:

- Hidrólise de aniões de ácidos fracos (por ex., silicatos):



- Formação de sais insolúveis de cálcio (i.e., sulfatos) em vez de hidróxido de cálcio:



Numa primeira fase do mecanismo topoquímico, os agregados são atacados, sobretudo à superfície, pelos iões alcalinos e hidroxilos, sendo que os agregados que contêm sílica mal cristalizada são mais vulneráveis a este tipo de ataque (Figura 9). Esta reação é lenta, havendo a produção de alguns iões silicatos que passam à fase fluida. Por outro lado, a sílica mal cristalizada permite a penetração dos iões alcalinos e hidroxilos para o seu interior, provocando a sua posterior dissolução. Este processo rege-se basicamente pelas equações 5 e 6.

Numa segunda fase, dá-se a reação química entre os iões alcalinos e hidroxilos com a sílica, formando-se o gel. De forma a manter a eletroneutralidade, os iões Na⁺ ou K⁺ difundem-se para o interior do

agregado ionizado, sendo adsorvidos, e levando à formação de esferas de hidratação por atração da água. Assim, a sua presença favorece o aumento de absorção de água, formando um gel hidratado sílico-alcalino (Figura 14) (Dent Glasser e Kataoka, 1981; Santos Silva, 2005).

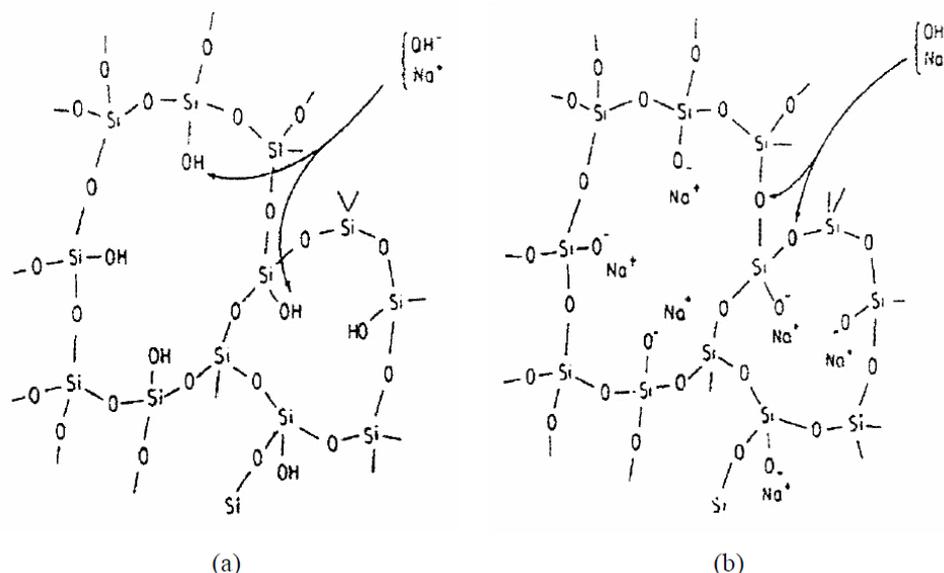


Figura 14 – Esquema reacional do ataque da sílica reativa: (a) ataque dos grupos silanol; (b) rutura das pontes siloxano pelos iões hidróxilo e neutralização pelos iões alcalinos Na^+ (Dent Glasser e Kataoka, 1981).

- 2ª Etapa: desenvolvimento de geles expansivos

De acordo com o presente modelo, pode-se dividir o processo de expansão em duas fases distintas: a fase de hidratação do gel seguida de um aumento de volume, e a fase de difusão do gel na pasta.

Na primeira fase, hidratação do gel sílico-alcalino, a existência de uma diferença de potencial químico entre a solução contida no gel e a solução intersticial leva a uma maior adsorção de água pelo gel. A expansão que ocorre é explicada fundamentalmente por duas teorias: pressão osmótica e pressão de embebição, distinguindo-se estas duas teorias apenas do ponto de vista formal (Santos Silva, 2005).

Esta capacidade de absorção de água provoca a expansão do gel, sendo esta controlada pela relação entre a velocidade de formação dos produtos de reação e a velocidade de dissipação do gel, pelo que a expansão apenas ocorrerá se a velocidade de formação e hidratação deste se der a uma velocidade superior à velocidade de dissipação do gel no betão, ficando este com um potencial de expansão residual que poderá posteriormente desenvolver-se se houver fornecimento de água (Santos Silva, 2005). Esta velocidade de dissipação está inteiramente relacionada com a permeabilidade, viscosidade e porosidade do betão.

No entanto, este modelo apresenta uma limitação, no sentido em que não refere qual o papel que o ião cálcio desempenha em todo o processo. Efetivamente, segundo diversos autores, a partir de ensaios a diferentes betões afetados por RAS, o cálcio revela-se como um dos principais constituintes dos geles da reação. Tais constatações levaram a que alguns autores incluíssem neste modelo uma etapa adicional sobre a intervenção dos iões cálcio.

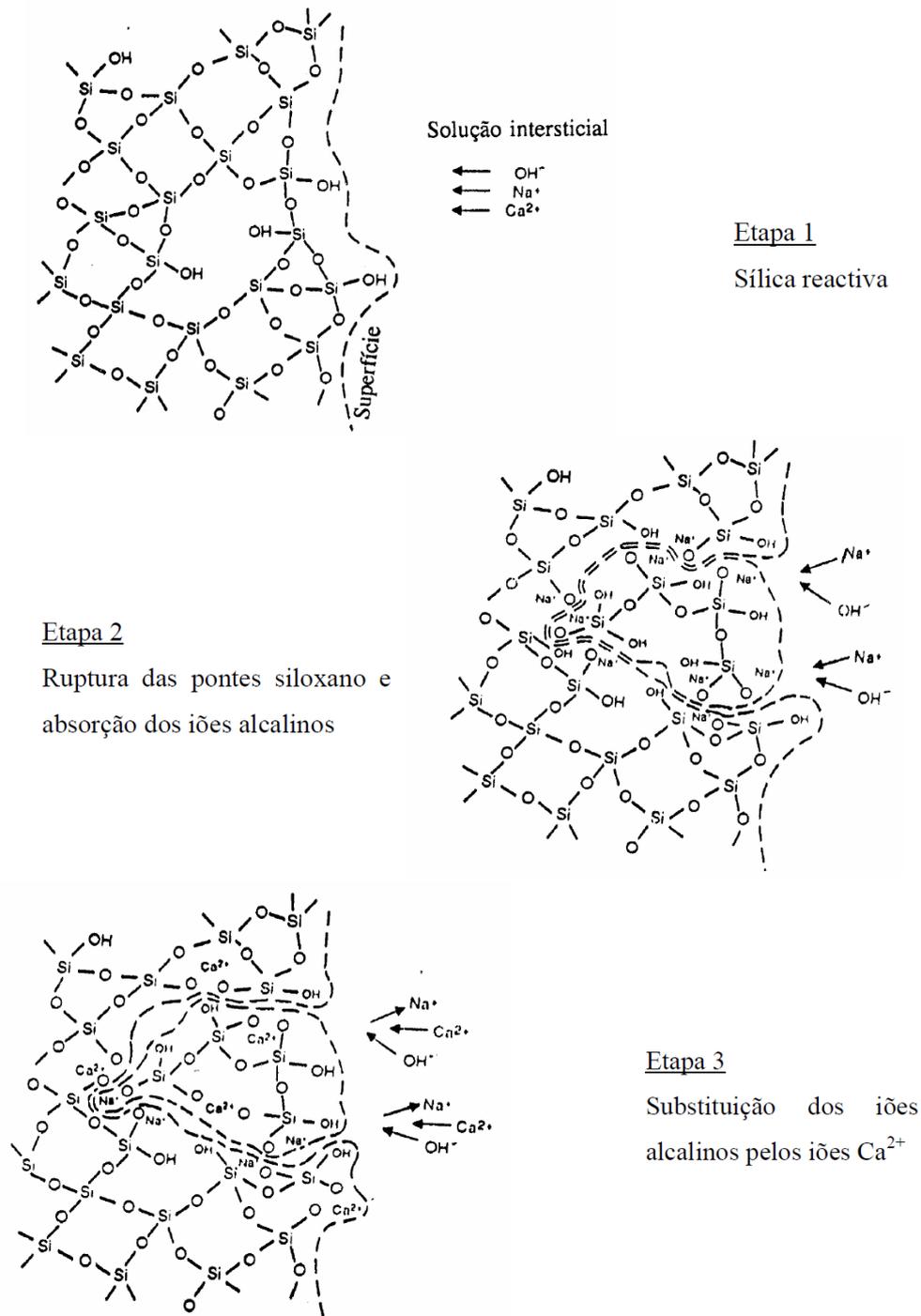


Figura 15 – Representação esquemática da quebra da estrutura de materiais siliciosos reativos hidratados com formação de um gel álcalis-sílica, como resultado do ataque de hidróxidos de Na⁺ e K⁺ em solução (Poole, 1992).

Segundo Poole (Figura 15), ocorre uma distorção da estrutura de sílica em resultado da quebra das ligações siloxano adjacentes aos grupos silanol Si-OH. À medida que estas ligações são quebradas, formam-se novas ligações com os iões Na⁺ e K⁺, que vão penetrando na estrutura, definindo-se assim como sendo um sistema dinâmico. Quanto mais aberta se encontrar a estrutura e maior for o estado de hidratação desta, mais rapidamente é atacada. Quanto aos iões Ca²⁺, devido à sua dupla carga positiva e à sua capacidade de adsorver grandes quantidades de moléculas de água, tendem a

permanecer próximos da superfície do gel, em desenvolvimento com uma fase C-S-H, que é menos solúvel em solução alcalina do que os geles de sódio e potássio. À medida que se dá a expansão do gel por absorção de água, a rede abre-se o suficiente para permitir a penetração dos íons cálcio, que substituem os íons Na^+ e K^+ , regenerando-os e permitindo assim que a reação continue (Poole, 1992; Santos Silva, 2005).

Para Chatterji e colaboradores, sendo o Ca(OH)_2 o fator determinante para a penetração dos íons Na^+ , K^+ e OH^- , bem como a principal fonte de íons hidroxilos, importantes no ataque ao grão reativo para que se libertem íons de sílica, a velocidade de migração da sílica para fora do grão é diretamente proporcional à concentração local do mesmo (Chatterji et al, 1988; Santos Silva, 2005).

Já para Wang e Gillot, devido ao facto da solubilidade do NaOH e do KOH ser maior que a do Ca(OH)_2 (Tabela 6), juntando o facto de o raio hidráulico dos íons Na^+ e de K^+ ser mais reduzido do que o raio dos íons Ca^{2+} (Tabela 7), faz com que aqueles se difundam para as zonas reacionais mais rapidamente que este último (Wang e Gillot, 1991; Santos Silva, 2005). Além disto, quando os íons alcalinos e o cálcio estão no mesmo sistema, a solubilidade do hidróxido de cálcio fica grandemente suprimida pelo efeito do ião comum (Figura 16).

Existem outros autores para os quais a expansão ocorre devido a um fenómeno de repulsão entre as duplas camadas elétricas situadas na superfície dos grãos de sílica, sendo maior quando nessa dupla camada os íons alcalinos estão em maior quantidade do que os íons Ca^{2+} , apesar de ser uma situação pouco provável em betões convencionais (Santos Silva, 2005).

Segundo os trabalhos de Hou, Struble e Kirkpatrick, os íons Ca^{2+} reagem, numa primeira fase, localmente com a sílica dissolvida para formar geles de CSH, seguindo-se o consumo da sílica dissolvida do agregado com o CSH. A restante sílica fica em solução para formar gel de silicatos alcalinos hidratados (KSH), que ao difundir-se pela pasta do betão, reage com a portlandite e CSH para formar o gel expansivo de silicatos de cálcio e álcalis hidratados (CKSH) (Hou et al., 2004).

Tabela 6 – Solubilidade dos hidróxidos alcalinos e de cálcio em água (Greenberg, 1956; Cristino 2008).

Hidróxidos	Solubilidade (g/100g de H ₂ O)								
	0° C	1° C	20° C	30° C	40° C	60° C	80° C	90° C	100° C
NaOH	-	98	109	119	129	174	-	-	-
KOH	95,7	103	112	126	134	154	-	-	178
Ca(OH)_2	0,189	0,182	0,173	0,160	0,141	0,121	0,086	0,076	0,077

Tabela 7 – Raio hidráulico dos íons sódio, potássio e cálcio e energia eletrostática (Greenberg, 1956; Cristino 2008).

Catiões	Raio hidráulico (Å)	Energia eletrostática ($Z_1 \cdot Z_2 / d$)
Na^+	3,3	0,21
K^+	3,1	0,22
Ca^{2+}	4,2	0,26

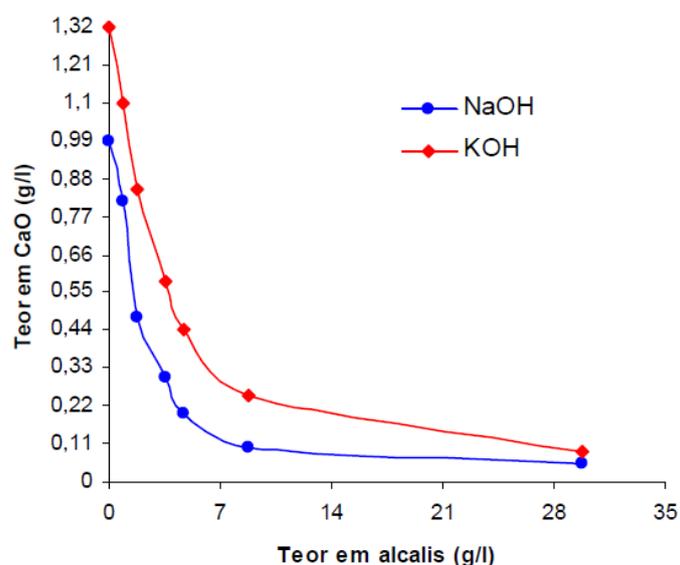
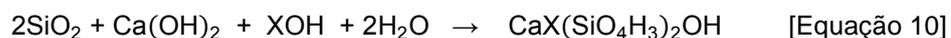


Figura 16 – Solubilidade do hidróxido de cálcio em solução alcalina (Greenberg, 1956).

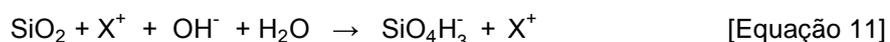
2.3.1.1.2 Modelo de dissolução-precipitação

- 1ª Etapa: ataque dos agregados reativos

Contrariamente ao modelo topoquímico, neste modelo, a formação do gel sílico-alcalino expansivo pode ocorrer em qualquer parte do betão e não só em contacto com o agregado reativo. Segundo Dron e Brivot, a hipótese de desenvolvimento da RAS poderá ser traduzida pela equação global, onde X representa os iões alcalinos Na⁺ e K⁺:



No entanto, a fase inicial deste modelo corresponde ao ataque da superfície de sílica, por um processo topoquímico, com quebras de pontes siloxano, consumo de iões hidroxilos e adsorção química dos iões alcalinos e hidroxilos pelo gel de sílica formado à superfície, que assim fica ionizado, segundo a seguinte equação (Dron e Brivot, 1993; Santos Silva, 2005):



Este gel, que cobre o grão de sílica, sendo relativamente solúvel difunde-se na solução intersticial. Num meio rico em iões alcalinos e hidroxilos, o encontro entre iões silicato e cálcio leva à precipitação de silicatos de Ca²⁺ (CSH) e/ou silicatos de Na⁺ e K⁺ (CKSH), respetivamente segundo as equações 12 e 13, onde X representa os iões alcalinos Na⁺ e K⁺:



A natureza dos produtos de reação formados, geles ou produtos cristalizados, depende das concentrações locais da solução em sílica, cálcio e álcalis (Santos Silva, 2005).

- 2ª Etapa: desenvolvimento de geles expansivos

De acordo com o presente modelo, a expansão é atribuída à pressão de cristalização dos produtos da reação (Dron e Brivot, 1993). Embora os produtos cristalizados também sejam detetados nos betões afetados por RAS, são considerados de uma forma unânime a última etapa na evolução da reação, antes da formação do gel, o que contradiz a teoria de Dron (Santos Silva, 2005).

2.3.2 Fatores condicionantes da RAS

De acordo com as teorias anteriormente apresentadas para o mecanismo reacional da RAS, verifica-se que existem três fatores essenciais para que ocorra o desenvolvimento da RAS no betão (Figura 17), sendo que esta só se desenvolverá se todos estes efeitos estiverem presentes em simultâneo. Assim, para prevenir a ocorrência da RAS, deve atuar-se de modo a que pelo menos uma destas condições não se verifique. No entanto, a decisão de atuar sobre uma ou mais destas condições depende de vários fatores, podendo no limite não se justificar qualquer tipo de atuação para evitar a ocorrência da reação (LNEC E 461, 2007).



Figura 17 – Fatores que promovem o desenvolvimento da RAS no betão.

2.3.2.1 Fontes de álcalis

Os iões alcalinos e hidroxilos presentes no betão provêm, na sua maioria, dos produtos de hidratação do cimento, como já referido anteriormente. Do processo de hidratação do cimento resulta assim uma solução intersticial do betão rica essencialmente em hidróxidos de cálcio, sódio e potássio. A concentração dos iões Na^+ , K^+ e OH^- está assim diretamente relacionada com o teor de álcalis no cimento anidro. Os compostos alcalinos no clínquer são constituídos essencialmente por sulfatos alcalinos, que são facilmente solubilizados na água da amassadura, e aluminatos e silicatos alcalinos, que são libertados lentamente durante o processo de hidratação (Fournier e Bérubé, 1993; Santos Silva, 2005).

De modo a caracterizar a influência dos íões alcalinos (sódio e potássio) no risco das RAS, é contabilizado a contribuição de cada um deles, e expresso em termos de Na_2O equivalente calculado pela seguinte fórmula (Santos Silva, 2005):

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} (\%) = \text{Na}_2\text{O} (\%) + 0,658 \times \text{K}_2\text{O} (\%) \quad [\text{Equação 14}]$$

Em que 0,658 corresponde à razão entre as massas moleculares de Na_2O e K_2O .

Atualmente o normativo nacional remete para a utilização de cimentos no fabrico do betão com teor de álcalis não superior a 0,60% (LNEC E 461, 2007).

Para além do cimento, pode ainda referir-se outras possíveis fontes de álcalis, nomeadamente a água de amassadura, adições, agentes descongelantes, e mesmo os próprios agregados contendo minerais ricos em álcalis que podem contribuir para um aumento da alcalinidade do betão (Bérubé et al., 2002a). No entanto, nem todos os álcalis presentes no betão contribuem para o ataque à sílica reativa, sendo que neste apenas participam os “álcalis ativos”, isto é, aqueles que não ficam presos à estrutura cristalina dos silicatos de cálcio hidratados, ou nos próprios agregados, e que portanto podem participar na RAS.

Deste modo, a melhor garantia para impedir a RAS será a imposição de um valor limite para o teor de álcalis ativos no betão já que, um teor elevado de cimento no betão contribui com mais álcalis do que um betão com menos cimento do mesmo tipo (Figura 18).

A fim de estabelecer os teores de álcalis que deviam ser utilizados com vista à prevenção da RAS, na maioria dos países, foi estabelecido uma dosagem limite de $3,0 \text{ kg/m}^3$ de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ de álcalis solúveis no betão. No entanto, com o aparecimento de casos de RAS em betões que haviam satisfeito o limite anterior, revelou-se ser necessário definir diferentes valores limite em função da classe de reatividade dos agregados (LNEC E 461, 2007; Santos Silva, 2005).

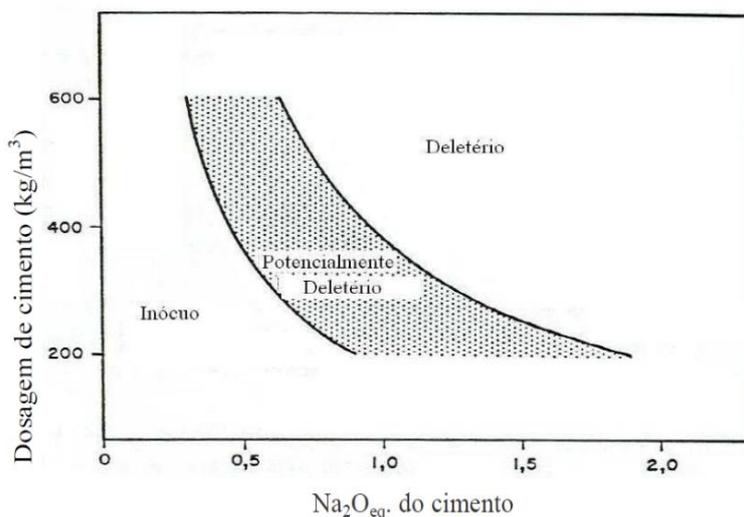


Figura 18 – Relação entre o teor de álcalis ativos do cimento e a dosagem de cimento no betão, e consequente potencial para ocorrência da RAS (Oberholster, 1989).

- **Álcalis libertados pelos agregados**

Tal como já foi referido, os álcalis podem ser fornecidos pelo cimento, caso em que as reações são intensas e podem desencadear-se logo em fases jovens do betão, ou pelos agregados (Tabela 8), caso em que as reações são lentas e os efeitos retardados (LNEC E 415, 1993).

Relativamente à contribuição dos agregados para os álcalis ativos, verifica-se que alguns tipos de agregados contêm minerais ricos em álcalis, tais como micas, minerais de argila, feldspatos alcalinos, feldspatoides, zeólitos, vidro vulcânico e até areias de rio ou mar não lavadas e materiais artificiais (ex.: xisto expandido e vidro artificial) que podem libertar gradualmente quantidades significativas de iões alcalinos (Na^+ e K^+) para a solução intersticial dos poros do betão, podendo originar expansão mesmo quando o teor total de álcalis no betão é inferior a $3,0 \text{ kg/m}^3$ de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ (Grattan-Bellew, 1994; Bérubé et al., 2000; 2002a; Constantiner e Diamond, 2003; Lindgard et al., 2012).

Tabela 8 – Tipo de minerais e rochas potencialmente fornecedoras de álcalis (LNEC E 461, 2007).

Minerais fornecedores de:		Rochas
Potássio	Sódio	
Sanidina ¹⁸		Granitóides ²⁸
Ortoclase ¹⁹	Albite ²⁴	Sieníticas ²⁹
Microclina ²⁰	Oligoclase ²⁵	Traquíticas ³⁰
Leucite ²¹	Nefelina ²⁶	Corneanas ³¹
Biotite ²²	Sodalite ²⁷	Feldspáticas ³²
Moscovite ²³		Leptiníticas ³³
		Arcólicas ³⁴
		Grauvacóides ³⁵

¹⁸ A sanidina é um tipo vítreo de ortoclase, típica de rochas vulcânicas félsicas (combinação de “feldspato” e “sílica”) (Winge, 2014).

¹⁹ A ortoclase (KAlSi_3O_8) é um feldspato alcalino comum nos granitos e rochas relacionadas (Winge, 2014).

²⁰ A microclina (KAlSi_3O_8) é um feldspato alcalino comum nos granitos e rochas relacionadas e em rochas metamórficas (Winge, 2014).

²¹ A leucite é um silicato natural de alumínio e potássio, pertencente ao grupo dos minerais feldspatoides (Winge, 2014).

²² A biotite ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH},\text{F})_2(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}$) é um mineral pertencente ao grupo das micas, constituído essencialmente por sílica, alumínio, potássio, magnésio e ferro (denominado mica preta) (Winge, 2014).

²³ A moscovite ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) é um mineral também pertencente ao grupo das micas, constituído essencialmente por sílica, alumínio e potássio (denominado mica branca) (Winge, 2014).

²⁴ A albite pertence ao grupo dos feldspatos plagioclásicos, com a composição química $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ quando pura (Winge, 2014).

²⁵ A oligoclase é um mineral pertencente à série das plagioclases, de constituição intermédia entre a albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e a anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (Winge, 2014).

²⁶ A nefelina é um mineral formado por sílica e alumínio ($\text{Na},\text{K})(\text{AlSiO}_4)$, pertencente ao grupo dos feldspatóides (Winge, 2014).

²⁷ A sodalite é um silicato natural de alumínio e sódio, com cloro, pertencente ao grupo dos feldspatóides (Winge, 2014).

²⁸ Rochas granitóides são uma variedade de rocha ígnea semelhante ao granito, composta principalmente por feldspato e quartzo (Winge, 2014).

²⁹ Rochas sieníticas são rochas ígneas plutónicas, compostas principalmente por feldspatos, anfíbolitos, clinopiroxenos, e pouca ou nenhuma biotite (Winge, 2014).

³⁰ Rochas traquíticas são rochas ígneas vulcânicas, compostas principalmente por feldspatos alcalinos, com pequena quantidade de minerais máficos, tais como anfíbolito e biotite (Winge, 2014).

³¹ Corneana é a designação geral que abrange a maior parte das rochas de metamorfismo de contato, constituída essencialmente por feldspatos, quartzo e micas (Winge, 2014).

³² Rochas feldspáticas são constituídas principalmente por feldspatos, pertencem ao grupo dos tectossilicatos (Winge, 2014).

³³ Rochas leptiníticas, também designadas por granulitos ácidos são rochas metamórficas, geralmente de grão fino, cujos componentes essenciais são quartzo e feldspatos, geralmente ortoclase (Winge, 2014).

³⁴ Rochas arcólicas são rochas sedimentares detríticas compostas por grãos de quartzo, feldspatos, alguns fragmentos líticos e um cimento ou matriz (< 15%). São semelhantes a um arenito mas com um teor elevado de feldspato (> 25%). Os componentes detríticos podem ser de origem ígnea ou metamórfica (Winge, 2014).

³⁵ Rochas grauvacóides são rochas de origem sedimentar clástica e arenosa que possuem uma matriz de granulometria fina, formada pelo intercrescimento de clorite (grupo dos filosilicatos) e sericite (mica de grão fino) (> 15% de fração de tamanho argila) e grãos do tamanho de silte de quartzo e feldspato. Na fração arenosa o quartzo geralmente predomina sobre os fragmentos de rocha e feldspato (Winge, 2014).

Além disso, a alteração geológica (i.e. meteorização) dos minerais, tais como feldspatos para minerais de argila secundários, pode contribuir significativamente para a liberação de álcalis. Apesar de a maior parte dos íons alcalinos estarem quimicamente ligados de forma estável nos minerais, e por isso não disponíveis, uma vez que o agregado constitui uma proporção elevada do betão (~ 75% em massa), mesmo uma pequena proporção destes minerais tem o potencial para contribuir com quantidades significativas de álcalis para a solução dos poros, proporcionando uma fonte extra para uma maior expansão devida à RAS (RILEM AAR-7.3, 2013; Ramos, 2013).

Esta contribuição dos agregados como importantes fornecedores de álcalis ao sistema tem ganho maior importância, havendo cada vez mais estudos sobre a liberação de álcalis pelos agregados, onde são avaliados diversos fatores que possam contribuir para a maior ou menor extração destes íons. Para tal, a utilização de soluções saturadas, tais como, hidróxido de cálcio (Figura 19), hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou mesmo água destilada, tem sido uma prática comum entre os investigadores (LCPC Nº 37, 1993, Bérubé et al., 2000; Bérubé et al., 2002b; Bérubé e Fournier, 2004, Lu et al., 2006; Wang et al., 2008). Apesar dos diversos estudos terem trazido algumas novidades, ainda há pouco consenso sobre o assunto, especialmente no que diz respeito à quantidade absoluta de álcalis que podem ser libertados pelos agregados e sobre o procedimento de ensaio (preparação da amostra de agregado, solução de extração e duração do período de extração) que deve ser utilizado, a fim de avaliar com precisão a quantidade de álcalis libertados (Bérubé e Fournier, 2004, Lu et al., 2006). Além disso, a correlação dos resultados dos ensaios de laboratório com a experiência em campo tem demonstrado ser um tema bastante desafiador (RILEM AAR-7.3, 2013).

Os resultados obtidos pelo método Canadano, que se baseia na extração dos álcalis com água quente (Bérubé et al., 2000, 2002a, 2002b), mostraram que o teor de álcalis solúveis obtido excedia muitas vezes o teor de álcalis solúveis no betão devido apenas ao cimento. Este comportamento verificou-se principalmente quando estavam presentes agregados ricos em feldspatos, não se verificando o mesmo por ex. com agregados quartzíticos, como seria de esperar, uma vez que são constituídos essencialmente por sílica podendo apresentar apenas pequenas quantidades de outros minerais contendo álcalis (ex: feldspatos e micas) (Bérubé et al., 2002a, 2002b). A liberação de álcalis também se revelou ser mais eficaz em soluções alcalinas do que com água ou com soluções saturadas em hidróxido de cálcio.

Bérubé e colaboradores, apresentam um resumo dos procedimentos usados por diferentes autores para avaliar a contribuição dos álcalis pelos agregados (Bérubé et al., 2002a). Em 2004, depois de reverem os procedimentos de ensaio e os fatores que poderiam afetar a avaliação dos álcalis libertados pelos agregados no betão, sugeriram uma nova metodologia de ensaio que usa soluções de hidróxidos alcalinos em vez de soluções saturadas de hidróxido de cálcio. Esta última, segundo aqueles autores, pode fornecer valores subestimados, enquanto as soluções alcalinas parecem fornecer resultados mais realistas (Bérubé e Fournier, 2004).

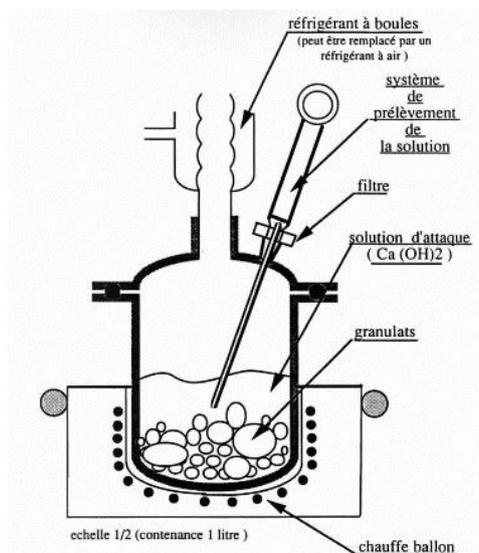


Figura 19 – Esquema de um possível sistema usado para extração dos álcalis dos agregados (LCPC N° 37, 1993).

Lu e colaboradores (Lu et al., 2006) realizaram estudos com os granitos usados para a construção da barragem *Three-Gorges* na China, e compararam esses resultados com os obtidos em gnaisses e agregados com feldspatos potássicos. Utilizaram água destilada e solução saturada de hidróxido de cálcio como soluções extratoras. Observou que os gnaisses, contendo micas e feldspatos alterados, libertam mais álcalis que os granitos e feldspatos. Estes investigadores verificaram também que quanto maior a finura das partículas e a temperatura, maior e mais rápida é a extração dos álcalis.

Wang e colaboradores (Wang et al., 2008), através de um método termodinâmico, estudaram as reações de decomposição dos minerais alcalinos em solução alcalina, e avaliaram a contribuição teórica dos álcalis pelos minerais alcalinos. O valor máximo teórico alcançado para os álcalis libertados em solução alcalina com $\text{pH} > 13$ segue a seguinte ordem: dawsonite³⁶ > leucite > nefelina > analcime³⁷ di-hidratada > feldspato sódico > feldspato potássico. Com o aumento do pH da solução alcalina, a quantidade máxima de álcalis libertada pelos minerais alcalinos aumenta, com exceção da nefelina. Esse estudo permitiu concluir que usando uma baixa razão *a/c* e prevenindo a entrada de água no betão pode efetivamente restringir a libertação de álcalis pelos agregados. Mostraram também que o uso de uma baixa razão *a/c* juntamente com um baixo teor de cimento no betão, faz com que a razão solução dos poros/agregados deva diminuir significativamente. Os resultados obtidos demonstram que o teor máximo de álcalis libertados aumentou quarenta vezes quando a razão solução dos poros/agregado aumentou de 0,05 para 2 (Ramos, 2013).

Locati e colaboradores (Locati et al., 2010) mostraram a importância da microestrutura e da textura do agregado no processo de dissolução e, conseqüentemente, na libertação dos iões alcalinos. Análise de lâminas delgadas ao MEV (microscópio eletrónico de varrimento) de agregados contendo feldspatos

³⁶ A dawsonite é um mineral composto por sódio, alumínio, carbonato e hidróxido, cuja fórmula química é $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ (Winge, 2014).

³⁷ O analcime é um mineral pertencente à classe dos tectosilicatos feldspatóides, constituído por silicato hidratado de sódio e alumínio, com a fórmula química $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Winge, 2014).

potássicos e calco-sódicos mostraram evidências de lixiviação em condições de alcalinidade, sobretudo em zonas mais frágeis, como as zonas de clivagem, cristais gémeos³⁸, contato grão-grão e, no caso das pertites³⁹, na fase mais fina e menos abundante (finas lamelas de albite).

Menéndez e colaboradores (Menéndez et al., 2012) analisaram as mudanças ocorridas nas fases alcalinas e nos álcalis libertados de agregados graníticos expostos a soluções alcalinas de cálcio, de cálcio e sódio ou de cálcio e potássio durante um elevado período de tempo. Os agregados foram analisados por MEV/EDS no modo de elétrons retrodifundidos, e os resultados obtidos comparados com um granito proveniente de uma barragem afetada por RAS. Em ambos os casos, granitos em ensaio e granito proveniente da barragem, foi detetada a libertação de álcalis pelos feldspatos alcalinos, principalmente nos feldspatos potássicos.

De acordo com estes autores há uma libertação preferencial dos elementos minoritários alcalinos em cada tipo de feldspato, ou seja, libertação de Na nos feldspatos potássicos e de K nos feldspatos sódicos. Este facto está associado à estabilidade da rede cristalina dos feldspatos, sendo que a migração do sódio ocorre mais facilmente devido ao seu raio iónico ser semelhante ao do ião cálcio. Em ensaios acelerados verificou-se que houve uma maior remoção de álcalis nos feldspatos sódicos, facto que se deve à instabilidade da plagioclase. Os autores não verificaram, no entanto, nenhuma variação significativa na proporção de Al/Si destes minerais, evidenciando que não houve alteração das fases siliciosas dos feldspatos alcalinos. Este facto indica que os géis siliciosos encontrados no betão da barragem provêm do quartzo deformado. Relativamente às soluções de extração, estes autores verificaram maior eficiência das soluções saturadas de Ca(OH)_2 e de uma solução composta pelos três iões (NaOH, KOH e Ca(OH)_2). Esta última é mais representativa da solução dos poros do betão e extrai mais álcalis do que as restantes, podendo fornecer valores sobrestimados, mas do lado da segurança (Menéndez et al., 2012).

Todos estes estudos vêm confirmar que uma quantidade significativa de álcalis pode ser libertada pelos agregados para o betão sendo que, nalguns casos, esta quantidade é particularmente elevada e é libertada lentamente ao longo do tempo para a solução intersticial do betão, como se verifica nos agregados de natureza granítica. (Bérubé et al., 2002, 2004a, 2004b, Santos Silva, 2005). Esta contribuição parece estar na origem do aparecimento de casos de degradação por RAS em estruturas em que o cimento usado era de baixo teor de álcalis (inferior a 0,60% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) ou o teor de álcalis do betão era inferior a 3 kg/m^3 , e em que ficou demonstrado que a degradação ocorrida estava relacionada com a libertação de álcalis dos próprios agregados. Neste sentido têm sido realizados diversos estudos com diferentes meios de ataque, para avaliar a contribuição em álcalis de diferentes tipos de agregados, tendo-se obtido resultados surpreendentes (Tabela 9) (Santos Silva, 2010).

³⁸ Cristais que crescem simetricamente em torno de um certo plano, com todas as suas ligações completas. Representa uma anomalia do cristal.

³⁹ A pertite resulta do intercrescimento de ortoclase com finas lamelas de albite (Winge, 2014).

Tabela 9 – Teores de álcalis libertados por diferentes tipos de agregados após 1,5 anos em solução de 0,7N de NaOH ou KOH (Bérubé et al., 2002).

Agregado	Álcalis libertados* (kg/m ³ Na ₂ O _{eq.})	Agregado	Álcalis libertados* (kg/m ³ Na ₂ O _{eq.})
Granito	3,4	Calcário dolomítico	1,1
Diorito	3,3	Dolomito	2,4
Tufo riolítico	1,5	Ardósia	1,1
Andesito	1,9	Grauvaque	2,7
Calcário puro	0,4	Arenito	0,2
Calcário silicioso	0,3	Quartzito	0,1

* Baseado numa dosagem de agregado de 1850 kg/m³.

Presentemente, está em curso o desenvolvimento de um método de ensaio (RILEM AAR-8, 2013), liderado pelo comité técnico da RILEM TC AAA (*Avoiding alkali aggregate reactions in concrete - Performance based concept*), com o objetivo de estabelecer um método de referência para determinar a quantidade de álcalis que podem ser libertados por um agregado no betão. O princípio do método baseia-se na extração por meio de uma solução alcalina (NaOH ou KOH) saturada com Ca(OH)₂, de forma a simular a solução intersticial dos poros do betão (RILEM AAR-0, 2013).

Espera-se que orientações sobre a aplicação e interpretação deste novo método de ensaio estejam disponíveis em breve, e que esse método se revele uma mais-valia na classificação e aplicação de agregados em betão, essencialmente nos denominados de “agregados de reatividade lenta”. Até então, é recomendado o uso do exame petrográfico para identificar minerais que possam ser apontados como potenciais fornecedores de álcalis, a fim de evitar o uso de agregados que contenham quantidades significativas de tais minerais (por ex., gnaiss e mica xistos) (RILEM AAR-7.3, 2013; Ramos, 2013).

Apesar de ser um facto consolidado que alguns minerais podem fornecer álcalis na solução intersticial do betão, a RILEM (RILEM AAR-7.1, 2013) recomenda que, a não ser que haja uma prova nacional do contrário, esta fonte de álcalis não deve ser incluída no cálculo do teor de álcalis no betão, exceto em estruturas de elevado risco quando sejam utilizados agregados contendo quantidades significativas de feldspatos alterados, ou outros minerais capazes de libertar álcalis. Este procedimento é justificado pelo facto de que no “tempo de vida útil”, para a maioria das estruturas de betão, os álcalis potencialmente removíveis não estão imediatamente disponíveis na solução dos poros. No entanto, para estruturas com longo “tempo de vida útil”, essa preocupação deve existir desde que os agregados possam contribuir com álcalis a longo prazo, suprimindo outras precauções adotadas na conceção do betão (RILEM AAR-7.3, 2013).

2.3.2.2 Agregados reativos

Outra condição para a formação da RAS no betão é a presença de agregados reativos aos álcalis (Tabela 10), ou seja, possuam na sua constituição sílica reativa. Esta reatividade pode ser muito

variável, tendendo a ser tanto maior quanto mais fina e mais desordenada for a sua estrutura cristalina (Braga Reis e Santos Silva, 1997).

Como referido anteriormente, os agregados podem provir de rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares, verificando-se que agregados provenientes de uma mesma rocha podem apresentar diferentes reatividades, fator associado a uma diferente história geológica (Santos Silva, 2005).

Tabela 10 – Principais rochas e minerais potencialmente reativos aos álcalis (adaptado de Santos Silva, 2005 e LNEC E 461, 2007).

	Rochas	Principais minerais reativos aos álcalis
Ígneas	Granitos ⁴⁰ Granodioritos ⁴¹	Quartzo com rede deformada e apresentando uma extinção ondulante. Minerais feldspáticos alterados com juntas entre grãos abertas.
	Riolitos ⁴² Dacitos ⁴³ Andesitos ⁴⁴ Basaltos ⁴⁵	Presença de vidros siliciosos ou basálticos, tridimite, cristobalite, opala.
	Obsidianas ⁴⁶ Tufo vulcânicos	Vidros ricos em sílica mais ou menos desvitrificados, por vezes microfissurados.
	Gnaisses ⁴⁷ Mica-xistos ⁴⁸	Quartzo com extinção ondulante. Quartzo microcristalino de alteração, minerais feldspáticos e micáceos alterados.
Metamórficas	Quartzitos ⁴⁹ Corneanas ⁵⁰	Quartzos associados a um cimento quartzoso e opalino. Presença de quartzo microcristalino, de extinção ondulante ou microfissurado. Presença de filossilicatos.
	Grauvaques ⁵¹ Siltitos ⁵²	Opala, quartzo microcristalino.
Sedimentares	Xisto argiloso ⁵³	Calcedónia, opala.
	Calcários Calcários dolomíticos ⁵⁴ Dolomitos	Presença de sílica do tipo opala em micronódulos ou difusa.

⁴⁰ Granito é uma rocha plutónica de tamanho de grão grosseiro composta essencialmente por quartzo e feldspatos (K-feldspato predominando sobre feldspato Na-Ca plagioclásico), aos quais, frequentemente, associam-se, em quantidades bem menores, minerais máficos, como a biotite, ou félsicos como a moscovite (Winge, 2014).

⁴¹ Granodiorito é uma rocha similar ao granito com mais feldspato plagioclásico do que potássico (Winge, 2014).

⁴² Riolito é uma rocha vulcânica ácida equivalente ao granito mas de tamanho de grão fino (Winge, 2014).

⁴³ Dacito é uma rocha vulcânica ácida de cores cinza médio até escuro, com 63 a 68% SiO₂, plagioclase oligoclásica a andesina predominante nos feldspatos, frequentemente porfirítica com feldspato e/ou piroxena/anfibólio associados como fenocristais e na matriz (Winge, 2014).

⁴⁴ Andesito é o equivalente vulcânico do diorito, calcoalcalino, composta essencialmente por feldspatos (Winge, 2014).

⁴⁵ Basalto é uma rocha vulcânica escura de grão fino, frequentemente com textura micro ou criptocristalina, composta essencialmente por plagioclase básica (anortite superior a 50%) e piroxenas (Winge, 2014).

⁴⁶ Obsidiana é uma rocha ígnea formada durante o arrefecimento rápido da lava, composta somente por vidro com alto teor de sílica (Winge, 2014).

⁴⁷ Gnaisse é uma rocha metamórfica essencialmente quartzo-feldspática, de grão frequentemente médio a grosso (Winge, 2014).

⁴⁸ Mica-xisto é uma rocha que deriva, frequentemente, de pelitos (rocha detrítica cujos componentes principais são da fração argilosa e do silte), representando um grau mais elevado de metamorfismo do que a ardósia e o filito (Winge, 2014).

⁴⁹ Quartzito é uma rocha metamórfica cujo componente principal é o quartzo (> 75% como ordem de grandeza) (Winge, 2014).

⁵⁰ Corneanas são rochas muito duras que apresentam normalmente uma textura fina constituída por grãos equidimensionais, sem qualquer orientação preferencial (Winge, 2014).

⁵¹ Grauvaques são rochas sedimentares clásticas e arenosas, com matriz de granulometria fina, formada pelo intercrescimento de clorite (filossilicato) e sericite (mica de grão fino) (> 15% de fração de tamanho argila) e grãos do tamanho de silte de quartzo e feldspato. Na fração arenosa o quartzo geralmente predomina sobre os fragmentos de rocha e feldspato (Winge, 2014).

⁵² Siltitos são rochas sedimentares de grão muito fino, entre 4 µm e 64 µm, constituídos essencialmente por quartzo, feldspatos, micas e argilas (Winge, 2014).

⁵³ Xisto argiloso ou folhelho é uma rocha sedimentar clástica muito fina, argilosa a silto-argilosa com ótima estratificação, finamente laminada (Winge, 2014).

⁵⁴ Dolomito é uma rocha sedimentar em que a proporção de dolomite pode variar entre 50 a 90% (Winge, 2014).

Materiais geológicos que sempre foram considerados como excelentes agregados para o fabrico do betão estão agora a ser postos em causa, pois podem conter constituintes reativos aos álcalis o que poderá implicar o desenvolvimento das RAA, tornando-se cada vez mais importante o conhecimento da aptidão dos materiais geológicos para a sua aplicação como agregados para betão.

O fator mais importante que determina a reatividade de um agregado é a proporção de sílica reativa. Efetivamente, para uma dada quantidade de álcalis no betão e na presença de condições ambientais específicas, verifica-se existir um determinado teor mais desfavorável ou crítico de sílica reativa disponível que conduz a uma expansão máxima. Em alguns casos verifica-se que, com formas de sílica muito reativas, esta proporção crítica (ou “teor péssimo”) representa apenas uma pequena percentagem do agregado (geralmente < 10%), enquanto com formas de sílica menos reativas esse “teor péssimo” pode corresponder à totalidade do agregado.

É interessante notar, através da Figura 20, que a expansão aumenta com a quantidade de sílica reativa apenas até um determinado limite e que para quantidades mais elevadas de sílica a expansão diminui, verificando-se assim que existe uma determinada quantidade de sílica reativa que origina uma expansão máxima do betão. Este “teor péssimo” depende da qualidade do betão, sendo mais elevado em betões com menor razão água/cimento, ou seja, maior quantidade de cimento (Cristino, 2008). Quando a proporção de sílica reativa é superior ao “teor péssimo”, a concentração de iões hidroxilos não é suficiente para manter a reação e a expansão decresce (Fernandes, 2005). A razão entre os teores de sílica reativa e de álcalis que conduzem a uma expansão máxima é geralmente da ordem de 3,5 a 5,5.

Tendo em conta que a reação entre os iões hidroxilo e a sílica reativa é restringida à superfície do grão de agregado, o grau de expansão do betão será também influenciado pela superfície específica do agregado e daí pela granulometria (Figura 21) e em menor extensão pela sua forma e textura (Santos Silva, 2005).

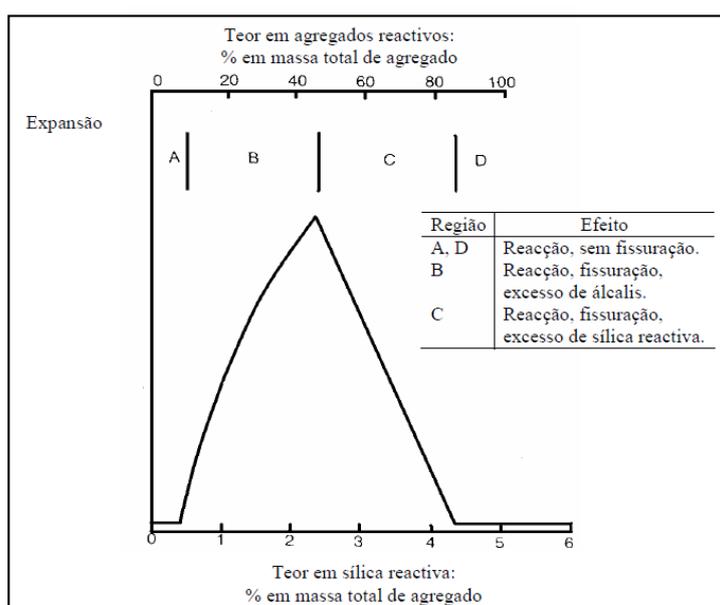


Figura 20 – Comportamento péssimo para uma argamassa com teor em álcalis de 6 kg/m^3 , razão água/cimento de 0,4 e agregado/cimento de 2,75 (Hobbs, 1988).

Um dos fatores que influencia a solubilidade da sílica dos agregados, com o consequente aumento de expansão que daí poder advir, é o pH do meio. A curva de solubilidade da sílica (Figura 22) apresenta uma inclinação muito acentuada nos domínios da basicidade superiores a 10. Um ligeiro aumento da basicidade do fluído intersticial do betão, quer seja pela presença de álcalis dos componentes do betão, ou pelo contributo de álcalis do exterior, provoca um aumento da proporção de sílica dissolvida, que será mais significativo se a sílica presente é pouco ou mal cristalizada (Michel et al., 2003).

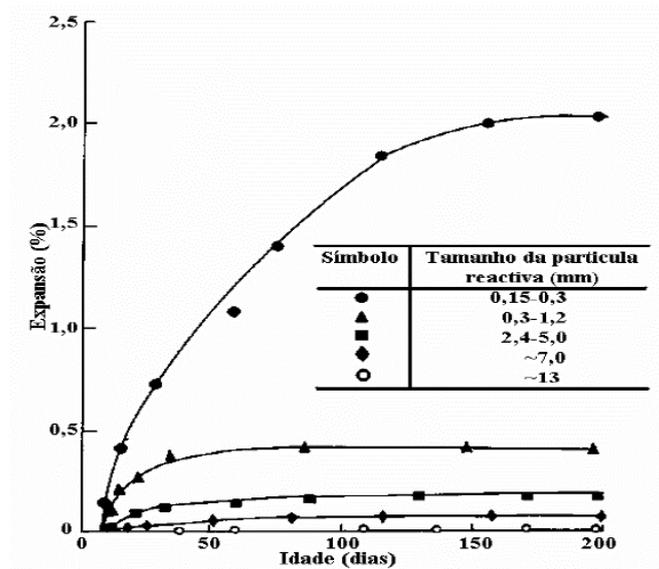


Figura 21 – Influência do tamanho da partícula reativa na expansão por RAS (Hobbs, 1988).

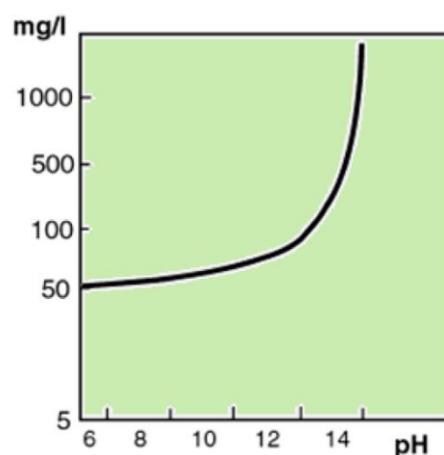


Figura 22 – Curva de solubilidade da sílica em função do pH (Michel et al., 2003).

2.3.2.3 Humidade

Finalmente, o último fator essencial à ocorrência da RAS é a humidade. A água tem um duplo efeito nas RAS, funcionando quer como agente reativo, influenciando a velocidade de expansão no momento da formação dos produtos da reação, quer como meio reacional, para assegurar o transporte das diferentes espécies reativas (Santos Silva, 2005).

A exposição à humidade é frequente nos betões, embora estejam mais vulneráveis as estruturas que se encontram nas seguintes condições (Fernandes, 2005; Barreto Santos e Brito, 2008):

- Expostas a ambientes quentes e húmidos;
- Submetidas a ciclos de molhagem e secagem;
- Superfícies de betão em contacto com o solo saturado.

Valores de humidade relativa superiores a 80-85% têm vindo a ser associados à ocorrência de RAS no betão, verificando-se também a existência de uma relação entre a humidade e a temperatura: com o aumento da temperatura, verifica-se uma necessidade de valores críticos de humidade menores para que ocorra a RAS, verificando-se por exemplo expansões significativas para valores de 70% de HR a 38 °C (Santos Silva, 2005). No entanto, apesar da velocidade de reação e formação do gel aumentar com a temperatura, a sua viscosidade diminui, permitindo a dissolução do gel mais facilmente nas fissuras e poros do betão, podendo dissipar-se em parte a expansão (Barreto Santos e Brito, 2008).

Também no que diz respeito aos teores de álcalis no betão, parece haver uma relação entre este teor e a HR necessária para o desenvolvimento da RAS. Assim, para um aumento no teor de álcalis, a HR necessária é menor. Inevitavelmente, a humidade aumenta proporcionalmente à profundidade para o interior do betão, pelo que todas as estruturas devem ser consideradas suscetíveis à RAS, exceto casos em que os betões conseguem autonomamente regular a humidade interna para um valor inferior a 80%, e estão permanentemente protegidos das condições atmosféricas e de outras fontes de humidade externas (Santos Silva, 2005).

2.3.3 Diagnóstico e prognóstico das RAA

A necessidade de se ter um diagnóstico correto das causas de degradação de uma estrutura de betão é determinante, nomeadamente, na escolha do método de reparação a empregar. Alguns casos conhecidos de insucesso na opção por um determinado método de reparação vieram a ser justificados por um incorreto ou incompleto diagnóstico. Neste caso particular, um dos aspetos que dificulta o diagnóstico da RAA é também a sua semelhança em termos macroscópicos com a RSI, a qual também já foi diagnosticada em algumas estruturas de betão portuguesas, apesar de ser mais recente e com poucos casos ainda recenseados (Santos Silva et al., 2008).

Os estudos de diagnóstico e prognóstico das RAA em estruturas de betão têm como principal objetivo determinar a origem da degradação, a sua extensão e distribuição na estrutura, e o prognóstico da sua evolução futura em termos da funcionalidade da estrutura.

O conhecimento atual acerca deste tipo de reações é já suficiente para que se possa evitar o seu desenvolvimento em novas estruturas, desde que se tomem medidas apropriadas. Contudo, no que diz respeito a estruturas em serviço afetadas por estas reações não é, ainda, possível prever com rigor o comportamento futuro das obras, com vista à definição atempada de medidas de mitigação, manutenção ou reparação e, dessa forma, aumentar a sua vida útil e reduzir os custos associados às intervenções. Pese embora, se possam avaliar as propriedades de resistência do betão através de

ensaios mecânicos tradicionais e a expansão residual do betão de uma obra, os dados obtidos através destes ensaios não permitem quantificar na totalidade o dano provocado pelas reações expansivas internas e o estado do seu desenvolvimento. Nesse sentido, têm vindo a ser efetuados estudos com o intuito de desenvolver ensaios que possibilitem a obtenção de informação fidedigna acerca do grau de expansão do betão de uma estrutura afetada e, conseqüentemente, possibilitar a realização de prognósticos sobre o desempenho das estruturas (Custódio et al. 2013)

A metodologia normalmente seguida para avaliar o desempenho da estrutura de betão afetada por reações expansivas internas corresponde às seguintes três etapas:

- 1) Apreciação preliminar;
- 2) Diagnóstico de reações expansivas internas;
- 3) Prognóstico acerca do potencial reativo residual das reações expansivas internas.

A primeira etapa consiste na observação visual da estrutura de betão efetuada numa visita de inspeção, em que os sintomas de degradação são identificados, registados e comparados com os comumente observados em estruturas afetadas por reações expansivas internas (ex. fissuração, alteração de cor da superfície do betão, existência de depósitos na superfície do betão – exsudação de gel e eflorescências, deslocamentos e deformações irreversíveis – que podem dar origem a movimentos diferenciais entre elementos, deslizamentos, fecho de juntas, deflexões excessivas, introdução de empenamentos, destacamentos, etc.) (Figura 23). Posteriormente é recolhida toda a informação disponível sobre a estrutura (ex. condições de exposição ambiental, idade da estrutura, detalhes e calendarização de eventuais ações de reparação ou modificação eventualmente efetuadas, projeto ou outros desenhos técnicos da estrutura, documentação diversa que possa conter informação acerca inspeções ou estudos prévios efetuados e que indiquem, por exemplo, quando foram detetados os primeiros sinais de degradação), e sobre o betão utilizado na construção da mesma (ex. composição do betão nos vários elementos estruturais, tipo e origem do cimento, agregados e eventuais adições minerais, propriedade químicas, físicas e mecânicas dos constituintes do betão, resultados de ensaios de caracterização mecânica do betão, datas e volumes de betonagem) (Custódio et al. 2013).

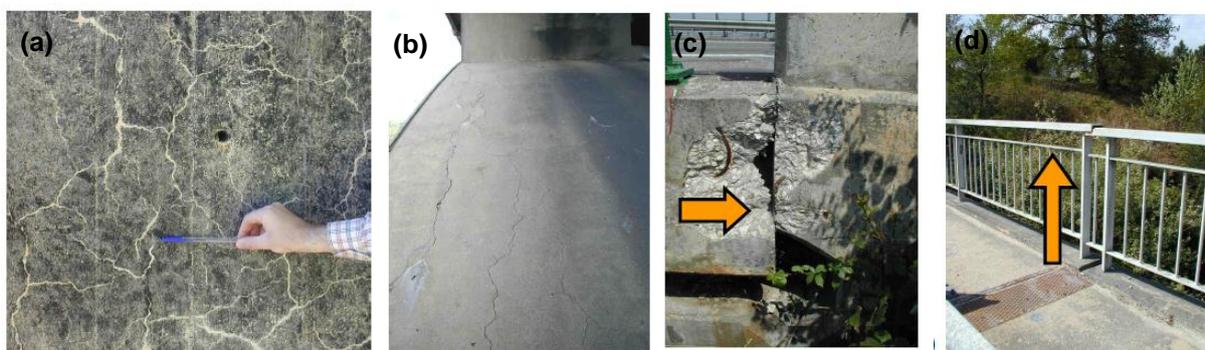


Figura 23 – Exemplos de anomalias típicas observáveis visualmente numa estrutura de betão afetada por reações expansivas internas: (a) fissuração em rede; (b) fissuração orientada; (c) esmagamento; (d) movimentos relativos (Santos Silva, 2005).

Toda esta informação é utilizada na segunda etapa para definir o plano de amostragem inicial a realizar num número limitado de elementos estruturais de betão. O número de amostras necessário está dependente do tipo e complexidade da estrutura, devendo normalmente selecionar-se 3 zonas (ex. laje, pilar e fundação, no caso de pontes) representativas de betão são, moderadamente degradado e bastante degradado, retirando-se pelo menos uma carote de cada.

As carotes extraídas são depois enviadas para o laboratório onde primeiramente são examinadas e fotografadas, devendo registar-se todos os pormenores relevantes (Figura 24) (ex. incorreto condicionamento das amostras, registo do diâmetro e comprimento de cada carote, tipo(s) de agregado(s), e aspetos particulares relativos à presença de fissuras, poros preenchidos, zonas húmidas, orlas nos agregados, recorrendo-se sempre que possível à observação visual das mesmas complementada com a observação à lupa binocular (Figura 25) (Santos Silva, 2010).

Posteriormente, são sujeitas a vários ensaios de caracterização (ex. observação por microscopia ótica e por (MEV/EDS) (Figura 26), análises químicas ao betão, que incluem, por exemplo, a determinação dos teores de cimento, de álcalis, e de sulfatos) que permitem diagnosticar de forma segura a(s) causa(s) da degradação do betão da estrutura (Custódio et al. 2013; Santos Silva et al., 2011b).

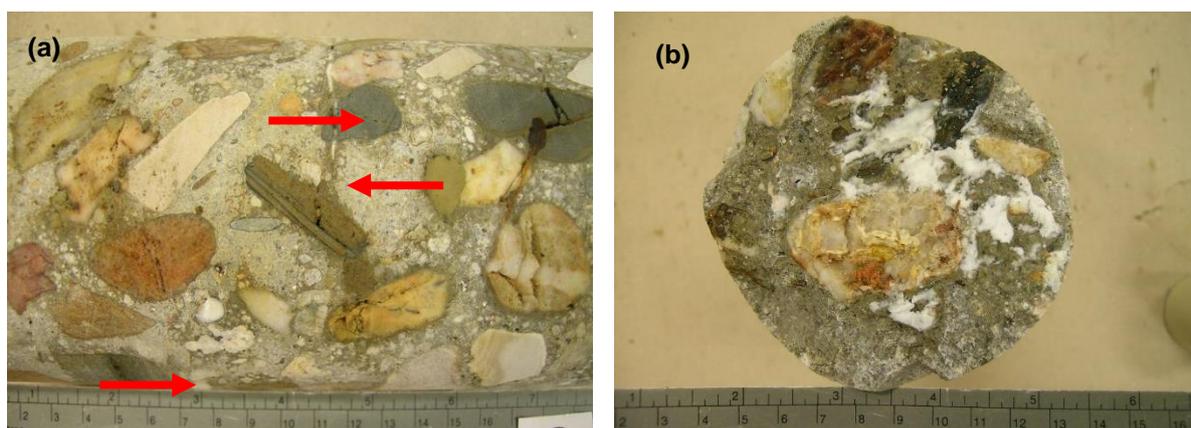


Figura 24 – Imagens obtidas ao MEV de aspetos de: (a) produtos cristalizados da RAA; e (b) gel de RAA em interface agregado/pasta (Santos Silva, 2011).

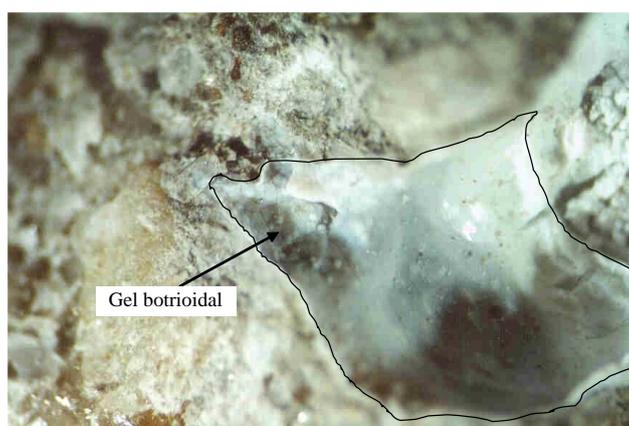


Figura 25 – Observação à lupa binocular e um poro recoberto de gel com uma morfologia botrioidal típica de alguns dos geles da RAS (Santos Silva, 2011).

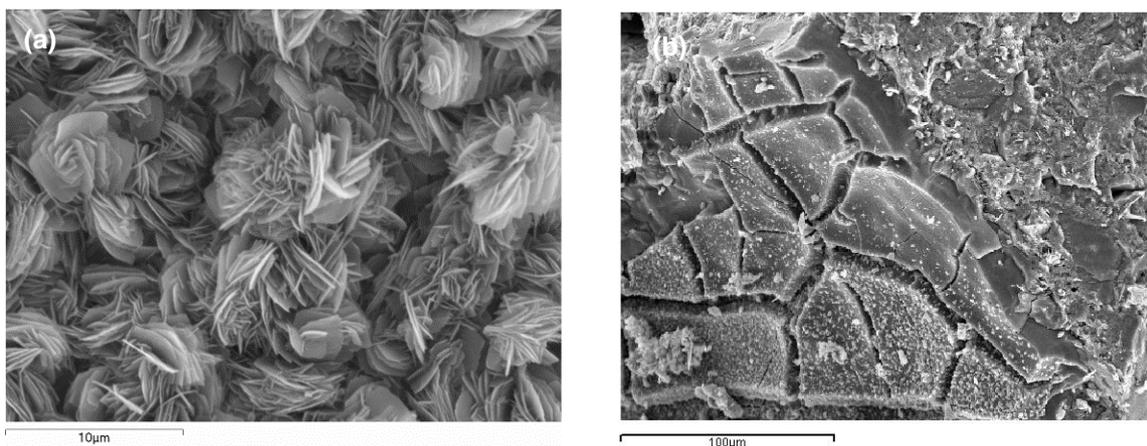


Figura 26 – Imagens obtidas ao MEV de aspectos de: (a) produtos cristalizados da RAS; e (b) gel de RAS em interface agregado/pasta (Santos Silva et al., 2011b).

Nas situações em que é necessário, para além do diagnóstico, avaliar a segurança da estrutura ou prever o seu comportamento futuro, torna-se indispensável realizar uma terceira etapa para que seja possível efetuar um adequado prognóstico acerca do potencial desenvolvimento das reações expansivas internas. Para este efeito é necessário realizar uma amostragem mais ampla e representativa de toda a obra para que seja possível levar a cabo uma campanha de ensaios laboratoriais que permita avaliar o estado atual do betão (i.e. determinar as propriedades mecânicas do betão e o dano/expansão verificado até ao momento da análise) bem como a reatividade potencial e a expansibilidade remanescente (i.e. a deterioração a que a estrutura poderá estar sujeita no futuro) (Custódio et al. 2013; Santos Silva et al., 2011b).

Da análise dos resultados da investigação são então tomadas decisões quanto à necessidade de implementar programas de monitorização *in-situ* da obra (em que é medida a expansão e a deformação ao longo do tempo durante um período de pelo menos 2 anos, mas idealmente pelo menos durante três anos) para determinar a taxa de expansão e a necessidade de implementar ações de reparação e/ou medidas de mitigação das reações expansivas internas.

2.3.4 Medidas preventivas da RAS

Além de uma metodologia adequada ao diagnóstico e prognóstica da RAS em estruturas de betão, outro ponto de extrema importância é a possível aplicação de medidas para evitar a ocorrência desta reação deletéria no betão. Apesar da intensa investigação feita no sentido de compreender esta reação, continua a não existir métodos 100% eficazes na reparação das estruturas afetadas, tornando-se assim mais importante apostar na tomada de medidas preventivas nas estruturas futuramente construídas.

Para prevenir a ocorrência da RAS é necessário eliminar pelo menos uma das três condições necessárias para que esta ocorra (seção 2.3.2). Este capítulo visa referir os métodos de controlo de cada uma destas condicionantes da RAS, debruçando-se mais aprofundadamente na redução da

alcalinidade pelo emprego de adições minerais, uma vez que esse foi o método aplicado experimentalmente numa das etapas deste trabalho.

2.3.4.1 Controlo do teor de sílica reativa

Uma das formas de evitar a RAS passa naturalmente pela utilização de agregados não reativos aos álcalis, pelo que é necessário dispor de metodologias fiáveis para a avaliação da reatividade aos álcalis de agregados para betão. A análise baseada apenas nos aspetos litológicos não oferece garantia suficiente de que um agregado possa, ou não, ser considerado reativo. Para tal, podem ser utilizados métodos de caracterização petrográfica do agregado, ou estudo de provetes de argamassa ou betão em ensaios de expansão. No entanto, na maioria das situações, não pode ser apenas aplicado um dos métodos referidos, devendo a avaliação ser feita de forma integrada, privilegiando sempre a não rejeição de um determinado agregado com base apenas no resultado de um único ensaio (Santos Silva, 2005).

Tendo em conta esta preocupação, e seguindo o que de mais recente tem sido publicado sobre esta temática, o LNEC elaborou em 2004 uma Especificação, entretanto revista em 2007, que apresenta uma metodologia de caracterização da reatividade aos álcalis de um agregado ou mistura de agregados para betão (Figura 27), que leva à classificação dos agregados em 3 classes (LNEC E 461, 2007):

- **Classe I** – agregado não reativo;
- **Classe II** – potencialmente reativo;
- **Classe III** – potencialmente reativo (mais reativo que os de classe II).

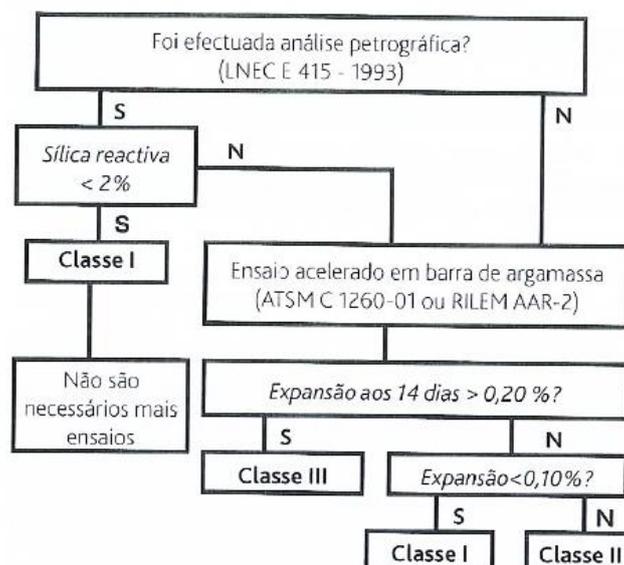


Figura 27 – Metodologia para a avaliação da reatividade dos agregados (LNEC E 461, 2007).

Os agregados que sejam classificados como pertencentes às Classes II ou III (Figura 28) poderão ainda vir a ser empregues em betão quando, por exemplo, misturados com outros agregados a mistura for

considerada não reativa, ou quando utilizado numa composição particular de betão, o ensaio de prisma de betão confirmar a não reatividade da composição (LNEC E 461, 2007).

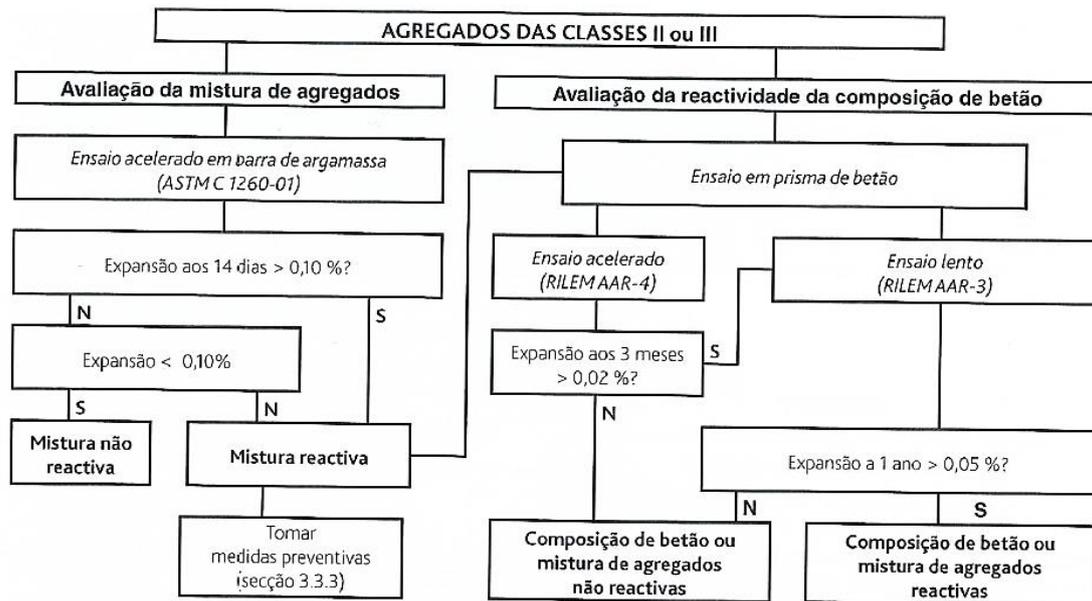


Figura 28 – Metodologia para avaliação da suscetibilidade de uma mistura de agregados ou de uma composição de betão desenvolverem RAS (LNEC E 461, 2007).

Se houver álcalis disponíveis, para além da humidade necessária, a degradação do betão é crescente com o teor de sílica reativa (até ao chamado “teor péssimo” como referido anteriormente), verificando-se que, se o seu teor for reduzido, ou seja, se os agregados não forem reativos, não existe em princípio perigo de deterioração do betão. A relação entre a quantidade de sílica e a expansão verificada, obtida em laboratório, é evidenciada na Figura 29 (Gonçalves e Custódio, 2010).

Segundo a especificação LNEC E 461, o limite fixado é de 2%, não se distinguindo o grau de reatividade dos diferentes minerais de sílica (LNEC E 461, 2007).

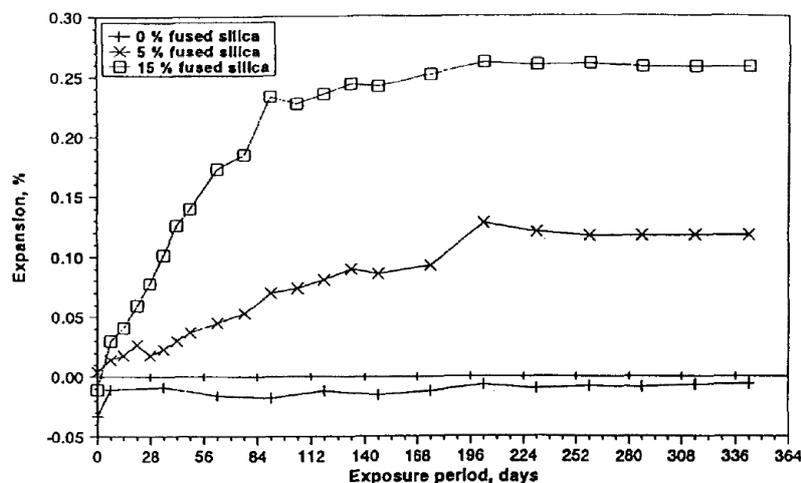


Figura 29 – Expansão verificada em prismas de betão imersos em água, contendo diferentes quantidades de sílica (SiO₂) sintética amorfa (Swamy, 2003).

2.3.4.2 Controlo da alcalinidade da solução dos poros de betão

Outra medida que pode ser tomada é a redução do teor de álcalis da solução intersticial do betão, que pode ser realizada de diferentes formas (Nixon et al., 2004):

- Controlando o teor de álcalis do betão;
- Utilizando um cimento de baixo teor de álcalis ($< 0,60\% \text{ Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$);
- Utilizando no betão adições minerais tipo II, em quantidade considerada suficiente.

Estas recomendações estão também contempladas no normativo nacional, sendo apresentada duas formas de controlar a alcalinidade do betão: limitando o teor de álcalis solúveis do betão ou usando ligantes apropriados. A mesma especificação refere ainda valores limite de álcalis que um betão deve ter, quando são usados agregados reativos (Tabela 11) (LNEC E 461, 2007).

Tabela 11 – Teor limite de álcalis solúveis no betão (LNEC E 461, 2007).

Classe de reatividade dos agregados	Teor limite de álcalis (kg/m ³ de betão)
Classe I	Sem exigência
Classe I	$\leq 3,0$
Classe III	$\leq 2,5$

Outra forma de controlar a alcalinidade é a utilização de certos ligantes ou adições minerais que permitem uma redução da alcalinidade da solução dos poros do betão, fundamentalmente por consumo do hidróxido de cálcio, permitindo assim prevenir a ocorrência das RAA quando utilizados agregados de classe II. Para tal, os cimentos ou misturas deverão conter no mínimo (LNEC E 461, 2007):

- 10 % de sílica de fumo, ou
- 30 % de cinzas volantes, ou
- 50 % de escórias granuladas de alto forno moídas.

A utilização de adições minerais pozolânicas no betão, como adição ou em ainda em substituição do cimento, para o controlo da alcalinidade da solução intersticial do betão, é um tema já com alguns anos de grande discussão e controvérsia. Estes materiais têm sido preconizados como eficazes na inibição das RAA no betão. No entanto, existe muita discussão sobre o mecanismo de atuação das adições nas RAA e sobre o teor mínimo de cada tipo de adição a empregar. A ação benéfica das adições tipo II tem sido efetivamente confirmada por diversos estudos, variando o teor mínimo de incorporação destas adições com a sua composição e o tipo de agregado (Figura 30).

Para além dos três materiais atrás referidos, nos últimos anos tem também vindo a ser referida, como efetiva no controlo e prevenção da RAS, a utilização do metacaulino (Sibbick e Nixon, 2000). O grupo de trabalho da RILEM (TC 191-ARP) refletindo esta tendência internacional apresenta como valor de referência, um teor mínimo de 15% para o metacaulino (para teores de SiO₂ superior a 45%) (Nixon et al., 2004).

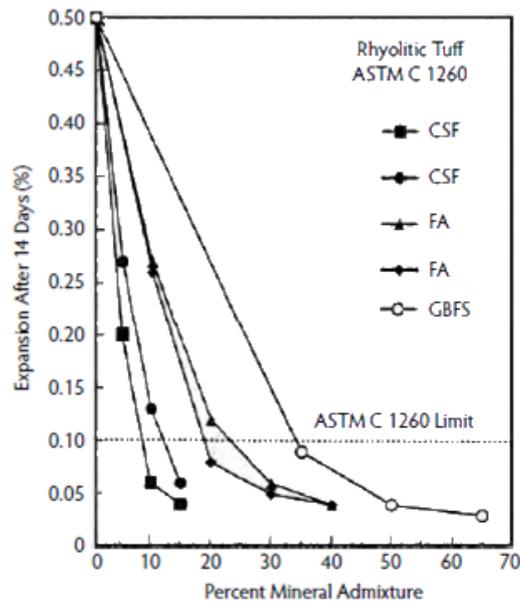


Figura 30 – Efeito do tipo de adição na expansão devida à RAS: sílica de fumo (CSF); cinzas volantes (FA); e escória granulada de alto forno (GBFS) (Bérubé e Duchesne, 1992).

Apesar de o metacaulino não vir ainda referido no normativo nacional como possível adição mineral, trabalhos levados a cabo no âmbito do projeto FCT EXREACT, nos quais a autora também participou, demonstraram que, tendo em conta os tipos de agregados reativos usados (classe II), uma substituição (% em massa) na ordem de 10 a 20% de metacaulino é suficiente para inibir as reações expansivas (RAS e RSI) (Santos Silva et al., 2010b; Santos Silva et al., 2011d).

Não há ainda um consenso sobre a proporção de álcalis proveniente das adições, que deverá ser incluída no cálculo do teor de álcalis da composição do betão. Neste sentido a Especificação LNEC E 461 recomenda que o teor de álcalis do betão seja igual à soma do teor de álcalis dos seus constituintes, excluindo as cinzas volantes e as escórias granuladas de alto-forno se utilizadas em percentagem superior a 30% do total do ligante.

2.3.4.3 Controlo da humidade

Sendo necessário um determinado teor de humidade (> 75-80%) (Figura 31) no betão para desencadear a RAS, qualquer método que previna o acesso da água a betões com agregados reativos, pode também limitar o risco de desenvolvimento da RAS. Nesses métodos incluem-se equipamentos, condutas ou soluções de projeto da estrutura que evitem a acumulação da água, ou ainda a aplicação de revestimentos por pintura ou revestimentos selantes. De salientar que todos estes sistemas deverão ser considerado na fase de projeto (Santos Silva, 2005).

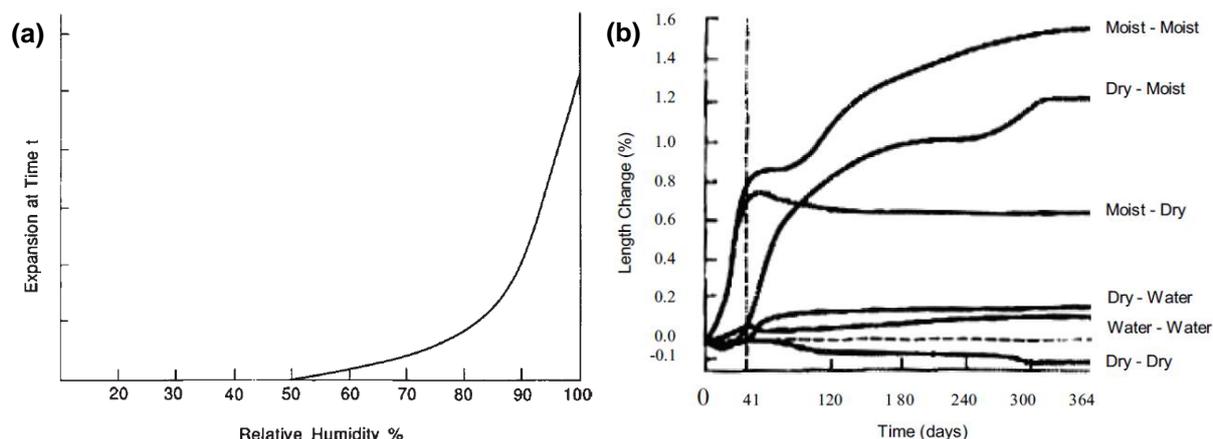


Figura 31 – Efeito da humidade relativa e da água: a) na expansão do betão devida à RAS (Swamy, 2003); b) na expansão de argamassas afetadas por RAS. A transição de ambiente ocorreu aos 41 dias (Stark, 1991).

Do ponto de vista da exposição externa, os ambientes húmidos são os mais gravosos. Contudo, a imersão em água pode, por vezes, inibir e/ou retardar a reação em peças de pequena secção, por ocorrer a lixiviação dos álcalis (Figura 31). Por vezes, as estruturas estão também sujeitas a ciclos de molhagem e secagem (ex. pilares de pontes) o que se tem revelado particularmente perigoso, pois pode provocar uma migração de sais do interior para a superfície ou microfissuração por secagem, o que facilita o desenvolvimento da RAS (Gonçalves e Custódio, 2010).

2.3.4.4 Modificação das propriedades expansivas do gel

Além do controlo dos fatores condicionantes da RAS é também possível utilizar aditivos químicos – sais de lítio – que visam modificar as propriedades expansivas do gel RAS. Apesar de a potencialidade dos sais de lítio (nomeadamente, cloreto, carbonato, fluoreto, silicato, nitrato, e sulfato de lítio) ser já conhecida desde os anos 50, nos últimos anos tem havido um ressurgimento do interesse na aplicação destes compostos (Folliard et al., 2003; Cristino, 2008). O mecanismo pelo qual os sais de lítio reduzem a expansão ainda não está totalmente esclarecido, embora tenham sido propostas varias hipóteses para explicar o efeito do lítio, nomeadamente de alterar a composição do gel da RAS, resultando um produto menos expansivo, da redução da dissolução da sílica, da redução da polimerização da sílica e dos silicatos e da redução das forças repulsivas entre as partículas coloidais de gel (Santos Silva, 2005). O normativo nacional, nomeadamente a especificação LNEC E 461 também já refere as dosagens mínimas de sais de lítio a utilizar no betão com agregados reativos. O nitrato de lítio é o sal recomendado, e as dosagens são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Dosagens mínimas de uma solução de 30% de nitrato de lítio.

Classe de reatividade dos agregados	Dosagem (kg) de LiNO_3 (a 30%) por kg de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ no betão
Classe II	3,75
Classe III	5,95

2.4 Metodologias de caracterização da reatividade aos álcalis de agregados para betão

A caracterização da reatividade aos álcalis de agregados se for baseada apenas nos aspetos litológicos não oferece uma suficiente garantia de que um determinado agregado possa, ou não, ser considerado reativo aos álcalis. O conceito de reatividade de um agregado ou mistura de agregados relativamente à RAS deve ser definido a partir do resultado obtido pelo agregado em vários ensaios de caracterização, pois geralmente só a correlação dos vários resultados permite fazer uma avaliação mais correta e segura. A metodologia a utilizar pode envolver ensaios de caracterização petrográfica, medidas da sílica dissolvida em ensaios químicos ou ainda a avaliação do comportamento de provetes de argamassa ou betão em ensaios de expansão, estando associado com a maior ou menor presença de espécies minerais reativas aos álcalis.

De seguida apresenta-se um resumo dos principais métodos utilizados neste âmbito.

2.4.1 Análise petrográfica

A análise petrográfica realizada com recurso ao microscópio ótico permite obter, de forma rápida, uma análise mineralógica e textural da rocha, mas no entanto tem a limitação de ser dependente da experiência do petrógrafo, existindo por vezes dificuldades na identificação de alguns minerais apenas com recurso às suas propriedades óticas (Fernandes, 2005). Uma outra condicionante é a grande diversidade de significados, umas vezes sinónimos outros contraditórios, dados aos minerais e às rochas nos diferentes países e, por vezes, dentro do mesmo país utilizados pelos petrógrafos (Santos Silva, 2005).

No sentido de minimizar estas dificuldades existem algumas normas de ensaio com metodologias mais ou menos harmonizadas: ASTM C 295, 2011; LNEC E 415, 1993 e RILEM AAR-1.1, 2013,

A análise petrográfica é referida como o primeiro ensaio a realizar para a avaliação da reatividade potencial aos álcalis dos agregados (RILEM AAR-0, 2013). No entanto, e apesar dos esforços feitos nos últimos anos no sentido de ultrapassar algumas das suas limitações, subsistem algumas incertezas acerca da sua utilidade em termos da classificação da reatividade de um agregado. A primeira dificuldade é no estabelecimento de um critério de não reatividade, o qual é baseado num teor limite para a quantidade de espécies reativas identificadas. Também neste aspeto não há ainda um consenso internacional. Países como a Dinamarca, França e Alemanha apresentam como valor limite de reatividade a existência de mais de 2% de espécies reativas, enquanto a grande maioria dos países não apresenta qualquer limite, referindo apenas a necessidade de se realizarem outros ensaios complementares quando detetada a presença de constituintes reativos (Santos Silva, 2005). Portugal adotou, através da especificação LNEC E 461, 2007, também o limite de 2% de espécies reativas.

Segundo a mais recente norma internacional, a RILEM AAR-1.1, 2013, é possível determinar a composição de agregados individuais ou composição de agregados e identificar os tipos e

concentrações de quaisquer espécies potencialmente reativas. Segundo esta norma os agregados são classificados da seguinte forma:

- **Classe I** – pouco provável ser reativo aos álcalis
- **Classe II** – reatividade aos álcalis incerta
- **Classe III** – muito provável ser reativo aos álcalis (agregados com opala, ou sílica opalina)

Quando a petrografia indica Classe II ou Classe III, torna-se necessário fazer ensaios adicionais, tais como os referidos nos pontos seguintes.

Outra dificuldade deste método é a do estabelecimento de uma listagem universal com os nomes das rochas e minerais potencialmente reativos aos álcalis. Esta dificuldade está relacionada com o facto de alguns agregados ou tipos de rochas serem considerados reativos nuns países e inócuos noutros, isto devido às diferentes condições climáticas dos países, assim como as diferentes reatividades dos cimentos e tecnologia de betão usada nos vários países (Santos Silva, 2005).

2.4.2 Método químico

O ensaio químico de determinação da sílica dissolvida é outro método de determinação da reatividade aos álcalis de um agregado, apesar de ser cada vez menos usado. Este ensaio, descrito na norma ASTM C 289, 2007, baseia-se num ataque químico de uma fração moída do agregado (150-300 μm) com uma solução de NaOH 1N, seguido de filtração do resíduo e avaliação da redução de alcalinidade e da sílica solubilizada na solução de ataque. A reatividade potencial é qualificada a partir da posição destes valores num gráfico, cujos eixos são, respetivamente, a concentração de sílica solubilizada e a redução de alcalinidade (Figura 32). Em Portugal existe uma versão deste ensaio e que foi publicada em 1964 (LNEC E 159, 1964).

Este ensaio, apesar de ser relativamente fácil de executar e rápido (resultados em menos de uma semana), deixou de ser praticamente usado após a divulgação de vários casos por todo o mundo de agregados reconhecidos como reativos aos álcalis, mas que de acordo com o ensaio eram classificados como não reativos, enquanto outros que não haviam evidenciado problemas relacionados com a RAS o ensaio classificava-os de reativos, levando à procura de alternativas e adaptações a este ensaio (Bérubé e Fournier, 1993; Santos Silva, 2005).

A britagem muito fina do agregado provoca novas superfícies para o ataque do agregado pela solução alcalina, o que faz com que haja uma maior solubilização da sílica nestas condições. A britagem e separação granulométrica por peneiração de um agregado pode também provocar a remoção das fases reativas impedindo que a reatividade do agregado seja detetada (Bérubé and Fournier, 1993; Santos Silva, 2005). A presença de alguns compostos provocam também uma subestimação do teor de sílica dissolvida devido à precipitação da sílica ou a interferências durante a sua determinação, ou ainda sobrestima a redução de alcalinidade devido a reações com os iões Na^+ e K^+ (Santos Silva, 2005).

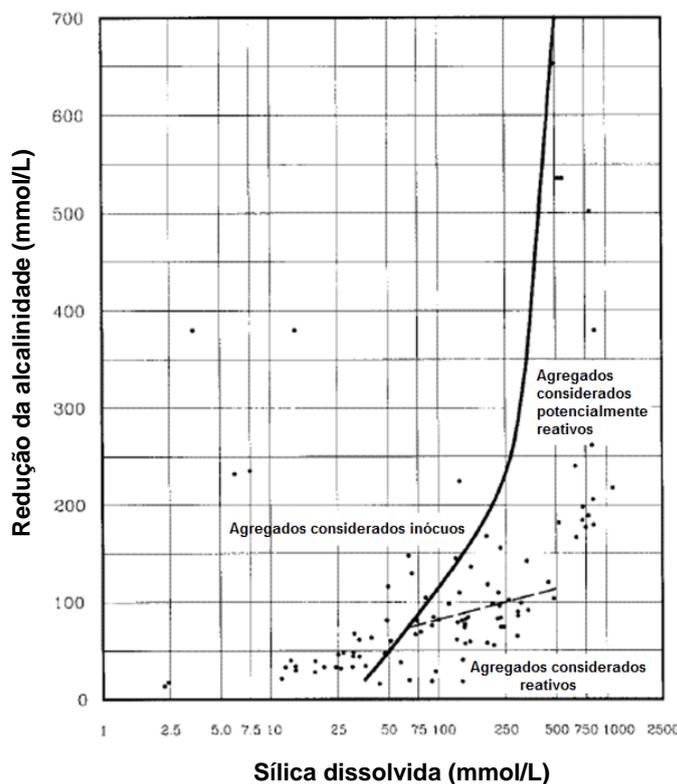


Figura 32 – Gráfico utilizado na norma ASTM C 289, que mostra três zonas de classificação da reatividade do agregado com base nos teores de sílica dissolvida e de redução da alcalinidade. Adaptado de (ASTM C 289, 2007 e Fernandes, 2005).

2.4.3 Ensaios de expansão

Os ensaios de expansão são métodos de avaliação da reatividade aos álcalis de agregados que medem a expansão de provetes de argamassa ou de betão, permitindo avaliar o comportamento dos agregados em conjunto com os restantes componentes dos materiais cimentícios, e não apenas as suas características intrínsecas. Deste modo consegue uma simulação mais próxima do que acontece em obra, sendo esta a avaliação da reatividade mais completa e segura.

2.4.3.1 Ensaios de argamassa

2.4.3.1.1 Ensaio de barra de argamassa

O ensaio de barra de argamassa, segundo a norma ASTM C 227, foi até há alguns anos, o ensaio mais utilizado internacionalmente para a avaliação da reatividade aos álcalis de agregados para betão (Santos Silva, 2005). Este ensaio, considerado até como referência, consiste em avaliar o comportamento de um agregado, depois de britado a granulometria inferior a 4,75 mm, utilizado na fabrico de provetes prismáticos de argamassa de dimensões 25 x 25 x 285 mm. Os provetes fabricados com um cimento rico em álcalis são conservados, pelo menos, 6 meses numa câmara a 38° C e com HR superior a 95%. São efetuadas medidas de expansão dos provetes a idades definidas, sendo o

agregado considerado reativo se o valor de expansão aos 6 meses for superior a 0,10% (ASTM C 227, 1997). Em Portugal este ensaio serviu de referência à elaboração da norma portuguesa NP 1381 (NP 1381, 1976).

A principal desvantagem deste método era o facto do tempo de resposta ser muito longo, normalmente incompatível com as exigências da construção. Além disso, também a sua validade começou a ser discutida, pois verificou-se que o resultado do ensaio depende grandemente do teor de álcalis do cimento, da razão *a/c* e das condições empregues no condicionamento dos provetes a 38° C e HR superior a 95% (Bérubé and Fournier, 1990).

As críticas e as limitações evidenciadas pelo método fizeram com fossem procurados métodos alternativos. De entre as várias propostas surgidas destacaram-se dois tipos de ensaios: ensaios de autoclavagem de barras de argamassa e o método acelerado de barra de argamassa (Santos Silva, 2005).

2.4.3.1.2 Ensaio de autoclavagem de barras de argamassa

Os ensaios por autoclavagem, segundo a norma francesa NF P 18-590, 1993, é o ensaio mais usado em França para o diagnóstico da reatividade aos álcalis de agregados (Santos Silva, 2005).

O método, que impõe a utilização de um cimento rico em álcalis ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ superior a 0,75%), utiliza uma fração granulométrica do agregado entre 0,16 e 5,00 mm, e os provetes têm dimensões de 40 x 40 x 160 mm, dimensões correntes nos laboratórios de ensaios de cimentos. O equipamento específico necessário para o ensaio é uma autoclave (Santos Silva, 2005).

O resultado obtido após o procedimento de autoclavagem dos provetes de argamassa qualifica o agregado de reativo ou não reativo em função de ultrapassar o limite de 0,15% de expansão (NF P 18-590, 1993).

2.4.3.1.3 Ensaio acelerado de barra de argamassa

O método acelerado de barra de argamassa, é o ensaio mais conhecido e que tem sido mais utilizado e discutido, desde que surgiu em 1986, tendo sido transposto para a norma americana ASTM C 1260. Os prismas de argamassa utilizados são fabricados de maneira semelhante aos do ensaio da barra de argamassa ASTM C 227. Após desmoldagem, os prismas são colocados numa caixa com água à temperatura ambiente e introduzidos numa estufa a 80° C. Passadas 24 horas é feita a medida inicial (valor zero) de cada provete, sendo depois introduzidos numa solução de NaOH 1N a 80° C onde permanecem 14 dias, sendo realizadas nesse período 4 medidas de expansão dos provetes. O agregado é considerado reativo se a expansão aos 14 dias for superior a 0,20%. Se o resultado aos 14 dias estiver compreendido entre 0,10% e 0,20%, é aconselhado que se prolongue o ensaio até aos 28 dias, e classificar o agregado de reatividade aos álcalis duvidosa se a expansão aos 28 dias não

ultrapassar o valor de 0,20%. Se a expansão for inferior a 0,10% aos 14 dias então é considerado não reativo (ASTM C 1260, 2007).

A RILEM também adotou este ensaio, com a designação de AAR-2, como um dos métodos de qualificação da reatividade aos álcalis de agregados para betão (RILEM AAR-2, 2013).

No entanto o método tem sido alvo de muitas críticas uma vez que é considerado ser muito severo conduzindo à rejeição de muitos agregados que nunca levaram ao desenvolvimento da RAS (Fournier e Bérubé, 1991a,b; Bérubé et al., 1992). Perante isto, estes autores referem que este ensaio não deve ser utilizado para rejeitar agregados a não ser em situações em que o resultado da análise petrográfica confirme o resultado do ensaio ASTM C 1260, devendo no caso contrário ser efetuados ensaios de expansão em betão para confirmar a reatividade do agregado. Por outro lado, tem-se verificado algumas situações de agregados que contêm mais de 2% (em massa) de cherte poroso, que este ensaio não evidencia a reatividade do agregado (RILEM AAR-2, 2013; Santos Silva, 2005). O mesmo acontece com os agregados de origem granitóide, não sendo este ensaio adequado para avaliar a sua reatividade uma vez que se tratam de agregados de reatividade lenta. Neste caso, devem ser efetuados os ensaios em betão para avaliação da reatividade (LNEC E 461, 2007; Santos Silva et al., 2014).

Apesar das críticas e de algumas limitações ao seu uso, o método acelerado da barra de argamassa tem demonstrado ser muito útil já que permite reconhecer agregados muito reativos em apenas 2 semanas, permitindo detetar uma proporção significativa de agregados não reativos (LNEC E 461, 2007; Santos Silva, 2005).

2.4.3.1.4 Ensaio acelerado para agregados carbonatados

O ensaio acelerado para agregados carbonatados (RILEM AAR-5) foi desenvolvido para complementar o ensaio acelerado de barra de argamassa (ASTM C 1260 ou RILEM AAR-2), uma vez que este não era suficiente por si só para avaliar agregados carbonatados potencialmente reativos. Este método é usado quando os agregados carbonatados contêm sílica reativa ou um tipo de dolomite passível de sofrer desdolomitização.

O ensaio RILEM AAR-5 é similar ao ensaio acelerado de barra de argamassa, diferindo apenas em três pontos: a granulometria do agregado utilizada é maior (4 – 8 mm); o tamanho dos provetes prismáticos cujas dimensões são 40 x 40 x 160 mm; e no facto de neste caso de os provetes são fabricados com um cimento de elevado teor em álcalis, que é ajustado depois com a adição de NaOH à água de amassadura, para atingir um teor de 1,5% Na₂O_{eq}. O ensaio pode durar entre 28 ou 56 dias, durante os quais são realizadas medidas de expansão a idades definidas.

A base no método AAR-5 está no facto de alguns agregados carbonatados, embora apresentem reatividade em obra ou nos ensaios em betão, não apresentam reatividade no ensaio de barra de argamassa, mas apresentam no ensaio AAR-5 (onde é utilizado agregado com uma maior granulometria). Deste modo, se o agregado expandir mais no ensaio AAR-5 do que nas barras de

argamassa tradicionais, a reatividade do agregado é provavelmente não do tipo RAS e estudos adicionais em betão (RILEM AAR-0, 2013).

Os critérios de interpretação entre os dois ensaios complementares, aos 14 dias, podem ser resumidos da seguinte forma (RILEM AAR-0, 2013):

– Se RILEM AAR-2 \geq 0,08% e:

AAR-5 < AAR-2 = RAS potencial

AAR-5 \geq AAR-2 = possível combinação entre RAS e reação álcalis-carbonato

– Se RILEM AAR-2 < 0,08% e:

AAR-5 \geq AAR-2 = possível reação álcalis-carbonato

AAR-5 < AAR-2 = não reativo (nenhum teste adicional é necessário)

O mecanismo de reação que envolve as rochas carbonatadas não é totalmente compreendido, sendo necessária mais investigação uma vez que este é um material muito usado como agregado em betão.

2.4.3.2 Ensaios de prisma de betão

2.4.3.2.1 Ensaio lento de prisma de betão

O ensaio de prisma de betão pode ser considerado como uma adaptação do ensaio de barra de argamassa ASTM C 227, já que as condições experimentais são as mesmas (temperatura de 38° C e HR superior a 95%). Vários países publicaram normas nacionais, NF P 18-587 em França, ASTM C 1293 nos Estados Unidos, e mais recentemente a RILEM AAR-3 (NF P 18-587, 1990; ASTM C 1293, 2008; RILEM AAR-3, 2013).

O ensaio de prisma de betão tem como objetivo avaliar o comportamento de um agregado grosso ou fino, ou a mistura de agregados, em provetes prismáticos de betão de dimensões 75 x 75 x 250 mm. Os provetes são fabricados com um cimento de elevado teor em álcalis, normalmente superior a 0,9% Na₂O_{eq.}, ajustando depois o teor de álcalis com a adição de NaOH à água de amassadura, para atingir um teor de 1,25% Na₂O_{eq.}, relativamente à massa de cimento. Os provetes, depois de desmoldados, são conservados durante 1 ano numa câmara a 38° C e com HR superior a 95%, efetuando-se medidas de expansão a idades definidas. O agregado é considerado reativo se o valor de expansão a 1 ano for superior a 0,04% (ASTM C 1293, 2007), ou 0,05% (RILEM AAR-0, 2013; LNEC E 461, 2007), ou ainda 0,03% a 1 ano e 0,04% a 2 anos (RILEM AAR-7.3), dependendo do critério aplicado.

Apesar deste ensaio ser considerado atualmente o ensaio de referência para a avaliação da reatividade aos álcalis de agregados, não está isento de críticas. Uma das principais desvantagens é a da duração de 1 ano, o que é normalmente incompatível com as exigências da construção atual. Outro aspeto, apesar dos esforços realizados pela RILEM (TC 106, TC 191 e TC AAA), é a dificuldade de estabelecer um modo operatório de ensaio que reúna um consenso generalizado, o que tem levado a diversas revisões da norma, tendo a última sido publicada em 2013. Outra questão, é o facto de quando aplicado a agregados em que o constituinte reativo é o quartzo microcristalino ou criptocristalino, a velocidade

de expansão é retardada após algum tempo de ensaio, enquanto em estruturas a expansão continua a desenvolver-se uniformemente após 10 anos ou em alguns casos após 50 anos (Santos Silva, 2005). A razão principal para a diminuição da velocidade de expansão no ensaio de prisma de betão é atribuída à lixiviação dos álcalis que ocorre durante a conservação dos provetes a HR superior a 95% e ao facto de alguns dos álcalis ficarem retidos nos produtos de reação formados. Também estas questões têm sido revistas na últimas versões, sendo difícil chegar a consenso.

2.4.3.2.2 Ensaio acelerado de prisma de betão

Para contornar a limitação da longa duração do ensaio AAR-3, a RILEM propôs um ensaio acelerado (AAR-4.1), semelhante ao anterior mas realizado a uma temperatura superior (60° C), permitindo uma redução do tempo de ensaio para 20 semanas. No entanto, a aplicação de condições demasiado severas pode causar uma maior lixiviação dos álcalis durante o ensaio.

No ensaio acelerado de prisma de betão o agregado é considerado reativo se o valor de expansão for superior a 0,03% às 15 semanas (RILEM AAR-0, 2013), ou às 20 semanas segundo Lindgård et al., 2012), ou ainda 0,03% às 20 semanas (RILEM AAR-7.3, 2013). A norma nacional classifica como reativo o agregado com expansão superior às 0,02% às 12 semanas.

Em ambos os ensaios de betão se pode verificar que o estabelecimento dos limites de classificação de reatividade se tem revelado uma tarefa bastante difícil, não havendo ainda consenso entre as várias normas e autores.

Em suma a avaliação da reatividade aos álcalis de um agregado não pode ser realizada apenas com base nos aspetos litológicos nem apenas com recurso a um determinado método de ensaio. Esta avaliação deve ser efetuada de uma forma integrada, privilegiando sempre a não rejeição de um determinado agregado com base apenas no resultado de um único ensaio (Santos Silva, 2005). Indo ao encontro desta preocupação, o LNEC elaborou uma Especificação que apresenta uma metodologia de caracterização da reatividade aos álcalis de um agregado para betão (Figura 27) baseada na experiência conhecida com agregados nacionais (LNEC E 461, 2007).

Na Tabela 13, apresenta-se um resumo das especificações de cada um dos métodos de ensaio mais utilizados a nível internacional para a avaliação da reatividade dos agregados, incluindo os critérios de classificação da reatividade, bem como as principais vantagens e desvantagens de cada um deles.

Tabela 13 – Principais métodos de ensaio para a avaliação da reatividade aos álcalis de agregados para betão. Adaptado de (Santos Silva, 2005; Ramos, 2013).

Método de ensaio	Modo operativo	Tipo de amostra	Critério de classificação	Vantagens e desvantagens
Análise petrográfica (ASTM C 295, RILEM AAR-1, LNEC E 415)	Observação visual e ao microscópio petrográfico. Pode ser complementada com outros métodos (por ex. DRX, análise térmica diferencial, espectrofotometria de infravermelhos ou MEV-EDS).	Fragmentos, superfície polida, ou lâmina delgada.	Baseado no teor de minerais reativos identificados.	<ul style="list-style-type: none"> - Rápido; - A confiança da análise depende da experiência do petrógrafo; - Dificuldade na identificação de alguns minerais reativos; - Ausência de um valor recomendado como critério de classificação; - Recomendação da realização de ensaios complementares.
Método químico (ASTM C 289, LNEC E 159)	Uma fração do agregado moído é atacada com uma solução de NaOH 1N a 80° C durante 24 horas. Efetuam-se medidas do teor de sílica dissolvida e da redução de alcalinidade.	25g de amostra moída (0,15-0,30 mm). Ensaio realizado em triplicado.	A reatividade potencial é qualificada a partir de um gráfico específico, cujos eixos são, respetivamente, a concentração de sílica solubilizada e a redução de alcalinidade.	<ul style="list-style-type: none"> - Rápido; - Execução complexa; - Um número significativo de agregados reativos passou no teste, enquanto outros não reativos foram classificados de reativos.
Ensaio de barra de argamassa (ASTM C 227, NP 1381)	Fabrico de provetes de argamassa, que são depois conservados em ambiente saturado a 38° C durante 6 meses a 1 ano. Realização de medidas de expansão a idades definidas.	2 a 4 barras (prismas) de argamassa de dimensões 25x25x285 mm.	Reativo se aos 6 meses a expansão (Exp) > 0,10 %.	<ul style="list-style-type: none"> - Ensaio lento; - Dependente das condições de ensaio empregue: teor de álcalis do cimento, razão a/c, etc.; - Considerado um ensaio brando, tem tendência a classificar como não reativos agregados que em obra devolveram RAS.
Ensaio de autoclavagem de barras de argamassa (NF P 18-590)	Fabrico de provetes de argamassa, que após 3 dias de cura sofrem autoclavagem. Realização de medidas de expansão antes e após a autoclavagem.	3 barras (prismas) de argamassa de dimensões 40x40x160 mm.	Reativo se a Exp. > 0,15%.	<ul style="list-style-type: none"> - Ensaio rápido (5 dias); - Vantagem dos provetes terem a dimensão dos empregues nos ensaios de cimentos; - Permite avaliar a eficácia de adições minerais; - Não mostra tendências ao longo do tempo; - Considerado um ensaio severo.
Ensaio acelerado de barra de argamassa (ASTM C 1260, RILEM AAR-2)	Fabrico de provetes de argamassa, que são depois conservados em solução de NaOH 1N a 80° C durante 14 dias. Realização de medidas de expansão a idades definidas.	3 barras (prismas) de argamassa de dimensões 25x25x285 mm. Agregado com dimensão 0,15-4,75 mm ou 0,125-4 mm).	<ul style="list-style-type: none"> - Não reativo se aos 14 dias a Exp. < 0,10%; - Inconclusivo se aos 14 dias 0,10% < Exp. < 0,20 %. - Reativo se aos 14 dias a Exp. > 0,20%. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ensaio rápido (16 dias); - Permite avaliar a eficácia de adições minerais; - Não deteta a reatividade de agregados de reatividade lenta e retardada; - Considerado um ensaio severo, tem tendência a classificar como reativos agregados com bom desempenho em obra.
Ensaio acelerado para agregados carbonatados (RILEM AAR-5)	Fabrico de provetes de argamassa, que são depois conservados em solução de NaOH 1N a 80° C durante 14 dias. Realização de medidas de expansão a idades definidas. Deve ser realizado em conjunto com o ensaio acelerado de barra de argamassa.	3 barras (prismas) de argamassa de dimensões 40x40x160 mm. Agregado com dimensão 4-8 mm).	<p>Se RILEM AAR-2 $\geq 0,08\%$ e:</p> <ul style="list-style-type: none"> - AAR-5 < AAR-2 = RAS; - AAR-5 \geq AAR-2 = combinação de RAS e RAC; <p>Se RILEM AAR-2 < 0,08% e:</p> <ul style="list-style-type: none"> - AAR-5 \geq AAR-2 = RAC; - AAR-5 < AAR-2 = não reativo 	<ul style="list-style-type: none"> - Ensaio rápido (16 dias); - Ensaio completar do ASTM C 1260/RILEM AAR-2 na avaliação da reatividade de agregados carbonatados; - Exclusivo para agregados carbonatados; - Considerado um ensaio severo, não representativo das condições encontradas em obra.

Tabela 13 – *continuação*

Método de ensaio	Modo operatório	Tipo de amostra	Critério de classificação	Vantagens e desvantagens
<p>Ensaio lento de prisma de betão</p> <p>(ASTM C 1293, NF P 18-587, RILEM AAR-3)</p>	<p>Fabrico de provetes de betão, que são depois conservados em ambiente saturado a 38° C durante 1 ano (ou mais);</p> <p>Realização de medidas de expansão a idades definidas.</p>	<p>3 barras (prismas) de betão de dimensões 75x75x285 mm.</p> <p>Agregado com dimensão 0-22,4 mm).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Não reativo se a 1 ano a Exp. < 0,05%; - Reativo se a 1 ano a Exp. > 0,05%. - Ou ainda considerando 0,03% a 1 ano e 0,04 a 2 anos (depende do autor/norma) 	<ul style="list-style-type: none"> - Ensaio lento; - Dependente das condições de ensaio empregue: teor de álcalis do cimento, razão a/c, etc.; - Elevada lixiviação dos álcalis dos prismas; - Critério de aceitação ainda não está acordado definitivamente; - Melhor indicador do desempenho em obra quanto à RAS; - Condições de ensaio mais próximas das condições reais de exposição em obra; - Bom a distinguir agregados reativos de não reativos; - Permite avaliar combinações de agregados; - Permite avaliar a eficácia de adições minerais.
<p>Ensaio acelerado de prisma de betão</p> <p>(RILEM AAR-4.1)</p>	<p>Fabrico de provetes de betão, que são depois conservados em ambiente saturado a 60° C durante 12 ou 20 semanas;</p> <p>Realização de medidas de expansão a idades definidas.</p>	<p>3 barras (prismas) de betão de dimensões 75x75x285 mm.</p> <p>Agregado com dimensão 0-22,4 mm).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Não reativo se às 12 ou 15 semanas a Exp. < 0,02%; - Reativo se às 12 ou 15 semanas a Exp. > 0,02%. - Ou ainda considerando 0,03% às 20 semanas (depende do autor/norma) 	<ul style="list-style-type: none"> - Ensaio relativamente rápido; - Dependente das condições de ensaio empregue: teor de álcalis do cimento, razão a/c, etc.; - Elevada lixiviação dos álcalis dos prismas; - Critério de aceitação ainda não está acordado definitivamente; - Considerado um ensaio severo, não representativo das condições encontradas em obra; - Bom a distinguir agregados reativos de não reativos; - Método mais consistente, mesmo para identificar agregados de reatividade lenta; - Permite avaliar a eficácia de adições minerais.

3 | ESTUDO EXPERIMENTAL

3.1 Introdução à campanha experimental

A campanha experimental desenvolvida neste trabalho consistiu na caracterização de rochas ígneas, nomeadamente graníticos e basaltos, a fim de avaliar a sua reatividade aos álcalis e a possível contribuição destes para o aumento da alcalinidade no betão.

Para tal, os agregados selecionados foram primeiramente caracterizados quanto à sua reatividade aos álcalis, segundo a especificação LNEC E 461, tendo em conta as suas características petrográficas e o desempenho em ensaios de argamassa e de betão.

Posteriormente procedeu-se à avaliação da libertação de álcalis (sódio e potássio) pelos agregados em condições de alcalinidade semelhantes às desenvolvidas na solução intersticial do betão, a fim de verificar a possível contribuição dos agregados para um aumento da alcalinidade do betão. Neste contexto, o estudo contemplou a análise da influência da natureza mineralógica do agregado, da granulometria, e do tipo e concentração da solução extrativa utilizada.

Tendo em conta a importância da alcalinidade no desenvolvimento da RAS, a campanha experimental incluiu ainda uma etapa de estudo da prevenção e mitigação da RAS pela utilização de materiais pozolânicos que atuam no seu controlo. Para tal foram fabricados betões com e sem adição de metacaulino (10% em massa). Os provetes foram sujeitos a ensaios de expansão ao longo do tempo, e avaliada a alcalinidade da pasta em idades predefinidas.

O presente estudo foi realizado no âmbito do Projeto FCT IMPROVE - Melhoria do desempenho de agregados para a inibição das reações álcalis-agregado no betão - visando o desenvolvimento de um método que permita no futuro próximo estimar a quantidade de sódio e potássio libertados por um qualquer tipo de agregado, e contribuir para a melhoria das medidas preventivas da RAS.

3.2 Seleção dos materiais

Para realizar os ensaios anteriormente referidos, foram selecionados criteriosamente materiais com interesse nesta temática, os quais poderiam exibir reatividade potencial aos álcalis. Para tal foram selecionados 8 agregados, uma adição mineral com carácter pozolânico, e um cimento de referência para fabricação das argamassas e betões.

3.2.1 Agregados

O conjunto de agregados selecionados é constituído por 7 granitos (GR) e um basalto (BS), provenientes de diferentes regiões de Portugal Continental tal como mostrado na Figura 33, e obtidos na campanha de amostragem efetuada no âmbito dos estudos realizados no projeto IMPROVE.

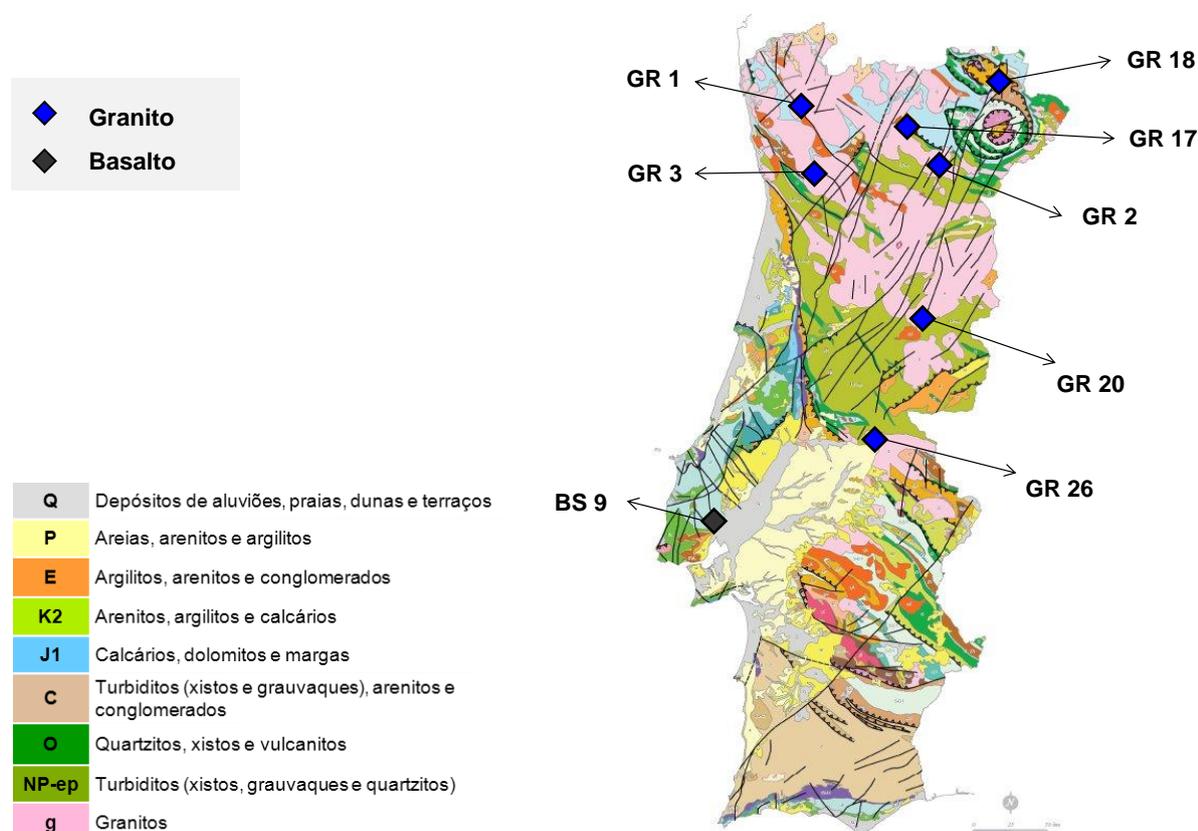


Figura 33 – Distribuição dos agregados em estudo por localização e mineralogia.

3.2.2 Cimento

O cimento utilizado para a produção das argamassas e betões neste trabalho foi um cimento de referência CEM I 42.5R, fornecido pela CIMPOR de Alhandra, com 0,89% de NaO_{eq} . As características químicas e físicas do cimento apresentam-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Composição química e potencial do cimento CEM I 42.5R.

Análise química				Composição potencial*			
Óxido de silício ⁽¹⁾	%	SiO ₂	18,81	Silicato tricálcico	%	C ₃ S	51,0
Óxido de alumínio ⁽¹⁾	%	Al ₂ O ₃	5,15	Silicato bicálcico	%	C ₂ S	15,0
Óxido de ferro ⁽¹⁾	%	Fe ₂ O ₃	3,18	Aluminato tricálcico	%	C ₃ A	8,0
Óxido de cálcio ⁽¹⁾	%	CaO	63,70	Ferro-aluminato tetracálcico	%	C ₄ AF	10,0
Óxido de magnésio ⁽¹⁾	%	MgO	1,50				
Sulfatos ⁽¹⁾	%	SO ₃	2,69				
Óxido de potássio ⁽²⁾	%	K ₂ O	1,08	Métodos de ensaio: (1) - FRX; (2) – NP EN 196-21;			
Óxido de sódio ⁽²⁾	%	Na ₂ O	0,18	(3) – ATG			
Óxido de sódio equiv. ⁽²⁾	%	Na ₂ O _{eq.}	0,89	* determinada a partir das equações de Bogue			
Perda ao fogo ⁽³⁾	%	P.F.	3,18	C ₃ S = 4,07 CaO – 7,6024 SiO ₂ – 6,7187 Al ₂ O ₃ – 1,4297 Fe ₂ O ₃			
				C ₂ S = 8,6024 SiO ₂ – 1,0785 Fe ₂ O ₃ + 5,0683 Al ₂ O ₃ – 3,0710 CaO			
				C ₃ A = 2,6504 Al ₂ O ₃ – 1,6920 Fe ₂ O ₃			
				C ₄ AF = 3,0432 Fe ₂ O ₃			

3.2.3 Metacaulino

A adição pozolânica utilizada para substituir parte da quantidade de cimento numa das composições de betão foi um metacaulino, de origem francesa, Argical M100 da AGS *Mineraux*, cujas características químicas e físicas se apresentam na Tabela 15.

Tabela 15 – Composição química e física do metacaulino ARGICAL M1000.

Análise química				Análise Física	
Óxido de silício	%	SiO ₂	55	pH	6
Óxido de alumínio	%	Al ₂ O ₃	40	Índice de pozolanicidade (Método Chapelle)	1100 mg Ca(OH) ₂ /g
Óxido de ferro	%	Fe ₂ O ₃	1,4	Superfície específica (BET)	17 m ² /g
Óxido de cálcio + magnésio	%	CaO+MgO	0,3	Demanda de água (Cone de Marsh)	900 g/kg
Óxido de potássio + sódio	%	K ₂ O+ Na ₂ O	0,8	Massa volúmica (kg/m ³)	2400 kg/m ³
Ti ₂ O	%		1,5	Densidade aparente	
Perda ao fogo	%	P.F.	1	Não compactado (<i>Loose</i>)	400 kg/m ³
				Compactado (<i>Tamped</i>)	800 kg/m ³
				Distribuição granulométrica (< 80 µm)	95%

3.3 Descrição das fases de ensaio

3.3.1 Caracterização dos materiais - ensaios preliminares

Primeiramente procedeu-se à caracterização dos materiais a utilizar, nomeadamente, agregados, cimento e metacaulino, de acordo com os ensaios indicados na Figura 34.

Relativamente aos agregados, foi realizada uma análise dos agregados à escala macroscópica com recurso à lupa binocular, com o objetivo de identificar alguns minerais ou o grupo a que pertencem, e examinar macroscopicamente o seu estado de alteração. Posteriormente procedeu-se à moagem de uma amostra representativa do agregado e efetuou-se a sua análise química elementar dos elementos maiores, determinação do teor de álcalis solúveis (NP 1382, 1976) e análise mineralógica por difração de raios-X.

O cimento e metacaulino foram caracterizados mineralogicamente por difração de raios-X e por análise termogravimétrica.

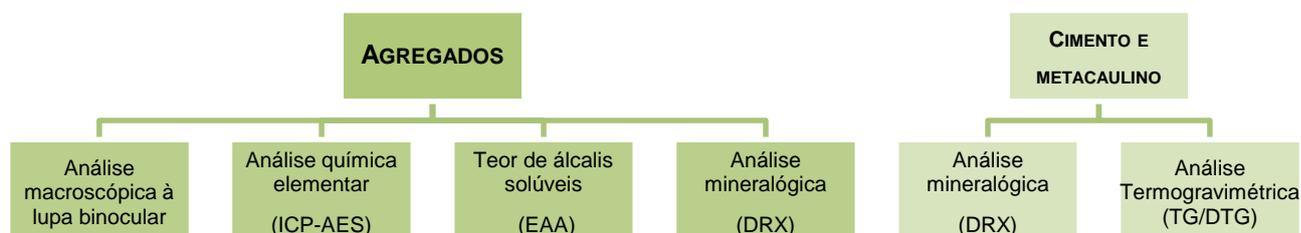


Figura 34 – Ensaio realizados para caracterização dos materiais.

3.3.2 Avaliação da reatividade aos álcalis dos agregados

Nesta primeira etapa procedeu-se à realização da avaliação da reatividade aos álcalis dos agregados em estudo. A avaliação da reatividade de um agregado relativamente à RAS é realizada de acordo com a metodologia definida pela especificação LNEC E 461 (Figura 27), e que é baseada na análise petrográfica e em ensaios de expansão de argamassa e de betão (LNEC E 461, 2007). A petrografia (RILEM AAR-0, 2013) indica as formas de sílica potencialmente reativas presentes nos agregados, no entanto, pode ser de difícil quantificação, devendo ser complementada pelos ensaios de expansibilidade em argamassa a 80° C (ASTM C 1260, 2007; RILEM AAR-2, 2013) e/ou em betão a 38° C e 60° C (RILEM AAR-3, 2013; RILEM AAR-4.1, 2013).

Na Figura 35 apresenta-se a metodologia que foi aplicada e os respetivos ensaios realizados. A primeira etapa consistiu na análise petrográfica dos agregados. Esta análise, realizada com recurso ao microscópio ótico de transmissão com luz polarizada permite obter, de forma rápida, uma análise mineralógica e textural da rocha. Esta tarefa foi realizada com o apoio da Dra. Violeta Ramos e Prof. Isabel Fernandes, ambas geólogas e parceiras do projeto IMPROVE, responsáveis pela caracterização petrográfica dos agregados estudados no projeto. A segunda etapa consistiu na realização de ensaios de expansão em barras de argamassa (ASTM C 1260, 2007) e prismas de betão (RILEM AAR-3 e

AAR-4.1, 2013). Estes ensaios foram realizados no LNEC, desde a fabricação dos prismas de argamassa e betão, até à realização dos ensaios de expansão. Para três dos agregados graníticos em estudo foi também realizado um ensaio completar, o ensaio AAR-5 (ensaio acelerado para agregados carbonatados) não referido na especificação LNEC E 416, com o objetivo de verificar a influência da granulometria no desenvolvimento da expansão em agregados de reatividade lenta.

Alguns dos ensaios de expansão em betão foram ainda complementados com análise ao MEV-EDS de amostras retiradas dos prismas sujeitos a ensaio, com o intuito de avaliar a formação de compostos expansivos, quanto à sua morfologia e composição, indicativos da presença de RAS.

Os ensaios realizados em cada um dos agregados encontram-se resumidos na Tabela 16.

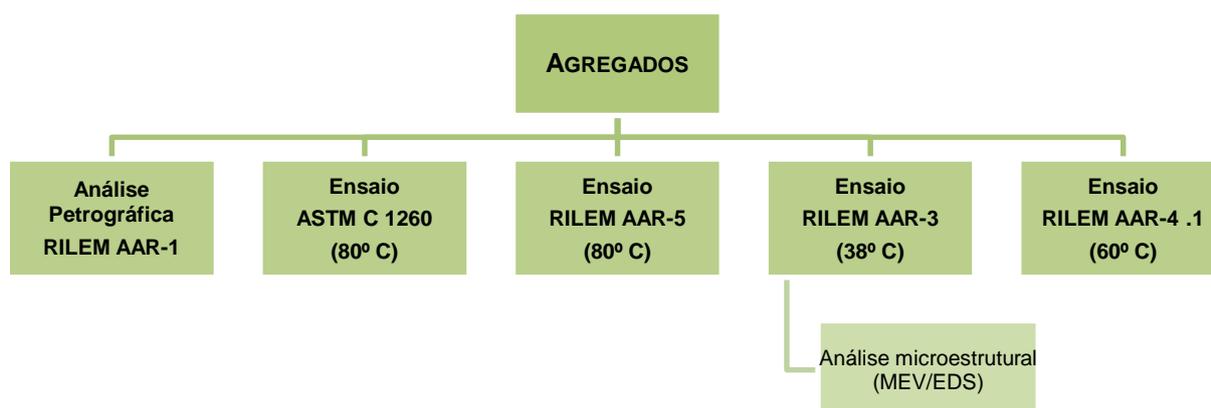


Figura 35 – Metodologia aplicada para avaliação da reatividade aos álcalis dos agregados em estudo.

Tabela 16 – Ensaios realizados para avaliação da reatividade aos álcalis dos agregados em estudo.

Agregados	Análise petrográfica AAR-1	ASTM C 1260	AAR-5	AAR-3	AAR-4.1	MEV-EDS
GR1	✓	✓	-	✓	✓	✓
GR2	✓	✓	✓	✓	✓	✓
GR3	✓	✓	-	✓	✓	✓
GR17	✓	✓	✓	✓	✓	✓
GR18	✓	✓	-	✓	✓	✓
GR20	✓	✓	-	✓	✓	✓
GR26	✓	✓	✓	✓	✓	-
BS9	✓	✓	-	✓	✓	✓

3.3.3 Avaliação da libertação de álcalis pelos agregados

Embora os métodos referidos na seção anterior permitam classificar os agregados em termos da sua reatividade não dão informações absolutas acerca dos fenómenos responsáveis pela expansão do material. Como se viu anteriormente o conhecimento dos fenómenos químicos associados à libertação de álcalis representa uma informação crucial para um melhor entendimento dos fenómenos das RAS.

Assim, a segunda etapa do trabalho experimental centrou-se na avaliação da suscetibilidade de libertação de iões alcalinos (sódio e potássio) pelos agregados, em condições de elevada alcalinidade,

semelhantes às desenvolvidas na solução intersticial do betão. Relativamente a este ponto, torna-se crucial dispor de uma metodologia que permita avaliar a contribuição que os agregados possam ter para o aumento da alcalinidade da pasta de betão. Para tal foram realizados ensaios com diferentes soluções extrativas e fazendo variar vários parâmetros. Este estudo decorre ao mesmo tempo que está em curso no TC AAA da RILEM uma campanha de ensaios para o desenvolvimento de um método de ensaio de referência (RILEM AAR-8, 2013). Doravante, este ensaio será designado ao longo do trabalho por AAR-8, de acordo com a designação aplicada segundo as normas RILEM nos restantes ensaios para as RAA.

Tal como referido na seção 2.3.2.1 deste trabalho, o método AAR-8 baseia-se na extração dos iões alcalinos por meio de uma solução alcalina de forma a simular a solução intersticial dos poros do betão (RIELM AAR-0, 2013). Nesta etapa do trabalho foram então testadas essencialmente três tipos de soluções alcalinas, solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, solução de NaOH e solução de KOH , variando a concentração das duas últimas, e saturando ou não com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Foram aplicadas um total de 7 soluções alcalinas, tal como esquematizado na Figura 36.

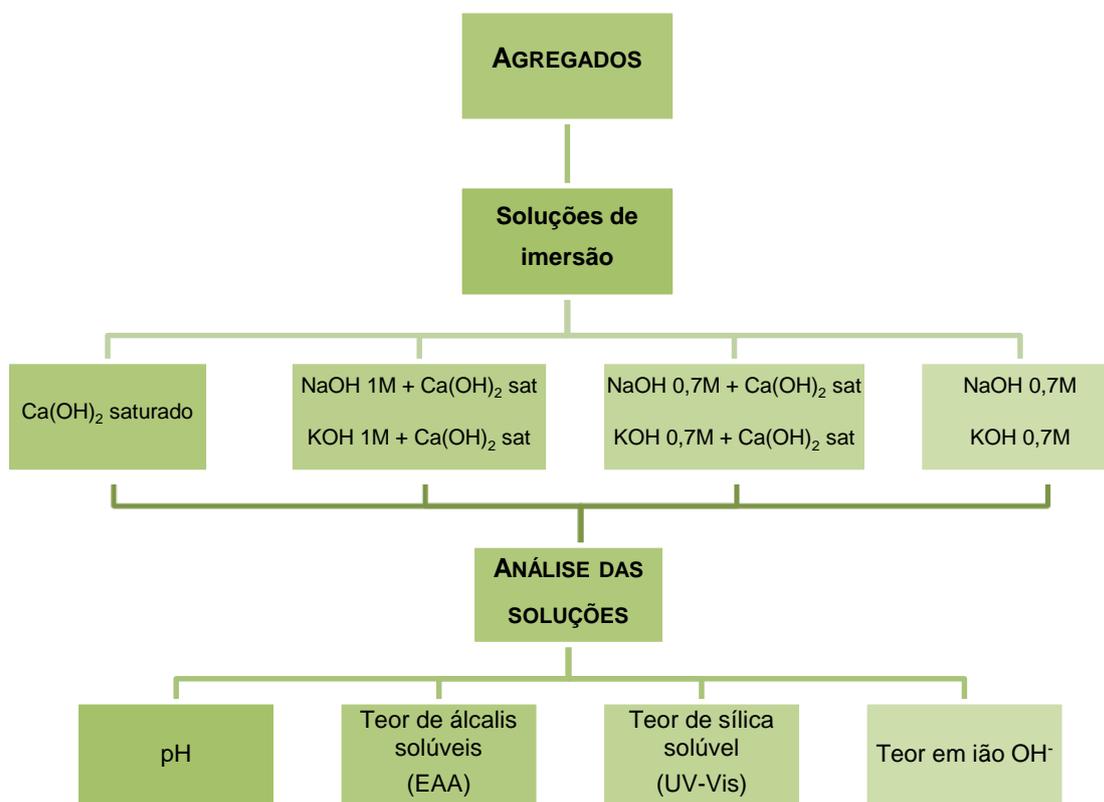


Figura 36 – Metodologia aplicada para avaliação da libertação de álcalis pelos agregados.

Dos agregados em estudo, foram selecionadas algumas frações granulométricas, britadas de acordo com a granulometria usada nos ensaios de prisma de betão e barra de argamassa, de modo a ser semelhante ao material utilizado na fabricação de argamassas e betões de matriz cimentícia. Nesta segunda etapa o trabalho laboratorial de avaliação da libertação de álcalis pelos agregados foi dividido em três fases, nas quais se testaram várias amostras de agregados, variando a sua granulometria e as

concentrações das soluções alcalinas, perfazendo um total de 52 composições (agregado/solução) em estudo. Na Tabela 17 são apresentadas as condições de ensaio, nomeadamente a granulometria dos agregados e as soluções alcalinas selecionadas. As frações granulométricas estudadas estão representadas na Tabela 18.

Tabela 17 – Condições do ensaio utilizadas (granulometria do agregado e tipo de solução alcalina) em cada um dos agregados em estudo.

Granulometria Solução	Fração “F1” (0 – 2 mm)	Fração “F3” (4,75 – 9,5 mm)	Fração “F5” (12,5 – 20 mm)	Granulometria ASTM C 1260 + finos “M” (0 – 4,75 mm)
Ca(OH) ₂ saturado	GR1 GR2 GR3	GR1 GR2 GR3	GR17 GR18 GR20 GR26 BS9	-
NaOH 1M + Ca(OH) ₂ sat.	GR1 GR2 GR3	GR1 GR2 GR3	GR17 GR18 GR20 GR26 BS9	GR17 GR18 GR26
KOH 1M + Ca(OH) ₂ sat.	GR1 GR2 GR3	GR1 GR2 GR3	GR17 GR18 GR20 GR26 BS9	GR17 GR18 GR26
NaOH 0,7M + Ca(OH) ₂ sat.	-	-	-	GR26
KOH 0,7M + Ca(OH) ₂ sat.	-	-	-	GR26
NaOH 0,7M	-	-	-	GR26
KOH 0,7M	-	-	-	GR26

■ - 1ª fase; ■ - 2ª fase; ■ - 3ª fase

O ensaio AAR-8 (Figura 37) consiste na imersão de uma certa quantidade de agregado, representativa do agregado a testar, num volume específico de solução alcalina (indicadas na Tabela 17) na proporção de 1:4 agregado/solução. Os materiais, introduzidos em frascos de polietileno hermeticamente fechados, foram condicionados numa câmara a 38°C e HR > 95% (condições do ensaio RILEM AAR-3). Duas vezes por semana os frascos eram agitados durante 10 segundos. Em intervalos de tempo previamente definidos (por ex.: 7, 14, 28, 56 dias, 3, 6, 9 e 12 meses) foi retirado por pipetagem uma amostra da solução de imersão teste (25 ml), sendo esse volume repostado com uma solução de igual concentração (solução de branco) mantida nas mesmas condições de ensaio, a fim de manter a relação 1:4 entre o agregado e a solução até ao final do ensaio.

As soluções de extração foram monitorizadas com recolha de amostras periódicas em datas predefinidas, nas quais, após filtração, foram realizadas algumas determinações, nomeadamente de pH, teores libertados de álcalis solúveis (Na⁺ e K⁺), de sílica solúvel e de ião hidróxido (OH⁻), tal como mostra a Figura 36. Nesta tarefa pretendeu-se ainda avaliar a influência de vários parâmetros, como a mineralogia do agregado, a granulometria, o tipo de solução alcalina de extração e a sua concentração.

Tabela 18 – Agregados e granulometrias utilizados no ensaio AAR-8.

Fases do ensaio	Amostras de agregado		
1ª fase	<p>GR1</p> 	<p>GR2</p> 	<p>GR3</p> 
*Exemplo apenas da fração "F3"; não estão representadas as frações "F1" e "F5", de cada agregado, também utilizadas			
2ª fase	<p>GR17</p> 	<p>GR18</p> 	<p>GR20</p> 
	<p>GR26</p> 	<p>BS9</p> 	

Tabela 18 – *continuação*.

Fases do ensaio	Amostras de agregado
3ª fase	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>GR17</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>GR18</p>  </div> </div>
	<div style="text-align: center;"> <p>GR26</p>  </div>

As condições e parâmetros de ensaio foram selecionadas tendo em conta estudos anteriores em que vários autores propõem diferentes métodos de avaliação da libertação dos álcalis pelos agregados, com diferentes condições e tempo de exposição (Bérubé et al., 2002a, Bérubé e Fournier, 2004; Lu et al., 2006; Menéndez et al., 2011, 2012).

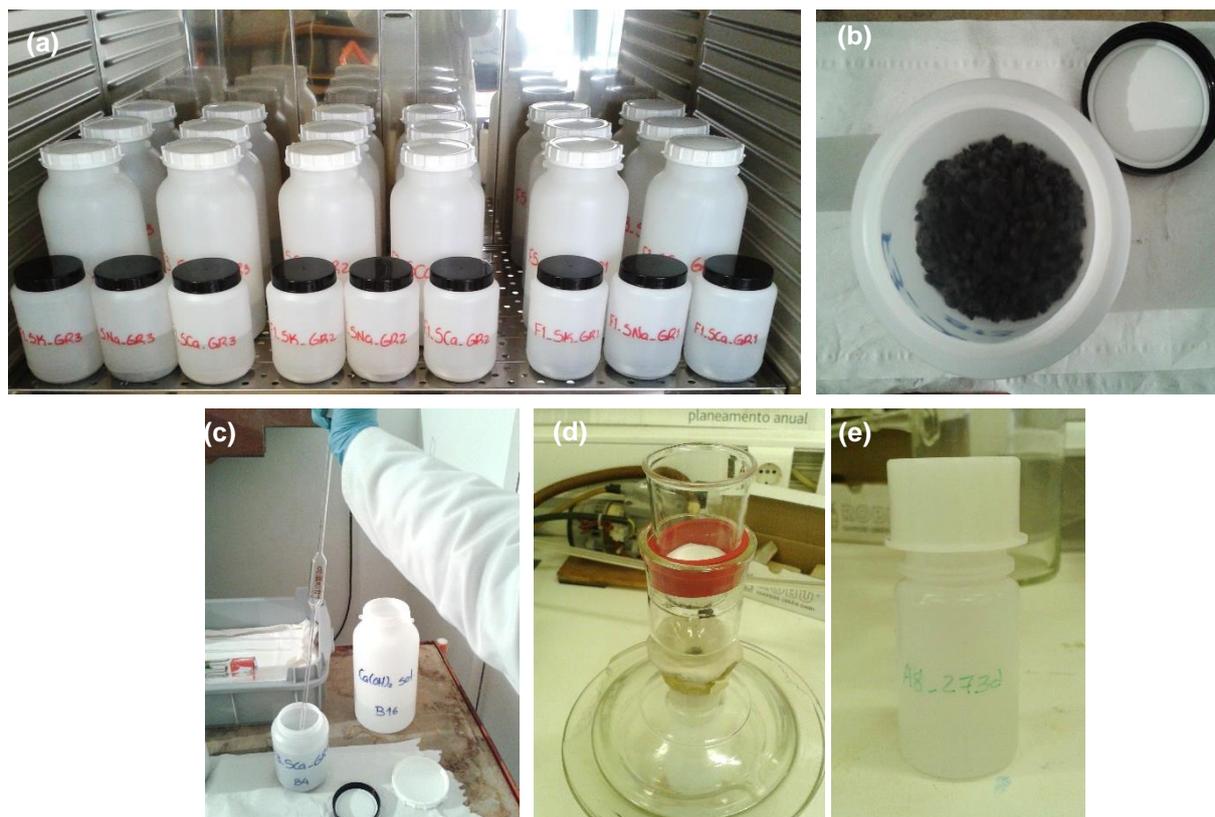


Figura 37 – Metodologia aplicada no ensaio RILEM AAR-8: a) frascos armazenados na câmara a 38°C durante o ensaio; b) pormenor do frasco contendo o agregado imerso em solução alcalina; c) amostragem da solução alcalina a idade predefinida; d) filtração da solução; e) solução após filtragem armazenada em frasco de polietileno para posterior análise.

3.3.4 Avaliação da redução da alcalinidade por adição de metacaulino como medida mitigadora

A terceira etapa do trabalho experimental envolveu a aplicação de um material pozolânico, com o intuito de estudar o seu efeito na redução da alcalinidade do betão. O material pozolânico escolhido foi, como referido anteriormente, o metacaulino.

Para tal, foram confeccionadas duas composições de betão, uma em que foi usado 10% de metacaulino (% em massa), em substituição de parte do cimento, e outra só com cimento, empregando o agregado que evidenciou maior reatividade potencial aos álcalis nos ensaios da primeira etapa do trabalho (ponto 3.3.1), o granito GR2. Estas composições foram sujeitas a ensaios de expansão em prisma de betão (RILEM AAR-4.1). As duas composições permaneceram durante o ensaio nas mesmas condições (60° C e HR > 95%), tendo-se realizado em idades predefinidas leituras de expansão a fim de avaliar a diferença na evolução da expansão em ambas as composições. A idades previamente estabelecidas (13 e 20 semanas) foi retirado um prisma de cada uma das composições para realização de ensaios químicos e microestruturais nos betões. De cada prisma foram então retiradas e preparadas amostras de betão para determinação dos teores de álcalis solúveis (Na^+ e K^+), teor de hidróxido de cálcio, e

análise mineralógica por DRX e microestrutural dos betões por MEV-EDS, de modo a avaliar a morfologia e composição da pasta e dos compostos expansivos formados devidos à RAS.

A metodologia empregue nesta etapa encontra-se esquematizada na Figura 38.

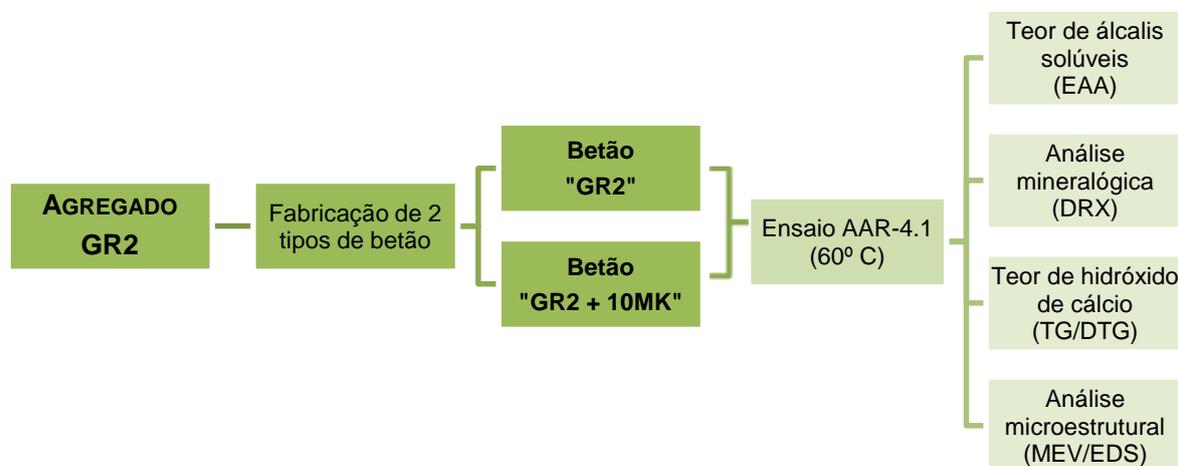


Figura 38 – Metodologia aplicada para avaliação da redução da alcalinidade por adição de metacaulino como medida mitigadora.

3.4 Procedimentos de ensaio para a caracterização dos materiais e estudo da libertação de álcalis pelos agregados

3.4.1 Ensaio químicos

3.4.1.1 Análise química elementar

A determinação da composição química elementar dos agregados foi efetuada por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES). A técnica de ICP-AES é cada vez mais usada na caracterização geoquímica de materiais geológicos uma vez que permite uma análise multi-elementar, permitindo determinar os teores dos elementos maiores (como óxidos), e também a perda ao fogo (LOI – *loss of ignition*) para obter o teor de espécies voláteis.

As análises geoquímicas dos agregados foram realizadas no laboratório Actlabs (*Activation Laboratoires*, no Canadá), de acordo com o método FUS-ICP (fusão $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – *inductively coupled plasma*). O método operatório de preparação das amostras é descrito no Anexo I.

3.4.1.2 Teor de álcalis solúveis

A análise do teor de álcalis solúveis em água (Na^+ e K^+) nos agregados foi feita com base na norma portuguesa NP 1382 (NP 1382, 1976), enquanto nos betões foi feita com recurso a um protocolo de ensaio desenvolvido no Canadá (Bérubé et al., 2000). Ambos os métodos consistem genericamente num ataque com água quente de uma amostra, de agregado ou betão, moída numa granulometria muito fina. Os álcalis solúveis são posteriormente analisados para determinação dos teores de sódio e potássio. Esta determinação foi realizada por espectrometria de absorção atômica (EAA), com recurso a um espectrómetro “Shimadzu AA-6300” (Figura 39) e utilizando o método da curva de calibração.

Relativamente à determinação do teor de álcalis segundo o método AAR-8, e uma vez que as soluções de extração são alcalinas, procedeu-se à acidificação das amostras para posterior análise por EAA.

Os métodos operatórios de preparação das amostras e da metodologia de análise das amostras de agregado, betão e soluções extrativas são descritos no Anexo I.

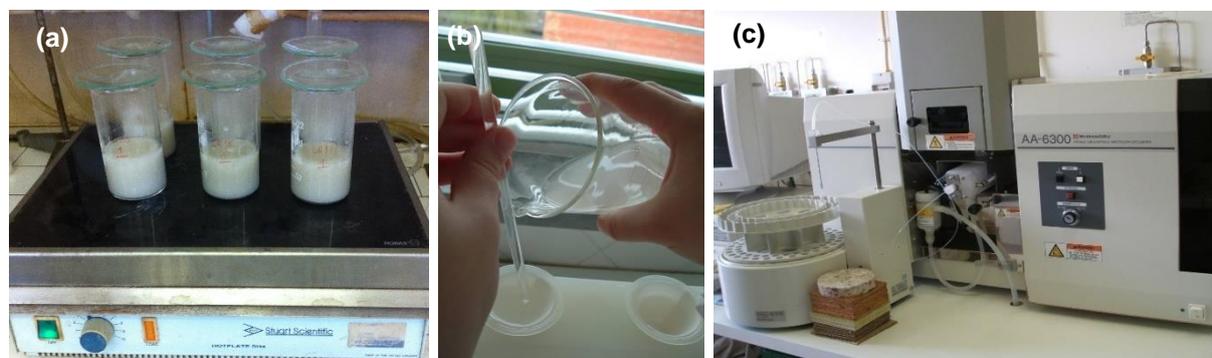


Figura 39 – Procedimento de determinação do teor de álcalis solúveis: a) ataque dos agregados com água quente; b) Filtração das soluções; c) Espectrómetro de Absorção Atômica “Shimadzu AA-6300” utilizado para a determinação do teor de álcalis.

3.4.1.3 Teor de sílica solúvel

Nas amostras derivadas das soluções extrativas (ensaio AAR-8) procedeu-se também à análise do teor de sílica solúvel. A determinação da sílica foi realizada com base na norma portuguesa NP-EN 196-2, 2006, que consiste na formação de um complexo sílico-molibdico em meio ácido, que é posteriormente reduzido pelo cloreto de estanho II, que exibe uma coloração azul intensa, tornando o método mais sensível. A determinação é feita por espectrometria de absorção molecular no UV-Vis, tendo-se utilizado um espectrómetro “Shimadzu UV-1700” e o método da curva de calibração.

O método operatório de preparação das soluções alcalinas, assim como da metodologia de análise é descrito no Anexo I.

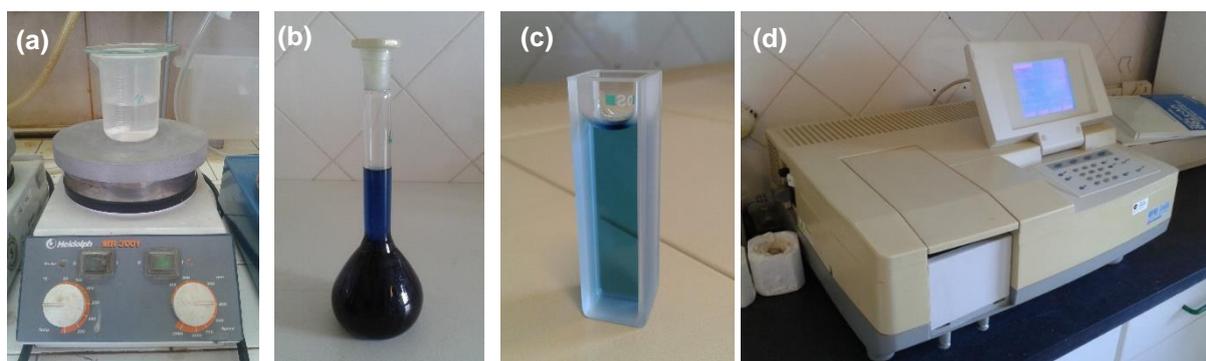


Figura 40 – Procedimento de determinação do teor de sílica solúvel: a) formação do complexo sílico-molibdico em meio ácido; b) redução do complexo; c) solução de coloração azul na célula de 10mm para análise; d) Espectrómetro de UV-Vis “Shimadzu UV-1700” utilizado para a determinação do teor de sílica.

3.4.1.4 Avaliação do pH

A fim de avaliar a evolução do pH das soluções alcalinas do ensaio AAR-8 foi efetuada a sua medida usando um medidor de pH CONSORT C833, que consiste num elétrodo acoplado a um potenciómetro. O medidor de pH é um milivoltímetro com uma escala que converte o valor de potencial do elétrodo em unidades de pH. Este tipo de elétrodo é conhecido como elétrodo de vidro, que na verdade, é um elétrodo do tipo ião seletivo, sensível aos iões H^+ .



Figura 41 – Medidor de pH “CONSORT C833” utilizado para avaliar a evolução do pH das soluções alcalinas de imersão dos agregados.

3.4.1.5 Determinação do teor em ião hidroxilo

A determinação da concentração em ião hidroxilo nas amostras provenientes das soluções alcalinas do ensaio AAR-8 foi realizada com base na norma portuguesa NP-EN 196-5, 2011. A alcalinidade total foi determinada com recurso a uma titulação ácido-base, usando ácido clorídrico como titulante.

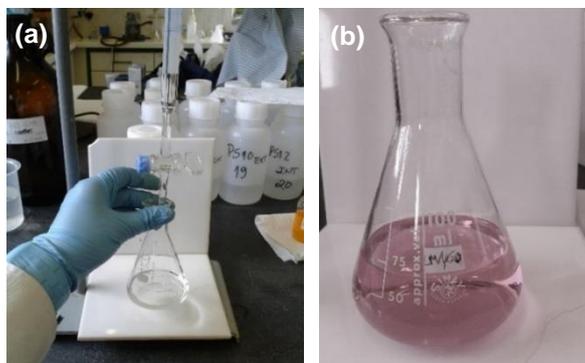


Figura 42 – Procedimento de determinação do teor em ião OH^- das soluções alcalinas de imersão dos agregados com recurso à titulação ácido-base.

3.4.2 Ensaio Mineralógicos

3.4.2.1 Análise mineralógica por difratometria de raios X

Para avaliar a natureza mineralógica dos agregados e dos betões em estudo recorreu-se à análise por difratometria de raios X (DRX). Pretendeu-se identificar por um lado, quais os principais minerais constituintes dos agregados, e por outro quais os produtos formados na reação pozolânica resultante da incorporação do metacaulino no betão.

As análises mineralógicas foram levadas a cabo num difratómetro “Philips X’Pert PW3710” sobre amostras de granulometria $<106 \mu\text{m}$ após moagem, tendo-se utilizado a radiação $K\alpha$ do cobalto produzida por um gerador de raios X, nas seguintes condições de ensaio: varrimento entre 3 e $74^\circ 2\theta$; velocidade de varrimento de $0,05^\circ 2\theta/\text{s}$; tensão e corrente de filamento, respetivamente, de 35KV e 45mA .

O método operatório de preparação das amostras de agregado e betão é descrito no Anexo I.



Figura 43 – Procedimento de análise mineralógica por DRX dos agregados e betões em estudo: a) Enchimento e compactação da amostra no porta-amostras; b) amostra pronta para introdução no difractómetro e material

utilizado; c) Difratómetro de raios X “Philips X’Pert PW3710” utilizado na determinação da composição mineralógica.

3.4.3 Ensaios Térmicos

3.4.3.1 Análise termogravimétrica

De forma a avaliar a redução da alcalinidade pelo metacaulino, por via do consumo de hidróxido de cálcio, procedeu-se à análise termogravimétrica (ATG) de amostras de betão com e sem metacaulino. As análises foram efetuadas em amostras de betão provenientes do ensaio de expansão RILEM AAR-4.1, com 13 e 20 semanas de ensaio.

A ATG baseia-se nas mudanças físicas e químicas que ocorrem na matéria em função da variação de temperatura, registando as variações de massa da amostra durante um ciclo de aquecimento controlado. As variações de massa foram medidas por uma termobalança “SETARAM TGA 92”, sob atmosfera inerte (árgon – 3 l/h), com uma velocidade de aquecimento uniforme de 10° C/min, desde a temperatura ambiente até 1000° C, tendo-se utilizado, uma massa de aproximadamente 40 mg de amostra, correspondente a cerca de 2/3 do volume do cadinho de platina da termobalança. Como resultado do ensaio, obtém-se um gráfico (termograma ou curva termogravimétrica - TG) que tem no eixo das abcissas a temperatura e, no eixo das ordenadas, o valor de variação de massa.

Com recurso à primeira derivada da curva TG obtém-se a curva termogravimétrica derivada (dTG), a qual apresenta “picos” de área proporcional à variação da massa e que permitem determinar com maior rigor as temperaturas de início e fim de perda de massa, um dado importante para a determinação dos teores de portlandite e de calcite nas amostras de betão em análise.

Sabendo que a desidroxilação do Ca(OH)_2 ocorre a temperaturas entre 400 e 500° C, e tendo em conta que a descarbonatação do carbonato de cálcio, resultante da carbonatação de algum Ca(OH)_2 , nas amostras de betão ocorre entre 500 e cerca de 650° C, procedeu-se à quantificação do teor de Ca(OH)_2 por análise termogravimétrica (ATG). Tal como para a análise mineralógica por DRX, na análise termogravimétrica foram utilizadas as amostras de betão de granulometria <106 μm .

O método operatório de preparação das amostras de betão é descrito no Anexo I.

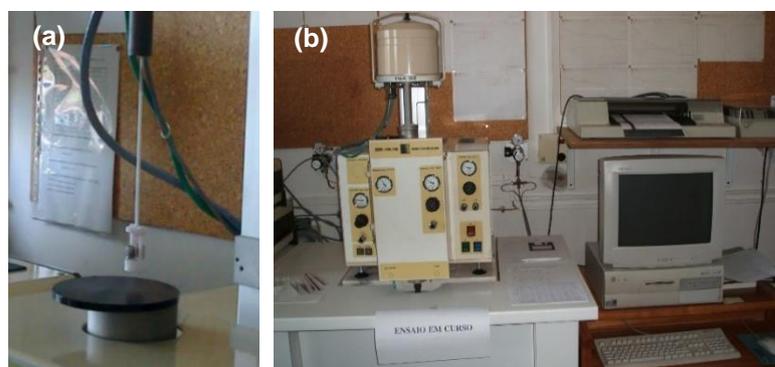


Figura 44 – Procedimento de análise termogravimétrica dos betões em estudo: a) cadinho de platina com a amostra a analisar; b) termobalança “SETARAM TGA 92” utilizada para a determinação do teor de Ca(OH)_2 .

3.4.4 Ensaios Microestruturais

3.4.4.1 Análise macroscópica à lupa binocular

A petrografia consiste no estudo descritivo e sistemático em várias escalas (ex. macroscópica – amostra de mão e lupa binocular, microscópica – microscópio ótico de transmissão) das rochas.

A observação à lupa binocular permite identificar alguns minerais e rochas, ou o grupo a que pertencem, e examinar macroscopicamente o seu estado de alteração. Possibilita ainda a análise da textura dos grãos e a observação de algumas características gerais, como o grau de rolamento e esfericidade.

Trata-se de uma técnica expedita e pouco dispendiosa, sendo útil para uma primeira caracterização geral dos minerais presentes nos agregados. As propriedades mais utilizadas na identificação de minerais com a lupa binocular são a cor, transparência e brilho. Estas propriedades são de natureza exclusivamente qualitativa e um pouco ambíguas, já que a sua descrição depende da acuidade visual do observador.

A cor é facilmente identificada e constitui, frequentemente, a mais evidente característica do mineral. Para alguns minerais é específica e serve como critério de distinção. Isoladamente, não permite identificar a maioria dos minerais, já que é uma propriedade que apresenta grande variabilidade e minerais diferentes podem possuir cores idênticas. A transparência refere-se ao grau de opacidade de um mineral. O brilho é consequência da forma como a superfície do mineral reflete a luz, e relativamente a esta propriedade os minerais dividem-se em dois grupos: com brilho metálico e não metálico.

A observação à lupa binocular das amostras de agregados permitiu fazer o estudo preliminar dos minerais presentes em cada agregado. A observação foi efetuada com uma lupa binocular “Olympus SZH” acoplada a uma câmara fotográfica que permitiu a captura digital das imagens.

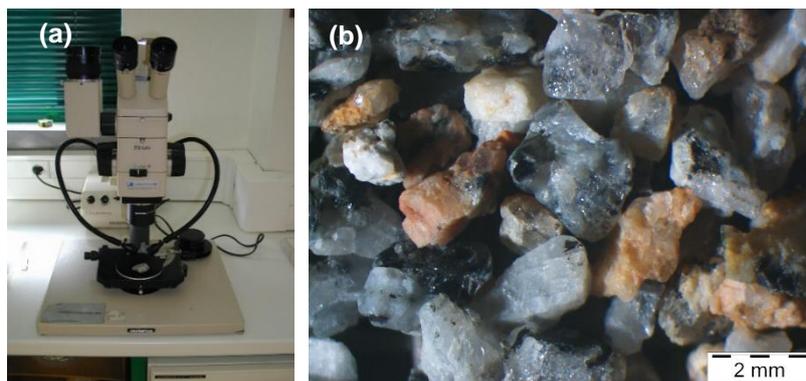


Figura 45 – Análise macroscópica dos agregados: a) Lupa binocular “Olympus SZH; b) observação das características gerais dos agregados.

3.4.4.2 Análise Petrográfica - Microscopia Ótica de Transmissão

A análise petrográfica é uma técnica muito dependente da experiência do observador e que requer conhecimentos geológicos de base. Consiste no estudo da composição mineralógica e textural dos agregados através da observação ao microscópio ótico de polarização em luz transmitida de lâminas delgadas. Esta análise permite caracterizar os agregados, nomeadamente quanto: à forma dos cristais, clastos e grãos, a textura do agregado, grau de alteração, grau de fissuração, formas de sílica reativa e minerais fornecedores de álcalis (LNEC E 415, 1993; RILEM AAR-1, 2003).

As análises petrográficas dos agregados foram realizadas na FCUP com o apoio do DGAOT e da Dra. Violeta Ramos e Prof. Isabel Fernandes, através da análise de lâminas delgadas aí produzidas. As observações foram realizadas utilizando um microscópio petrográfico, Nikon Eclipse E400 POL, com máquina fotográfica incorporada, Zeiss Axion Cam.

Para os agregados em estudo foi realizada a descrição cuidadosa dos minerais essenciais (minerais cuja presença na rocha determina o nome que lhe é atribuído) e dos minerais acessórios (minerais presentes na rochas em menor quantidade). Foi também efetuada a quantificação dos minerais potencialmente reativos, através de um contador de pontos automático PELCON (versão 1) acoplado ao microscópio petrográfico. Os constituintes minerais de cada agregado são indicados nos seguintes grupos: quartzo; feldspato-K; plagioclase; moscovite; biotite + clorite; quartzo microcristalino; e outros (Ramos, 2013).

A avaliação da reatividade aos álcalis foi baseada na experiência local, nomeadamente sobre as dimensões dos cristais de quartzo (presença de cristais quartzo $< 100 \mu\text{m}$ = quartzo microcristalino (RILEM AAR-1.1, 2013)) e de acordo com as classes estabelecidas nas especificações RILEM AAR-1.1 (2013) e LNEC E 4161 (2007). O quartzo mirmequítico foi incluído no grupo do quartzo microcristalino e considerado como uma forma de sílica potencialmente reativa (Ramos, 2013). Salienta-se que o principal objetivo da contagem de pontos foi a avaliação do teor de quartzo microcristalino (Ramos, 2013).

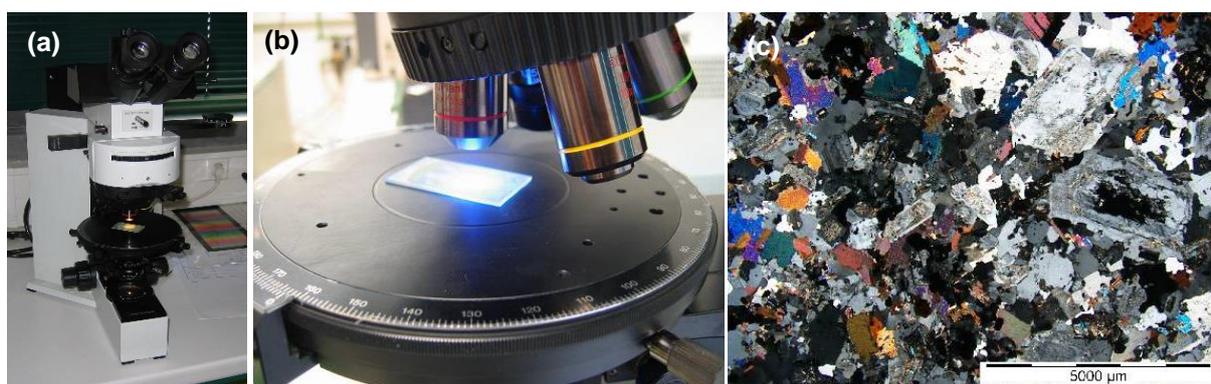


Figura 46 – Análise petrográfica dos agregados: a) exemplo de um microscópio ótico de polarização em luz transmitida; b) pormenor da observação de uma lâmina delgada; c) exemplo de imagem que se obtém neste tipo de microscópio.

3.4.4.3 Análise por MEV/EDS

Foram realizadas análises ao MEV/EDS sobre amostras de betão resultantes do ensaio AAR-3 (após 2 anos de ensaio) e do ensaio AAR-4.1 ao agregado GR2, com e sem adição de metacaulino, às 13 e 20 semanas. As análises foram efetuadas em amostras obtidas por fratura no modo de eletrões secundários.

As observações foram realizadas num MEV JEOL JSM-6400 acoplado com sistema EDS Oxford INCA.

Foi necessário proceder previamente à metalização da superfície das amostras a observar com uma fina camada de metal condutor (ouro), de modo a se tornarem condutoras do feixe de eletrões.

As observações efetuadas ao MEV-EDS tiveram como principal objetivo avaliar a formação de compostos expansivos indicativos da presença de RAS, nomeadamente em termos da morfologia e composição, assim como a análise da composição da pasta de betão.

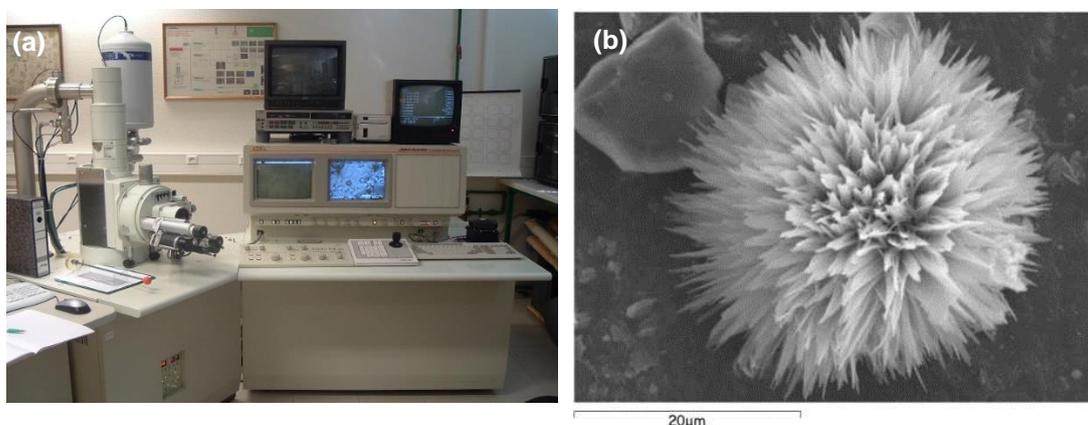


Figura 47 – a) Microscópico eletrónico de varrimento e sistema de microanálise por EDS; b) exemplo de imagem tridimensional que se pode obter em amostras de fratura, representativa de RAS cristalina.

3.4.5 Ensaio de expansão

Os ensaios de expansão permitem a determinação da reatividade potencial aos álcalis de agregados através da medição da variação de comprimento de provetes de argamassa ou de betão. Nestes métodos mede-se a evolução da expansão ao longo do tempo ocorrida nos provetes em condições aceleradoras da RAS.

Os agregados em estudo foram classificados em termos da sua reatividade aos álcalis com base nos vários critérios disponíveis presentemente e referidos nas normas LNEC E 461 (2007), RILEM AAR-0 (2013), ASTM C 1260 (2007), Lindgård et al. (2010) e RILEM AAR-7.3 (2013) (específica para betões de barragens e estruturas hidráulicas), conforme se apresenta na Tabela 19.

Tabela 19 – Critérios para classificação dos agregados como reativos aos álcalis.

Método	Limites/Critério			
	LNEC E 461/RILEM AAR-0		ASTM C 1260	
ASTM C 1260/	> 0,20% aos 14 dias		> 0,20% aos 14 dias	
RILEM AAR-2	(0,10 % – 0,20 % potencialmente reativo)		(0,10 % – 0,20 % não conclusivo: <i>o ensaio deve ser prolongado até aos 28 dias</i>)	
	• Exceção para as rochas granitóides: <i>LNEC E 461 – não aplicável</i>			
	RILEM AAR-0			
RILEM AAR-5	Se AAR-2 \geq 0,08% aos 14 dias e:		Se RILEM AAR-2 < 0,08% aos 14 dias e:	
	• AAR-5 < AAR-2 = RAS potencial		• AAR-5 \geq AAR-2 = possível RAC	
	• AAR-5 \geq AAR-2 = possível combinação entre RAS e RAC		• AAR-5 < AAR-2 = não reativo	
RILEM AAR-4.1	LNEC E 461	RILEM AAR-0	RILEM AAR-7.3	Lindgård et al./AAR-7.3
	> 0,02 % às 12 semanas	> 0,03 % às 15 semanas	> 0,02 % às 15 semanas	> 0,03 % às 20 semanas
RILEM AAR-3	LNEC E 461	RILEM AAR-0	RILEM AAR-7.3	
	> 0,05 % a 1 ano	> 0,10% a 1 ano (0,05 % – 0,10 % potencialmente reativo)	> 0,03 % a 1 ano > 0,04 % a 2 anos	

3.4.5.1 Ensaios de barra de argamassa

3.4.5.1.1 Ensaio acelerado de barra de argamassa - ASTM C 1260

Os agregados a ensaiar segundo o método ASTM C 1260 foram britados até atingir uma granulometria inferior a 4,75 mm. As várias frações granulométricas obtidas foram misturadas segundo as quantidades indicadas na Tabela 20, e a mistura utilizada na confeção de provetes prismáticos de argamassa de dimensões 25 x 25 x 285 mm. Aquando da realização da amassadura foi realizado o ensaio de espalhamento, medido de acordo com as normas ASTM C 109 (ASTM C 109/C 109M, 2013) e ASTM C 1437 (ASTM C 1437, 2013), de modo a averiguar a consistência da argamassa (Figura 48).

Os provetes foram moldados e deixados em cura durante $24h \pm 2h$ a $20^\circ C$ e 95% de HR. Após desmoldagem, os prismas foram colocados em água a $23^\circ C$ e introduzidos numa estufa a $80^\circ C$. Passadas 24 horas efetuou-se a medida inicial de expansão (valor zero) de cada provete, sendo depois introduzidos numa solução de NaOH 1 M a $80^\circ C$ onde permaneceram pelo menos 14 dias, sendo realizadas nesse período no mínimo 4 medidas de expansão (Figura 49). Quando o resultado aos 14 dias não foi conclusivo, o ensaio foi prolongado até aos 28 dias ou mais. Este prolongamento do ensaio foi realizado para todos os agregados de origem granitóide, uma vez que estes são caracterizados por apresentarem uma reatividade lenta e retardada, não chegando na grande maioria dos casos a ser detetada no curto tempo do ensaio (LNEC E 461, 2007).

Tabela 20 – Constituintes e características da argamassa fabricada para o ensaio ASTM C 1260.

Agregado		Cimento	Água	Razão	
Granulometria	Quantidade			cimento/agregado	água/cimento
2,36 – 4,75 mm	99 g	440 g	207 mL	0,44	0,47
1,18 – 2,36 mm	247,5 g				
0,60 – 1,18 mm	247,5 g				
0,30 – 0,60 mm	247,5 g				
0,15 – 0,30 mm	148,5 g				

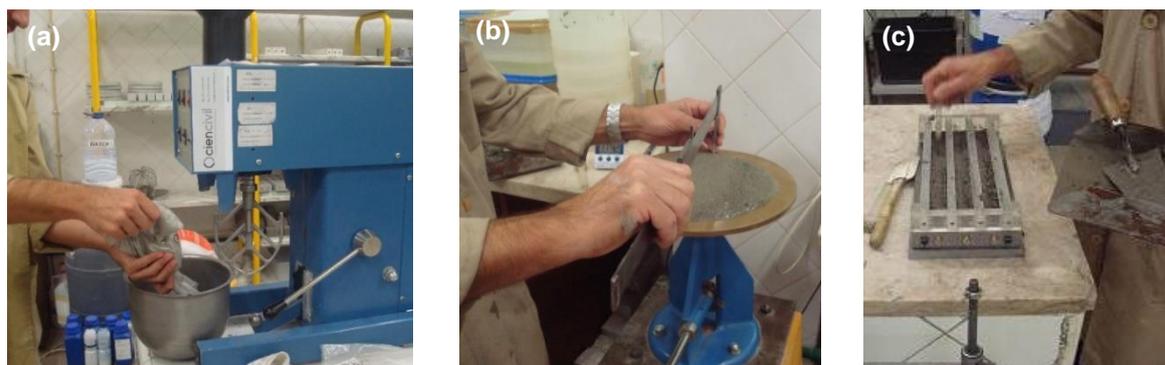


Figura 48 – Fabricação dos provetes de argamassa para o ensaio ASTM C 1260: a) mistura dos componentes e fabricação da argamassa; b) medida do espalhamento da argamassa no estado fresco; c) moldagem dos provetes em moldes prismáticos.

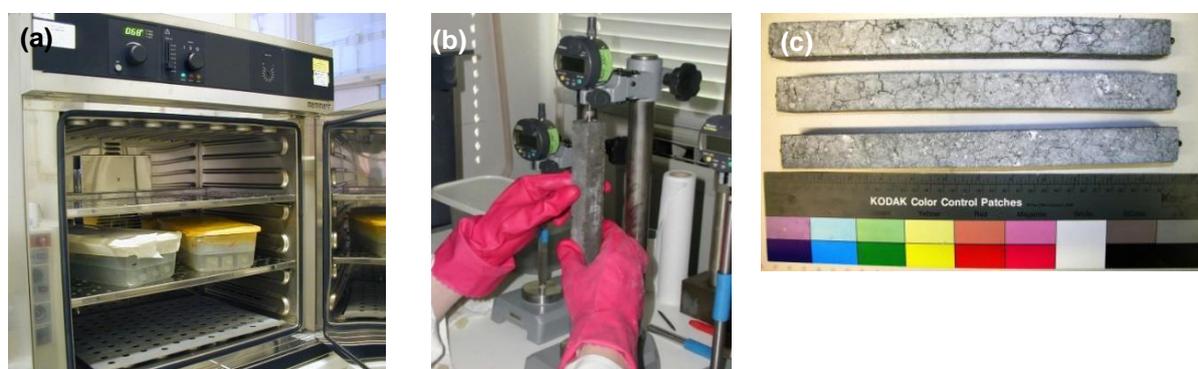


Figura 49 – Ensaio de reatividade aos álcalis em barra de argamassa ASTM C 1260: a) câmara onde os provetes permanecem a 80° C; b) leitura de expansão num provete; c) provetes após ensaio com fissuras visíveis.

3.4.5.1.2 Ensaio acelerado para agregados carbonatados - RILEM AAR-5

Os agregados a ensaiar segundo o método RILEM AAR-5 foram britados de modo a obter partículas de agregado com uma granulometria compreendidas entre 4 e 8 mm. O agregado britado foi misturado com os restantes constituintes da argamassa segundo as quantidades indicadas na Tabela 21, e a mistura utilizada na confeção de provetes prismáticos de dimensões 40 x 40 x 160mm (Figura 50). Neste caso, foi ainda adicionado NaOH à água de amassadura, de modo a ajustar o teor de álcalis de todas as composições para um teor de 1,5% Na₂O_{eq}. Foi também tido em conta a absorção do agregado, tendo-se ajustado a quantidade de água para compensar essa absorção.

O processo de desmoldagem, condicionamento dos provetes (80° C) e realização das leituras é feito de modo semelhante ao descrito anteriormente para o ensaio ASTM C 1260.

Tabela 21 – Constituintes e características da argamassa fabricada para o ensaio RILEM AAR-5.

Agregado		Cimento	Água	NaOH	Razão	
Granulometria	Quantidade				cimento/agregado	água/cimento
4 – 8 mm	900 g	900 g	290 mL	7,08 g	1	0,32

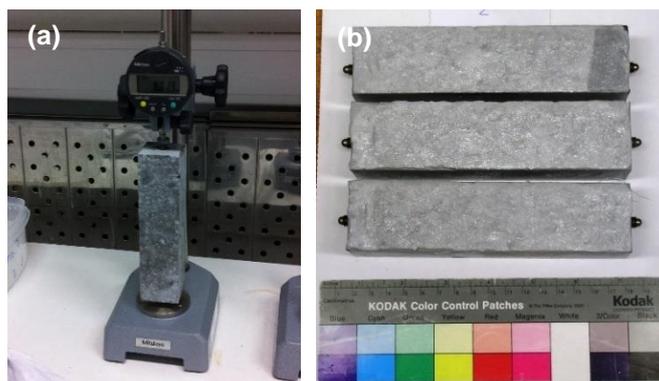


Figura 50 – Ensaio de reatividade aos álcalis em barra de argamassa RILEM AAR-5: a) leitura de expansão num provete; (b) provetes após ensaio com algumas fissuras visíveis.

3.4.5.2 Ensaios de prisma de betão

3.4.5.2.1 Ensaio lento de prisma de betão – RILEM AAR-3

Os agregados a ensaiar segundo o método RILEM AAR-3 foram britados de modo a obter uma granulometria inferior a 20 mm. As várias frações granulométricas obtidas foram misturadas segundo as quantidades indicadas na Tabela 22, e utilizadas na confeção de provetes prismáticos de betão de dimensões 75 x 75 x 285 mm. Os provetes foram fabricados com um cimento de elevado teor em álcalis (0,89 % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$), ajustando-se depois o teor de álcalis com a adição de hidróxido de sódio à água de amassadura, para atingir um teor de 1,25% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$, relativamente à massa de cimento, tal como indicado na norma. Foi também tido em conta a massa volúmica dos agregados e a sua absorção, tendo-se ajustado a quantidade de água para compensar essa absorção. Durante a realização da amassadura foi realizado o ensaio de abaixamento no cone de Abrams (slump) (NP EN 12350-2, 2009), de modo a averiguar a sua consistência do betão (Figura 51).

Os provetes foram moldados e deixados em cura durante $24\text{h} \pm 2\text{h}$ a 20° C e 95% de HR. Após desmoldagem, efetuou-se a medida inicial de expansão (valor zero) dos prismas, sendo depois conservados dentro de um contentor durante 1 ano (ou 2 anos) numa câmara a 38° C com HR > 95% (Figura 52). Durante o tempo de ensaios foram efetuadas medidas de expansão a idades definidas, permitindo avaliar a evolução da expansão ao longo do tempo.

3.4.5.2.2 Ensaio acelerado de prisma de betão – RILEM AAR-4.1

Este ensaio RILEM AAR-4.1 é, em quase tudo, semelhante ao ensaio RILEM AAR-3 com exceção da temperatura de conservação dos provetes e a duração do ensaio: Neste caso, após a leitura inicial de expansão, os prismas são conservados dentro de um contentor durante 12 ou 20 semanas numa câmara a 60° C com HR > 95% (Figura 52). De igual forma, foram realizadas medidas de expansão a idades definidas, permitindo avaliar a evolução da expansão ao longo do tempo.

Tabela 22 – Constituintes e características do betão fabricado para o ensaio RILEM AAR-3 e 4.

Agregado			Razão				
Granulometria	Quantidade		Cimento	Água	NaOH	cimento/agregado	água/cimento
	% vol	% massa					
12,5 – 20 mm		28 %					
9,5 – 12,5 mm	46 %	12 %	14 %	20 %	1,25 – 0,89	0,25	0,45
4,75 – 9,5 mm		30 %	(6,594 kg)	(3 kg)	=0,36 %		
0 - 4,75 mm	20 %	30 %			(30,59 g)		

Nota: As quantidades de cimento, água e NaOH apresentadas são quantidades para fabricação de 15 L de betão.

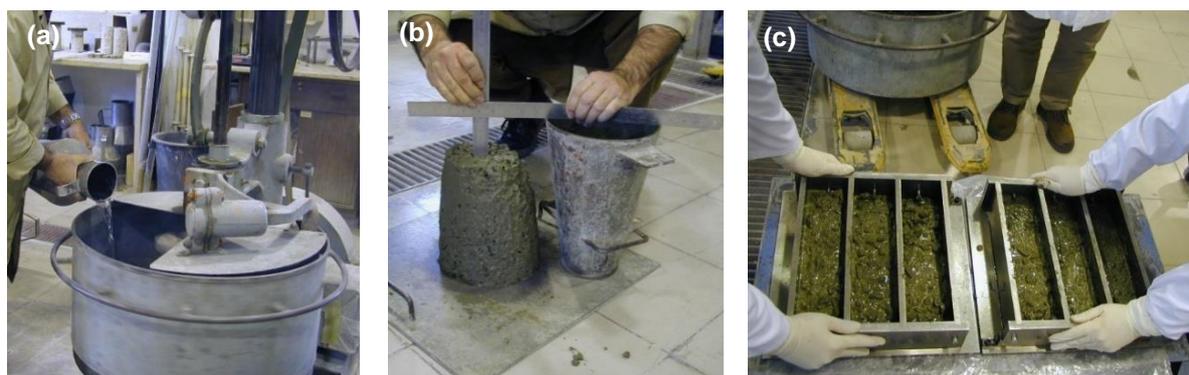


Figura 51 – Fabricação dos provetes de betão para os ensaios RILEM AAR-3 e AAR-4.1: a) mistura dos componentes e fabricação do betão; b) medida de abaixamento do betão (slump) no estado fresco; c) moldagem dos provetes em moldes prismáticos.

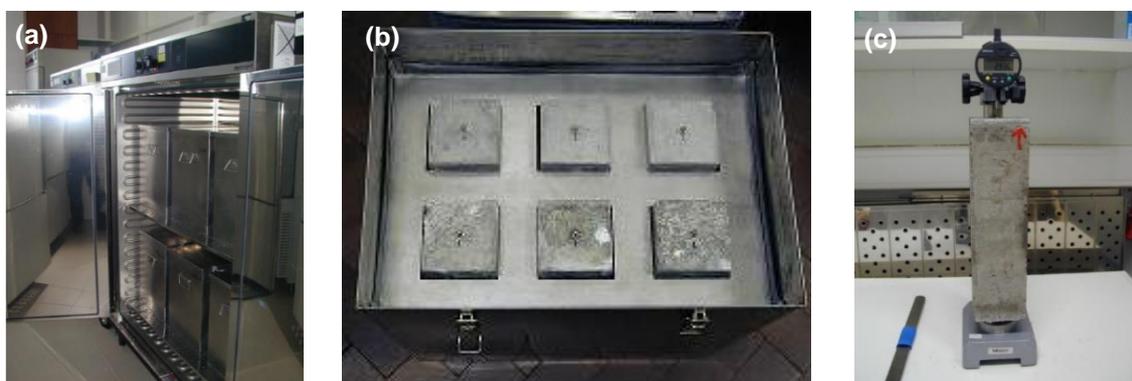


Figura 52 – Ensaio de reatividade aos álcalis em prismas de betão RILEM AAR-3 e AAR-4.1: a) câmara onde os contentores com os provetes permanecem a 38° ou 60° C; b) interior do contentor metálico prismas de betão; c) leitura de expansão num provete.

4 | APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

No presente capítulo serão apresentados e analisados todos os resultados referentes ao estudo experimental. Primeiramente são apresentados os resultados de caracterização dos materiais utilizados, seguidos pelos resultados obtidos em cada uma das três etapas do estudo.

4.1 Resultados da caracterização dos materiais

4.1.1 Agregados

- **Análise química por ICP-AES**

Um dos primeiros procedimentos na análise de agregados é a sua caracterização geoquímica, pois é um importante complemento à caracterização petrográfica. A análise química foi realizada de acordo com o método FUS-ICP (*fusion-inductively coupled plasma*).

Na Tabela 23 apresentam-se os resultados obtidos para os elementos maiores, onde se constata que todos os granitos apresentam um teor de SiO₂ superior a 65 %, com valores a variar entre 67,05 %, para o GR1, a 72,76 % no GR2. Em todos os agregados, incluindo o basalto, o teor em Al₂O₃ é semelhante, e próximo de 14 %. Relativamente aos álcalis, verifica-se que o teor em Na₂O (que varia entre 2,57 %, para o GR17, e 3,47 %, para o GR26, é em todos os granitos menor que o teor em K₂O (que varia entre 4,43 % para o GR2 e 5,56 % para o GR 17).

Tabela 23 – Análise química (elementos maiores) dos agregados estudados (Ramos, 2013).

	GR1	GR2	GR3	GR17	GR18	GR20	GR26	BS9
SiO ₂ (%)	67,05	72,76	71,17	70,92	70,12	71,19	71,70	42,80
Al ₂ O ₃ (%)	14,87	14,13	14,37	14,10	14,98	14,35	14,72	14,65
Fe ₂ O ₃ (%)	3,74	1,58	1,81	2,92	2,61	2,20	2,40	13,41
MnO (%)	0,05	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,19
MgO (%)	1,18	0,48	0,56	0,51	0,69	0,77	0,56	8,03
CaO (%)	1,90	0,57	0,90	1,04	0,89	0,56	0,76	10,80
Na ₂ O (%)	2,71	2,81	2,88	2,57	3,05	2,65	3,47	3,35
K ₂ O (%)	5,09	4,43	4,80	5,56	4,50	4,56	4,84	1,41
TiO ₂ (%)	0,74	0,21	0,25	0,77	0,31	0,23	0,29	3,76
P ₂ O ₅ (%)	0,36	0,33	0,29	0,64	0,24	0,38	0,32	0,64
LOI (%)	0,88	1,63	1,57	1,20	2,29	1,85	0,80	1,76

Contrariamente ao verificado para os granitos, o basalto apresenta um teor de SiO₂ mais baixo, 42,80 %, e um teor em Na₂O (3,35 %) superior ao do K₂O (1,41 %). Tendo a conta os teores (em %) de SiO₂ e Na₂O+K₂O, o agregado BS9 pode ser classificado como um basanitóide (de acordo com o diagrama de TAS - Total Alkali-Silica) (Ramos, 2013; Ramos et al., 2014a).

Os valores de perda ao fogo (LOI) obtidos, relativamente baixos, indicam que os agregados estão pouco alterados. O granito GR18 é o que apresenta maior valor de LOI (2,29 %) podendo indicar alguma alteração.

- **Análise macroscópica à lupa binocular**

Foi efetuada a observação à lupa binocular com o objetivo de identificar os principais minerais presentes nos agregados, ou o grupo a que pertencem, assim como a sua textura e estado de alteração a nível macroscópico. Na Figura 53 à Figura 60, apresenta-se as principais características macroscópicas observadas em cada agregado.

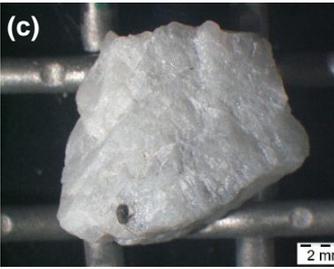
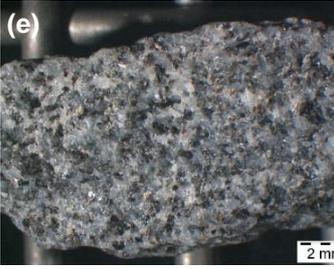
Breve descrição macroscópica do agregado	Observação à lupa binocular de fragmentos do agregado (fração > 4,75 mm; ampliação 7,5x)	
 <p data-bbox="209 1406 416 1429">* Imagem (Ramos, 2013)</p> <p data-bbox="209 1473 628 1641">Granito de grão médio com tendência porfírica⁵⁵. Possui megacristais de feldspato potássico dispersos numa matriz de quartzo, feldspato e biotite. A amostra não apresenta sinais de deformação (Ramos, 2013).</p>		
		
		

Figura 53 – Observação macroscópica do granito GR1: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) litoclasto⁵⁶ de rocha granitóide rica em feldspato e biotite; c) grão subanguloso de quartzo hialino; d), e) e f) grãos poliminerálicos de quartzo, feldspato e mica, sendo a última mais rica em biotite.

⁵⁵ Textura de rocha ígnea com cristais significativamente maiores (megacristais ou fenocristais) no seio de uma matriz mais fina ou mesmo vítrea (Winge, 2014).

⁵⁶ Grãos de rocha com dois ou mais minerais reconhecíveis.

Breve descrição macroscópica do agregado	Observação à lupa binocular de fragmentos do agregado (fração > 4,75 mm; ampliação 7,5x)
<p data-bbox="236 421 603 757">(a) </p> <p data-bbox="188 763 399 786">* Imagem (Ramos, 2013)</p> <p data-bbox="188 835 646 1079">Granito de grão médio a grosseiro com textura porfiróide. Possui megacristais de feldspato dispersos numa matriz de quartzo, feldspato, biotite e moscovite. Foram observados cristais de biotite e moscovite no interior dos megacristais. Na amostra original a orientação preferencial dos minerais é bastante evidente (Ramos, 2013).</p>	<p data-bbox="678 277 1029 533">(b) </p> <p data-bbox="1045 277 1396 533">(c) </p> <p data-bbox="678 548 1029 804">(d) </p> <p data-bbox="1045 548 1396 804">(e) </p> <p data-bbox="678 819 1029 1075">(f) </p> <p data-bbox="1045 819 1396 1075">(g) </p>

Figura 54 – Observação macroscópica do granito GR2: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) litoclasto de rocha granitóide rica em feldspato e biotite; c) grãos poliminerálicos de quartzo e feldspato; d) feldspato alterado; e) grão subanguloso de quartzo hialino; f) moscovite no interior de megacristais; g) grão poliminerálicos de quartzo e feldspato.

Breve descrição macroscópica do agregado	Observação à lupa binocular de fragmentos do agregado (fração > 4,75 mm; ampliação 7,5x)
<p data-bbox="236 1355 603 1624">(a) </p> <p data-bbox="188 1630 399 1653">* Imagem (Ramos, 2013)</p> <p data-bbox="188 1702 646 1870">O agregado GR3 é um granito de grão médio a grosseiro com tendência porfirítica. Possui megacristais de feldspato dispersos numa matriz de quartzo, feldspato e biotite. O agregado não apresenta sinais de deformação (Ramos, 2013).</p>	<p data-bbox="678 1370 1029 1626">(b) </p> <p data-bbox="1045 1370 1396 1626">(c) </p> <p data-bbox="678 1675 1029 1930">(d) </p> <p data-bbox="1045 1675 1396 1930">(e) </p>

Figura 55 – Observação macroscópica do granito GR3: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) litoclasto de rocha granitóide rica em feldspato e alguma biotite; c) feldspato mais alterado; d) grãos poliminerálicos de feldspato e mica; e) moscovite e biotite no interior de megacristais.

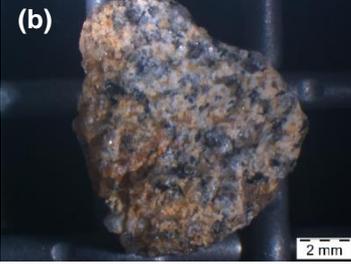
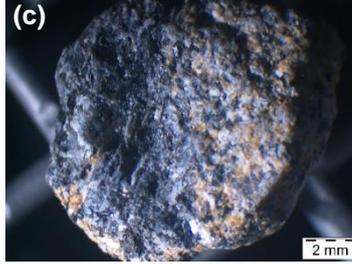
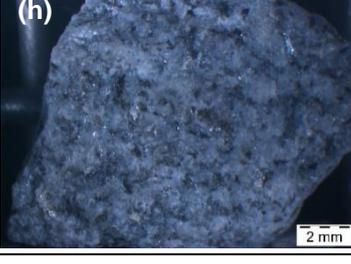
Breve descrição macroscópica do agregado	Observação à lupa binocular de fragmentos do agregado (fração > 4,75 mm; ampliação 7,5x)
<p data-bbox="236 450 272 479">(a)</p>  <p data-bbox="188 763 395 786">* Imagem (Ramos, 2013)</p> <p data-bbox="188 835 651 1025">O agregado GR17 é um granito de grão fino a médio. Possui megacristais de feldspato mais pequenos que podem ser encontrados dispersos numa matriz de quartzo, feldspato, biotite e moscovite. Aparentemente, o agregado não apresenta sinais de deformação (Ramos, 2013).</p>	<p data-bbox="699 275 735 304">(b)</p>  <p data-bbox="1082 275 1118 304">(c)</p>  <p data-bbox="699 555 735 584">(d)</p>  <p data-bbox="1082 555 1118 584">(e)</p>  <p data-bbox="699 835 735 864">(f)</p>  <p data-bbox="1082 835 1118 864">(g)</p>  <p data-bbox="699 1115 735 1144">(h)</p> 

Figura 56 – Observação macroscópica do granito GR17: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) e c) litoclastos de rocha granitóide rica em feldspato e biotite, sendo a segundo muito rica em biotite; d) feldspato com zonas mais alteradas; e) grão subanguloso de quartzo hialino; f) grão subanguloso de feldspato; g) moscovite no interior de megacristais; h) grãos poliminerálicos de quartzo, feldspato e mica.

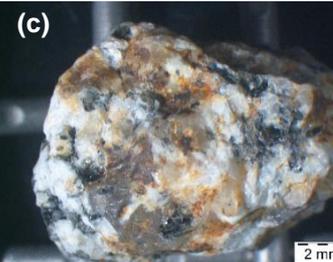
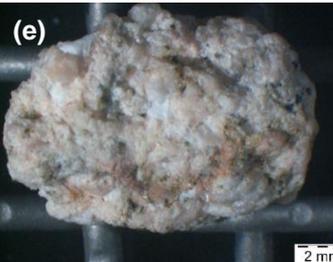
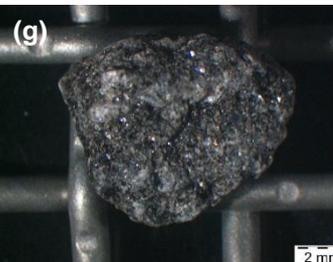
Breve descrição macroscópica do agregado	Observação à lupa binocular de fragmentos do agregado (fração > 4,75 mm; ampliação 7,5x)	
 <p>(a)</p> <p>* Imagem (Ramos, 2013)</p> <p>O agregado GR18 é um granito de grão médio com textura porfiróide, com megacristais de feldspato dispersos numa matriz de quartzo, feldspato, biotite e moscovite. Inclusões de biotite podem ser observadas nos megacristais (Ramos, 2013).</p>	 <p>(b)</p> <p>2 mm</p>	 <p>(c)</p> <p>2 mm</p>
	 <p>(d)</p> <p>2 mm</p>	 <p>(e)</p> <p>2 mm</p>
	 <p>(f)</p> <p>2 mm</p>	 <p>(g)</p> <p>2 mm</p>

Figura 57 – Observação macroscópica do granito GR18: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) grão poliminerálico de quartzo, feldspato rosa e biotite; c) grãos poliminerálicos de quartzo, feldspato e alguma biotite; d) feldspato alterado com inclusões de biotite; e) plagioclase; f) grãos poliminerálicos de quartzo, feldspato e alguma biotite; g) grão poliminerálicos de quartzo e muita biotite.

Breve descrição macroscópica do agregado	Observação à lupa binocular de fragmentos do agregado (fração > 4,75 mm; ampliação 7,5x)	
 <p>(a)</p> <p>* Imagem (Ramos, 2013)</p> <p>O agregado GR20 é um granito de grão fino a médio. Em amostra de mão é possível distinguir uma rocha composta por quartzo, feldspato, biotite e moscovite (Ramos, 2013).</p>	 <p>(b)</p> <p>2 mm</p>	 <p>(c)</p> <p>2 mm</p>
	 <p>(d)</p> <p>2 mm</p>	 <p>(e)</p> <p>2 mm</p>

Figura 58 – Observação macroscópica do granito GR20: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) litoclasto de rocha granitóide rica em feldspato e biotite; c) grão poliminerálico de quartzo e feldspato; d) grão poliminerálico de quartzo e feldspato alterado; e) grão poliminerálico de quartzo, feldspato e micas.

Breve descrição macroscópica do agregado	Observação à lupa binocular de fragmentos do agregado (fração > 4,75 mm; ampliação 7,5x)
 <p data-bbox="188 763 523 786">* Imagem (Carvalho e Rodrigues, 2012)</p> <p data-bbox="188 831 651 1055">O agregado GR26 é um granito de grão grosseiro, porfiróide, com abundantes megacristais de feldspato potássico e plagioclase. É um granito de duas micas (biotítico-moscovítico), com predominância das biotites, e que apresenta tonalidade rosada que resulta fundamentalmente da desferruginização destas últimas.</p>	

Figura 59 – Observação macroscópica do granito GR26: a) amostra de mão; imagens à lupa: b) grão poliminerálico de quartzo, feldspatos (branco e rosa) e micas; c) grãos poliminerálicos de quartzo, feldspato alterado e alguma biotite; d) megacristais de feldspato e quartzo; e) grãos poliminerálicos de quartzo, feldspato e biotite; f) quartzo hialino; g) grão poliminerálicos de quartzo e biotite.

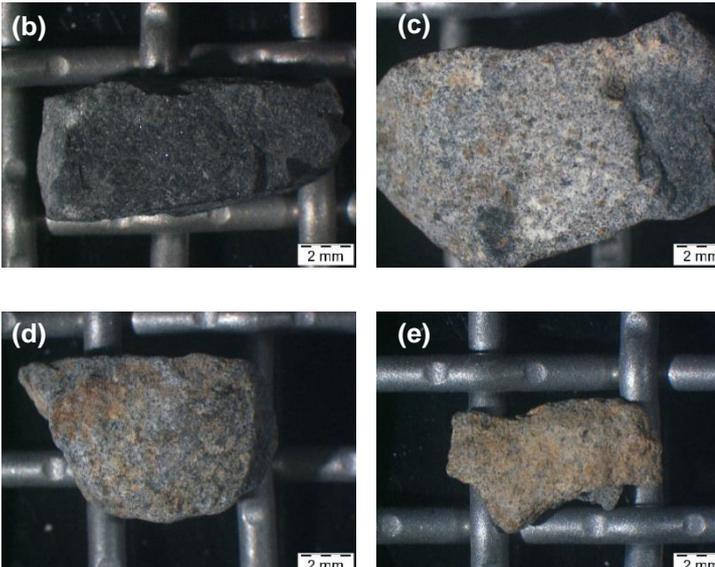
Breve descrição macroscópica do agregado	Observação à lupa binocular de fragmentos do agregado (fração > 4,75 mm; ampliação 7,5x)
 <p data-bbox="188 1637 400 1659">* Imagem (Ramos, 2013)</p> <p data-bbox="188 1742 651 1877">O agregado BS9 é um tipo de “basalto” cinza-escuro com textura afanítica compacta. A coloração escura deve-se devido à presença essencialmente de minerais máficos do tipo olivina e piroxena.</p>	

Figura 60 – Observação macroscópica do basalto BS9: a) amostra de mão; imagens à lupa binocular: b) microcristais de piroxena espalhados numa massa; c), d) e e) partículas de rocha basanitóide com piroxena e alguma olivina, aumentando a quantidade de olivina da c) para a e).

- **Análise mineralógica por DRX**

De forma a verificar a natureza mineralógica dos minerais constituintes de cada agregado, realizou-se a sua análise por difratometria de raios X. Na Figura 61 à Figura 68, são apresentados os difratogramas obtidos.

Analisando os dados obtidos nos difratogramas dos granitos (Figura 61 à Figura 67) verifica-se que todos têm uma composição mineralógica semelhante constituída essencialmente por quartzo, feldspatos (albite e microclina) e micas (moscovite). Em menor quantidade foi detetada a presença de clorite, e em quantidades vestigiais hematite, sendo que esta foi apenas identificada nos granitos GR2, GR20 e GR26.

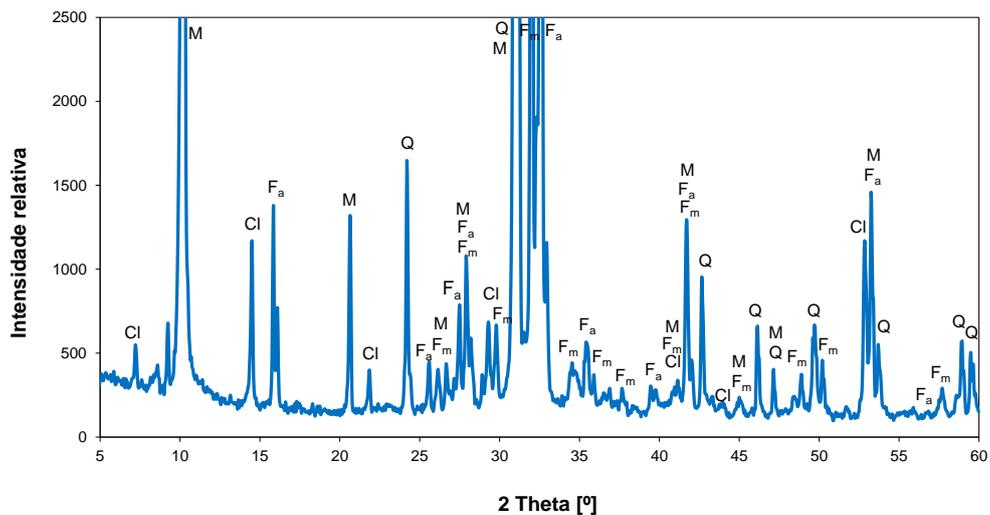


Figura 61 – Registo DRX do agregado granítico GR1 (Q – quartzo, Fa – albite, F_m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite).

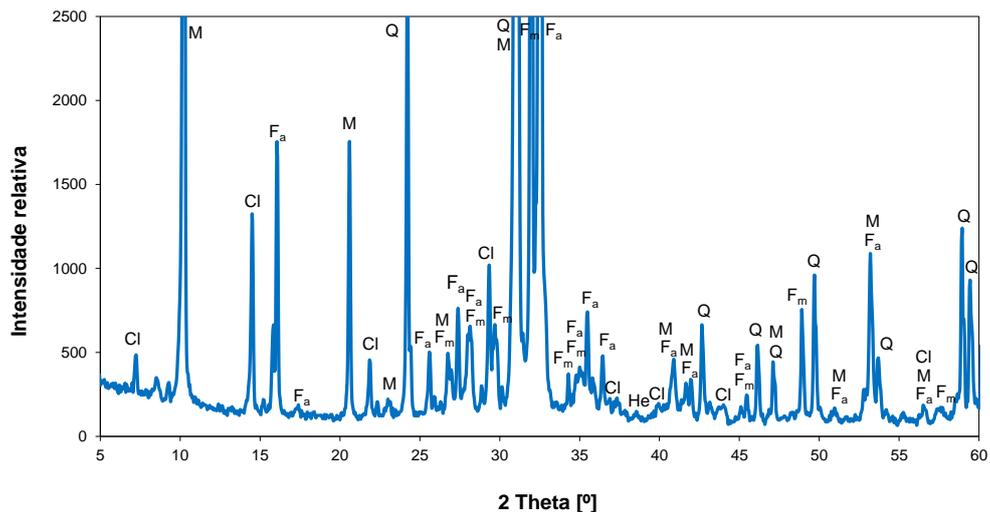


Figura 62 – Registo DRX do agregado granítico GR2 (Q – quartzo, Fa – albite, F_m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite).

Relativamente ao agregado basáltico BS9, o difratograma (Figura 68) evidência uma composição mineralógica constituída essencialmente por piroxena (augite), olivina (forsterite), feldspatos (anortoclase e labradorite) e alguma mica (moscovite). Em menor quantidade foi detetada a presença de feldspatóides (i.e. nefelina) e analcite, e vestígios de minerais de argila, tais como a caulinite e a esmectite, confirmada na amostra analisada com etilenoglicol (método que permite a deteção de minerais de argila expansivos). Foi também detetada a presença, ainda que em pequena quantidade, de minerais acessórios de óxidos de ferro e titânio, tais como a titanomagnetite.

• Teor de álcalis solúveis em água por EAA

Para completar a caracterização dos agregados, foi ainda determinado o teor de álcalis solúveis em água, com base na norma portuguesa NP 1382, 1976. O teor em álcalis é expresso em termos de percentagem de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$, que se obtém através dos teores de Na^+ e K^+ , após conversão para os respetivos óxidos, através da relação seguinte:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} (\%) = \text{Na}_2\text{O} (\%) + 0,658 \times \text{K}_2\text{O} (\%)$$

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 24.

Pela análise dos resultados obtidos pode-se verificar que entre os agregados graníticos os valores de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ variam entre 0,029% para o GR18 e 0,041% para o GR1. Verifica-se também que, para a maior parte dos granitos, o teor em K_2O (que varia entre 0,015 % para os granitos GR18 e GR20 e 0,034 % para o GR 1) é maior que o teor em Na_2O (que varia entre 0,018 % para os granitos GR1, GR3 e GR17 e 0,023 % para o GR26), com exceção dos agregados GR18, GR20 e GR26. Também na análise química total se havia verificado existir um maior teor de potássio relativamente ao sódio, para todos os granitos.

Relativamente ao agregado basáltico este apresenta uma quantidade de álcalis solúveis superior (0,096% de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) aos granitos. Neste caso, a relação entre os dois iões alcalinos não é igual à dos granitos, observando-se um teor em Na_2O (0,090 %) bastante superior ao teor em K_2O (0,009 %). A mesma relação se verifica no teor de álcalis totais no agregado.

Tabela 24 – Teor de álcalis solúveis em água (NP 1382, 1976) e comparação com os teores de álcalis totais dos agregados.

Agregado	Álcalis totais no agregado ¹			Álcalis solúveis em água ²			
	Na_2O (%)	K_2O (%)	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ (%)	% do total ³
GR1	2,71	5,09	6,06	0,018	0,034	0,041	0,67
GR2	2,81	4,43	5,72	0,020	0,024	0,036	0,64
GR3	2,88	4,80	6,04	0,018	0,029	0,038	0,62
GR17	2,57	5,56	6,23	0,018	0,021	0,031	0,50
GR18	3,05	4,50	6,01	0,019	0,015	0,029	0,49
GR20	2,65	4,56	5,65	0,020	0,015	0,030	0,53
GR26	3,47	4,84	6,65	0,023	0,019	0,036	0,53
BS9	3,35	1,41	4,28	0,090	0,009	0,096	2,24

¹ Determinado na análise química pelo método FUS-ICP (Tabela 23); ² Álcalis solúveis em água segundo a norma NP 1382, 1976;

³ Relativamente ao teor de álcalis totais no agregado.

Comparando os resultados obtidos para os álcalis solúveis em água com os valores de álcalis totais, verifica-se que apenas $\approx 0,6\%$ (em média) dos álcalis dos agregados graníticos é solúvel em água. No basalto esse valor sobe para $\approx 2\%$. Estes valores evidenciam uma maior facilidade de extração dos álcalis dos agregados basálticos, do que nos granitos, apesar destes últimos possuírem um maior teor total. Um maior teor total de álcalis não significa assim que todos estejam disponíveis para reagir, e consequentemente para serem extraídos

4.1.2 Cimento e metacaulino

Com o objetivo de caracterizar o cimento e metacaulino utilizados na fabricação de argamassas e betões, foi efetuada a sua caracterização mineralógica por DRX e a análise termogravimétrica (ATG/DTG) com o objetivo de identificar os compostos constituintes. As análises foram realizadas sob as amostras no seu estado original, não sendo necessário qualquer preparação especial uma vez que ambas possuíam numa granulometria $< 106 \mu\text{m}$.

• Análise mineralógica por DRX

Na Figura 69 apresenta-se o difratograma do cimento CEM I 42.5 R. Da sua análise pode verificar-se que o cimento é constituído essencialmente por alite (C_3S), belite (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e aluminoferrato tetracálcico (C_4AF), que são os principais óxidos constituintes do cimento. Estão ainda presentes, em menor quantidade compostos adicionados ao clínquer portland, tal como a bassanite ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e a calcite (CaCO_3), e a portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), um composto resultante da hidratação do cimento.

O difratograma do metacaulino (Figura 70) apresenta uma banda entre cerca de 20 e $40^\circ 2\theta$ que traduz a existência de material amorfo, evidenciando assim o carácter pozolânico e reativo do material. Além disso, identificaram-se ainda alguns compostos cristalinos tais como minerais de quartzo, moscovite e óxidos de titânio, do tipo anatase e rutilo.

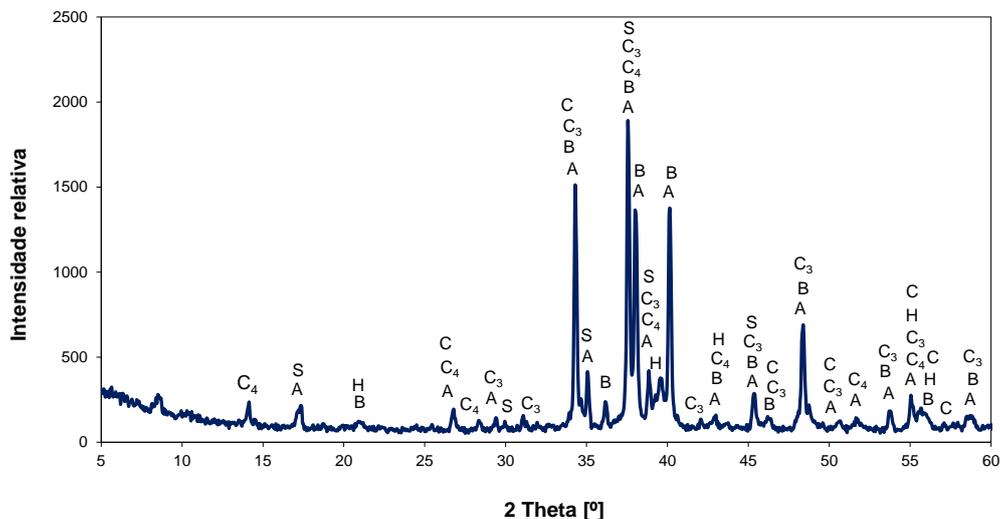


Figura 69 – Registo DRX do cimento CEM I 42.5 R (A – alite (C_3S), B – belite (C_2S), C3 – aluminato tricálcico (C_3A), C4 – aluminoferrato tetracálcico (C_4AF), S – bassanite, C – calcite; P – portlandite).

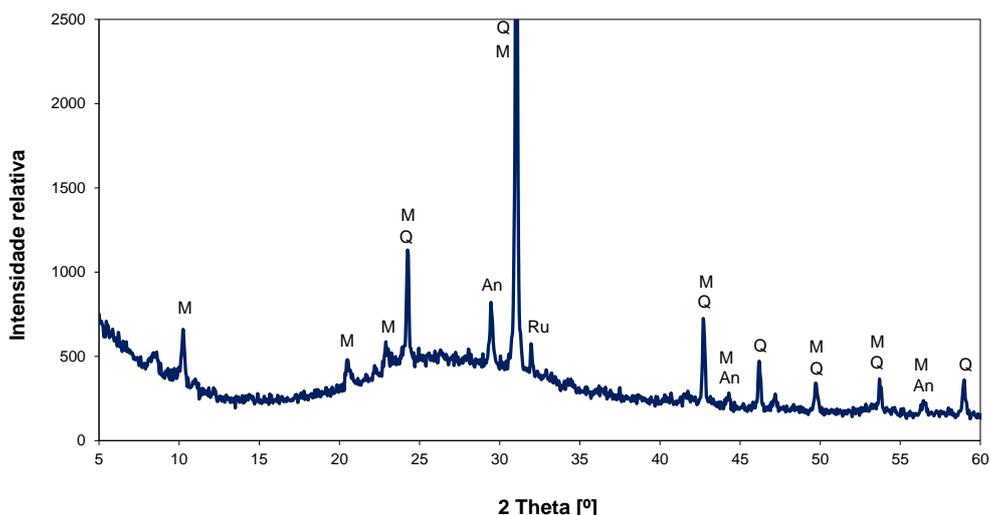


Figura 70 – Registro DRX metacaulino (Q – quartzo, M – moscovite, An – anatase (TiO₂), Ru – rutilo (TiO₂)).

• Análise termogravimétrica por ATG/DTG

Os termogramas obtidos para o cimento e metacaulino são apresentados na Figura 71 e Figura 72, respectivamente. As perdas de massa calculadas a partir da curva ATG são apresentadas na Tabela 25.

Da análise das curvas ATG/DTG obtidas para o cimento verifica-se a existência de duas gamas de temperatura onde ocorrem perdas de massa, nomeadamente entre 300° e 500° C que é devida à desidratação da portlandite, e outra entre os 500° e 800° C devida a descarbonatação da calcite. O cimento apresenta uma perda de massa total (P.R.) de 2,78%.

Quanto ao metacaulino, e como esperado, as curvas ATG/DTG não mostram nenhuma perda de massa significativa em intervalos de temperatura característicos de transformações térmicas, apresentando uma perda ao rubro de 1,27%.

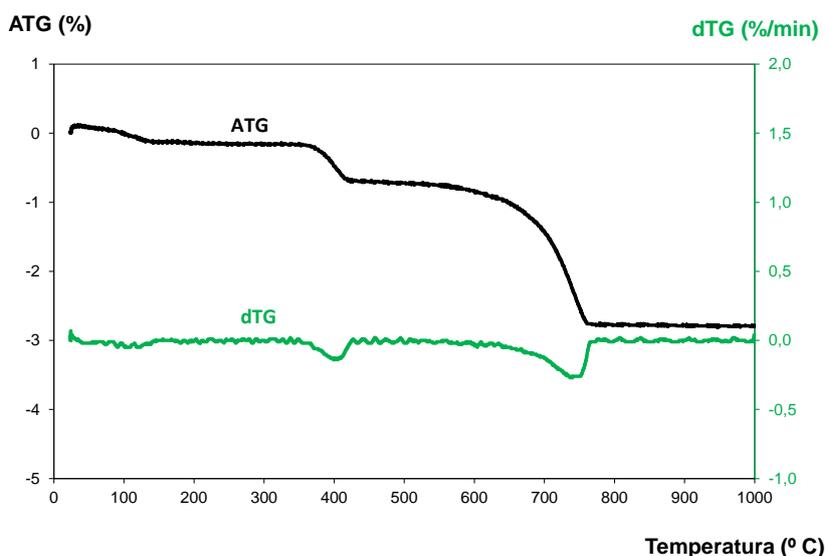


Figura 71 – Curva termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do cimento.

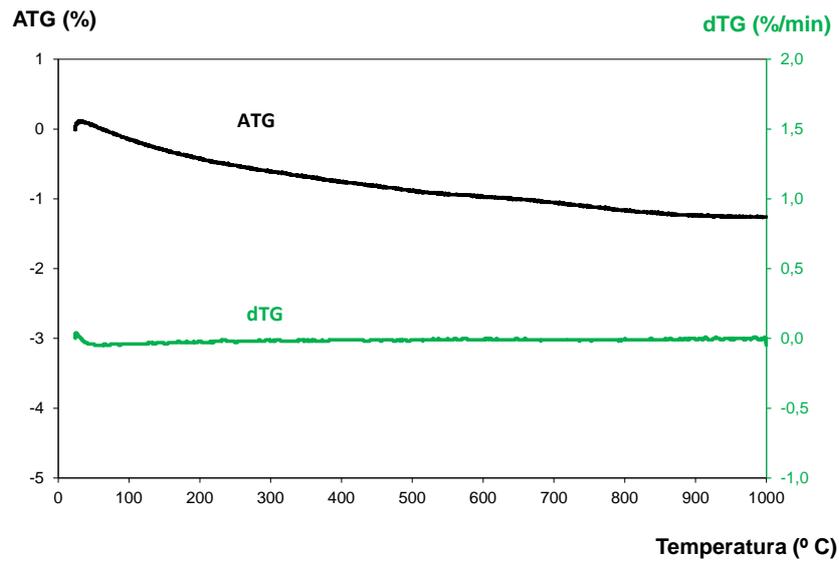


Figura 72 – Curva termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do metacaulino.

Tabela 25 – Perdas de massa (em %) determinadas por ATG.

Amostras	Gama de temperatura (° C)				P.R.
	25 → 300	300 → 500	500 → 800	800 → 1000	
	Perda de massa (%)				
Cimento	0,15	0,57	2,05	-	2,78
Metacaulino	-	-	-	-	1,27

4.2 Resultados da avaliação da reatividade aos álcalis dos agregados

4.2.1 Petrografia

O exame petrográfico foi realizado de acordo com as normas e especificações existentes em vigor, especificações LNEC E415, 1993, LNEC E461, 2007 e recomendações RILEM AAR-1 2003, e consistiu na observação de lâminas delgadas dos agregados ao microscópio polarizante para identificação de espécies de sílica potencialmente reativas e minerais potenciais fornecedores de álcalis.

Uma breve descrição petrográfica dos agregados em estudo consta na Tabela 26. São também apresentadas imagens obtidas ao microscópio petrográfico (Figura 73 à Figura 80) que ilustram alguns aspetos texturais e mineralógicos dos agregados estudados.

Tabela 26 – Resultados da caracterização petrográfica dos agregados em estudo.

Agregado	Breve descrição petrográfica	Ângulo de extinção ondulante (°) dos cristais de quartzo*	Formas de sílica potencialmente reativa (< 100 µm), (% vol)*
GR1	Granito de grão médio com textura porfiróide. Quartzo, feldspato-K e plagioclase são os minerais essenciais. Biotite, moscovite, zircão, apatite, minerais opacos, clorite, rutilo, leucoxena, monazite, fluorite, fibrolite e epidoto são minerais acessórios. Apresenta frequentes microfraturas, especialmente nos cristais de quartzo e plagioclase, preenchidas por moscovite microcristalina e óxidos.	16,0° Moderada	Quartzo globular e micrográfico; mirmequites 2,4% - Classe II
GR2	Granito porfiróide de grão médio a grosseiro com evidências de deformação. Quartzo, feldspato-K e plagioclase são os minerais essenciais. Biotite, moscovite, turmalina, zircão, apatite, minerais opacos, leucoxena, clorite, monazite e rutilo são minerais acessórios.	20,0° Moderada	Quartzo tectonizado, globular e micrográfico; mirmequites 21,7% - Classe II
GR3	Granito porfiróide de grão médio a grosseiro. Quartzo, feldspato-K e plagioclase são os minerais essenciais. Moscovite, biotite zircão, apatite, andaluzite, minerais opacos, clorite, rutilo e leucoxena são minerais acessórios. Apresenta abundantes microfraturas preenchidas por óxidos e moscovite microcristalina.	18,0° Moderada	Quartzo globular e micrográfico; mirmequites 1,0% - Classe I
GR17	Granito de grão fino a médio. Quartzo, feldspato-K e plagioclase são os minerais essenciais. Biotite, moscovite, apatite, zircão, rutilo, minerais opacos, clorite e leucoxena são minerais acessórios.	15,0° Moderada	Quartzo globular e micrográfico; mirmequites 1,5% - Classe I

*Nota: Extinção ondulante: Fraca – [0° - 14°]; Moderada – [15° - 24°]; Forte – [25° - 35°];
Classe I - Sílica potencialmente reativa < 2%; Classe II - Sílica potencialmente reativa > 2%.

Tabela 26 – *continuação*

Agregado	Breve descrição petrográfica	Ângulo de extinção ondulante (°) dos cristais de quartzo*	Formas de sílica potencialmente reativa (< 100 µm), (% vol)*
GR18	Granito de grão médio com textura porfiróide com evidências de deformação. Quartzo, feldspato-K e plagioclase são os minerais essenciais. Biotite, moscovite, apatite, zircão, minerais opacos, clorite, leucóxena e fibrolite são minerais acessórios.	23,0° Moderada	Quartzo tectonizado, globular e micrográfico; mirmequites 4,8% - Classe II
GR20	Granito de grão fino a médio. Quartzo, feldspato-K e plagioclase são os minerais essenciais. Biotite, moscovite, turmalina, andaluzite, apatite, zircão, minerais opacos, clorite e rutilo são minerais acessórios.	19,0° Moderada	Quartzo globular e micrográfico; mirmequites 1,2% - Classe I
GR26	Granito porfiróide de grão médio a grosseiro. Quartzo, feldspato-K e plagioclase são os minerais essenciais. Biotite, moscovite, apatite, zircão, turmalina, andaluzite e clorite são minerais acessórios.	11,0° Fraca	Quartzo globular e micrográfico 2,0% - Classe II
BS9	Basanitóide holocristalino com textura intergranular. Composto por microfenocristais de olivina, e raramente de clinopiroxênio espalhados numa massa, essencialmente de plagioclase, mas também de minerais opacos, clinopiroxênio e olivina em quantidades menores.	Não possui cristais de quartzo	Não possui formas de sílica potencialmente reativa Classe I

*Nota: Extinção ondulante: Fraca – [0° - 14°]; Moderada – [15° - 24°]; Forte – [25° - 35°];
Classe I - Sílica potencialmente reativa < 2%; Classe II - Sílica potencialmente reativa > 2%.

De acordo com as percentagens de quartzo microcristalino medidas nos agregados, apenas os granitos GR1, GR2, GR18 e GR26 apresentam percentagens de quartzo microcristalino superiores a 2,0 %, sendo classificados pelas normas RILEM AAR-1 e LNEC E 461 como agregados de Classe II (potencialmente reativos). No entanto, é necessário ter em atenção os diferentes graus de reatividade apresentados por estes quatro agregados. O granito GR2 apresenta 21,7% de quartzo microcristalino evidenciando uma reatividade potencial bastante elevada. Já os granitos GR1 e GR18, respetivamente com 2,4% e 4,8% de sílica reativa, apresentam reatividades potenciais mais moderadas (Ramos, 2013; Ramos et al., 2014b). Por último, o granito GR26 está classificado como sendo de Classe II, no entanto, esta classificação deve ser cautelosa uma vez que se encontra mesmo no limite (2%). Este resultado deve ser confirmado com os restantes ensaios de reatividade potencial aos álcalis. Os restantes granitos são classificados como não reativos (Classe I).

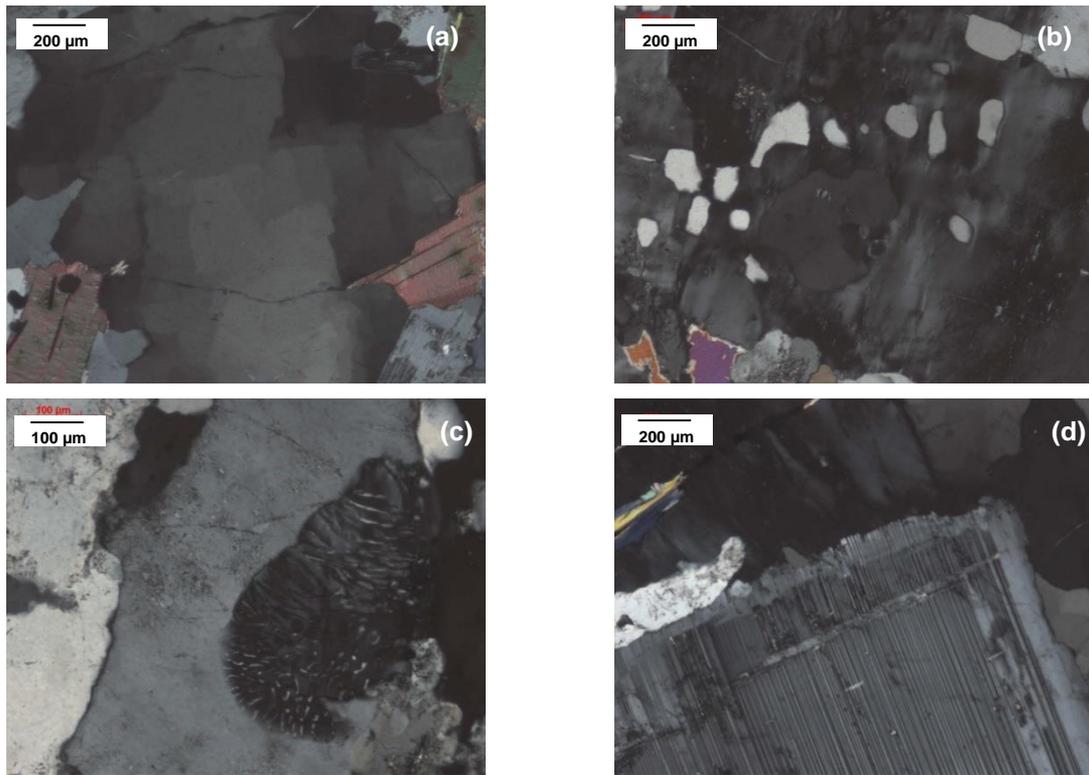


Figura 73 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR1: a) Subgrãos em cristais de quartzo (Nx); b) Quartzo gótico (Nx); c) Mirmequites num cristal de plagioclase próximo de uma microclina (Nx); d) Plagioclase com contorno albítico (Nx); (Ramos, 2013).

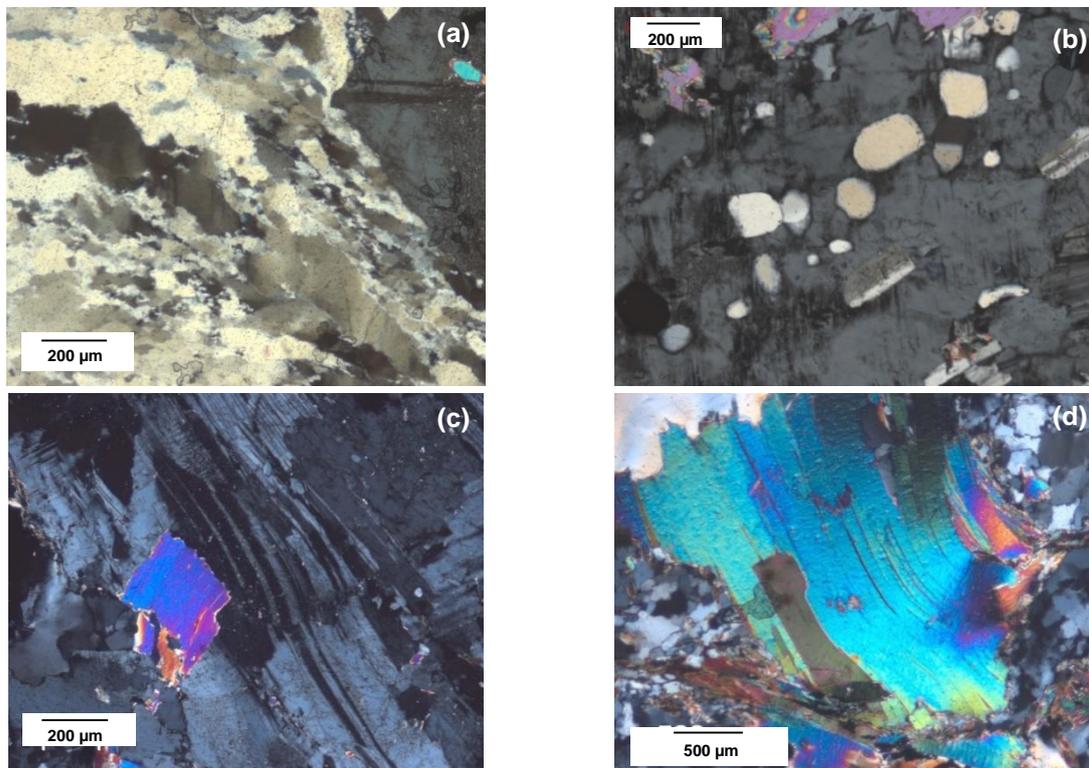


Figura 74 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR2: a) Orientação preferencial dos cristais de quartzo alongados com subgrãos e grãos de quartzo recristalizados (Nx); b) Quartzo globular com megacristais de microclina (Nx); c) Planos deformados de maclas polissintéticas em plagioclase (Nx); d) Moscovite deformada (Nx); (Ramos, 2013).

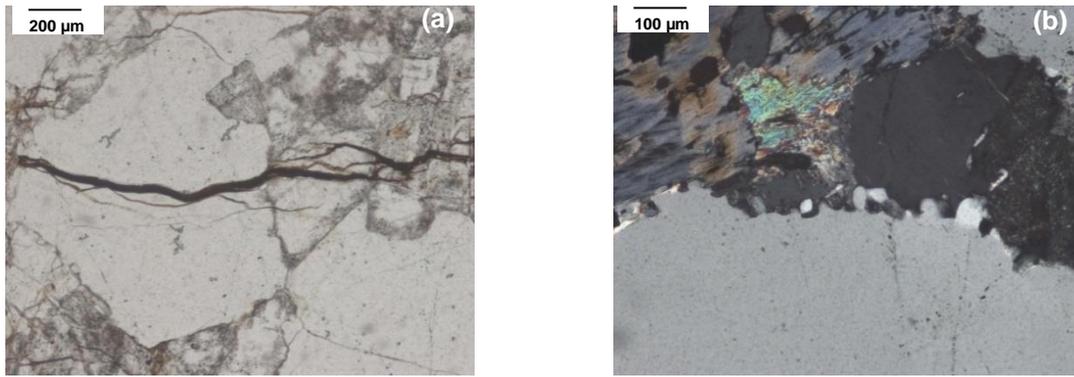


Figura 75 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR3: a) Microfissuras preenchidas com óxidos que atravessam os minerais essenciais (N//); b) Evidência textural da reação entre quartzo e feldspato potássico (Nx); (Ramos, 2013).

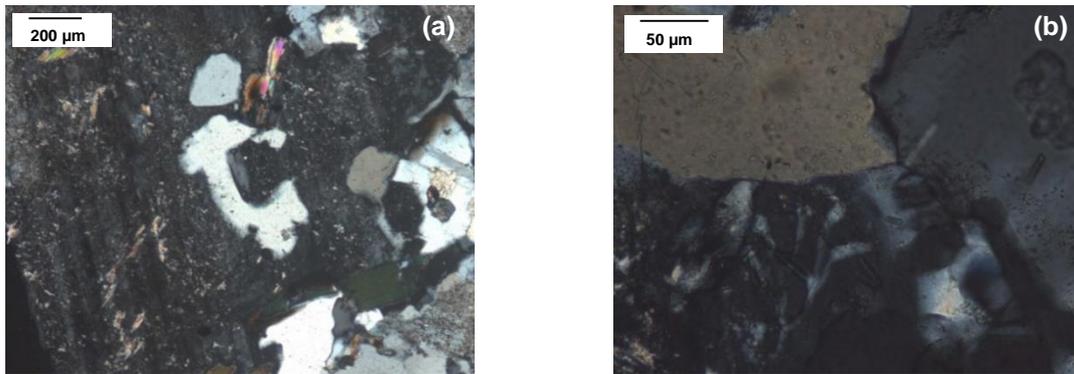


Figura 76 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR17: a) Quartzo micrográfico numa plagioclase alterada (Nx); b) Mirmequites numa plagioclase (Nx); (Ramos, 2013).

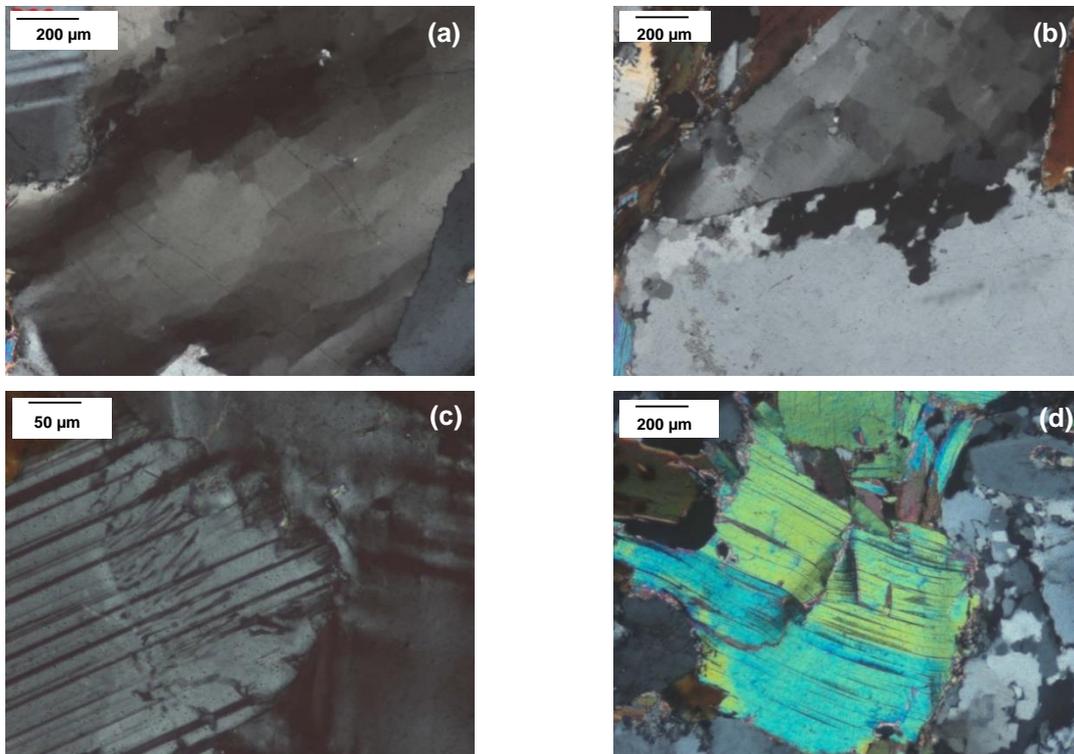


Figura 77 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR18: a) Cristal de quartzo com extinção ondulante (Nx); b) Subgrãos em padrão “tabuleiro de xadrez” em cristal de quartzo alongado (no topo); quartzo recristalizado ocorre na interface dos grãos maiores (Nx); c) Mirmequites numa plagioclase próximo de um feldspato potássico (Nx); d) Cristal de moscovite deformado (Nx); (Ramos, 2013).

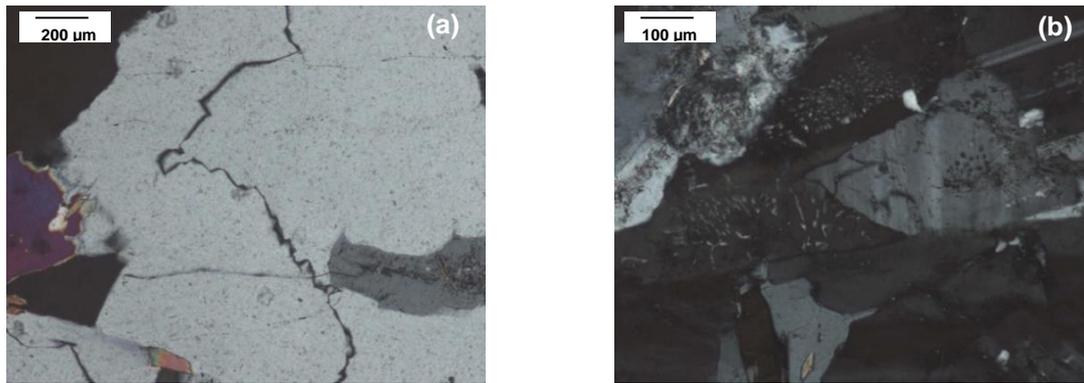


Figura 78 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR20: a) Quartzo com limites irregulares e microfissuras intercristalinas (Nx); b) Mirmequites numa plagioclase próximo de um feldspato potássico (Nx); (Ramos, 2013).

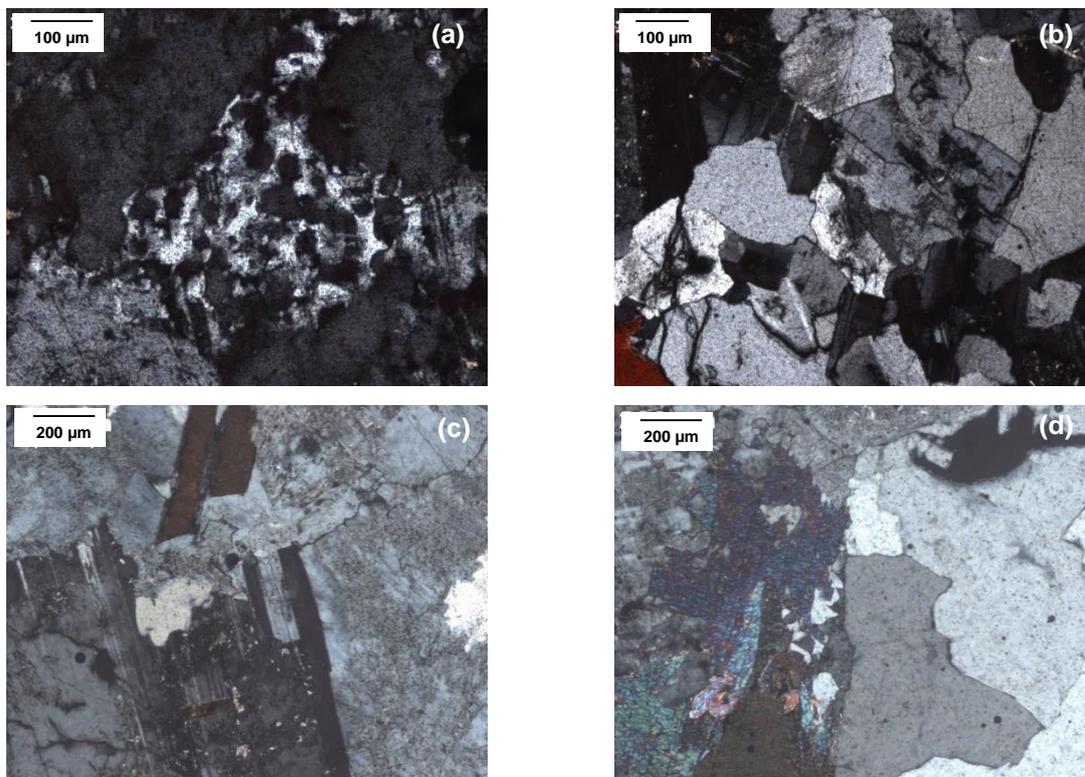


Figura 79 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado GR26: a) Quarto microcristalino em intercrescimentos com o feldspato (Nx); b) Quartzo apresenta cristais com dimensão muito variável (Nx); c) Feldspatos potássicos alterados, sendo a alteração mais intensa no núcleo dos cristais de plagioclase; são visíveis fraturas na rocha; d) Principais minerais constituinte: quartzo, feldspato potássico, moscovite e biotite (Nx).

O agregado basáltico, tendo em consideração o descrito na caracterização petrográfica, foi classificado como Classe I uma vez que parece não possuir qualquer forma de sílica potencialmente reativa (por ex., cristobalite, tridimite) nem vidro vulcânico ácido. Além disso, a reatividade potencial deste agregado não era prevista uma vez que as análises químicas revelaram ser uma rocha subsaturada em SiO_2 , o que é indicativo da ausência de minerais de sílica reativos (Ramos et al., 2013; 2014a).

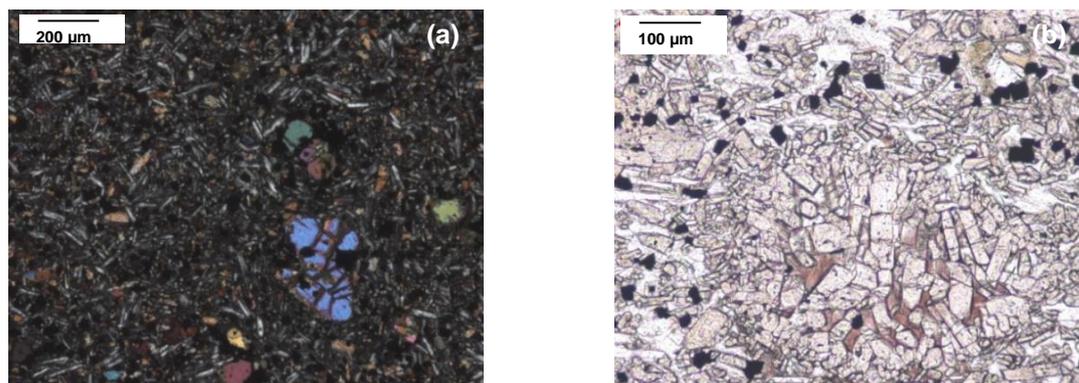


Figura 80 – Imagens ao microscópio petrográfico do agregado BS9: a) textura intergranular dolerítica, constituído por microcristais de olivina espalhados numa massa de plagioclase, piroxena e olivina (Nx); b) conjunto de augites titaníferas (piroxenas) de coloração rosa-acastanhado (N//); (Ramos, 2013).

No âmbito dos trabalhos de caracterização petrográfica de agregados desenvolvidos no projeto IMPROVE (Ramos, 2013; Ramos et al., 2014a; 2014b), foi também efetuada a análise quantitativa, por contagem de pontos em lâminas delgadas para quantificação dos minerais. Este método permite avaliar o volume relativo dos constituintes potencialmente reativos aos álcalis, o que se torna uma mais-valia na interpretação dos resultados obtidos nos restantes ensaios de avaliação da reatividade aos álcalis dos agregados, sobretudo no estudo de avaliação de libertação dos álcalis pelos agregados (AAR-8).

A composição mineralógica dos agregados, obtida com recurso ao microscópio polarizante (composição modal) é apresentada na Tabela 27. Este método não foi aplicado ao basalto por possuir textura muito fina que dificulta a identificação ao microscópio de grande parte dos minerais. Neste caso, a composição química é ainda mais importante, tornando-se útil transformar a composição química numa composição química virtual (composição normativa), de acordo com a norma CIPW utilizada frequentemente pelos geólogos para estudar rochas ígneas, especialmente as de origem vulcânica. A composição normativa do basalto é apresentada na Tabela 28.

Tabela 27 – Composição mineralógica (composição modal) obtida pelo método de contagem de pontos com recurso ao microscópio ótico (% volume) para os agregados graníticos (Ramos, 2013).

Minerais	GR1	GR2	GR3	GR17	GR18	GR20	GR26
Quartzo	25,1	12,5	28,8	28,4	29,9	30,0	28,2
Quartzo microcristalino	2,4	21,7	1,0	1,5	4,8	1,2	2,0
Feldspato-K	26,8	26,3	20,4	25,0	18,3	17,2	28,8
Plagioclase	30,5	26,1	36,0	19,0	23,6	27,2	30,1
Moscovite	3,8	9,7	9,5	17,4	14,9	17,2	3,5
Biotite + clorite	10,2	3,1	3,8	6,6	7,6	5,2	6,8
Outros	1,2	0,6	0,5	2,1	0,9	1,3	0,6
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Pode-se verificar que os granitos GR1, GR2 e GR26 (classificados como reativos) apresentam a maior percentagem de feldspato potássico (26,8%, 26,3% e 28,8%, respetivamente) e o GR20 o que possui menor (17,2%). Além do feldspato potássico, também os minerais moscovite e biotite podem ser potenciais fornecedores de potássio ao sistema. Neste caso o GR17 e GR18 são os que apresentam maior percentagem de moscovite (17,4% e 17,2%, respetivamente) e o GR1 e GR26 os com mais baixa percentagem (3,8% e 3,5%). Quanto à biotite, o GR1 tem a percentagem mais elevada (10,2%) e os GR2 e GR3 os que possuem menor valor (3,1% e 3,8%, respetivamente. Relativamente à plagioclase, que é um mineral potencial fornecedor de sódio, verifica-se que os granitos GR1, GR3 e GR26 são os que tem maior quantidade deste mineral (30,5%, 36,0% e 30,1%, respetivamente), enquanto por outro lado o GR17 apresenta a menor quantidade (19,0%).

Através da composição mineralógica modal é visível, em geral, uma maior quantidade de minerais fornecedores de potássio do que de sódio, com exceção do GR3.

Em relação ao basalto é de notar a presença de ortoclase e nefelina como minerais fornecedores de potássio, e ainda minerais do tipo anortoclase e moscovite que foram identificados por DRX (Figura 68). Como minerais fornecedores de sódio estão presentes a anortoclase, nefelina e albite. Através da composição mineralógica normativa não é visível uma grande diferença entre a quantidade de minerais fornecedores de potássio e sódio.

A informação obtida neste método será posteriormente correlacionada com os álcalis libertados por cada agregado no método AAR-8 a fim de verificar se a quantidade total de minerais potencialmente fornecedores de álcalis está diretamente relacionada com a quantidade de minerais libertados a longo prazo pelos agregados em meio alcalino.

A Tabela 29 expõe um resumo dos minerais potencialmente fornecedores de álcalis, sódio e potássio, presentes em cada agregado.

Tabela 28 – Composição mineralógica (composição normativa) calculada a partir da composição química de acordo com a norma CIPW (% massa) para o agregado basáltico (Ramos, 2013).

Minerais	BS9
Ortoclase	8,39
Albite	6,66
Anortite	20,96
Nefelina	11,88
Dióxido	23,67
Olivina	18,16
Magnetite	1,57
Ilmenite	7,22
Apatite	1,51
Total	100,02

Tabela 29 – Minerais nos agregados que podem contribuir com álcalis para a RAS de acordo com LNEC E 415 (1993) e LNEC E 461 (2007).

Agregado	Minerais potencialmente fornecedores de álcalis	
	K	Na
GR1	ortoclase; microclina; biotite; moscovite	albite; oligoclase
GR2	microclina; biotite; moscovite	albite; oligoclase
GR3	ortoclase; microclina; biotite; moscovite	albite; oligoclase
GR17	ortoclase; microclina; biotite; moscovite	albite; oligoclase
GR18	ortoclase; microclina; biotite; moscovite	albite; oligoclase
GR20	ortoclase; microclina; biotite; moscovite	albite; oligoclase
GR26	ortoclase; microclina; biotite; moscovite	albite; oligoclase
BS9	anortoclase; moscovite, nefelina	anortoclase; albite; nefelina

4.2.2 Ensaio acelerado de barra de argamassa - ASTM C 1260

Os resultados de expansão obtidos para os agregados em estudo no ensaio acelerado de barra de argamassa a 80° C (ASTM C 1260) são apresentados na Figura 81.

Conforme é dado a ver, todos os agregados ensaiados por este método apresentam aos 14 dias valores de expansão abaixo dos 0,10%. De acordo com os critérios estabelecidos nas normas aplicadas a este ensaio (LNEC E 461, 2007; ASTM C 1260, 2007; RILEM AAR-0, 2013) e definidos na Tabela 19, os valores obtidos pelos agregados em estudo são indicativos de agregados não reativos.

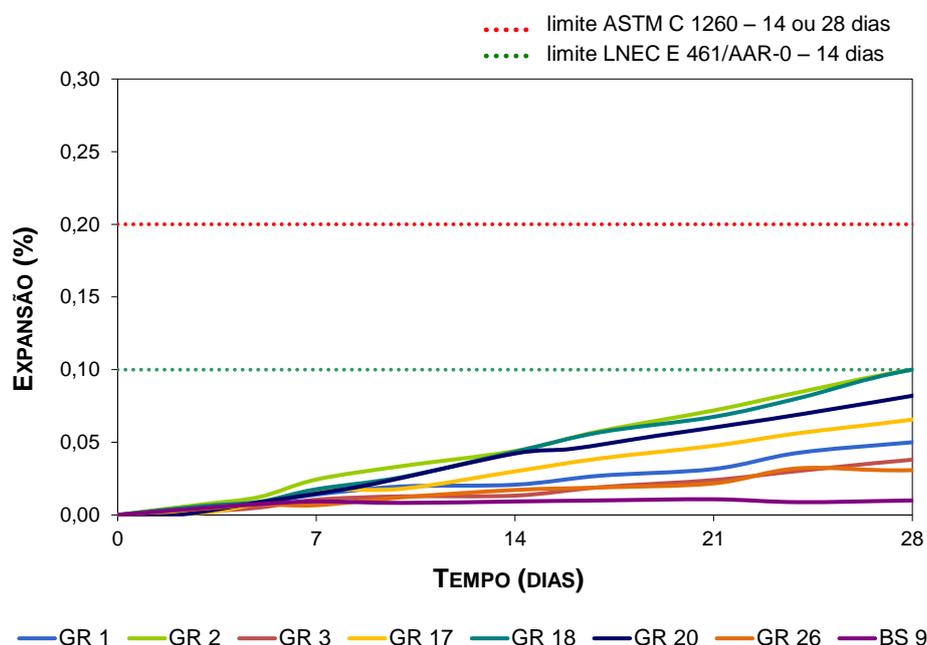


Figura 81 – Curvas de expansão obtidas no ensaio ASTM C 1260 para os diferentes agregados (as linhas a ponteadas indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).

Apesar dos resultados aos 14 dias se encontrarem muito longe do valor limite de 0,10%, e com o objetivo de confirmar os resultados, o ensaio foi prolongado até aos 28 dias, como sugerido na ASTM C 1260 em caso de reatividade duvidosa. Após os 28 dias, todos os agregados continuaram a apresentar expansões abaixo de 0,10% apesar das curvas de expansão da maior parte dos agregados graníticos evidenciarem um crescimento, como por exemplo os agregados GR2, GR18 e GR20 que apresentam valores próximos ou iguais ao limite (0,10%, 0,10% e 0,08%). Contrariamente a este comportamento, o basalto BS9 (0,01%) apresenta um baixo valor de expansão, e a curva de expansão é estável após os 14 dias de ensaio.

De facto, e apesar do ensaio acelerado da barra de argamassa ser universalmente utilizado na avaliação de agregados para betão, não é consensual que os seus limites traduzam a reatividade de agregados de reação lenta, classificando-os erradamente como não reativos ou de reatividade duvidosa (Ramos et al., 2012b; Shayan, 2007). Estes resultados comprovam a não aplicabilidade deste ensaio para agregados graníticos, como já havia sido sugerido em outros estudos (Santos Silva et al., 2008b), levando já à inclusão dessa informação no normativo nacional português (LNEC E 461, 2007). Recorde-se que de acordo com a petrografia (secção 4.2.1) alguns destes granitos foram classificados como reativos.

Shayan também tinha já mostrado a incapacidade deste ensaio para determinar a reatividade de agregados australianos de reatividade lenta, tendo sugerido um limite de 0,08% aos 14 dias (Shayan, 2007). Contudo, esse limite é também insuficiente para se ajustar aos resultados dos agregados portugueses, tais como os estudados neste trabalho.

Segundo Lu e colaboradores (Lu et al., 2006b), para este facto poderá contribuir o processo de moagem dos agregados, para obtenção de partículas muito finas, que destrói a microestrutura original levando a uma subestimação da reatividade aos álcalis deste tipo de rochas (Ramos et al., 2012b). De facto, a influência do tamanho das partículas de agregados, nomeadamente em ensaios de barra de argamassa, tem sido bastante discutida e alguns resultados publicados (Lu et al., 2006b; Multon et al., 2010).

De forma a melhor avaliar o comportamento dos agregados graníticos, uma vez que são considerados agregados de reatividade lenta, decidiu-se estender a duração do ensaio destes agregados até 1 ano (Figura 82). Do prolongamento do ensaio observou-se que os agregados GR2, GR18 e GR20 foram os primeiros a passar o limite de 0,20%, com cerca de 60 dias de ensaio. Todos os outros agregados apresentaram uma evolução da expansão mais lenta tendo o GR17 e GR1 ultrapassado o limite próximos dos 100 dias (Santos Silva et al., 2014).

Estudo semelhante foi levado a cabo por Alaejos et al. tendo estes autores verificado que, no caso de agregados espanhóis de reatividade lenta, o limite de 0,20% aos 90 dias seria suficiente para uma correta classificação (Alaejos et al., 2014). No caso dos agregados portugueses verifica-se que a possível aplicação do limite de 0,20% aos 100 dias será o que melhor se correlaciona com a análise petrográfica e com os ensaios em betão (Santos Silva et al., 2014).

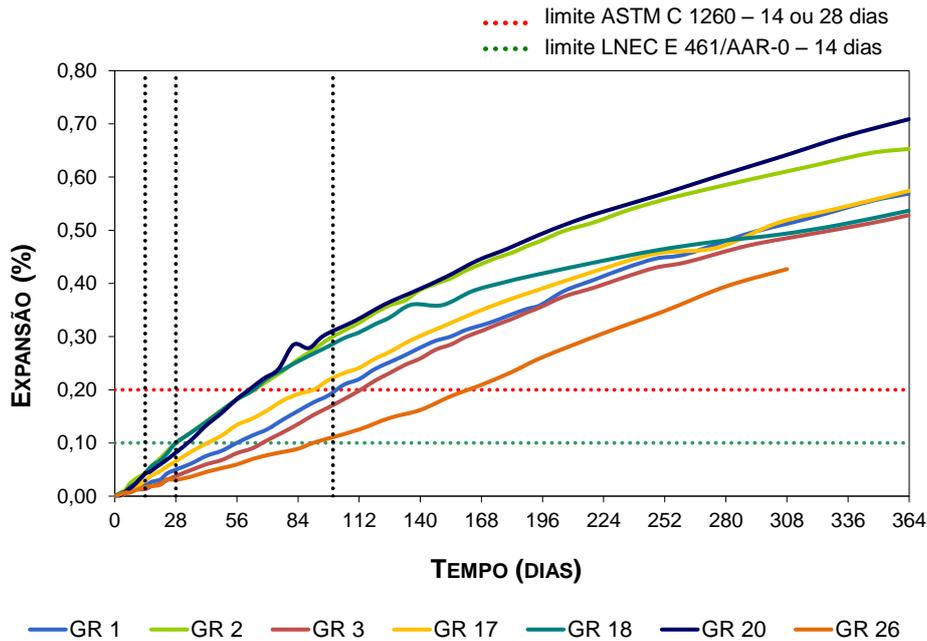


Figura 82 – Curvas de expansão obtidas no ensaio ASTM C 1260 prolongado até 1 ano (as linhas a ponteeado indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).

Neste caso os agregados GR3 e GR26 apresentam reatividade mais lenta só passando o limite aos 112 e 168 dias, respetivamente. Comparando com a análise petrográfica verifica-se que o GR3 tinha sido classificado como Classe I, enquanto o GR26 como Classe II, mas com a ressalva de apresentar um teor de quartzo microcristalino igual ao limite considerado (2%), sendo assim necessário a confirmação com outros ensaios.

De referir ainda, que após um ano de ensaio todas as curvas continuam com tendência ascendente, evidenciando ainda potencial para continuar a expandir. A esta idade, o agregado GR20 é agora o que apresenta maior valor de expansão (0,71%), seguido do GR2 (0,65%), GR1 e GR17 (ambos com 0,57%).

4.2.3 Ensaio acelerado para agregados carbonatados - RILEM AAR-5

Com o objetivo de verificar da possível influência da alteração da microestrutura provocada pela moagem na resposta do ensaio acelerado da barra de argamassa, selecionaram-se três granitos de reatividade conhecida que foram testados segundo as condições do ensaio acelerado usado para agregados carbonatados (RILEM AAR-5, 2013). Este teste é semelhante nas principais condições ao ensaio ASTM C 1260, apenas com a diferença da granulometria do agregado utilizado, que neste caso é compreendida entre 4 e 8 mm.

O ensaio acelerado da barra de argamassa tem sido amplamente utilizado como um teste de avaliação rápida para identificar agregados potencialmente reativos. No entanto, existem alguns agregados que,

embora sejam reativos de acordo com a experiência em campo e em ensaios em prismas de betão, não revelam a sua reatividade neste ensaio (RILEM AAR-5, 2013).

Os resultados obtidos no ensaio AAR-5 são apresentados na Figura 83.

A primeira observação que se pode retirar da curva de expansão é que os três agregados, tanto aos 14 como aos 28 dias apresentam valores de expansão inferiores aos limites aplicados ao ensaio ASTM C 1260/RILEM AAR-5 (0,04%, 0,05% e 0,02% aos 14 dias, respetivamente para o GR2, GR17 e GR26). Devido à forma das curvas que evidenciavam alguma tendência de crescimento, estendeu-se ainda o ensaio até aos 56 dias para confirmação dos resultados, verificando-se serem ainda inferiores a 0,20%.

Apesar de todos os estudos, é difícil fazer generalizações sobre o efeito do tamanho das partículas dos agregados reativos, uma vez que os resultados não são claros e por vezes até são contraditórios quanto ao tamanho mais prejudicial que conduz a uma maior expansão devida à RAA. Todos os resultados disponíveis na literatura foram obtidos utilizando diferentes condições experimentais, sendo assim difícil obter um comportamento padrão (Multon et al., 2010).

Estes resultados revelam que é necessário uma maior investigação no que concerne à influência da granulometria nos agregados graníticos, pois esse poderá ser um elemento importante na compreensão do seu processo de expansão lenta, permitindo assim alterar as condições ou critérios dos ensaios acelerados para aplicação a estes agregados, com as vantagens que daí advém.

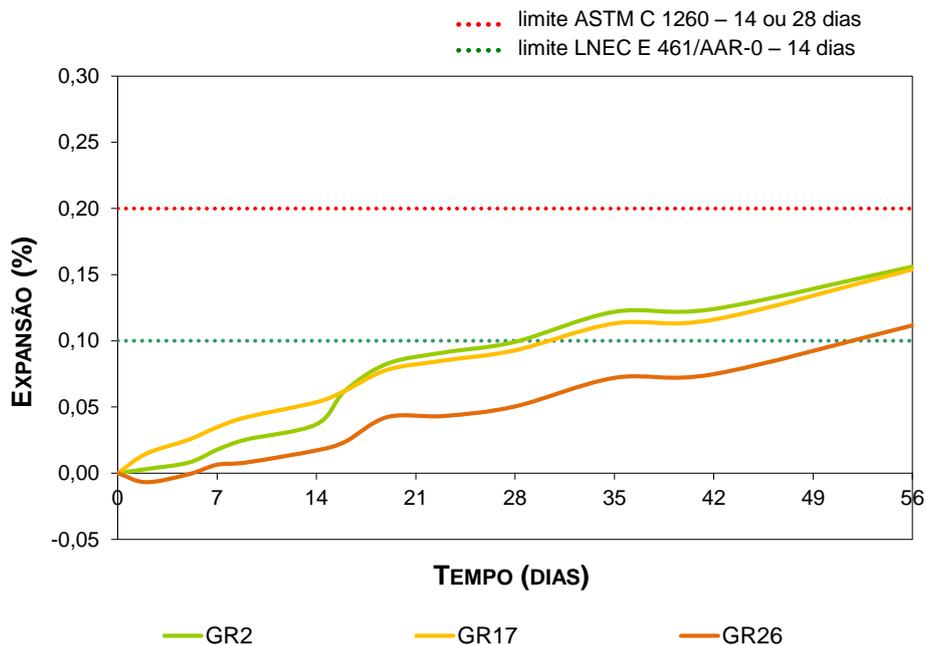


Figura 83 – Curvas de expansão obtidas no ensaio RILEM AAR-5 para três granitos seleccionados (as linhas a ponteadas indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).

4.2.4 Ensaio acelerado de prisma de betão - RILEM AAR-4.1

Os resultados de expansão obtidos para os agregados em estudo no ensaio acelerado em prisma de betão a 60° C (RILEM AAR-4.1) são apresentados na Figura 84.

Para análise dos resultados obtidos neste ensaio foram tidos em conta quatro critérios de interpretação, de acordo com o descrito na Tabela 19, que diferem no valor do limite de reatividade e na duração do ensaio.

Com base nos resultados deste estudo verifica-se que a aplicação dos critérios LNEC E 461, da RILEM AAR-7.3 e de Lindgård et al. conduzem a resultados idênticos, classificando em comum como reativos os agregados GR1, GR2, GR3, GR17, GR18, e GR20. Além destes, o BS9 é também classificado como reativo segundo a LNEC E 461 e AAR-7.3 (15 semanas), e o GR26 apenas segundo a AAR-7.3 (15 semanas).

O critério RILEM AAR-0 classifica como reativos 5 dos agregados: GR2, GR3, GR17, GR18, GR20.

Apenas os granitos GR1, GR2, GR18 e GR26 confirmaram o resultado da análise petrográfica, sendo que para os restantes esta não tinha indicado reatividade. O GR26 que foi classificado como reativo apenas segundo o critério RILEM AAR-7.3, continua a estar no intervalo de incerteza dos métodos, uma vez que tanto na análise petrográfica como no RILEM AAR-4.1 os resultados obtidos são iguais aos dos limites.

No caso do agregado basáltico (BS9), embora este seja classificado como reativo quando se utilizam os critérios do ensaio de expansão a menores idades (LNEC E 461 – 12 semanas e RILEM AAR-7.3 - 15 semanas), o facto de a expansão mostrar estar estabilizada desde as 12 semanas permite que os restantes critérios (RILEM AAR-0 – 15 semanas; Lindgård et al. e RILEM AAR-7.3 – 20 semanas) o classifiquem como não reativo, indo assim de encontro ao resultado da análise petrográfica.

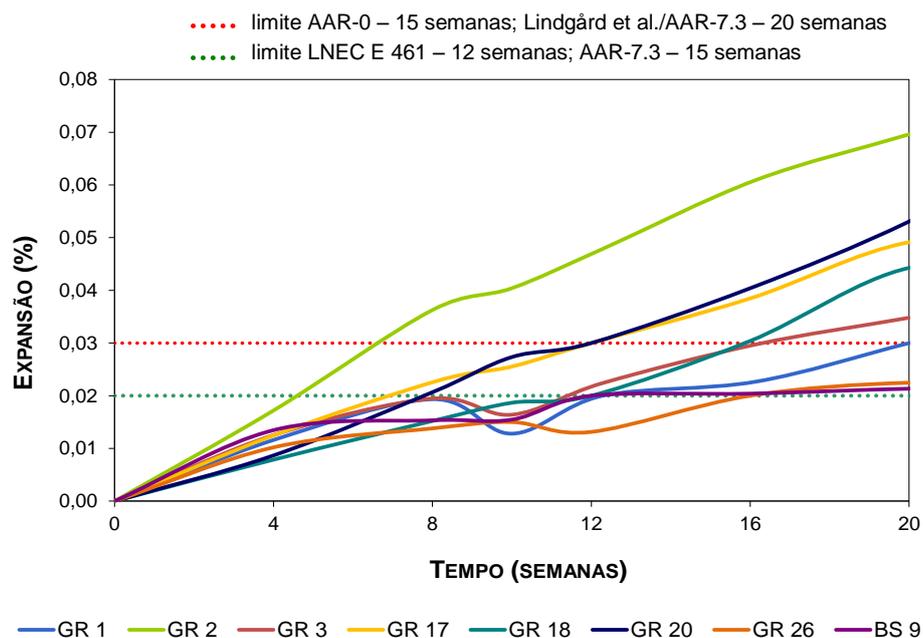


Figura 84 – Curvas de expansão obtidas no ensaio RILEM AAR-4.1 para os diferentes agregados (as linhas a ponteadas indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).

Uma vez que a maior parte das curvas de expansão não se apresentam estabilizadas às 20 semanas, alguns dos ensaios foram prolongados até às 32 ou 40 semanas a fim de verificar a estabilização da expansão. Pode-se constatar na Figura 85 que os granitos GR 17, GR18 e GR20 que já haviam sido classificados como reativos às 12, 15 e 20 semanas, possuem potencial de reatividade para continuarem a expandir não se tendo obtido a estabilização das curvas nem ao fim de 40 semanas.

No caso do GR26 e BS9, ambos com reatividade mais discutível consoante os diferentes critérios, verificou-se que a sua reatividade é mais lenta do que a dos granitos GR 17, GR18 e GR20, apresentando às 32 semanas um valor de expansão igual ao limite de 0,03%. Este resultado pode evidenciar algum potencial de reatividade, no entanto muito menos significativo que os restantes granitos.

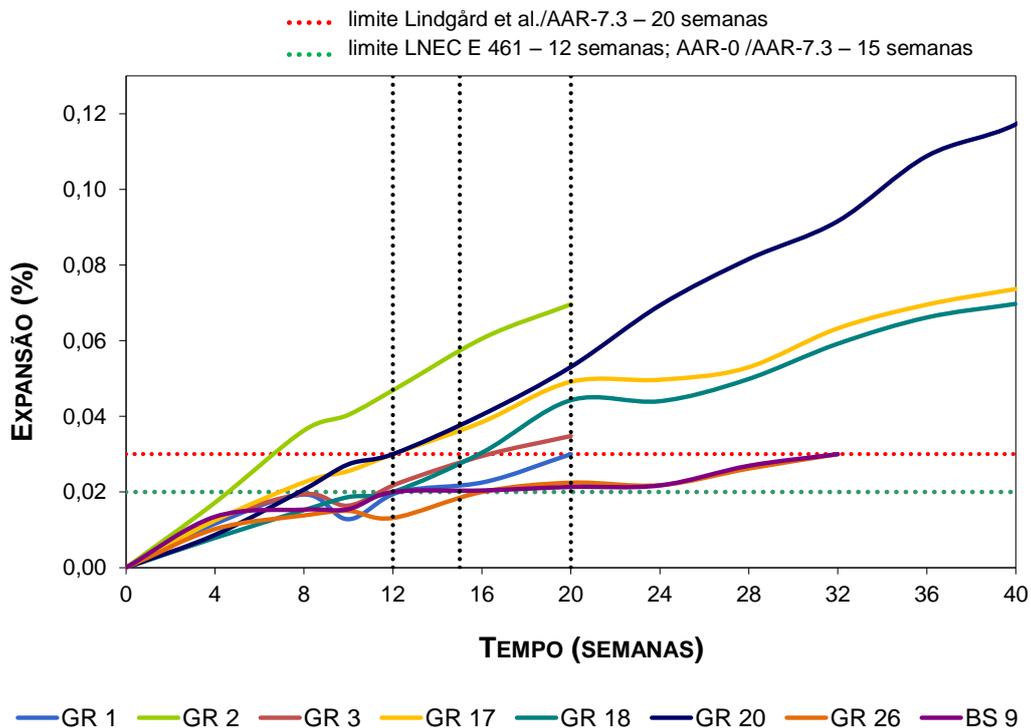


Figura 85 – Curvas de expansão obtidas no ensaio RILEM AAR-4.1 prolongado até 40 semanas (as linhas a ponteadas indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).

4.2.5 Ensaio lento de prisma de betão - RILEM AAR-3

Os resultados de expansão obtidos no ensaio lento em prisma de betão a 38° C (RILEM AAR-3) para os agregados em estudo são apresentados na Figura 86.

Os resultados obtidos neste ensaio foram analisados tendo em conta três critérios de interpretação, de acordo com o descrito na Tabela 19, que diferem no valor do limite de reatividade e na duração do ensaio.

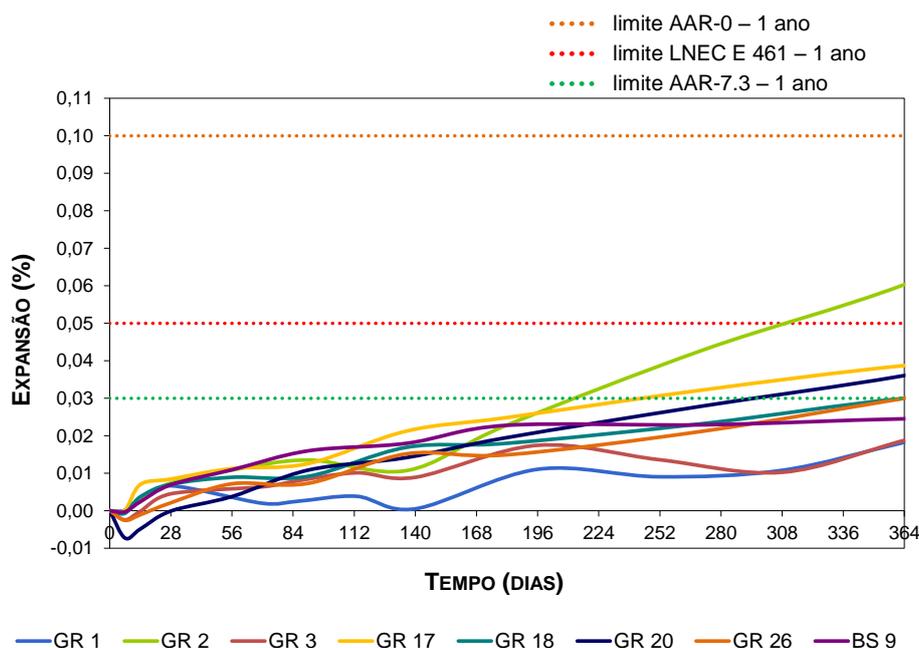


Figura 86 – Curvas de expansão obtidas no ensaio RILEM AAR-3 para os diferentes agregados (as linhas a ponteadas indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).

Após 1 ano de ensaio apenas o granito GR2 é considerado reativo, ou potencialmente reativo pela RILEM AAR-0, de acordo com todos os critérios indicados na Tabela 19, por apresentar valor de expansão compreendido entre 0,05% e 0,10%. Este resultado está também de acordo com a análise petrográfica.

Relativamente aos restantes agregados, o critério RILEM AAR-7.3 classifica como reativos os agregados GR17, GR18, GR20 e GR26, sendo que destes o GR18 e GR26 foram indicados pela petrografia como reativos. No caso do agregado GR17, embora a petrografia não tenha indicado reatividade o seu comportamento em obra comprova a sua reatividade (Santos Silva et al., 2014). De notar que ambos os granitos (GR17 e GR20) apresentam teores de SiO_2 reativa semelhantes, 1,5% e 1,2% respetivamente, sendo também relativamente próximos do limite de 2% que separa um agregado reativo de um não reativo, segundo a análise petrográfica.

O resultado do basalto (BS9) neste ensaio veio confirmar mais uma vez a sua não reatividade. Comportamento semelhante apresentaram também os granitos GR1 e GR3, com valores de expansão inferiores a 0,03%. Neste caso, apenas o GR3 está de acordo com a petrografia que o classifica de classe I. Tanto o GR1 como o GR26 foram classificados como sendo de classe II, mas também aqui ambos tem teores de sílica próximos do limite (2,4% e 2,0%, respetivamente).

Observando a forma das curvas de expansão verifica-se, à semelhança do ocorrido no método RILEM AAR-4.1, não estarem estabilizadas após 1 ano de ensaio (com exceção do BS9), nem após prolongamento a 2 anos como se pode ver na Figura 87. Este comportamento lento reflete a preocupação atual em examinar as curvas de expansão em períodos de ensaio mais longos de forma a avaliar a continuidade do processo expansivo até obtenção de um patamar de estabilização (Lindgård et al., 2010).

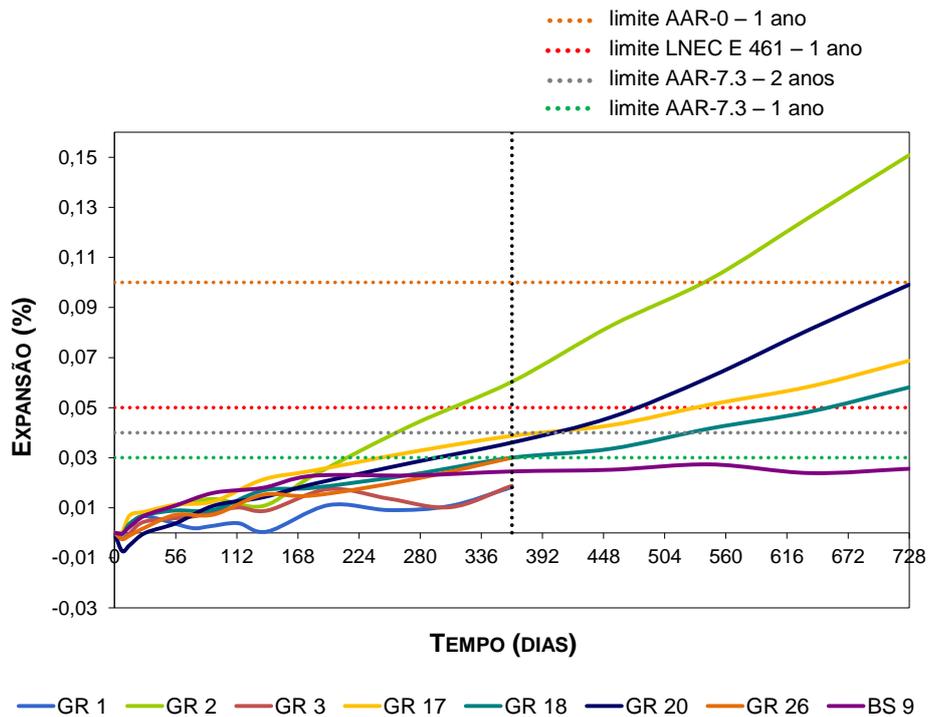


Figura 87 – Curvas de expansão obtidas no ensaio RILEM AAR-3 prolongado até 2anos (as linhas a ponteadas indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).

Após 2 anos o critério RILEM AAR-7.3 volta a classificar os agregados GR2, GR17, GR18 e GR20 como reativos ao apresentarem valores de expansão superiores a 0,04%, confirmando-se o resultado já obtido a 1 ano de ensaio segundo a mesma norma. Estes agregados chegam inclusive a ultrapassar o limite de 0,05%, e dois deles (GR2 e GR20) ainda o limite de 0,10% evidenciando a sua elevada reatividade.

Para os granitos GR1, GR3 e GR26 não se possuem resultados do prolongamento do ensaio, não se podendo assim confirmar a provável evolução crescente da expansão, no entanto a 1 ano estes agregados são os que apresentam valores mais baixos de expansão (0,02% para os GR1 e GR3, e 0,03% para o GR26).

A Tabela 30 apresenta um resumo de todos os valores de expansão obtidos nos vários métodos de ensaio para as idades correspondentes a cada critério de classificação.

Tabela 30 – Resumo dos resultados de expansão obtidos nos agregados em estudo.

Agregados Método/Critérios	GR1	GR2	GR3	GR17	GR18	GR20	GR26	BS9
Petrografia								
<i>LNEC E 461 /AAR-0</i>	Classe II 2,4%	Classe II 21,7%	Classe I 1,0%	Classe I 1,5%	Classe II 4,8%	Classe I 1,2%	Classe II 2,0%	Classe I -
ASTM C 1260								
<i>LNEC E 461 /AAR-0 > 0,20% - 14 dias</i>	0,02%	0,04%	0,01%	0,03%	0,04%	0,04%	0,02%	0,01%
<i>ASTM C 1260 > 0,20% - 28 dias</i>	0,05%	0,10%	0,04%	0,07%	0,10%	0,08%	0,03%	0,01%
<i>Exp. > 0,20% (idade)</i>	105	63	112	91	63	61	168	n.d.
RILEM AAR-5								
<i>AAR-0 (14 dias)</i>	n.d.	0,04%	n.d.	0,05%	n.d.	n.d.	0,02%	n.d.
RILEM AAR-4.1								
<i>LNEC E 461 > 0,02% - 12 semanas</i>	0,02%	0,05%	0,02%	0,03%	0,02%	0,03%	0,01%	0,02%
<i>AAR-0 > 0,03% - 15 semanas</i>	0,02%	0,06%	0,03%	0,04%	0,03%	0,04%	0,02%	0,02%
<i>AAR-7.3 > 0,02% - 15 semanas</i>	0,02%	0,06%	0,03%	0,04%	0,03%	0,04%	0,02%	0,02%
<i>Lindgård et al./ AAR-7.3 > 0,03% - 20 semanas</i>	0,03%	0,07%	0,03%	0,05%	0,04%	0,05%	0,02%	0,02%
RILEM AAR-3								
<i>LNEC E 461 > 0,05% - 1 ano</i>	0,02%	0,06%	0,02%	0,04%	0,03%	0,04%	0,03%	0,02%
<i>AAR-0 > 0,10% - 1 ano</i>	0,02%	0,06%	0,02%	0,04%	0,03%	0,04%	0,03%	0,02%
<i>AAR-7.3 > 0,03% - 1 ano</i>	0,02%	0,06%	0,02%	0,04%	0,03%	0,04%	0,03%	0,02%
<i>AAR-7.3 > 0,04% - 2 anos</i>	n.d.	0,15%	n.d.	0,07%	0,06%	0,10%	n.d.	0,03%

Legenda: n.d. – resultado não disponível; a **negrito** indica que o agregado é reativo de acordo com o critério que foi aplicado.

4.2.6 Análise microestrutural ao MEV/EDS de prismas de betão

Com o objetivo de confirmar a ocorrência de RAS nos betões sujeitos a ensaios de expansão, após o término do ensaio foram retiradas amostras dos prismas de betão para observação ao MEV/EDS.

Tendo em conta que o ensaio RILEM AAR-3 é mais realista e representativo das condições dos betões em obra, selecionaram-se os prismas deste ensaio, após 1 ano (GR1 e GR3) ou 2 anos (restantes agregados) de ensaio. Exceção para o GR26 do qual não foi feita observação ao microscópio por o ensaio se ter iniciado mais tarde, e estar ainda em curso.

As observações foram realizadas em superfície de fratura no modo de elétrons secundários, que permite a obtenção de imagens topográficas capazes de evidenciar a morfologia dos constituintes do betão ou produtos formados. Deste modo é possível identificar manifestações de RAS e alterações a nível dos agregados, tais como, fissuras nos agregados, pasta de cimento ou interface agregado-pasta, presença de gel RAS e sua localização.

As observações realizadas nas amostras ao MEV/EDS evidenciaram a presença de grande quantidade de gel RAS nos betões dos granitos GR2 (Figura 89), GR17 (Figura 91) e GR20 (Figura 93). Nestas amostras foram identificados geles amorfos de morfologia essencialmente lisa, na forma de placas (GR2, GR17 e GR20), e também botrioidal numa das amostras (GR17). O granito GR18 (Figura 92) também apresentou a formação de algum gel RAS de morfologia lisa, mas em menor quantidade. A presença de gel foi observada essencialmente em poros, zonas com espaço para acomodar os produtos expansivos, e em interfaces de agregados, zonas de maior porosidade do betão que a torna mais vulnerável e menos resistente. Nalguns casos foi também encontrada disseminada na pasta, mas na proximidade de agregados potencialmente fornecedores de sílica e álcalis, tais como quartzos, feldspatos, plagioclases e micas. O gel é composto essencialmente por Si e Ca, e menores quantidades de K e Na (sendo o K mais abundante).

Além dos produtos de reação, as imagens de MEV e os espectros EDS mostram também alguns compostos resultantes da hidratação do cimento tais como os silicatos e aluminatos de cálcio (CSH e CAH), portlandite (P) e etringite (Et).

Comparando as observações feitas com os valores de expansão obtidos por cada um dos agregados a 2 anos, verifica-se que a quantidade de gel é proporcional à expansão apresentada por cada um dos granitos (GR2 – 0,15%, GR17 – 0,07%, GR20 – 0,10%, GR18 – 0,06%). Para os restantes granitos, GR1 e GR3, apenas foi identificada a presença de pequena quantidade de RAS cristalina no GR3, que parece evidenciar o início da reação. Ambos os granitos tinham apresentado baixo valor de expansão, 0,02% a 1 ano (Tabela 30).

Em relação ao basalto BS9 (Figura 94) não foi observado qualquer vestígio de reação expansiva, apenas foi observado a formação de silicatos de cálcio na forma de gel, e produtos resultantes da hidratação do cimento. Comparando com o resultado obtido no ensaio RILEM AAR-3 verifica-se que este agregado tinha apresentado um baixo valor de expansão (0,03% a 2 anos), não sendo por isso expectável que apresentasse sinais de RAS.

As análises efetuadas à pasta (imagens g e h) mostram que há diferenças entre a constituição da pasta cimentícia dos granitos e basalto. Ambas são constituídas essencialmente por Ca e Si, e menores quantidades de Al, Mg, Fe e álcalis. Nos granitos a pasta é mais rica em K, enquanto no basalto mais rica em Na. Este facto poderá estar relacionado com os álcalis fornecidos pelos agregados, uma vez que o cimento utilizado foi o mesmo, e portanto os álcalis por ele fornecidos será igual em todas as composições de betão.

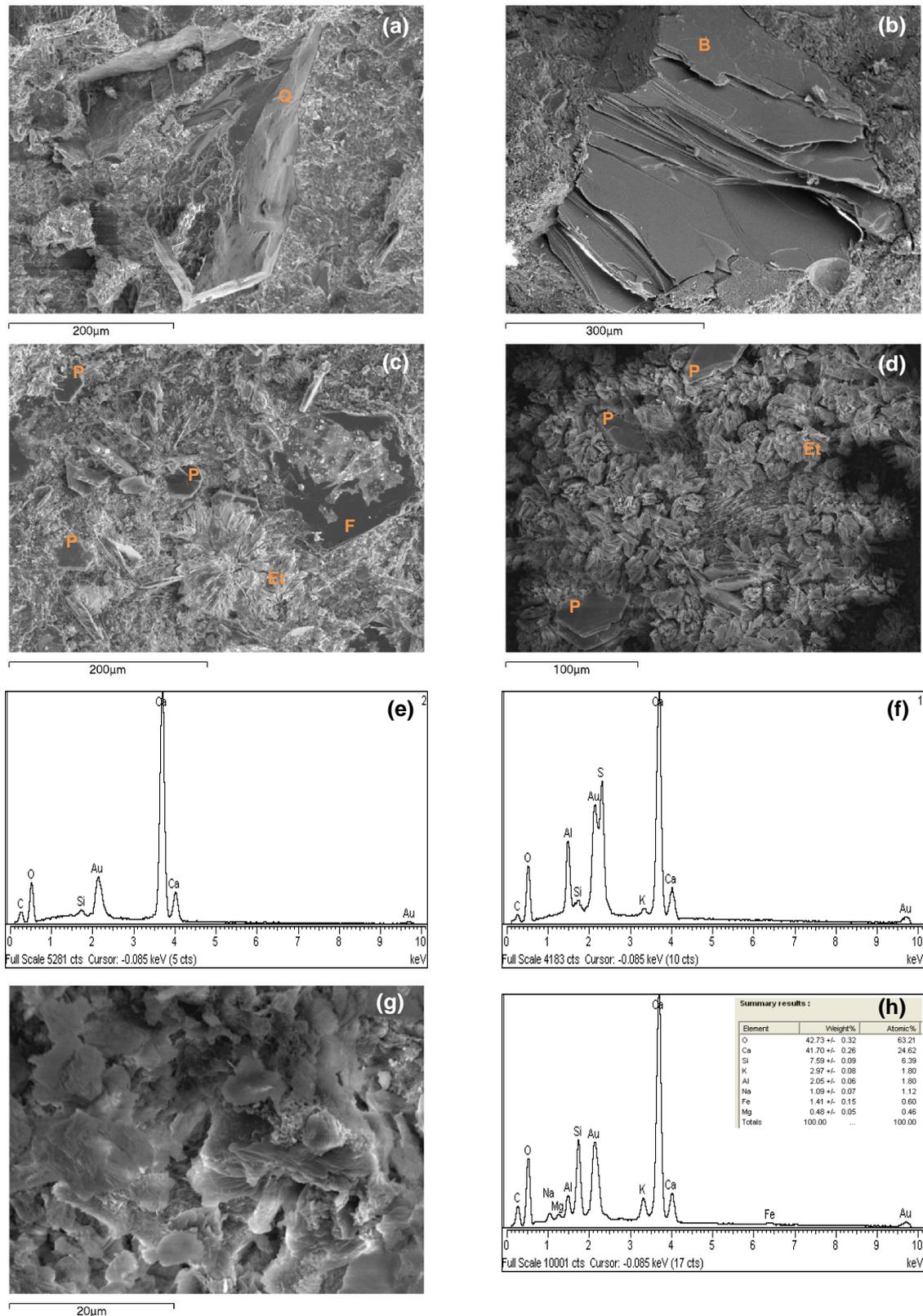


Figura 88 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado GR1 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 1 ano: a) Quartzo com superfície alterada; b) Biotite; c) Zona de pasta com cristais de portlandite (P), etringite acicular (Et) e feldspato potássico (F); d) Zona de pasta também com cristais de portlandite (P) e etringite (Et); e) Espectro EDS da portlandite; f) Espectro EDS da etringite; g) Aspeto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semi-quantitativa da pasta.

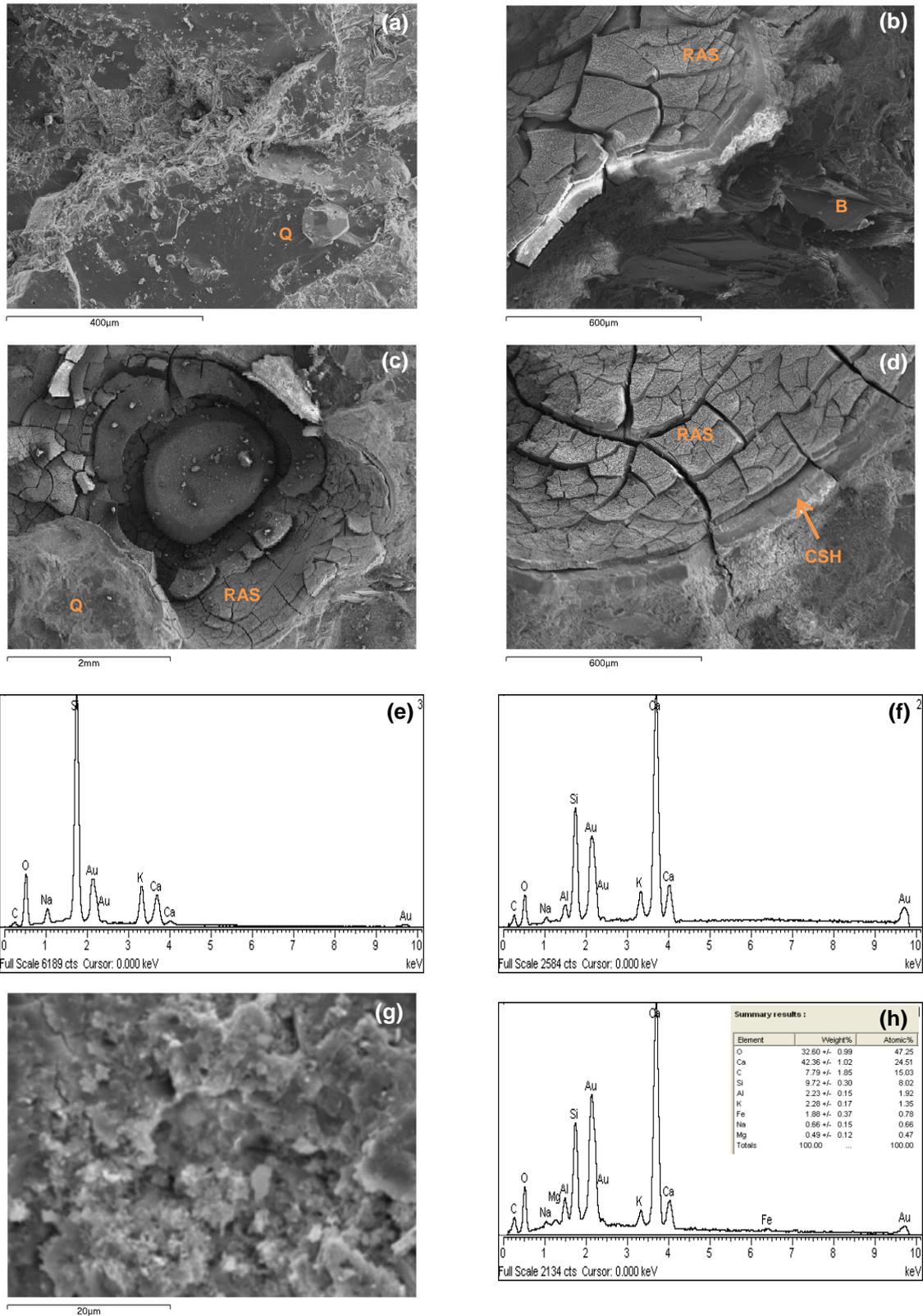


Figura 89 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado GR2 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 2 anos: a) Quartzo com superfície alterada; b) Formação de gel RAS na proximidade de uma biotite; c) Poro grande existente na amostra cheio de gel RAS; d) Ampliação de c) onde são visíveis placas de gel RAS e gel CSH na interface com a pasta de cimento; e) Espectro EDS do gel RAS; f) Espectro EDS do gel CSH; g) Aspeto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semiquantitativa da pasta.

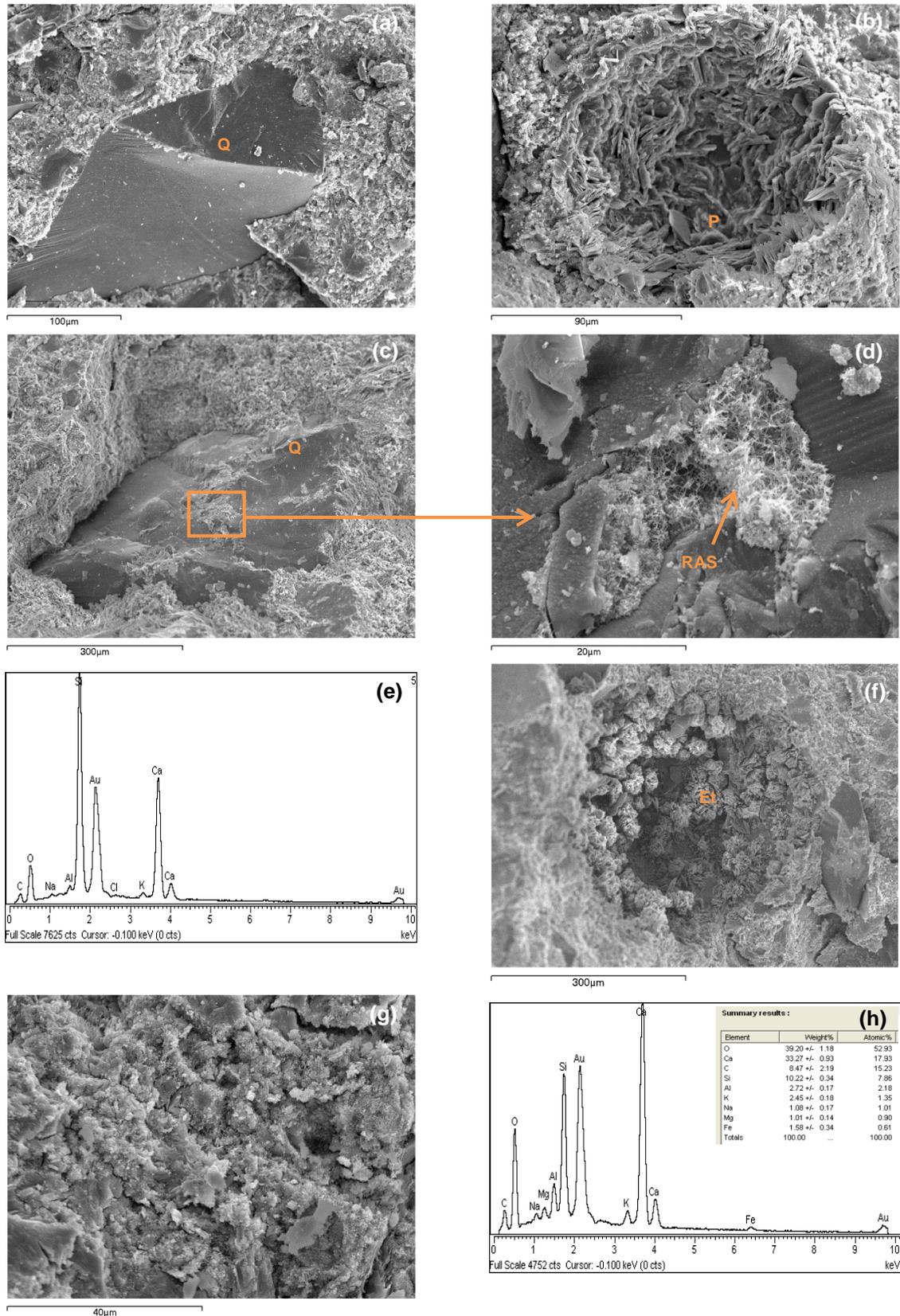


Figura 90 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado GR3 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 1 ano: a) Quartzo não alterado com boa aderência à pasta; b) Poro com cristais de portlandite; c) Aspeto de um agregado alterado, onde parece estar a iniciar-se reação de RAS cristalina; d) Pormenor de c) na zona assinalada; e) Espectro EDS dos cristais de RAS; f) Poro com cristais de etringite acicular; g) Aspeto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semiquantitativa da pasta.

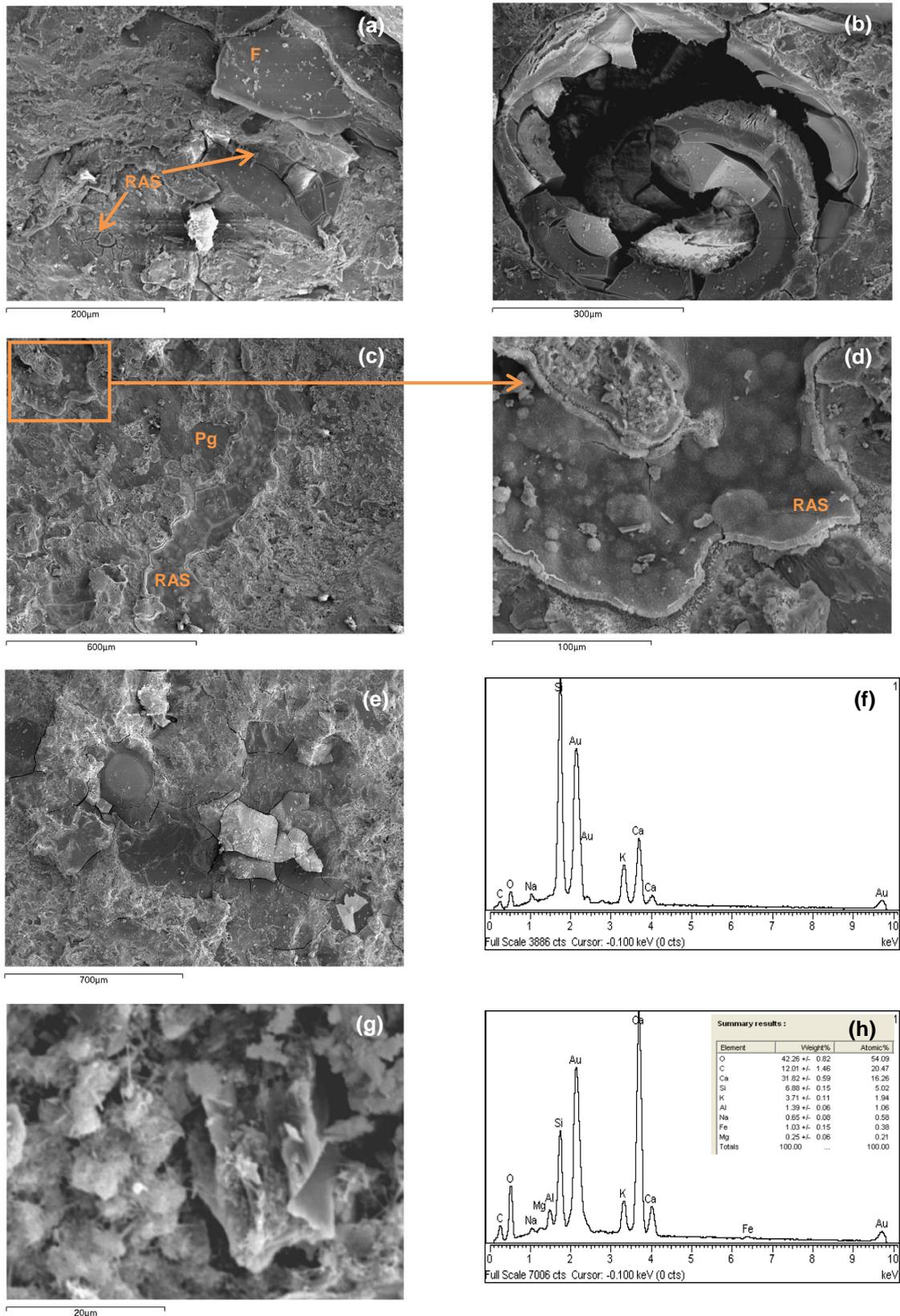


Figura 91 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado GR17 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 2 anos: a) Gel RAS em zona de interface de um agregado e na pasta; b) Poro preenchido com gel RAS; c) Gel RAS disseminado na pasta numa grande extensão da amostra, próximo de uma plagioclase; d) ampliação de c) onde é visível gel RAS de morfologia botrioidal; e) Zona próxima de c) com grande quantidade de gel RAS; f) Espectro EDS do gel RAS; g) Aspeto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semiquantitativa da pasta.

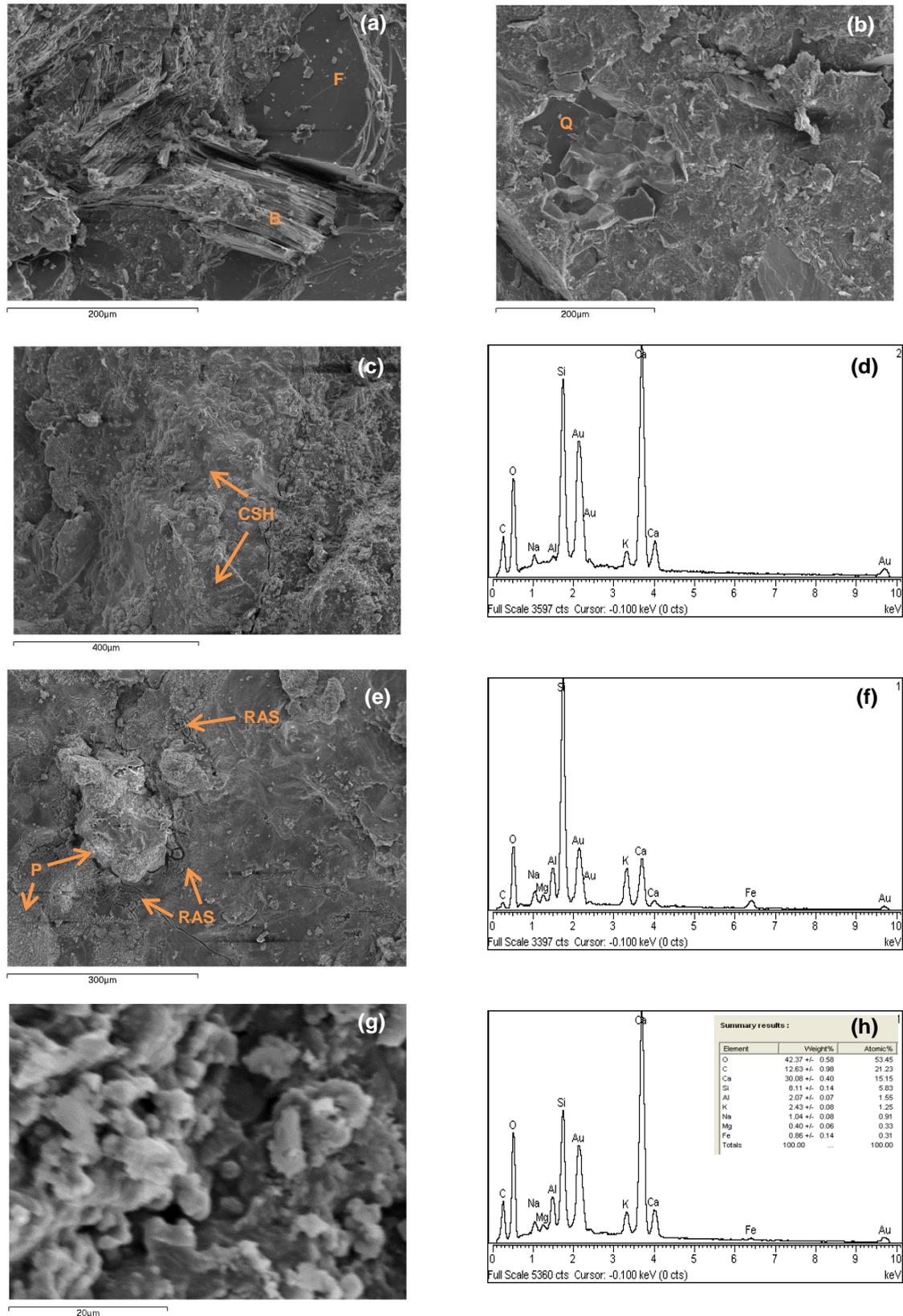


Figura 92 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado GR18 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 2 anos: a) Agregados, biotite e feldspato potássico, sem sinais de alteração; b) Quartzo globular; c) Gel CSH na pasta de cimento e interface de agregados; d) Espectro EDS do gel CSH; e) Zona de pasta com algum gel RAS disseminado e agulhas de portlandite; f) Espectro EDS do gel RAS; g) Aspeto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semiquantitativa da pasta.

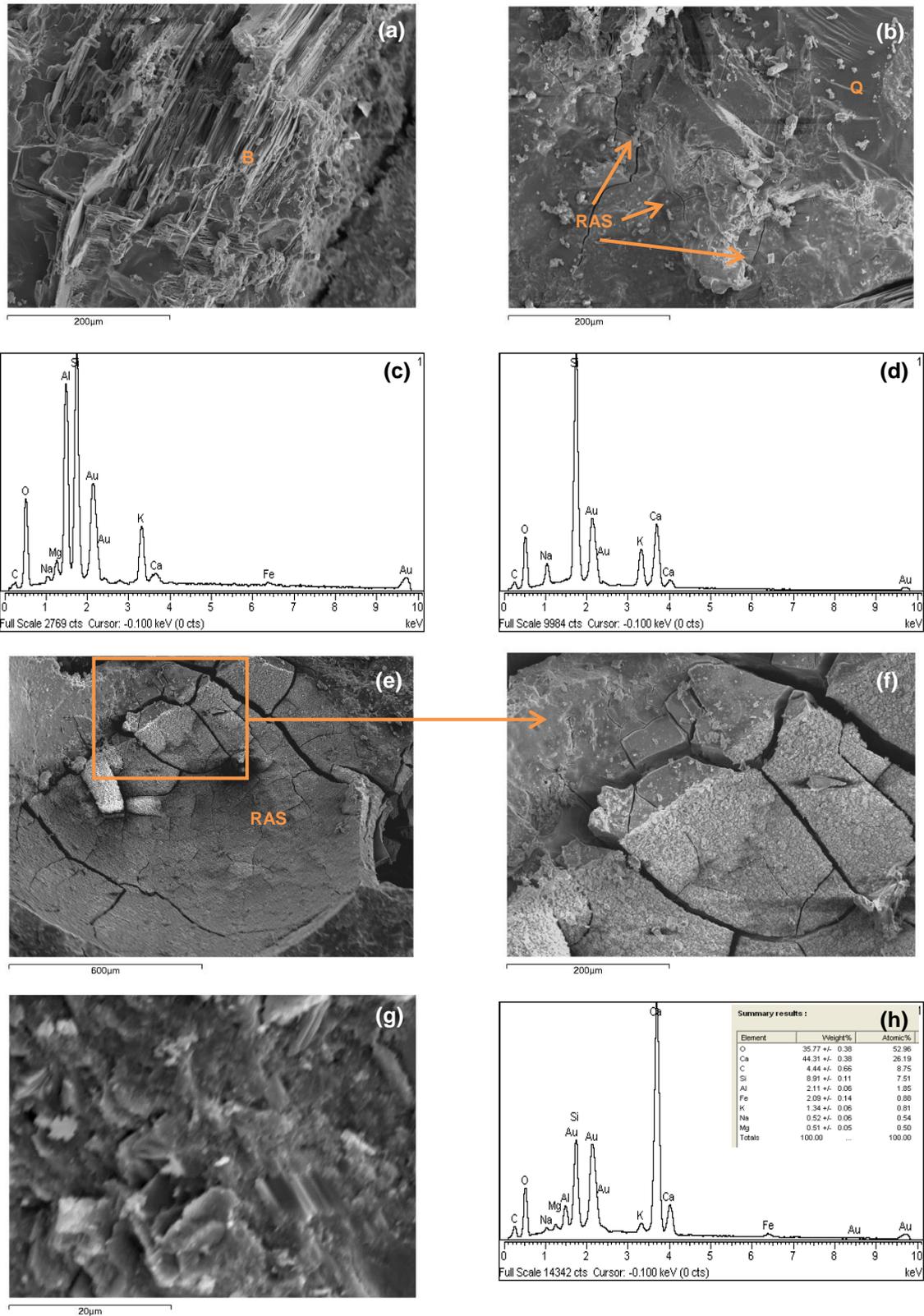


Figura 93 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado GR20 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 2 anos: a) Biotite não alterada; b) Formação de gel RAS na proximidade de um quartzo; c) Espectro EDS da biotite; d) Espectro EDS do gel RAS; e) Poro grande preenchido de gel RAS; f) ampliação de e) onde são visíveis placas de gel RAS; g) Aspetto geral da pasta; h) Espectro EDS e análise semiquantitativa da pasta.

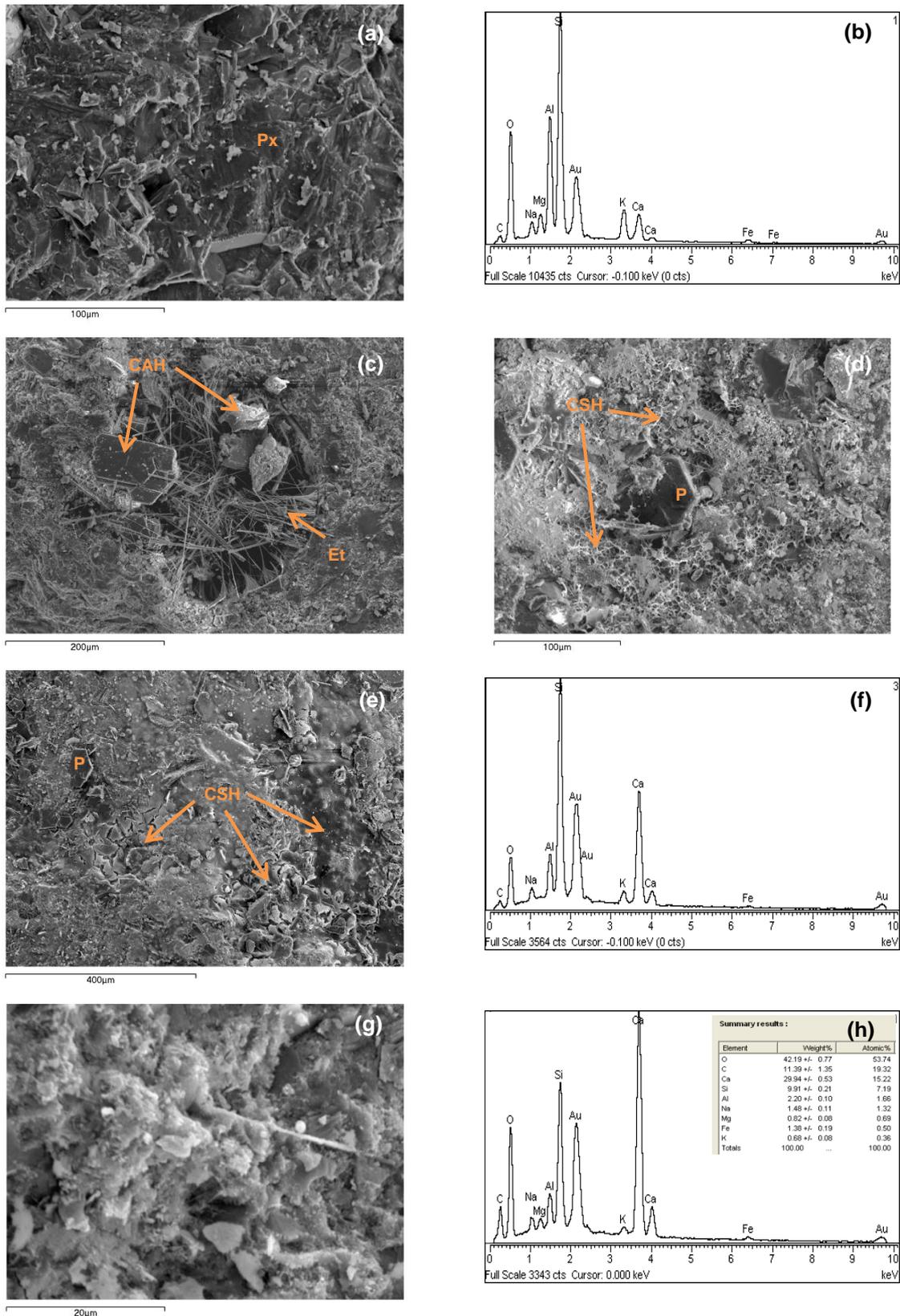


Figura 94 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de amostras de betão com o agregado BS9 e sujeito ao ensaio RILEM AAR-3 durante 2 anos: a) Piroxena sem sinais de alteração; b) Espectro EDS da piroxena; c) Poro aluminatos de cálcio hidratados e agulhas de etringite; d) Cristal de portlandite e rede de CSH na pasta; e) Zona de pasta onde há formação de gel CSH e cristais de portlandite; f) Espectro EDS do gel CSH; g) Aspeto geral da pasta; h) Espetro EDS e análise semiquantitativa da pasta.

4.3 Resultados da avaliação da libertação de álcalis pelos agregados

Os resultados da avaliação da libertação de álcalis pelos agregados obtidos no ensaio RILEM AAR-8 a 38° C para os agregados em estudo são apresentados de seguida. Será avaliada a influência da granulometria e mineralogia dos agregados, assim como o efeito do tipo e concentração da solução alcalina de extração empregue. Para tal quatro parâmetros foram analisados nas amostras recolhidas das soluções de imersão a diferentes idades: teor de álcalis libertados, sílica solúvel libertada, pH das soluções alcalinas e teor de ião hidróxido em solução.

O processo de libertação de álcalis é complexo, não havendo uma teoria que reúna consenso entre os vários investigadores sobre esta temática.

Segundo alguns autores (Wang et al., 2008b) é difícil produzir a decomposição dos feldspatos em soluções de KOH, NaOH e Ca(OH)₂ saturadas. Nestes casos, o aumento do teor de álcalis em solução é devida à troca iónica dos iões Na e K com o Ca. Além disso, alguns dos álcalis extraídos são adicionados aos produtos de reação, dependendo o tipo de produtos formados da composição da solução e da quantidade de Ca (Menéndez et al., 2012a). A maior migração é observada nos feldspatos-Na devido à instabilidade da plagioclase. Além disso, é de salientar que o ião alcalino em minoria é sempre o que apresenta maior migração. Isto deve-se ao facto dos feldspatos promoverem a saída dos iões minoritários, o que está associado à estabilidade das redes cristalinas. Esta migração é mais evidente com o ião Na devido ao seu raio iónico (0,95 Å) ser mais próximo do ião Ca (0,99 Å) permitindo a sua substituição mais facilmente, enquanto o raio iónico do K é muito maior (1,33 Å.) (Menéndez et al., 2012a). Deste modo há uma libertação preferencial do elemento minoritário em cada feldspato, ou seja, libertação de Na nos feldspatos-K e libertação de K nos feldspatos-Na (Menéndez et al., 2012a).

Por outro lado, outros autores (Lagerblad, 2012) afirmam que a troca catónica não vai aumentar a quantidade de álcalis, e que para isso ocorrer é necessário uma decomposição/conversão. A troca catiónica a elevado pH é assim pouco provável porque há uma baixa concentração de protões em solução, e os iões hidróxido não podem trocar com os iões alcalinos positivos. Assim, o princípio fundamental para a decomposição dos minerais é a quebra e formação de ligações no âmbito do crescimento e dissolução de qualquer estrutura cristalina. A plagioclase irá decompor-se e a quebra das ligações libertará Ca juntamente com iões Na (Lagerblad, 2012).

Também os feldspatos alcalinos são decompostos quando o pH do meio é elevado. Experiências mostram que a pH mínimos entre 6-8, a taxa de dissolução dos feldspatos-K aumenta com o aumento do pH, semelhante ao que acontece com o quartzo e os compostos de sílica. Em soluções básicas, a libertação de álcalis está relacionada com a quebra da estrutura tetraédrica alumino-silicato. Deste modo, além de álcalis há também libertação de complexos iónicos de alumínio e sílica. A cinética de dissolução e precipitação dos minerais em folha, tais como a moscovite e a biotite ocorrerá de forma semelhante aos feldspatos, sendo a quebra das ligações o principal mecanismo, havendo também libertação de sílica, alumínio e potássio em solução (Lagerblad, 2012).

A dissolução dos minerais de sílica irá consumir iões hidróxido e assim baixar o pH. Além disso, a dissolução irá libertar complexos de sílica e alumínio. A solubilidade dos minerais de silicatos em geral aumenta com o pH (Lagerblad, 2012).

4.3.1 Efeito da granulometria

A influência da granulometria dos agregados foi avaliada através da imersão de diferentes frações granulométricas do mesmo agregado em diferentes soluções de extração. Primeiramente são analisadas três frações (F1: 0 - 2 mm; F3: 4,75 - 9,5 mm; F5: 12,5 - 20 mm) de três agregados (GR1, GR2 e GR3) testadas em três soluções: solução de Ca(OH)_2 saturada, solução de $\text{KOH 1M} + \text{Ca(OH)}_2$ saturada e solução de $\text{NaOH 1M} + \text{Ca(OH)}_2$ saturada. Posteriormente, para os granitos GR17, GR18 e GR26 analisou-se a extração na fração F3 e na granulometria do ensaio ASTM C 1260 (M: < 4,75 mm) nas soluções mais alcalinas ($\text{KOH 1M} + \text{Ca(OH)}_2$ saturada e $\text{NaOH 1M} + \text{Ca(OH)}_2$ saturada).

4.3.1.1 Teor de álcalis libertados

A Figura 95 mostra a evolução do teor de álcalis libertados (Na_2O e K_2O) por agregado, em função da massa de agregado ensaiada, em soluções de Ca(OH)_2 saturadas.

Verifica-se para os três granitos GR1, GR2 e GR3 que a fração de menor granulometria (F1) é a que apresenta maior libertação de álcalis em solução. O mesmo se verifica na Figura 96 onde são apresentados os resultados para os mesmos agregados imersos nas soluções de $\text{KOH 1M} + \text{Ca(OH)}_2$ saturada e $\text{NaOH 1M} + \text{Ca(OH)}_2$ saturada. Este facto deve-se ao aumento da superfície específica que é produzida no processo de britagem, levando a que as reações de dissolução ocorram mais rapidamente pelo aumento da área disponível para reação (Bérubé e Fournier, 2004; Lu et al., 2006a; 2006b). No entanto, apesar da maior extração ocorrer na fração F1, pode ser mais realista testar os agregados com uma distribuição de tamanho mais próximo da utilizada na fabricação do betão.

Entre as frações maiores (F3 e F5) não se verificou uma diferença muito significativa nos resultados nas 3 soluções testadas, tendo este facto levado a que se tivesse selecionado a fração F3, devido a ter uma granulometria mais próxima da que é usada no betão, para posteriormente se avaliar a extração em mais agregados.

Outra observação importante é a constatação de que em todos os agregados há maior extração de sódio do que potássio, embora essa diferença não seja tão significativa quando se compara os resultados obtidos na solução de Ca(OH)_2 saturada (Figura 95). Apesar da diferença observada, esse facto acentua-se ainda mais quando se compara os resultados obtidos com as soluções mais agressivas de $\text{KOH 1M} + \text{Ca(OH)}_2$ saturada e $\text{NaOH 1M} + \text{Ca(OH)}_2$ saturada, sendo que os gráficos da primeira são apresentados com uma escala 10 vezes maior relativamente à última (Figura 96).

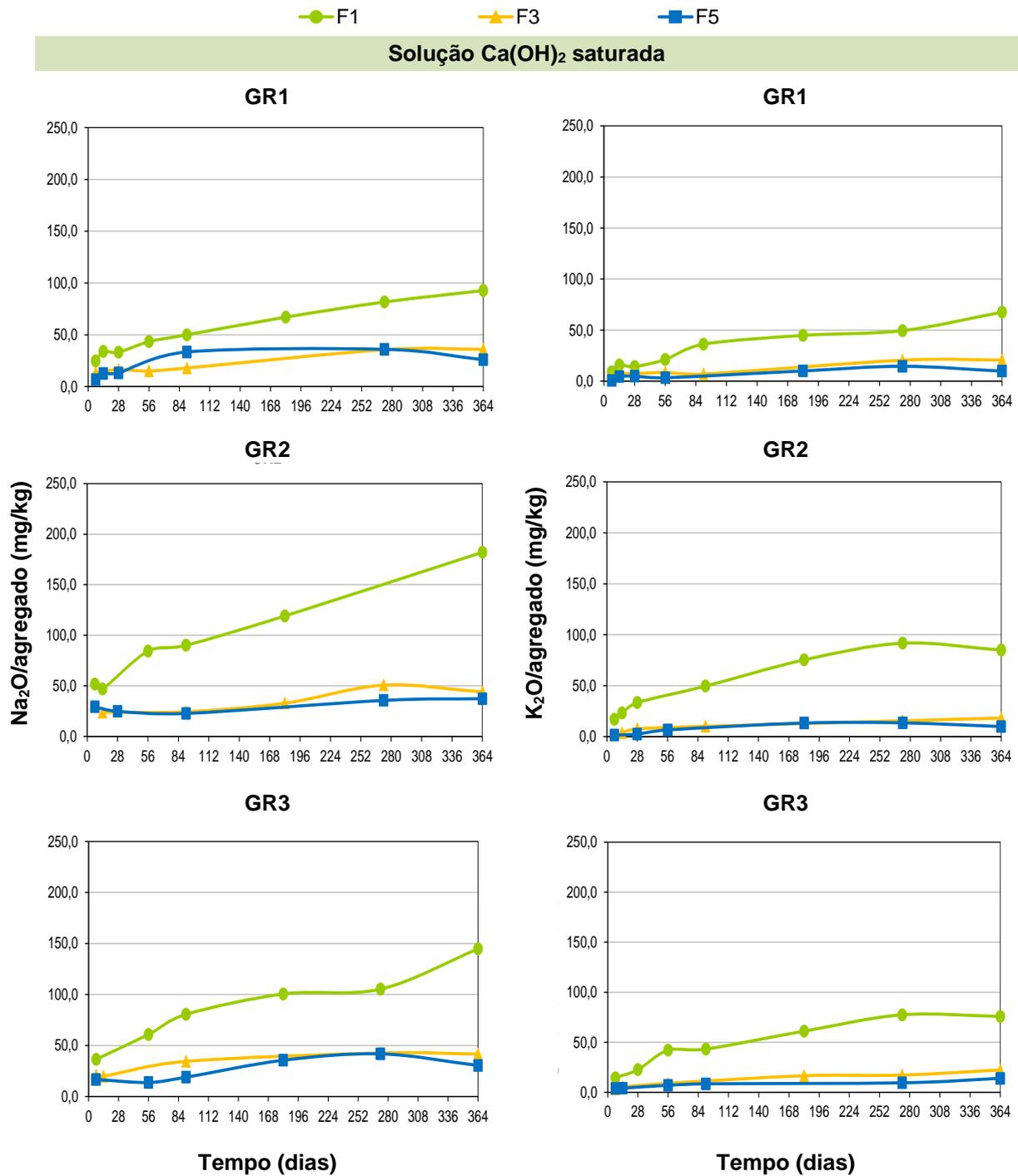


Figura 95 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, em solução de Ca(OH)₂ saturada, pelos agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 no ensaio RILEM AAR-8 (mg Na₂O/kg agregado e mg K₂O/kg agregado).

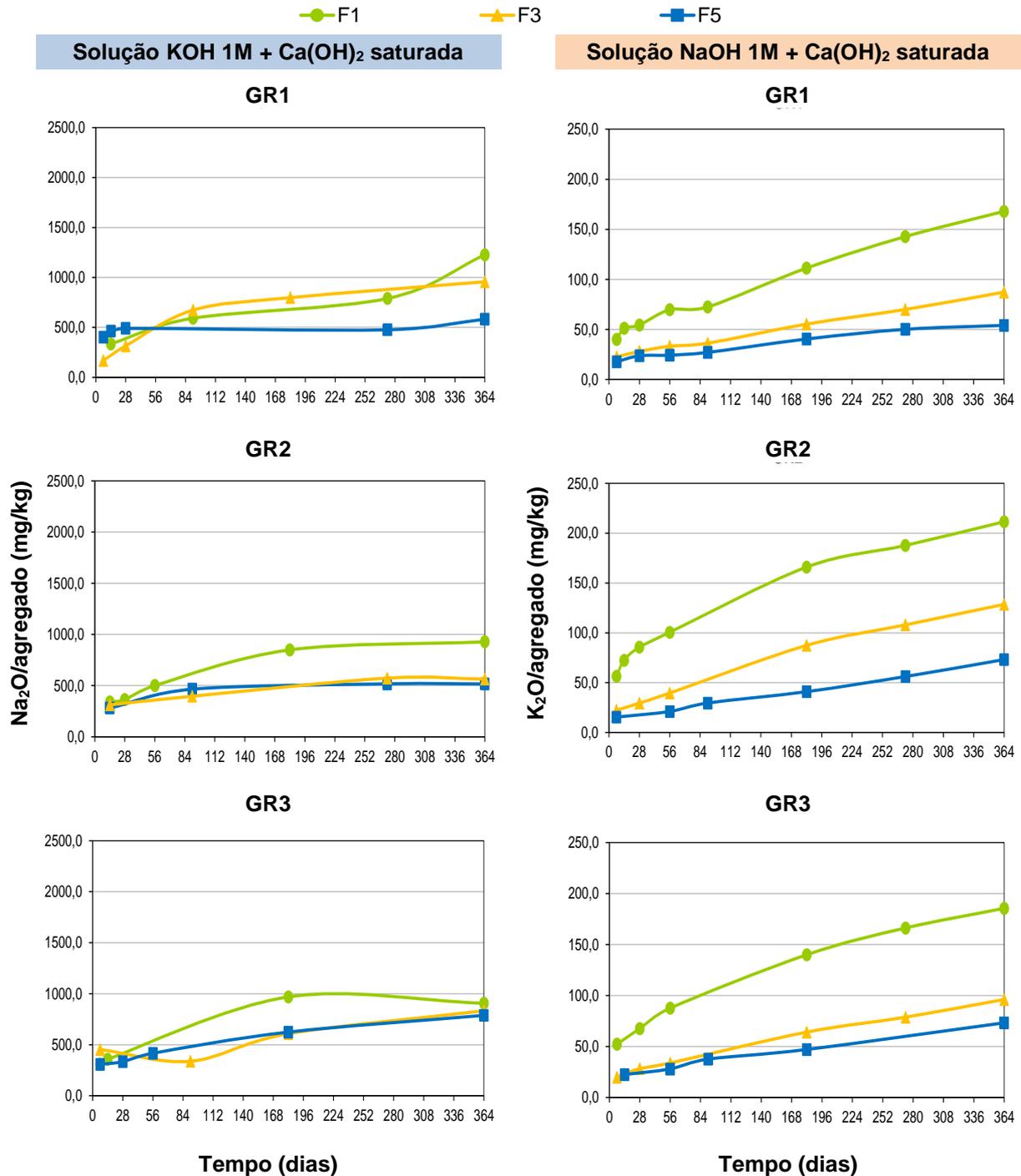


Figura 96 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, nas soluções de KOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (direita), pelos agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 no ensaio RILEM AAR-8 (mg Na₂O/kg agregado e mg K₂O/kg agregado, respetivamente).

Relativamente aos granitos GR17, GR18 e GR26 que foram testados na fração F3 e com a mistura de granulometrias da norma ASTM C 1260 (M), é possível observar (Figura 97) que o efeito da granulometria é mais relevante na solução de NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada, sendo que a fração M apresenta maior libertação de K nesta solução do que a fração de maior granulometria (F3). Verifica-se também, novamente, uma maior libertação de Na em ambas as granulometrias.

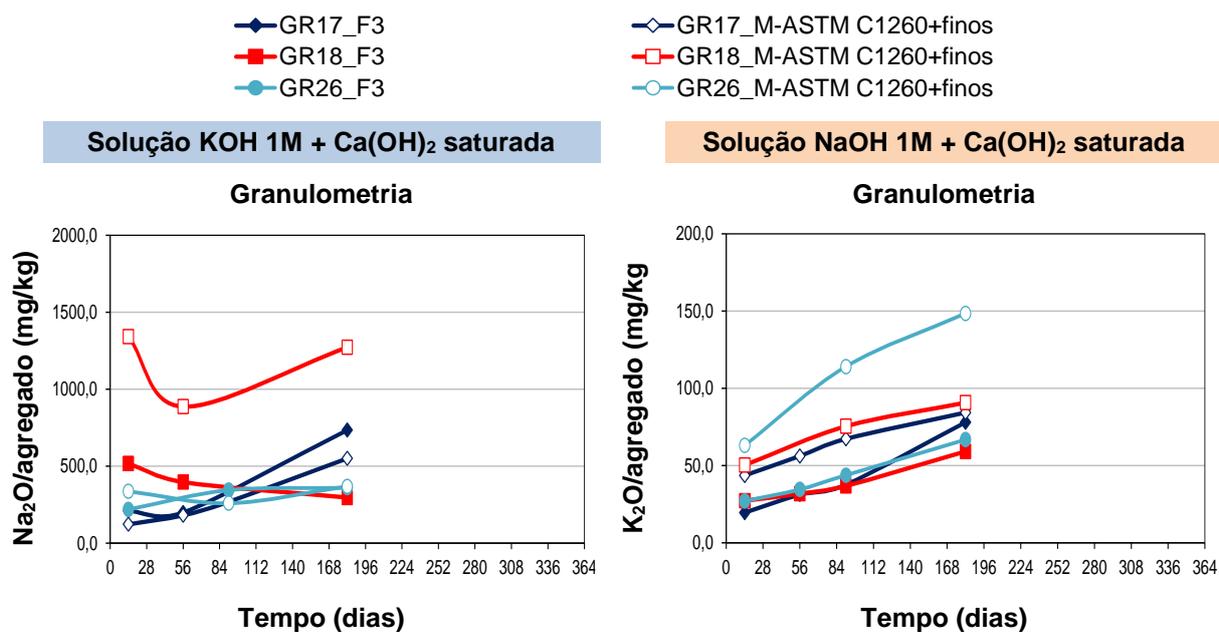


Figura 97 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, nas soluções de KOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (direita), para o agregado granítico GR26 no ensaio RILEM AAR-8 (mg Na₂O/kg agregado e mg K₂O/kg agregado).

Tendo em conta a análise petrográfica dos granitos (Tabela 27) verifica-se que todos apresentam uma grande quantidade de plagioclase, assim como de feldspato-K. Deste modo, e tendo em conta que existe Ca(OH)₂ em excesso em todas as soluções, está assim favorecida a libertação de sódio para a solução, tendo em conta os princípios de troca iónica descritos anteriormente.

Em suma, destes resultados pode-se verificar que pelo menos até aos 180 dias, todos os agregados apresentam uma libertação de álcalis significativa, sendo que a partir desta idade, alguns deles, parecem mostrar uma tendência de estabilização, ou mesmo até de redução, o que pode estar relacionado com a formação de precipitados de produtos RAS nas soluções de ensaio. Isto pode acontecer especialmente em ensaios com duração relativamente prolongada (Menéndez et al., 2011; 2012).

4.3.1.2 Teor de sílica solúvel libertada

A Figura 98 mostra a evolução do teor de sílica libertada (SiO₂) em função da massa de agregado ensaiada na solução de Ca(OH)₂ saturada. Verifica-se que nos três granitos, a variação da granulometria não afeta a libertação de sílica para a solução, apresentando as três frações granulométricas valores semelhantes. É possível ainda verificar que, com exceção de GR3 que apresenta um aumento do teor de sílica libertado, os restantes mantêm o teor aproximadamente constante ou têm até uma diminuição, mais acentuada para o GR1.

Esta fraca liberação de sílica nas soluções só de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada indica que não basta apenas um pH suficientemente elevado, é também necessário a presença de álcalis para extrair a sílica dos agregados (Menéndez et al., 2011).

A Figura 99 apresenta os resultados para os mesmos agregados imersos nas soluções de KOH 1M + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada e NaOH 1M + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada. Nestas soluções verifica-se uma maior liberação de sílica, sendo que a solução com NaOH é a que consegue extrair mais sílica. Nestas soluções a influência da granulometria volta a ser visível, apresentando as frações F1 valores de sílica consideravelmente superiores, tal como se verificou anteriormente com os álcalis.

Comparando a extração apresentada pelos três agregados, verifica-se que é o GR2 aquele que apresenta maiores teores de sílica em ambas as soluções. Correlacionando com a análise petrográfica e ensaios de expansão, parece existir uma vez mais uma relação positiva entre a maior reatividade, o teor de quartzo microcristalino e os teores de álcalis e sílica libertados em solução alcalina.

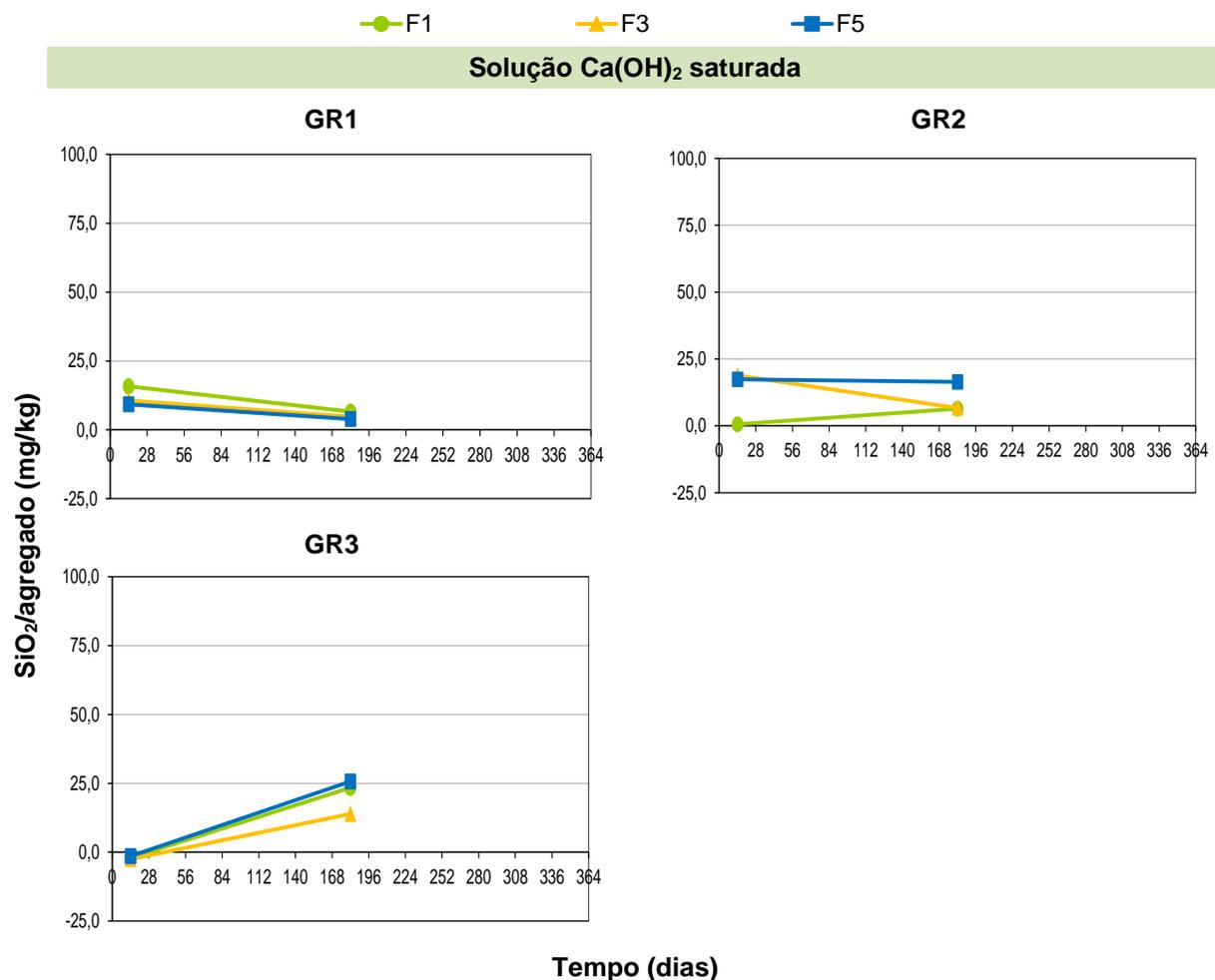


Figura 98 – Teor de sílica libertada em função do tempo, em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada, para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 no ensaio RILEM AAR-8 (mg SiO_2/kg agregado).

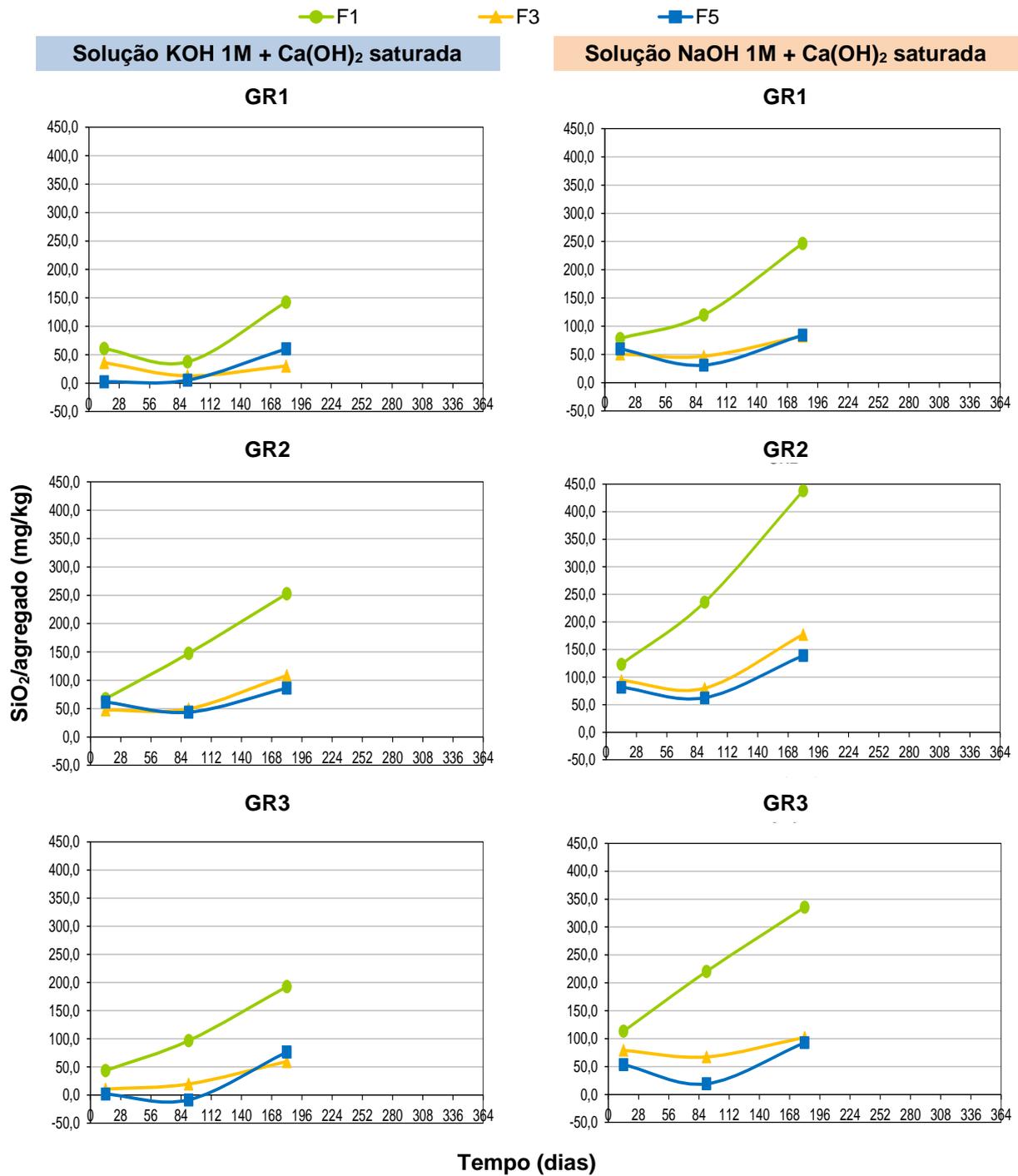


Figura 99 – Teor de sílica libertada em função do tempo, nas soluções de KOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (direita), para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 no ensaio RILEM AAR-8 (mg SiO₂/kg agregado).

4.3.1.3 Evolução do pH das soluções alcalinas

A Figura 100 mostra a evolução do pH da solução saturada em Ca(OH)_2 dos agregados GR1, GR2 e GR3 e também da solução de branco ao longo do tempo. Verifica-se que nos três granitos, há uma diminuição significativa do pH ao longo do tempo, não sendo muito considerável a diferença entre as várias frações granulométricas, nem entre os três granitos em estudo.

No caso das soluções alcalinas KOH 1M + Ca(OH)_2 saturada (Figura 101) e NaOH 1M + Ca(OH)_2 saturada (Figura 102) esta diminuição do pH também é observada, apesar de ser bastante menor e visível apenas a partir dos 180 dias. De notar ainda que a solução de KOH apresenta caráter mais alcalino que a de NaOH.

A diminuição do pH das soluções poderá estar associada com a formação de produtos de reação da RAS (Menéndez et al., 2011), que consomem os iões alcalinos e os iões OH^- , sendo que nas soluções alcalinas mais agressivas essa redução é muito menor.

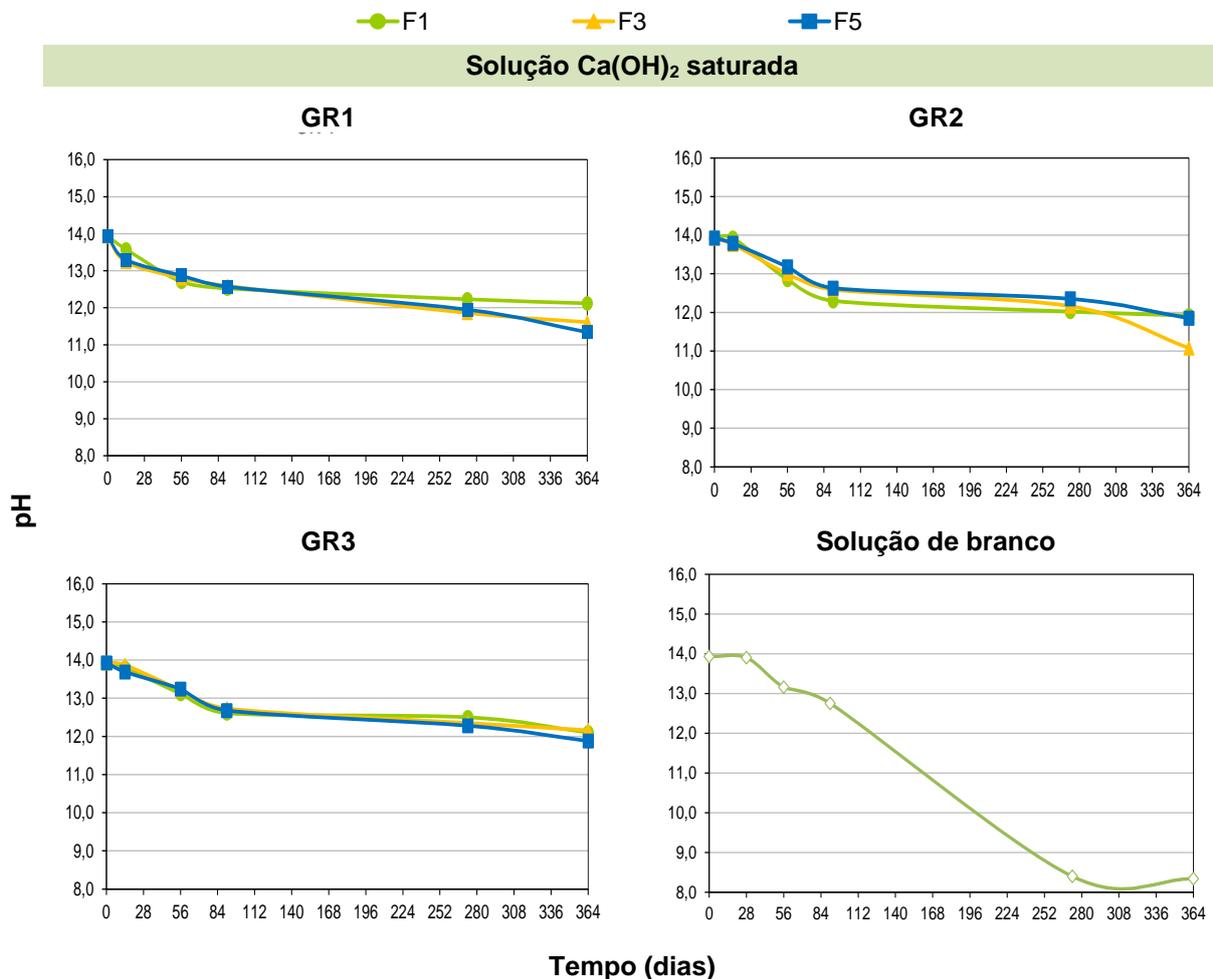


Figura 100 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão de Ca(OH)_2 saturadas, para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 e solução de branco, em função do tempo no ensaio RILEM AAR-8.

Observando o comportamento do pH das soluções de branco, verifica-se que todas também sofrem uma ligeira diminuição do pH, com exceção da solução de Ca(OH)_2 saturada onde essa variação é bastante brusca a partir aproximadamente dos 90 dias. Este facto demonstra que a própria solução se altera com o tempo, uma vez que é mantida nas mesmas condições de temperatura (38°C) das soluções de extração dos agregados. O pH chega a atingir um valor de 8 a 1 ano de ensaio, o que significa que passa a não existir um meio suficientemente alcalino para continuar a haver extração. De facto, a partir dos 180 dias as soluções de extração de Ca(OH)_2 saturadas evidenciam uma estabilização das curvas dos álcalis libertados, demonstrando não haver mais extração de álcalis nestas condições.

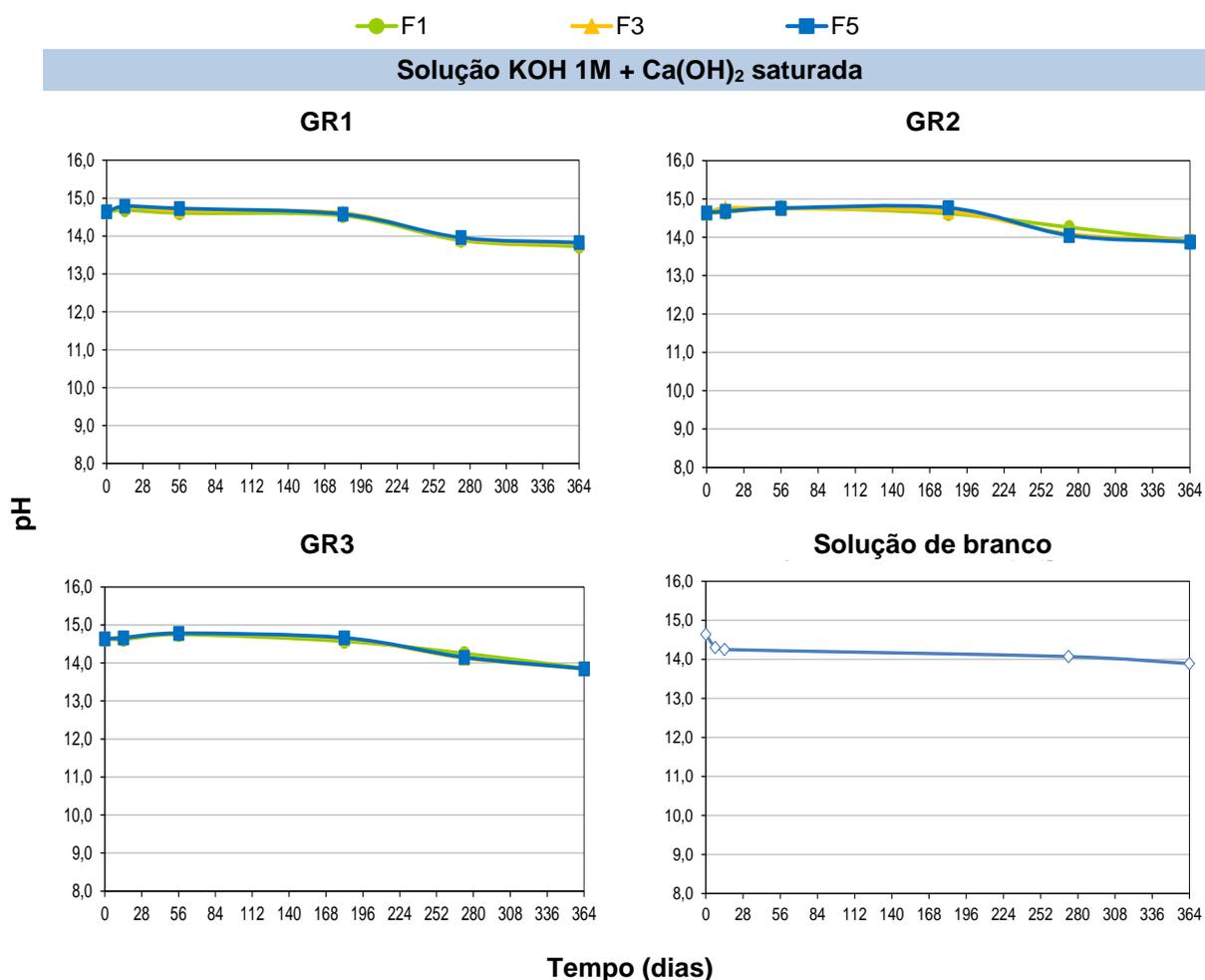


Figura 101 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão de $\text{KOH 1M} + \text{Ca(OH)}_2$ saturadas, para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 e solução de branco, em função do tempo no ensaio RILEM AAR-8.

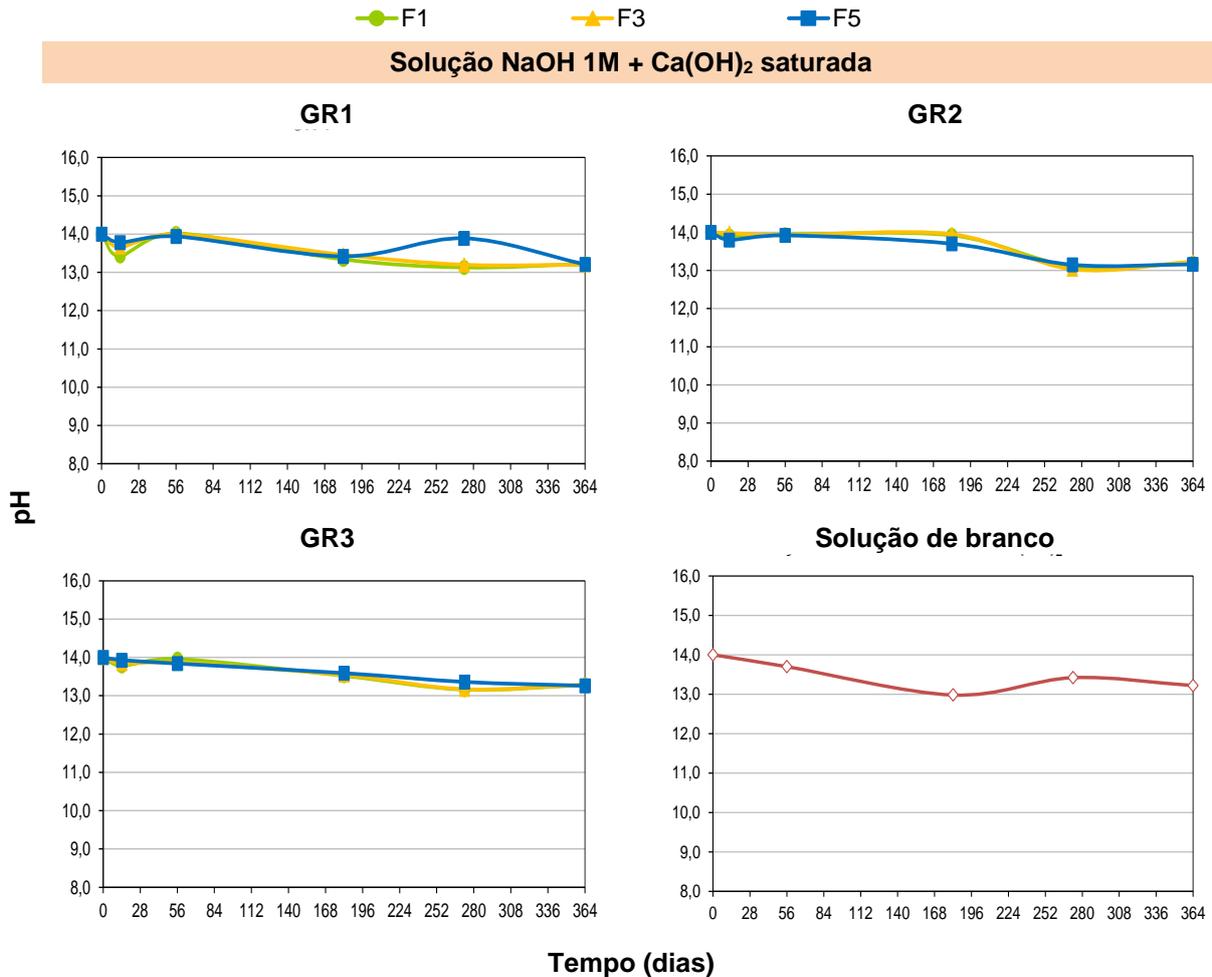


Figura 102 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão de NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturadas, para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 e solução de branco, em função do tempo no ensaio RILEM AAR-8.

4.3.1.4 Teor de íon hidróxido em solução

A Figura 103 mostra a evolução do teor de íon hidróxido nas soluções saturadas em Ca(OH)₂ e também a evolução da concentração molar das soluções de branco utilizadas, ao longo do tempo.

Analisando os resultados obtidos verifica-se que nos três granitos GR1, GR2 e GR3, há um consumo significativo de íons OH⁻ em solução, em função da massa de agregado em ensaio, o que está de acordo com a diminuição do pH observada anteriormente. Não é, no entanto, muito visível uma influência da granulometria, nem da mineralogia, do agregado nesse comportamento.

Quando se utilizam soluções de KOH, NaOH ou de Ca(OH)₂ a concentração do íon OH⁻ diminui progressivamente, e conseqüentemente o pH, como resultado de reações químicas com as partículas de agregado, diminuindo a velocidade de reação e tendendo para o equilíbrio. No entanto, no betão real existe um excesso de portlandite a libertar íons OH⁻ para a solução dos poros, tal como existe nas soluções de extração saturadas com Ca(OH)₂ utilizadas. Assim, a diminuição da concentração de íons OH⁻ não acontece enquanto existir Ca(OH)₂ em excesso a libertar íons OH⁻ para manter o equilíbrio

com os iões alcalinos. Nestas condições, a concentração de iões OH^- deverá aumentar com o tempo tanto mais, quantos mais álcalis forem libertados para a solução (desde que a taxa de libertação de iões alcalinos seja maior do que a taxa de incorporação dos álcalis nos produtos de reação formados) (Bérubé e Fournier, 2004).

Já anteriormente se tinha verificado que as soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ apresentavam uma elevada diminuição de pH, com maior incidência a partir dos 180 dias, o que significa que nestas soluções já não há excesso de iões OH^- a ser libertado para compensar a libertação de iões alcalinos, diminuindo a taxa de extração de álcalis ou até eliminando por completo, como se verificou anteriormente.

Em relação às soluções de branco, observa-se que existe em solução uma quantidade muito menor de iões OH^- na solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada, comparativamente com as soluções KOH e NaOH 1M, saturadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nestas últimas observa-se um ligeiro aumento da concentração de iões OH^- , tal como se verificou no pH, o que revela alguma alteração das próprias soluções com o tempo e temperatura.

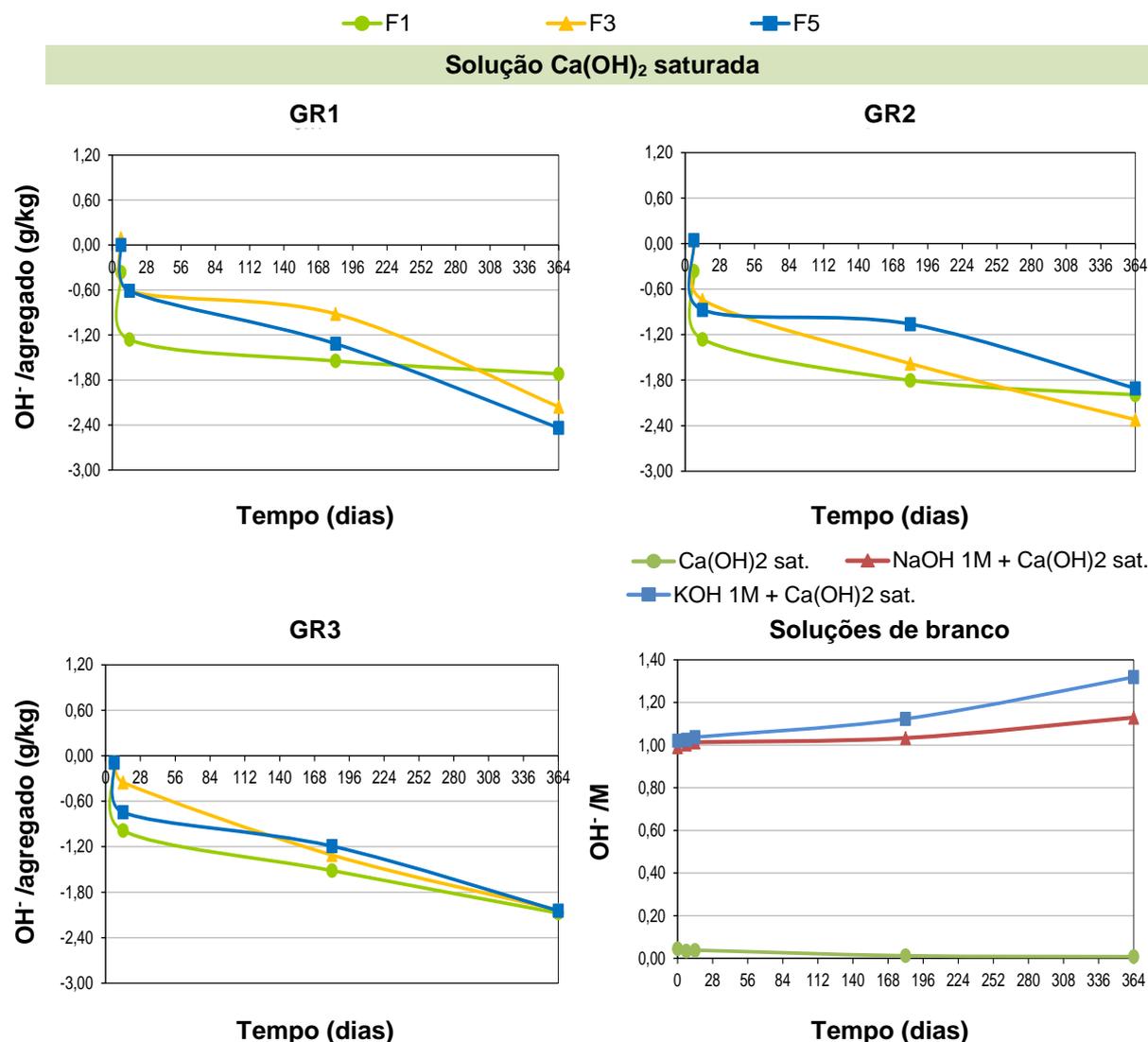


Figura 103 – Teor de ião hidróxido libertado em função do tempo na solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada, para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 no ensaio RILEM AAR-8 (g OH^- /kg agregado), e evolução da molaridade das três soluções de branco durante o decorrer do ensaio.

No caso das soluções alcalinas KOH 1M + Ca(OH)₂ saturada e NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (Figura 104) verifica-se que há uma libertação significativa de iões OH⁻ em solução, em função da massa de agregado em ensaio, o que parece não estar de acordo com a ligeira diminuição de pH verificada nestas soluções, o que pode dever-se ao facto de estarmos a trabalhar em gamas de pH muito elevadas, sendo que os valores de pH podem ter sido sobrestimados.

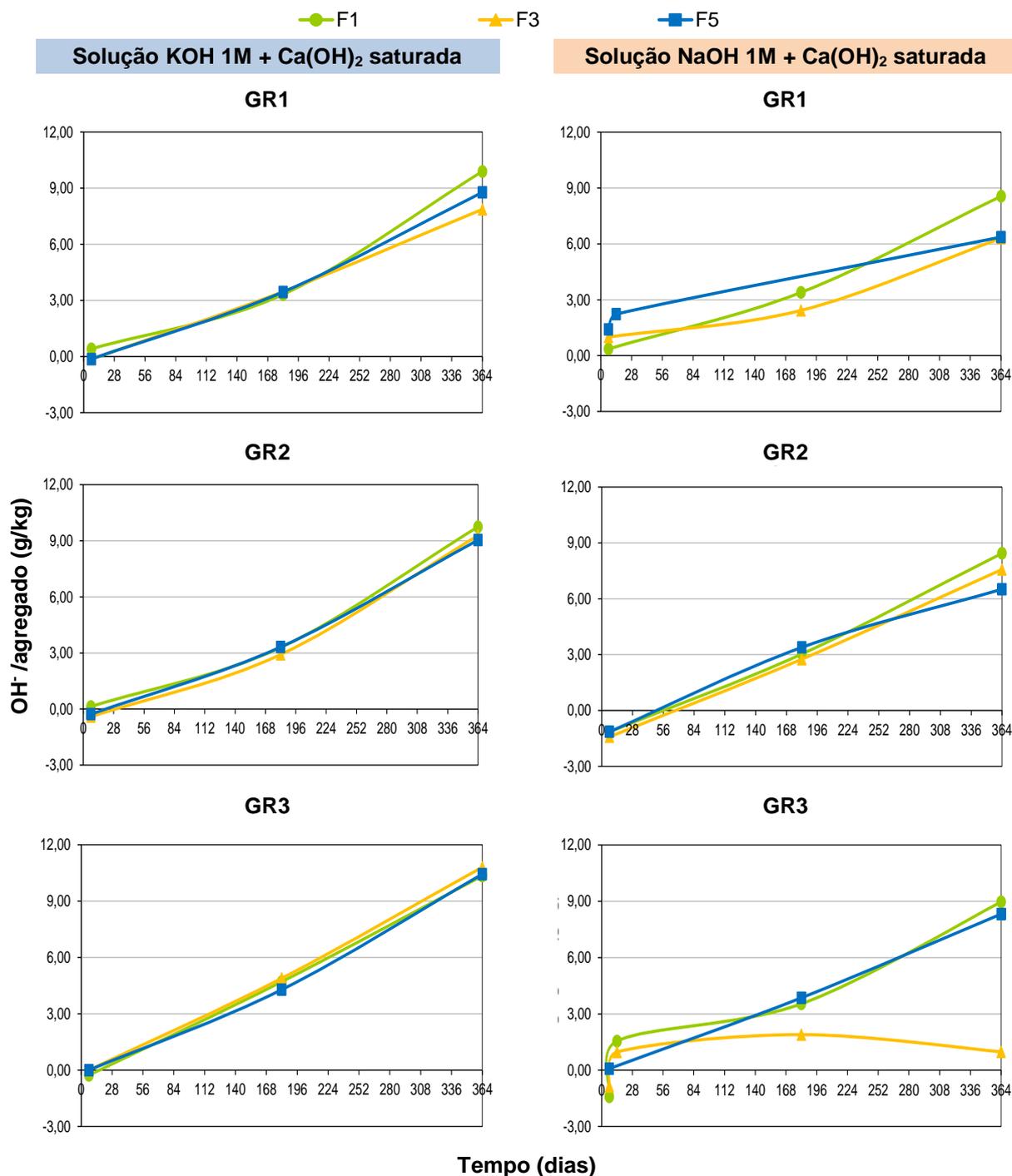


Figura 104 – Teor de ião hidróxido libertado em função do tempo nas soluções de KOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (direita), para os agregados graníticos GR1, GR2 e GR3 no ensaio RILEM AAR-8 (g OH⁻/kg agregado).

Uma vez que as soluções têm elevadas concentrações de KOH e NaOH, além do Ca(OH)_2 em excesso, significa que há um constante excesso de iões OH^- em solução para manter o equilíbrio com os iões alcalinos libertados pelos agregados. Assim, a concentração de iões OH^- aumenta à medida que aumenta a quantidade de álcalis libertados nestas soluções, o que significa que neste caso a taxa de libertação de iões alcalinos é maior do que a taxa de incorporação dos álcalis em produtos de reação RAS (Bérubé e Fournier, 2004).

Também aqui parece não existir grande influência do fator granulometria do agregado, à exceção de alguma variação verificada com o granito GR3 em NaOH 1M + Ca(OH)_2 saturada, na concentração de iões OH^- .

4.3.2 Efeito da mineralogia

A influência da mineralogia dos agregados foi avaliada usando a fração F3 (4,75 – 9,5 mm) através da imersão de diferentes tipos de granitos, e ainda de um basalto, nas diferentes soluções de extração: solução de Ca(OH)_2 saturada, solução de KOH 1M + Ca(OH)_2 saturada e solução de NaOH 1M + Ca(OH)_2 saturada.

4.3.2.1 Teor de álcalis libertados

Dos resultados apresentados anteriormente na Figura 95 e Figura 96 podemos também verificar a influência da mineralogia, sendo que dos três granitos apresentados, o GR2 é o que liberta mais álcalis, quer na solução Ca(OH)_2 , quer nas de KOH e NaOH. Este resultado parece estar em acordo com os ensaios de reatividade realizados no agregado GR2, que foi classificado como um dos granitos mais reativos na secção 4.2.

A Figura 105 mostra a evolução do teor de álcalis libertados (Na_2O e K_2O) por agregado, em função da massa de agregado ensaiada, em soluções saturadas em Ca(OH)_2 . Verifica-se logo à partida que o agregado basáltico apresenta uma maior extração de Na do que qualquer um dos granitos. Isto pode dever-se ao facto de o basalto ser constituído por uma massa de plagioclase, o que permite o fornecimento de iões Na para a solução. Segundo a análise petrográfica, possui ainda albite e nefelina (Tabela 28), que são minerais também fornecedores de sódio.

Relativamente aos vários granitos, não há uma diferença muito acentuada na quantidade de álcalis libertados para a solução, sendo ainda assim essa diferença mais visível no sódio. Neste caso, os granitos GR17, GR18 e GR20, apresentam aos 180 dias maior quantidade de sódio libertado. Tendo em conta a análise petrográfica sabe-se que o GR17 possui maior quantidade de feldspato-K enquanto os GR18 e GR20, maior quantidade de plagioclase.

No lado oposto está o GR1 que a esta idade é o que apresenta menor quantidade sódio libertado, apesar de apresentar na sua constituição também grande quantidade de plagioclase e feldspato-K.

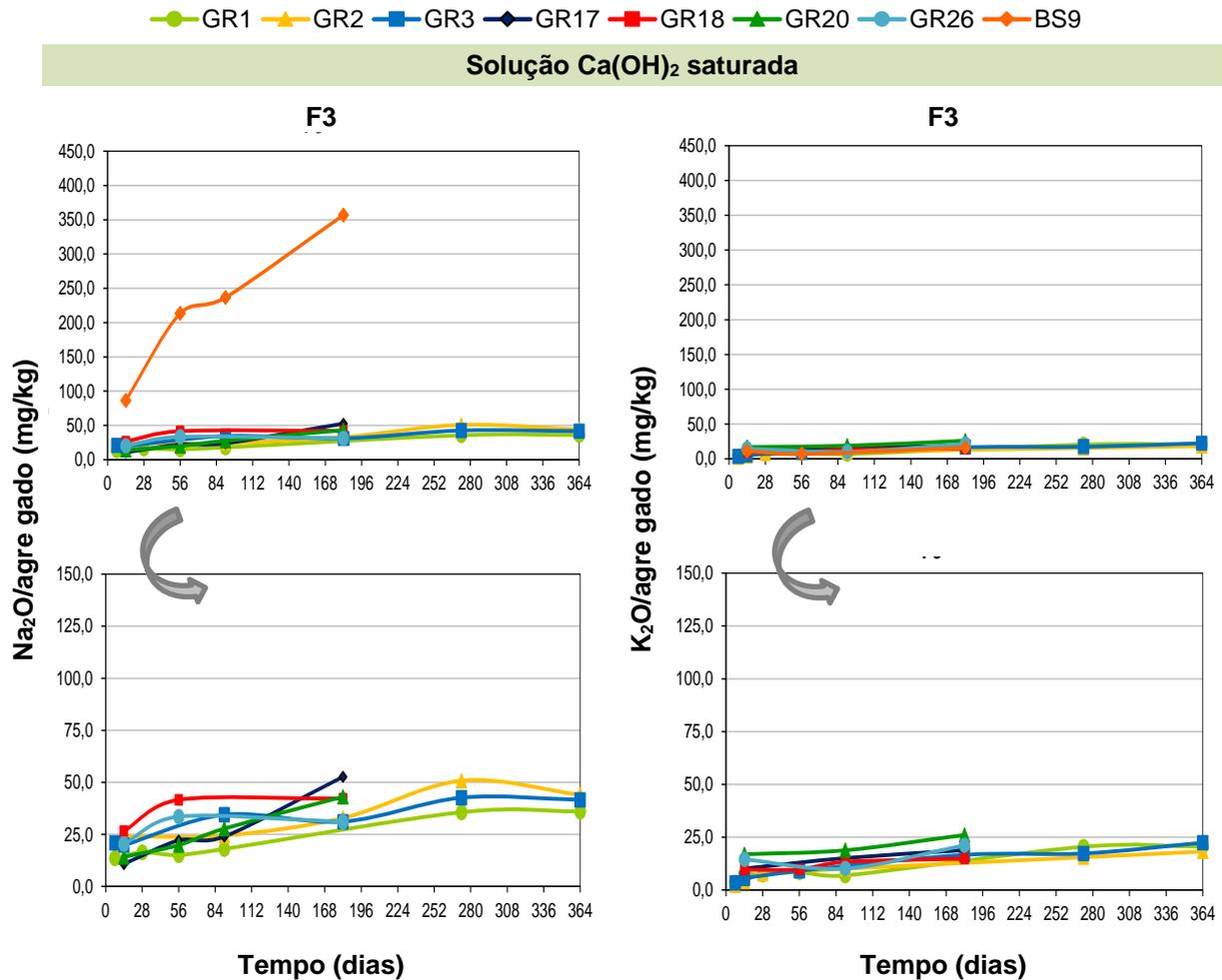


Figura 105 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, em solução de Ca(OH)₂ saturada, para a fração “F3” de agregados graníticos e basáltico no ensaio RILEM AAR-8 (mg Na₂O/kg agregado e mg K₂O/kg agregado).

Comparando este resultado com o desempenho apresentado nos ensaios de expansão, verifica-se que este agregado é o menos reativo, tendo em conta por ex. o ensaio RILEM AAR-3 a 2 anos.

Comportamento semelhante se verifica na Figura 106 onde são apresentados os resultados para os mesmos agregados imersos nas soluções de KOH 1M + Ca(OH)₂ saturada e NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada. Também neste caso a maior extração volta a ser de sódio, sendo também aqui que se observa a maior variação entre os diferentes granitos. Nestes caso, os granitos GR 20 e GR18 são agora os que apresentam menor quantidade sódio libertado. Tendo em conta a análise petrográfica, ambos apresentam a menor quantidade de feldspato-K tendo, no entanto, mais plagioclase na sua constituição. Nos vários ensaios de expansão também foram classificados como reativos. Contrariamente, os agregados GR1 e GR17 apresentam o maior teor de sódio extraído, sendo o fator diferenciador a quantidade de feldspato-K.

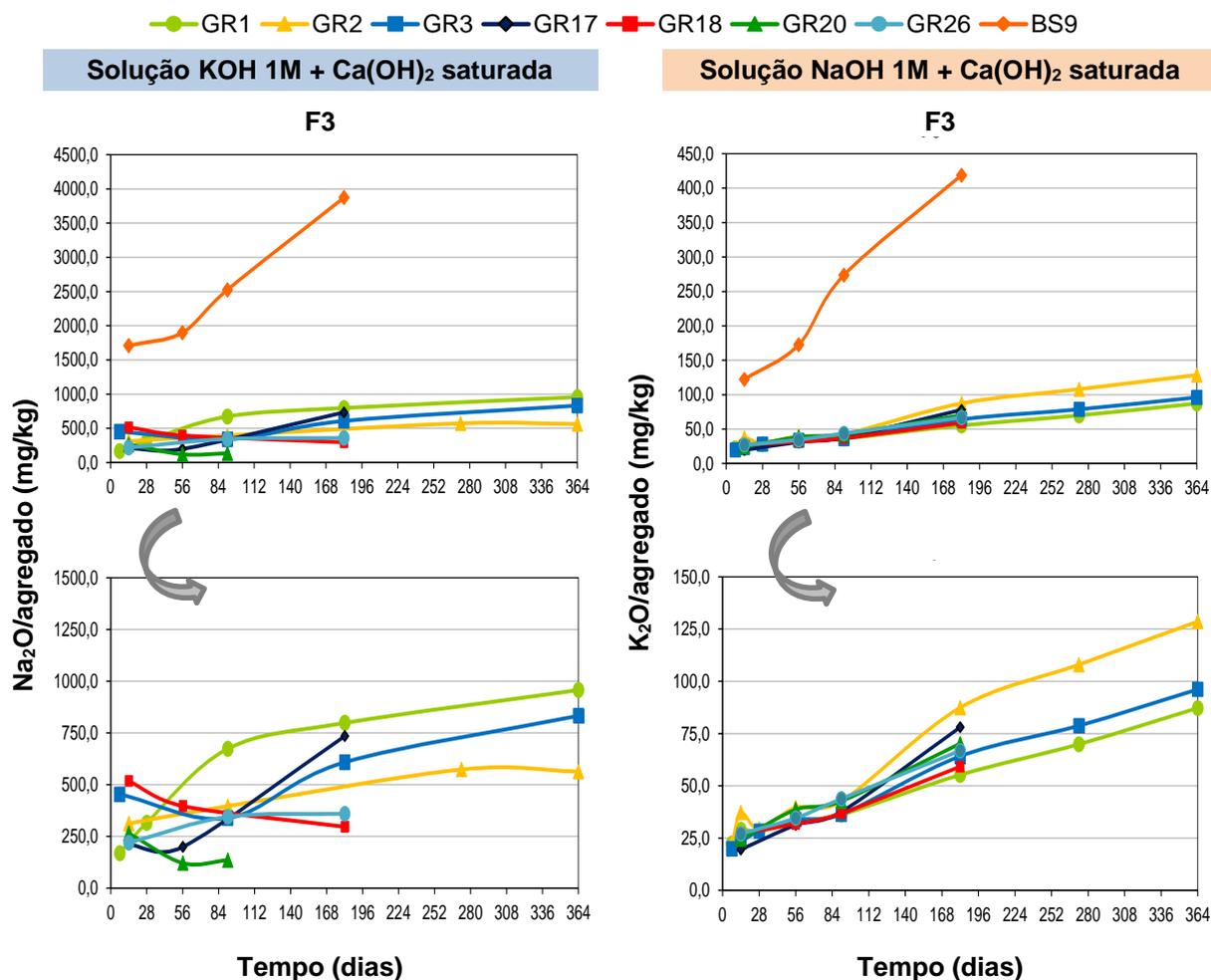


Figura 106 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, nas soluções de KOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (direita), para a fração “F3” de agregados graníticos e basáltico no ensaio RILEM AAR-8 (mg Na₂O/kg agregado e mg K₂O/kg agregado, respetivamente).

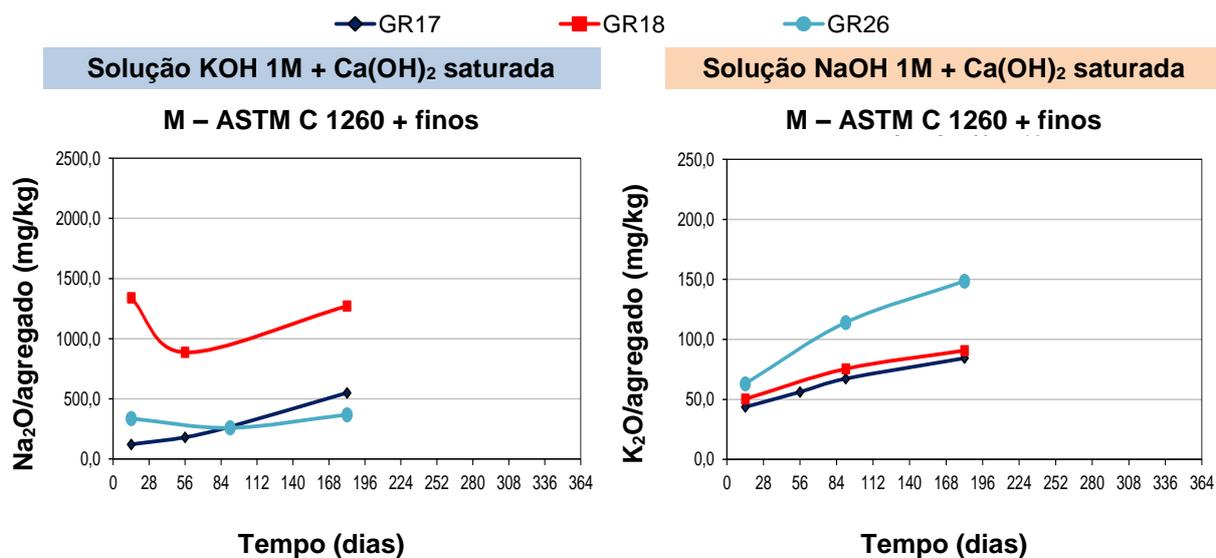


Figura 107 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, nas soluções de KOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (direita), para a fração “M – ASTM C 1260 + finos” de agregados graníticos no ensaio RILEM AAR-8 (mg Na₂O/kg agregado e mg K₂O/kg agregado, respetivamente).

Relativamente aos granitos GR17, GR18 e GR20, estes foram ainda testados na granulometria da norma ASTM C 1260 (M) (Figura 107). Neste caso, o facto dos agregados GR17 e GR18 apresentarem maior quantidade Na libertado é mais concordante com os resultados obtidos nos restantes ensaios, de expansão por exemplo, pois são classificados como reativos segundo vários critérios. Já o GR26, que apresenta maior quantidade de K libertado, é um dos granitos menos reativos.

4.3.2.2 Evolução do pH das soluções alcalinas

A Figura 108 mostra a evolução do pH das soluções de Ca(OH)_2 saturadas e das soluções alcalinas KOH 1M + Ca(OH)_2 saturada e NaOH 1M + Ca(OH)_2 saturada para agregados com diferentes mineralogias (granitos e basalto).

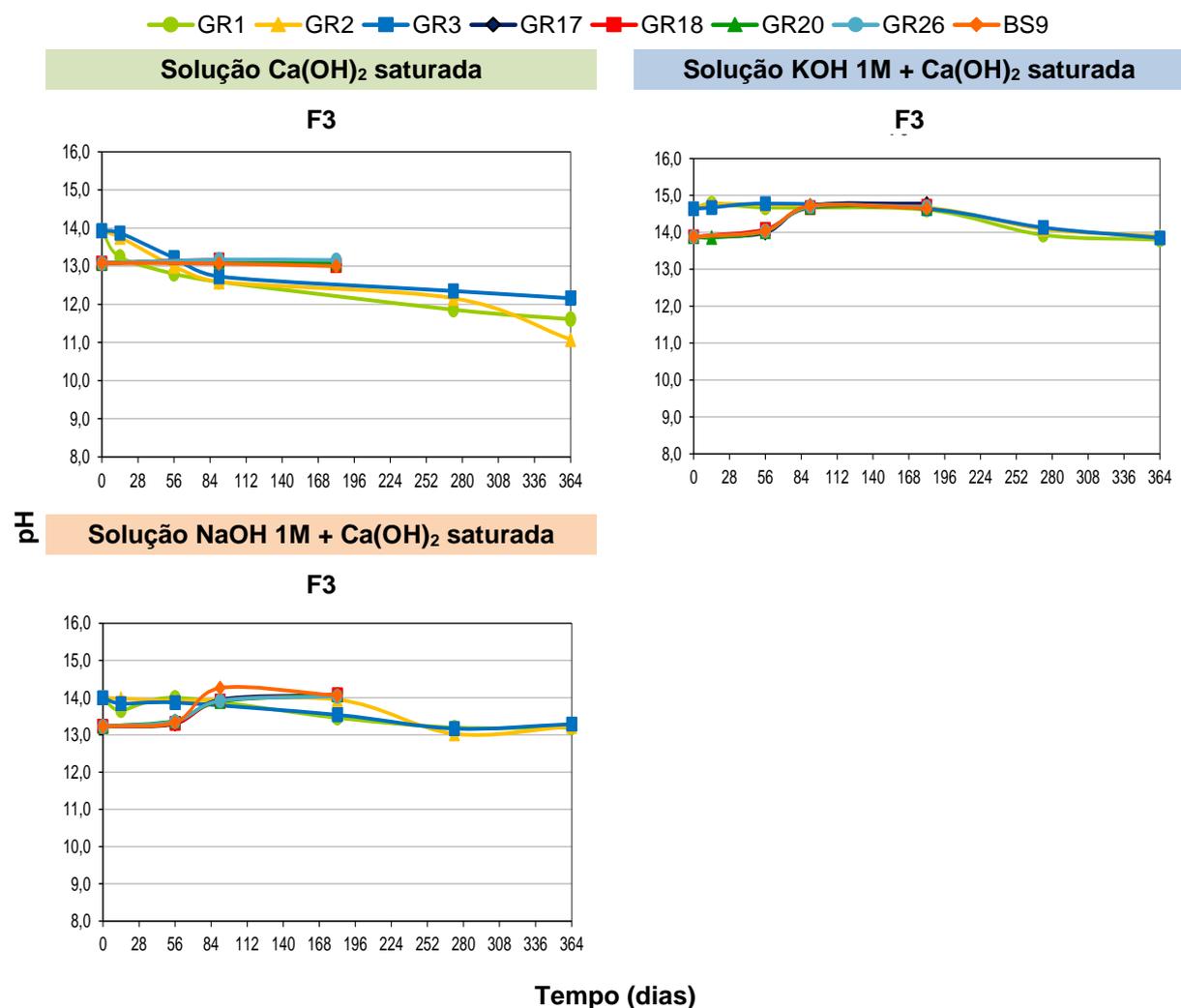


Figura 108 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão, Ca(OH)_2 saturada, KOH 1M + Ca(OH)_2 saturada e NaOH 1M + Ca(OH)_2 saturada, para a fração “F3” de agregados graníticos e basáltico, em função do tempo no ensaio RILEM AAR-8.

O mesmo comportamento relativamente à influência da mineralogia é observado nos granitos estudados com uma granulometria mais fina (Figura 109). No entanto, neste caso, é observado um aumento do pH das soluções ao longo do tempo, o que indica uma maior quantidade de iões alcalinos em solução (Figura 107), relativamente aos mesmos agregados com maior fração granulométrica.

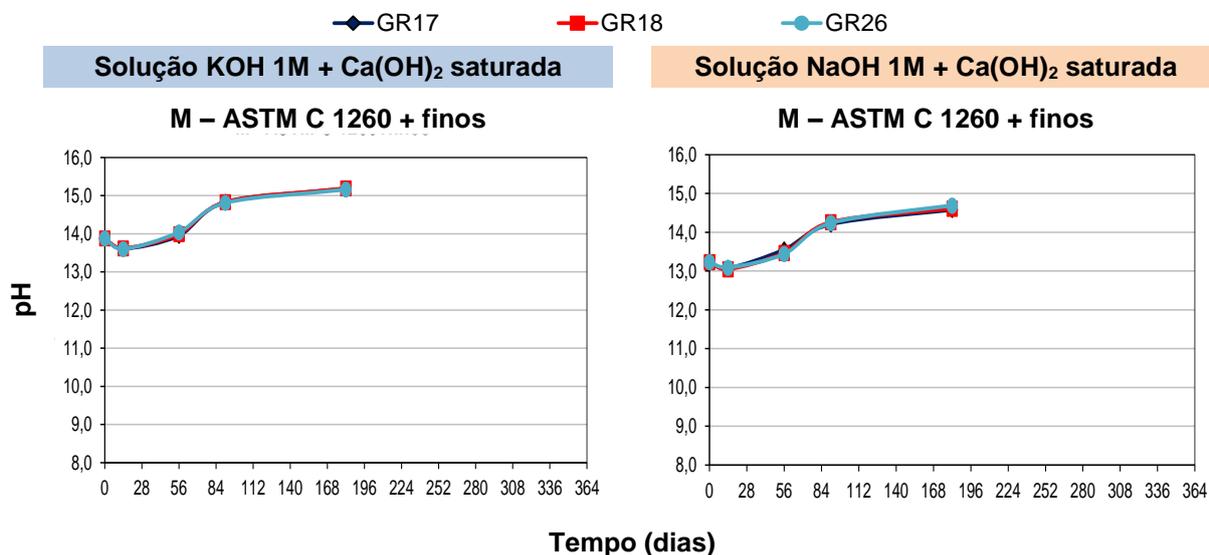


Figura 109 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão, KOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (direita), para a fração “M – ASTM C 1260 + finos” de agregados graníticos, em função do tempo no ensaio RILEM AAR-8.

4.3.2.3 Teor de ião hidróxido em solução

A Figura 110 mostra a evolução do teor de ião hidróxido libertado em função do tempo nas soluções alcalinas KOH 1M + Ca(OH)₂ saturada e NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada. Tal como se havia verificado anteriormente (seção 4.3.1.2), há um aumento significativo da concentração de iões OH⁻ em solução, em função da massa de agregado em ensaio. Os dados estão de acordo com o aumento de pH verificado nestas soluções, devendo-se o mesmo ao contínuo fornecimento de iões OH⁻.

A mineralogia dos três granitos estudados parece mais uma vez não influenciar significativamente este parâmetro, no entanto a utilização de uma granulometria mais fina, relativamente à dos agregados da seção 4.3.1.2 (F3) deve originar maior concentração de iões OH⁻ em solução. Tendo em conta que as granulometrias mais finas são suscetíveis de libertar mais álcalis, tal como verificado para estes mesmos agregados, será de esperar que a partir dos 180 dias este teor aumente significativamente tal como aconteceu com os agregados de maior granulometria (ex. Figura 104), sendo que até à data apresentam valores na mesma gama.

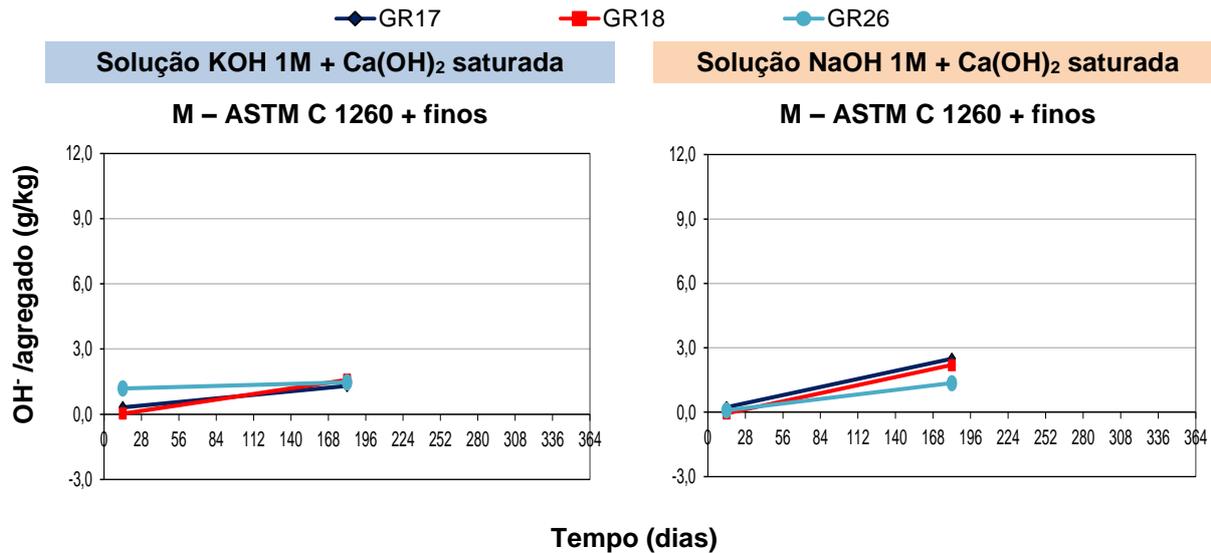


Figura 110 – Teor de íon hidróxido libertado em função do tempo nas soluções de KOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (esquerda) e NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada (direita), por agregados graníticos no ensaio RILEM AAR-8 (g OH⁻/kg agregado).

4.3.3 Efeito da solução de extração

A influência da concentração da solução de extração foi avaliada através da imersão do granito GR26 em soluções de KOH e NaOH com diferentes concentrações, e com e sem adição de Ca(OH)₂.

4.3.3.1 Teor de álcalis libertados

Na Figura 111 são apresentados os resultados para o agregado GR26 imerso em 6 soluções diferentes.

No caso da libertação de Na, parece que as soluções de menor concentração (0,7 M) são mais extrativas, ficando por confirmar se a presença de Ca(OH)₂ beneficia a extração de Na, uma vez que os dados obtidos até à data são muito semelhantes. No caso em que a concentração de KOH é muito elevada ou quando não há Ca(OH)₂ em excesso, a libertação de álcalis é feita por troca iónica K-Na, produzindo um défice de iões K na solução e incrementado o teor de iões Na (Menéndez, 2012b).

O facto das soluções de KOH 0,7M apresentarem maior extração poderá estar relacionado com a menor agressividade desta solução, sendo mais semelhante com a solução que melhor simula a solução intersticial do betão que é constituída por 0,1M NaOH + 0,6M KOH + Ca(OH)₂ saturada.

No caso das soluções de NaOH a solução mais concentrada (1M NaOH + Ca(OH)₂) apresenta maior extração de iões K. Neste caso poderá também haver troca iónica de Na-K levando à substituição de K nos agregados por Na (Menéndez, 2012b). Também aqui o papel da presença do Ca(OH)₂ não é esclarecedora, no entanto parece poder vir a revelar-se benéfico para obter uma maior extração.

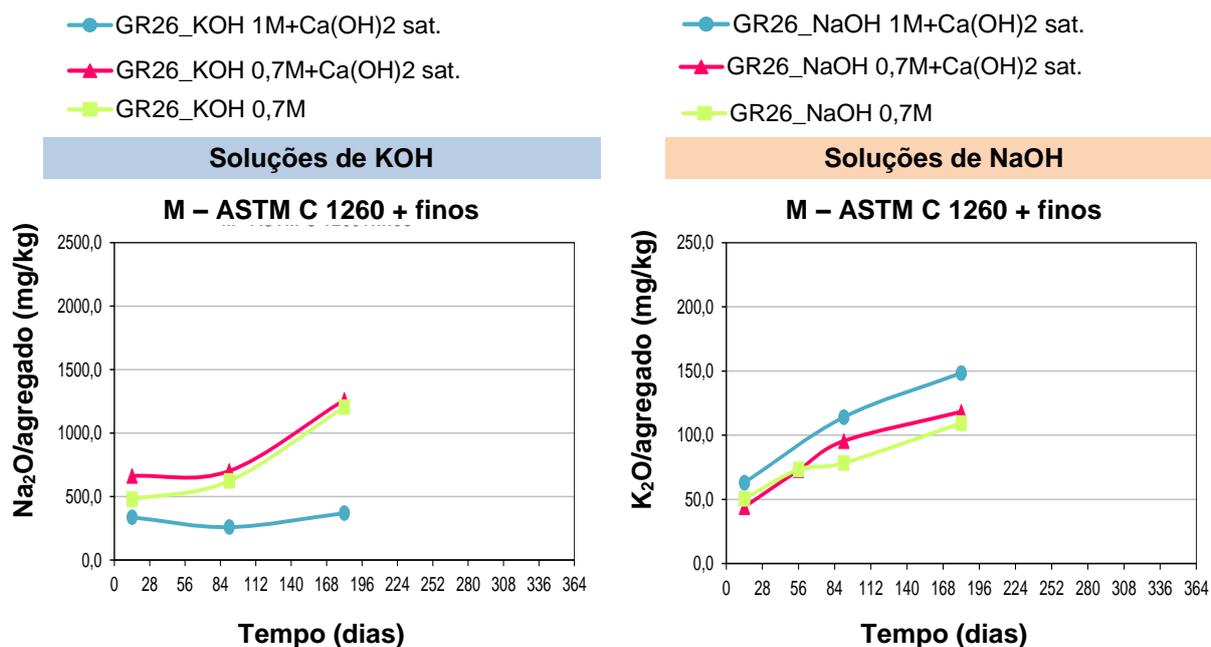


Figura 111 – Teor de álcalis libertados em função do tempo, em soluções de KOH (esquerda) e NaOH (direita) de diferentes concentrações, para a fração “M – ASTM C 1260 + finos” do agregado GR26 no ensaio RILEM AAR-8 (mg Na₂O/kg agregado e mg K₂O/kg agregado, respetivamente).

4.3.3.2 Medição do pH das soluções alcalinas

A Figura 112 mostra a evolução do pH das soluções de Ca(OH)₂ saturadas e das soluções alcalinas KOH 1M + Ca(OH)₂ saturada e NaOH 1M + Ca(OH)₂ saturada para a mesma fração “F3” de três granitos. Verifica-se mais uma vez que a mineralogia dos agregados parece não afetar significativamente o pH da solução, havendo igualmente uma ligeira diminuição do pH em todos, de acordo com o comportamento apresentado pela respetiva solução de branco.

A Figura 113 mostra a evolução do pH de soluções KOH e NaOH com três concentrações diferentes utilizadas para imersão de um granito (GR26). O pH apresentado pelas soluções de concentração 1M é ligeiramente superior aos das soluções com 0,7M, como seria de esperar. Não se observa, no entanto, grande diferença entre as soluções de concentração 0,7M, com e sem adição de Ca(OH)₂ em excesso. Esta situação pode dever-se a facto de estarmos a trabalhar a pH muito alcalinos, no limite de linearidade do elétrodo de pH. No caso de soluções muito concentradas o valor de pH obtido pode não constituir uma verdadeira medida de alcalinidade da solução, obtendo-se um valor ligeiramente subestimado que se pode refletir no pH de todas as soluções.

Uma vez que este agregado apresenta uma granulometria mais fina, verifica-se um aumento de pH das soluções, tal como observado na Figura 109.

No caso das soluções de branco alcalinas este aumento de pH também é observado, até aos 180 dias, podendo ocorrer uma diminuição a partir dessa data.

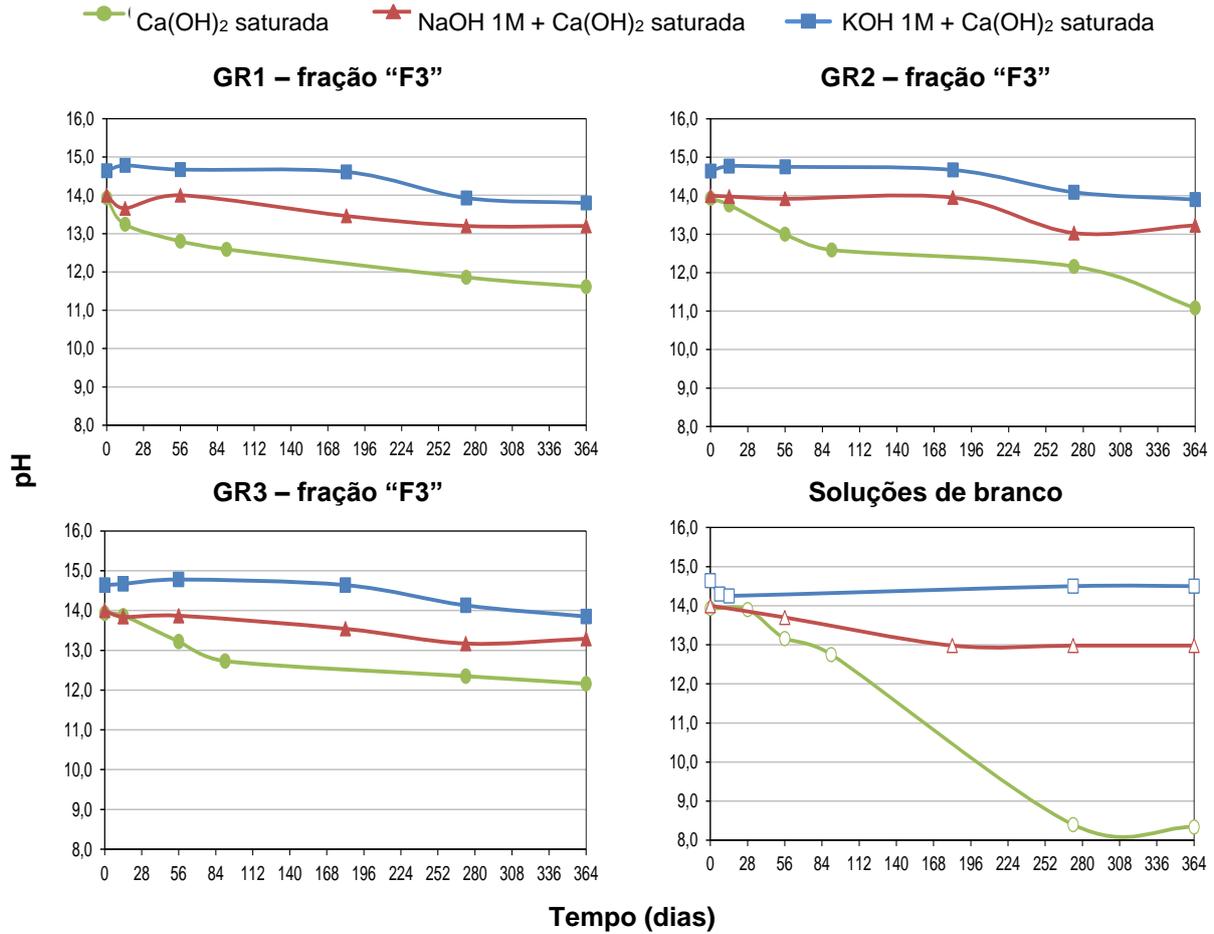


Figura 112 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão e soluções de branco (Ca(OH)_2 saturada, $\text{NaOH 1M} + \text{Ca(OH)}_2$ saturada, $\text{KOH 1M} + \text{Ca(OH)}_2$ saturada), para a fração “F3” de agregados graníticos em função do tempo no ensaio RILEM AAR-8.

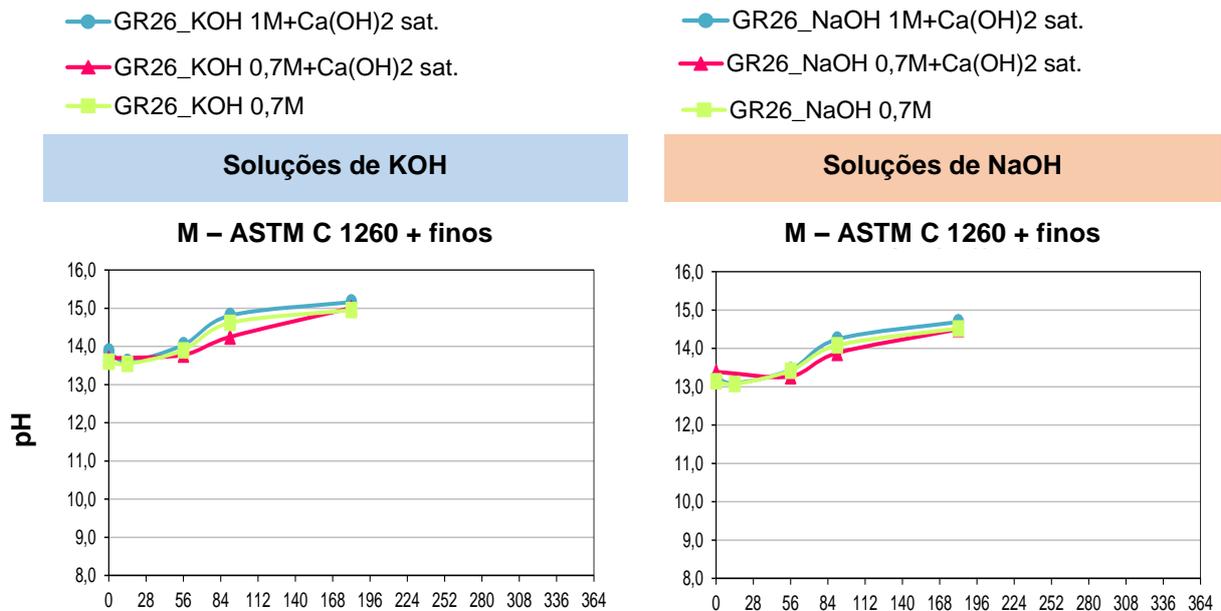


Figura 113 – Evolução do pH em função do tempo das soluções de imersão e soluções de branco, KOH e NaOH com diferentes concentrações, para a fração “M – ASTM C 1260 + finos” do agregado GR26 no ensaio RILEM AAR-8.

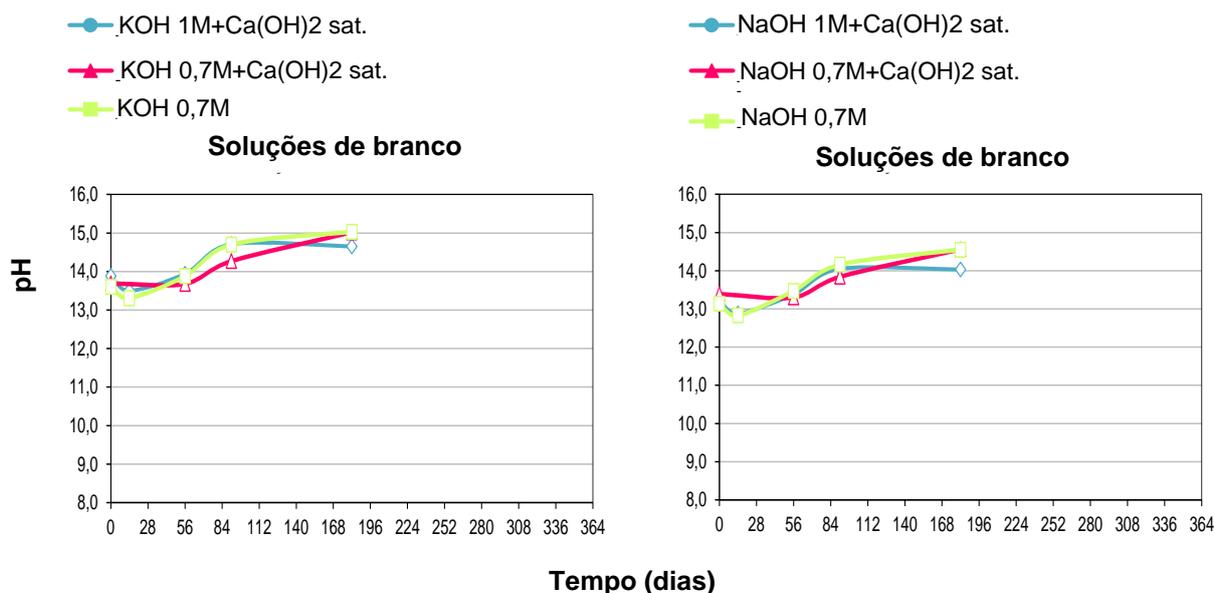


Figura 113 – *continuação*

4.3.3.3 Teor de íon hidróxido em solução

A Figura 114 mostra a evolução do teor de íon hidróxido libertado em função do tempo em soluções KOH e NaOH com três concentrações diferentes utilizadas para imersão do granito GR26.

Tal como se havia verificado com outros agregados em soluções de concentração 1M (seção 4.3.2.3), existe um aumento significativo da concentração de íões OH⁻ em solução, em função da massa de agregado em ensaio. Neste caso, estes dados estão de acordo com o aumento de pH verificado nestas soluções, devendo-se ao contínuo fornecimento de íões OH⁻, tal como referido anteriormente.

A influência da diminuição da concentração das soluções de 1M para 0,7M ainda não é clara, e necessita de mais dados capazes de justificar o comportamento apresentado. Nas soluções de KOH a que apresenta maior quantidade de íões OH⁻ em solução é a KOH 0,7M + Ca(OH)₂ saturada, enquanto nas soluções de NaOH a correspondente NaOH 0,7M + Ca(OH)₂ saturada é a que apresenta menor concentração de íões OH⁻, no entanto as que KOH apresentam concentrações superiores.

Relativamente à evolução da concentração molar das soluções de branco utilizadas neste ponto do trabalho experimental, verifica-se que se mantém bastante estáveis, apesar das soluções de KOH apresentarem uma concentração ligeiramente inferior à teoricamente usada, o que pode dever-se à menor pureza do reagente usado nesta etapa, ou diferença de lotes do reagente.

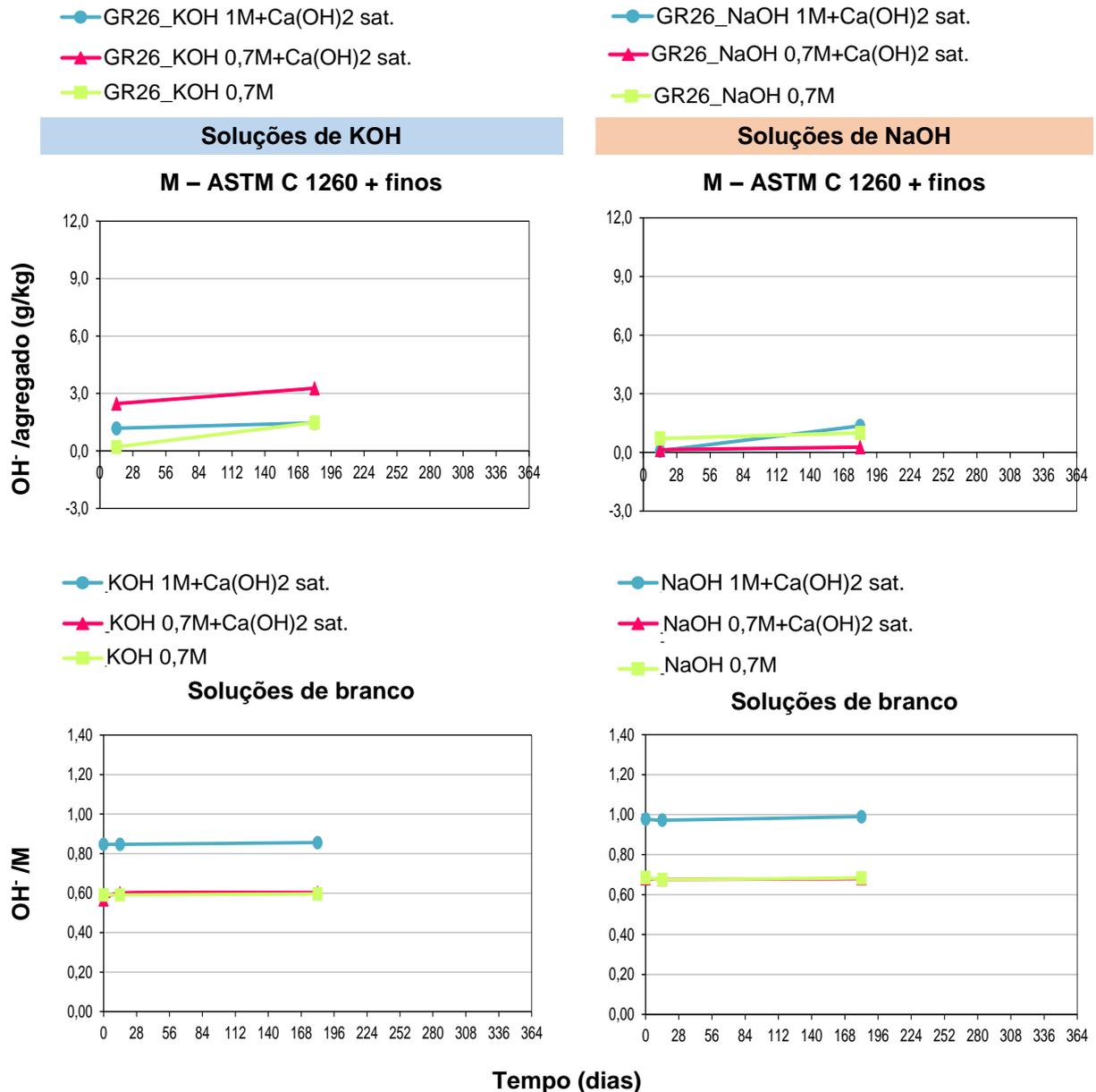


Figura 114 – Teor de íon hidróxido libertado em função do tempo das soluções de imersão, KOH e NaOH com diferentes concentrações, para a fração “M – ASTM C 1260 + finos” do agregado GR26 no ensaio RILEM AAR-8 (g OH⁻/kg agregado), e evolução da molaridade das seis soluções de branco durante o decorrer do ensaio.

4.3.4 Resumo dos resultados da avaliação da libertação de álcalis pelos agregados

A Tabela 31 apresenta um resumo dos resultados obtidos para a fração F3 em 180 dias. Optou-se por apresentar os resultados a esta idade porque até à data, só os granitos GR1, GR2 e GR3 têm resultados a 1 ano, podendo-se assim comparar os resultados mais corretamente, e a fração F3 por todos os agregados terem sido ensaiados nesta granulometria.

Tabela 31 – Teor de álcalis totais dos agregados, teor de álcalis solúveis em água e teor cumulativo de álcalis libertados após 180 dias em estudo de agregados de granulometria entre 4,75 – 9,5 mm (F3), segundo o ensaio RILEM AAR-8.

Agregado	Álcalis totais no agregado ¹			Álcalis solúveis em água ²					Álcalis libertados pelos agregados ³									
	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O _{eq} (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O _{eq} (%)	% do total ⁴	kg/m ³ de betão ⁵	Ca(OH) ₂ saturada					NaOH ou KOH 1M + Ca(OH) ₂ saturada				
									Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O _{eq} (%)	% do total ⁴	kg/m ³ de betão ⁵	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O _{eq} (%)	% do total ⁴	kg/m ³ de betão ⁵
GR1	2,71	5,09	6,06	0,018	0,034	0,041	0,67	0,75	0,002	0,004	0,005	0,08	0,09	0,080	0,006	0,083	1,37	1,54
GR2	2,81	4,43	5,72	0,020	0,024	0,036	0,64	0,67	0,002	0,003	0,005	0,09	0,10	0,077	0,009	0,083	1,45	1,11
GR3	2,88	4,80	6,04	0,018	0,029	0,038	0,62	0,70	0,003	0,002	0,004	0,07	0,08	0,061	0,006	0,065	1,08	1,20
GR17	2,57	5,56	6,23	0,018	0,021	0,031	0,50	0,58	0,005	0,002	0,007	0,11	0,12	0,073	0,008	0,079	1,27	1,45
GR18	3,05	4,50	6,01	0,019	0,015	0,029	0,49	0,54	0,004	0,001	0,005	0,08	0,10	0,030	0,006	0,034	0,57	0,62
GR20	2,65	4,56	5,65	0,020	0,015	0,030	0,53	0,55	0,004	0,002	0,006	0,11	0,11	0,158	0,007	0,162	2,87	3,00
GR26	3,47	4,84	6,65	0,023	0,019	0,036	0,53	0,66	0,003	0,001	0,005	0,08	0,08	0,036	0,007	0,040	0,60	0,75
BS9	3,35	1,41	4,28	0,090	0,009	0,096	2,24	1,77	0,036	0,001	0,037	0,86	0,68	0,387	0,042	0,415	9,70	7,68
Média	2,94	4,40	5,83	0,028	0,021	0,042	0,78	0,78	0,007	0,002	0,009	0,18	0,17	0,113	0,011	0,117	2,31	2,17
Média dos granitos	2,88	4,83	6,05	0,019	0,022	0,034	0,57	0,64	0,003	0,002	0,005	0,09	0,10	0,074	0,007	0,075	1,26	1,38

¹ Determinado na análise química pelo método FUS-ICP (Tabela 23).

² Álcalis solúveis em água segundo a norma NP 1382, 1976.

³ Álcalis libertados pelos agregados segundo o método RILEM AAR-8.

⁴ Relativamente ao teor de álcalis totais no agregado.

⁵ Com base num teor total de agregados no betão de 1850 kg/m³.

Os resultados apresentados resultam de um estudo preliminar, devendo ser prolongados a fim de verificar a real libertação de álcalis pelos agregados, pois a esta idade a maior parte continua a libertar álcalis sendo interessante poder estender o ensaio até atingir o seu possível “esgotamento”.

Para os três primeiros agregados para os quais já se possui valores a 1 ano, verifica-se que estes são superiores aos apresentados (1,54; 1,11 e 1,20 kg/m³ respetivamente para os granitos GR1, GR2 e GR3), não chegando no entanto a atingir os 2 kg/m³.

Todos os agregados libertam menos álcalis na solução saturada de hidróxido de cálcio do que nas soluções alcalinas, que são muito mais agressivas. Em média o teor de Na₂O_{eq} solúvel até à data é 0,009% e 0,117% por massa de agregado em solução saturada de hidróxido de cálcio e nas soluções alcalinas (NaOH ou KOH), respetivamente.

Apesar do teor de álcalis solúveis em água, determinado segundo a NP 1382, se tratar de um método diferente do método RILEM AAR-8, no qual são apenas extraídos os álcalis que se solubilizam em água, é interessante notar que todos os agregados apresentam aqui maior teor de álcalis solúveis (0,042% em média) do que os obtidos na solução saturada de hidróxido de cálcio. Este facto pode ser atribuído às reações químicas entre o Ca(OH)₂ e algumas fases minerais no interior das partículas de agregado, o que pode levar à produção de silicatos de cálcio (CSH), aluminatos de cálcio (CAH) e alumino-silicatos de cálcio hidratados (CASH), fases que podem aprisionar alguns álcalis (Bérubé et al., 2002). Já em relação às soluções alcalinas de NaOH e KOH, o mesmo não se verifica, sendo que estas últimas apresentam um poder de extração bastante maior.

Entre os granitos destaca-se o GR20, que apresenta nas soluções alcalinas um teor de 2,87% Na₂O_{eq} relativamente ao total de álcalis do agregado. Este granito foi um dos que apresentou maior expansibilidade nos ensaios de betão, apesar de classificado como Classe I segundo a petrografia. Isto pode significar que a sua reatividade não está relacionada apenas com o teor de quartzo microcristalino, mas também ter a contribuição dos álcalis que a longo prazo poderá libertar na solução alcalina do betão. Em oposição o GR18 apresentou o menor teor de álcalis libertados, 0,57% do total. Neste caso, o granito também apresentou elevada expansão, no entanto tinha sido classificado como um agregado de Classe II. Assim este deve a sua expansibilidade essencialmente ao elevado teor de quartzo microcristalino que apresenta, tendo os álcalis aqui um papel secundário.

Em suma, a reatividade de um agregado não deverá ter em conta apenas o teor de quartzo microcristalino, mas também o teor de álcalis que podem libertar e que poderão contribuir para a RAA. Este facto poderá ser muito importante nos agregados de reatividade lenta, podendo justificar a reatividade apresentada a longo prazo quando inicialmente não evidenciam a presença de minerais potencialmente reativos na sua constituição.

Por explicar fica o facto de o basalto apresentar uma libertação de álcalis bastante superior aos granitos, com 9,70% do total de álcalis libertados nas soluções alcalinas. No entanto, o BS9 é um agregado de Classe I, e nos ensaios de expansão também deu não reativo. Na bibliografia também não são encontrados estudos neste âmbito em agregados basálticos que justifiquem este comportamento de libertação de álcalis elevada, sem que dê origem ao aparecimento de RAA.

4.4 Resultados da avaliação da redução da alcalinidade por adição de metacaulino como medida mitigadora

Embora se tenham vindo a verificar um aumento das referências bibliográficas em relação à utilização de metacaulino em betão, a maioria está direcionada apenas para os benefícios do metacaulino nas propriedades físicas e mecânicas do betão. Além disso, as que se referem à utilização do metacaulino no combate à RAA (Jones et al., 1992; Oliveira et al., 1997; Wild e Khatib, 1997; Oleck e Aquino, 1998; Ramlochan et al., 2000; Sibbick e Nixon, 2000; Aquino et al., 2001; Ramlochan et al., 2002) têm-se centrado essencialmente na procura do teor mínimo de substituição de metacaulino que confira uma inibição eficiente da RAS, e não no mecanismo de atuação desta adição mineral. Os estudos referenciados demonstram que uma substituição de cimento por metacaulino na ordem dos 10 a 15% (em massa) é suficiente para inibir a RAA no betão, com exceção dos casos em que se utilizam cimentos com elevados teores de álcalis ou grandes dosagens de cimento (Sibbick and Nixon, 2000).

Sendo o consumo de hidróxido de cálcio um dos fatores que pode prevenir a RAA e, uma vez que o metacaulino reage fortemente com os hidróxidos alcalinos (ou silicatos), é de esperar que este material apresente um grande potencial a este respeito. O mecanismo de atuação do metacaulino na RAA ainda não é também consensual. Se alguns trabalhos já evidenciaram que é muito efetivo na redução do hidróxido de cálcio e na redução da mobilidade iónica, outros evidenciaram que os produtos de hidratação formados na reação pozolânica do metacaulino apresentam capacidade de absorver os álcalis, sendo esse o fator principal na inibição da RAS pelo metacaulino (Ramlochan et al., 2000; Aquino et al., 2001).

Os resultados da avaliação da redução da alcalinidade de um betão, fabricado com um agregado reativo, por adição de metacaulino como medida mitigadora são apresentados de seguida.

4.4.1 Ensaio de expansão – RILEM AAR-4.1

A determinação da expansão foi efetuada pelo ensaio RILEM AAR-4.1, utilizando o granito GR2 que tinha evidenciado reatividade potencial em todos ensaios referenciados na seção 4.2, e adicionado 10% de metacaulino como medida mitigadora numa das composições de betão.

Os resultados obtidos até às 20 semanas (Figura 115) mostram claramente o efeito mitigador do metacaulino no desenvolvimento da RAA, reduzindo a expansão de 0,06% obtida sem metacaulino, para 0,02% quando se adiciona o metacaulino.

Tendo em conta os limites dos vários autores (Tabela 19) verifica-se que a composição “GR2” (sem adição de metacaulino) é classificada como reativa segundo todos os critérios estabelecidos, ao passo que a composição “GR2 + 10MK” (com adição de metacaulino) é classificada como não reativa, segundo os mesmos critérios.

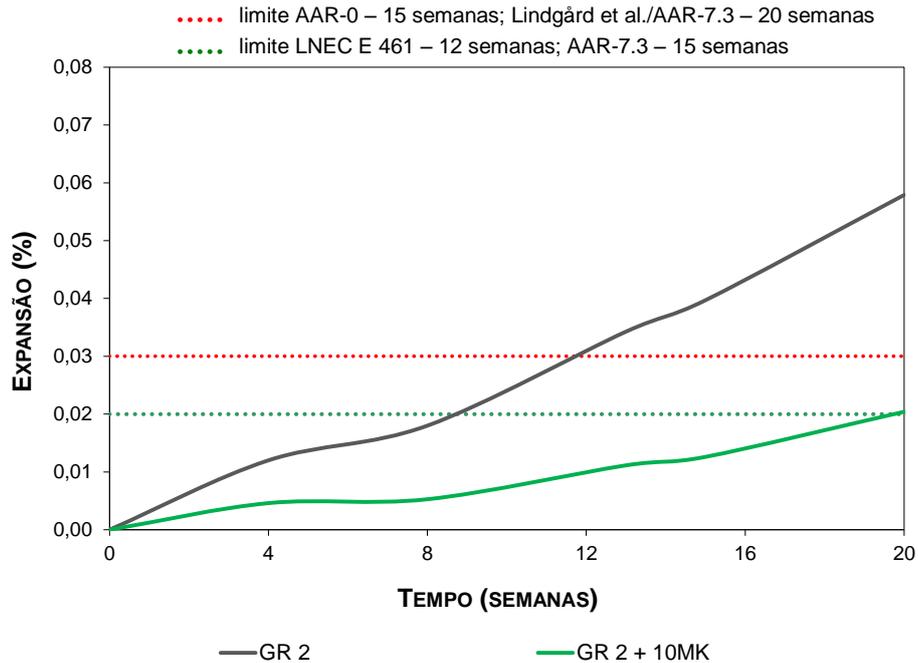


Figura 115 – Curvas de expansão obtidas no ensaio RILEM AAR-4.1 para as composições com granito GR2, com e sem metacaulino (as linhas a ponteadas indicam os limites de reatividade admitidos por diferentes autores).

Tal como nos ensaios de expansão anteriores (seção 4.2), também nestes ensaios as curvas de expansão encontram-se ainda em ascensão, não se observando uma estabilização da expansão, sendo que, pela inclinação da linha de expansão, a composição “GR2” evolui com uma velocidade significativamente maior.

Estes resultados confirmam a ação benéfica do metacaulino como medida mitigadora da RAA, e que uma substituição de apenas 10% da massa do ligante pode ser suficiente para inibir/retardar a evolução da reação. Em betões fabricados com cimentos com teores de álcalis mais elevados do que o usado neste estudo ($0,89\% \text{ Na}_2\text{O}_{\text{eq.}}$), ou em que os agregados sejam mais reativos, com probabilidade de libertar maior quantidade de álcalis para o sistema, uma substituição de 15% poderá ser mais efetiva na mitigação reação expansiva.

4.4.2 Teor de álcalis solúveis

Como já foi anteriormente referido, quanto maior for a alcalinidade do betão maior é o risco de ocorrer RAA. Sabe-se também que os produtos hidratados da RAA, amorfos ou cristalinos, são constituídos por silício, cálcio e álcalis. Assim, segundo Santos Silva (Santos Silva, 2005), quanto maior for o grau de desenvolvimento da RAA menor será a concentração de álcalis em solução e, conseqüentemente, menor será o potencial para a continuação da reação. Portanto, a medida do teor de álcalis “livres” (ou solúveis), existente na solução intersticial do betão é um método que permite avaliar a maior ou menor propensão para o desenvolvimento da RAA, e no caso da incorporação de materiais pozolânicos, a eficiência das adições minerais no controlo (redução) da alcalinidade da pasta (Santos Silva, 2005).

O método de determinação dos álcalis solúveis, por extração com água quente (Bérubé et al., 2000), permite quantificar, de forma expedita, os álcalis disponíveis para a RAA. De acordo com o referido método, os álcalis que se encontram “retidos” no CSH ou nos produtos da RAA não são extraídos, assim como os álcalis presentes nos agregados não são lixiviados no ensaio (Santos Silva, 2005).

Os teores de álcalis solúveis determinados nas duas composições de betão, isto é, os que estão disponíveis para a RAA, apresentam-se na Tabela 32 e de forma gráfica na Figura 116.

Os resultados obtidos evidenciam a existência de alguma redução da alcalinidade da pasta com o tempo de exposição do betão, no entanto essa variação é pequena e as % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ não diferem muito entre as composições com e sem metacaulino. Estes resultados estão de acordo com outros estudos (Santos Silva, 2005) e parecem evidenciar que haverá um teor limite a partir do qual não haverá maior incorporação de álcalis nos compostos hidratados formados, pelo que este mecanismo não será o principal fator responsável pela inibição da RAA pelo metacaulino.

Tabela 32 – Teor de álcalis solúveis em água do betão dos ensaios RILEM AAR-4.1 fabricados com o granito GR2, com e sem adição de metacaulino.

Amostras	Álcalis solúveis do betão		
	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O _{eq} (%)
GR2 - 13 semanas	0,080	0,192	0,206
GR2 - 20 semanas	0,073	0,151	0,173
GR2+10MK - 13 semanas	0,089	0,170	0,201
GR2+10MK - 20 semanas	0,072	0,159	0,176

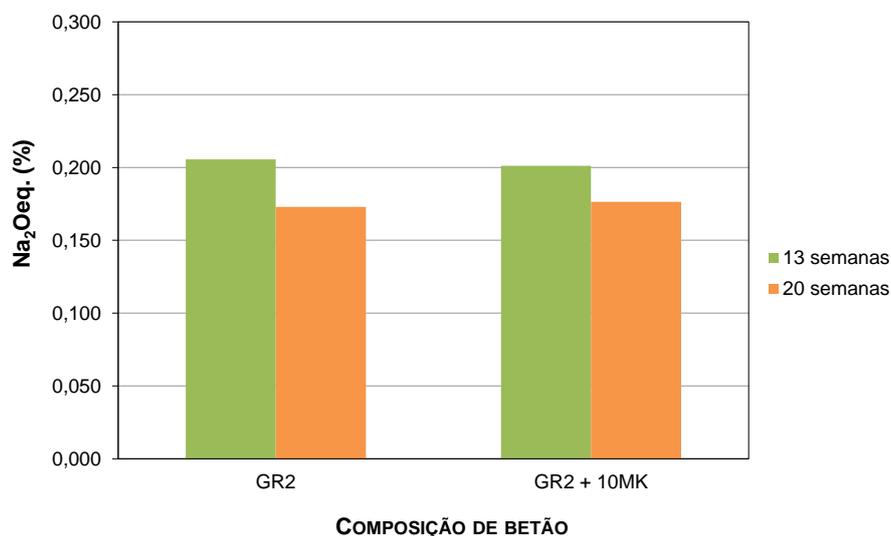


Figura 116 – Teores de álcalis solúveis (% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$.) para as composições de betão dos ensaios RILEM AAR-4.1 fabricados com o granito GR2, com e sem adição de metacaulino.

4.4.3 Teor de hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio é um dos principais compostos formados durante a hidratação do cimento e que parece desempenhar um papel fundamental tanto no mecanismo de formação da RAA como no mecanismo de inibição da sua formação pelas adições minerais (Sabir et al., 2001; Aquino et al., 2001; Santos Silva, 2005). Assim a avaliação do seu consumo pode fornecer importantes indicações sobre a sua influência nestes mecanismos.

A Tabela 33 e a Figura 117 mostram os resultados obtidos através das curvas termogravimétricas determinadas para cada uma das composições de betão, evidenciando a variação da perda de massa entre os 400° e 500° C resultante da desidroxilação do Ca(OH)_2 . A partir das curvas de ATG/dTG dos betões, determinaram-se as perdas de massa nas várias gamas de temperaturas, assim como a perda ao rubro.

Os teores de hidróxido de cálcio no betão, determinados como referido em 3.4.2.2 e no Anexo I, apresentam-se de forma gráfica na Figura 118. Constata-se que ao longo do tempo o teor de Ca(OH)_2 aumentou das 13 para as 20 semanas, em ambas as composições de betão, o que significa que as reações de hidratação do cimento ainda não estão completas, continuando a haver formação de Ca(OH)_2 . Deste modo não se pode afirmar, com os dados disponíveis, que haja consumo de hidróxido de cálcio por via da reação pozolânica. Seriam necessários valores em idades mais avançadas para confirmar a idade a partir da qual todo o hidróxido de cálcio está formado, e assim averiguar nas idades posteriores o consumo deste composto em função do desenvolvimento da RAA e do teor de substituição de metacaulino.

A par disso observa-se uma diminuição do teor de hidróxido de cálcio da composição com metacaulino (GR2 + 10MK) relativamente à composição sem essa adição (GR2), evidenciando o carácter pozolânico da adição e o seu efeito no consumo do hidróxido de cálcio. Estes dados poderão explicar o comportamento menos expansivo dos betões com metacaulino (Figura 115), e poderão indicar que o principal fator responsável para a inibição da RAA pelo metacaulino estará relacionado com o consumo de hidróxido de cálcio por via da reação pozolânica. No entanto este facto necessita ser confirmado em idades posteriores para se puderem tirar mais conclusões.

Tabela 33 – Perdas de massa (em %) determinadas por ATG.

Amostras	Gama de temperatura (° C)				P.R.
	25 → 300	300 → 500	500 → 800	800 → 900	
Perda de massa (%)					
GR2 - 13 semanas	3,59	1,49	0,95	0,40	6,43
GR2 - 20 semanas	3,16	1,60	1,07	0,39	6,22
GR2+10MK - 13 semanas	4,10	1,29	0,93	0,37	6,68
GR2+10MK - 20 semanas	4,72	1,42	0,96	0,32	7,42

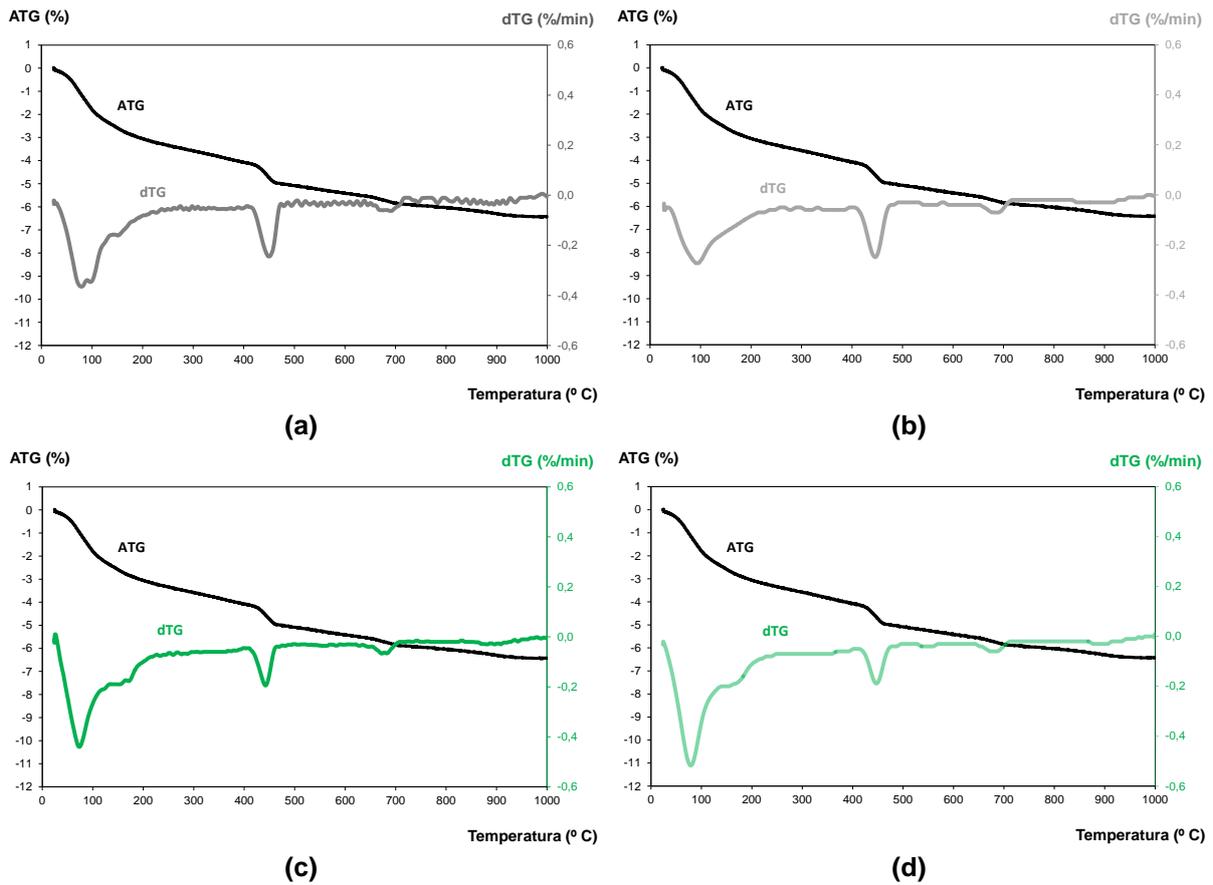


Figura 117 – Curvas termogravimétricas (ATG e dTG) do betão dos ensaios RILEM AAR-4.1 fabricados com o granito GR2: (a) 13 semanas e (b) 20 semanas; e granito GR2 com adição de metacaulino: (c) 13 semanas e (d) 20 semanas.

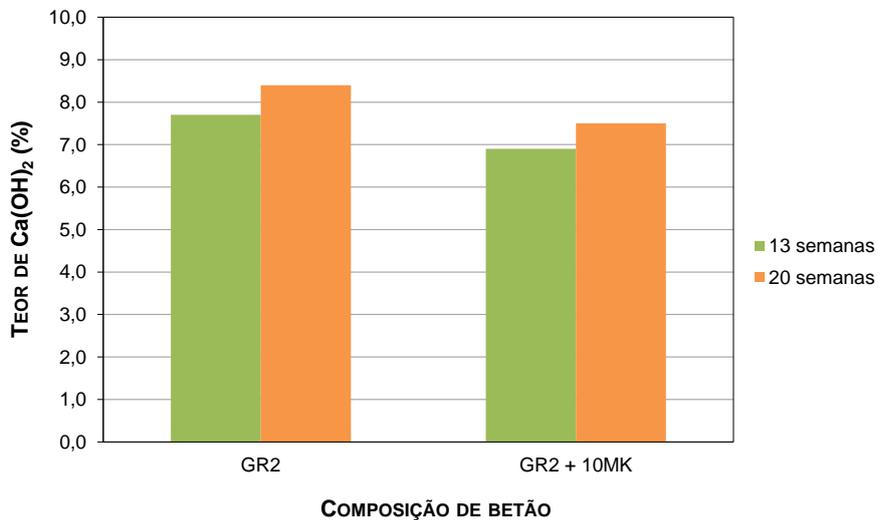


Figura 118 – Teores de hidróxido de cálcio para as composições de betão dos ensaios RILEM AAR-4.1 fabricados com o granito GR2, com e sem adição de metacaulino.

4.4.4 Análise mineralógica dos betões por difratometria de raios X

Os produtos de origem cimentícia são constituídos por uma série de compostos cristalinos resultantes da hidratação do cimento, dos quais se destacam o hidróxido de cálcio e os silicatos, aluminatos e sulfatos de cálcio hidratados.

Quando se incorporam adições minerais no betão, outros compostos de composição similar aos citados, tendem a formar-se. Quando se adiciona metacaulino as principais reações químicas vão ocorrer com o hidróxido de cálcio produzido durante o processo de hidratação. Vários estudos descrevem a possibilidade da formação de diversos produtos cimentícios, como resultado dessa reação, nomeadamente, geles CSH, aluminatos de cálcio hidratados ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ou C_4AH_{13}) e aluminosilicatos de cálcio hidratados ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ou C_2ASH_8). Podem ainda formar-se carboaluminato de cálcio hidratado ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{C}_4\text{ACcH}_{11}$) e um outro tipo de aluminosilicato de cálcio hidratado designado por hidrogarnet ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2x\text{H}_2\text{O}$, com $x=0$ a 3, ou $\text{C}_3\text{AS}_3\text{H}_{2x}$) (Frias e Cabrera, 2001; Rojas e Rojas, 2003). Adicionalmente, uma forma cúbica hidratada de aluminato de cálcio hidratado ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou C_3AH_6) pode ser detetada em composições com baixo teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resultante da transformação de duas formas instáveis: C_4AH_{13} e C_2ASH_8 , situação que origina uma perda de resistência e aumento da porosidade do material (Rojas e Cabrera, 2002; Rojas e Rojas, 2003).

A formação destes produtos da reação pozolânica reduz o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e melhora a estrutura da pasta e do betão, particularmente na zona de transição interfacial entre o agregado e a matriz cimentícia.

Na Figura 119 apresenta-se os difratogramas da composição de betão fabricado com o agregado granítico GR2, às 13 e 20 semanas, e na Figura 120 o betão com adição de 10% de metacaulino às mesmas idades.

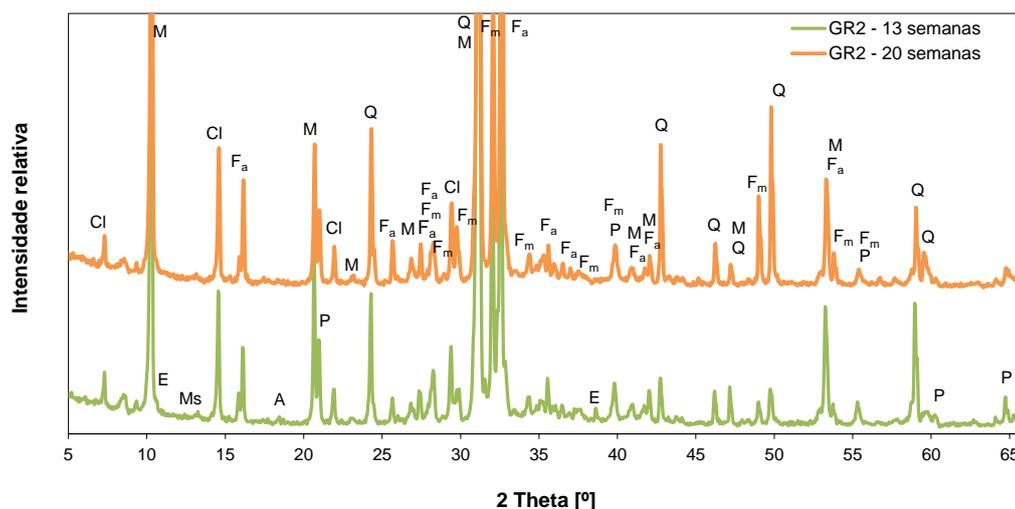


Figura 119 – Registo DRX do betão fabricado com o agregado granítico GR2 após o ensaio RILEM AAR-4.1 (Q – quartzo, F_a – albite, F_m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite; A – alite (C_3S); P – portlandite; E – etringite; Ms - monossulfatoaluminato).

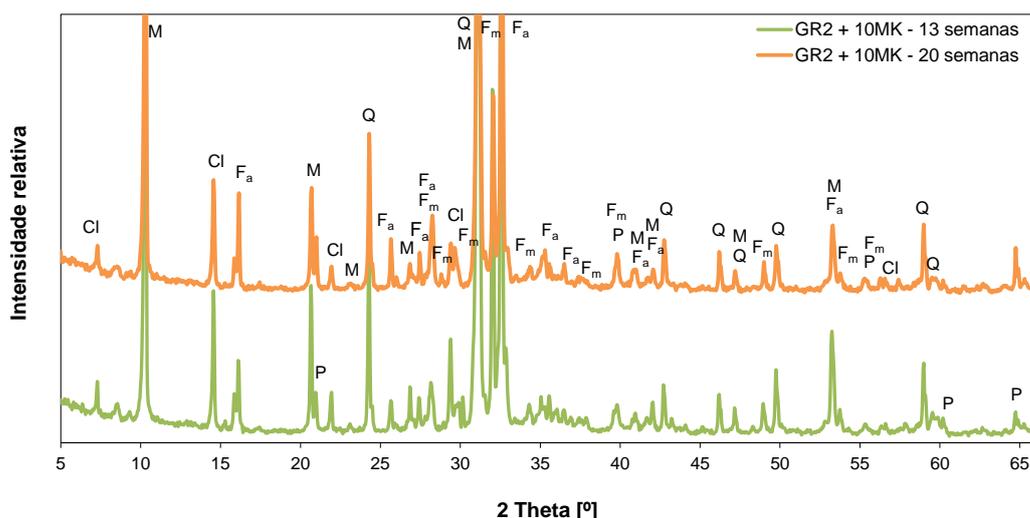


Figura 120 – Registro DRX do betão fabricado com o agregado granítico GR2 e adição de 10% de metacaulino após o ensaio RILEM AAR-4.1 (Q – quartzo, F_a – albite, F_m – microclina, M – mica (moscovite), Cl – clorite; P – portlandite).

Da análise dos difratogramas, verifica-se a presença de minerais característicos do agregado utilizado (quartzo, feldspatos, mica e clorite), compostos anidros característicos do cimento (alite), e compostos hidratados formados na hidratação do cimento (etringite, monosulfoaluminato de cálcio e portlandite (hidróxido de cálcio)).

Na composição sem adição (GR2), o composto hidratado detetado em maior proporção é o hidróxido de cálcio, e ainda monosulfoaluminato de cálcio e etringite. Na composição com metacaulino (GR2 + 10MK), observa-se uma importante diferença, nomeadamente uma menor presença de hidróxido de cálcio, assim como a ausência dos restantes produtos hidratados presentes na composição anterior. A menor proporção de hidróxido de cálcio na composição com metacaulino já se havia notado na ATG.

Estes resultados parecem estar de acordo com os dados bibliográficos, que referem que o metacaulino utilizado como adição mineral no betão tem um efeito positivo devido a permitir um elevado consumo de hidróxido de cálcio e ao tipo de compostos hidratados formados durante a reação (Sabir et al., 2001; Santos Silva, 2005).

Nos difratogramas em análise não é, no entanto, visível a formação de outros compostos hidratados resultantes da reação pozolânica que permitiriam compreender melhor o comportamento do metacaulino face à RAA. Isto acontece porque a amostra analisada é rica em agregado, uma vez que se utilizou a mesma amostra preparada para determinar o teor de álcalis solúveis no betão e o teor de hidróxido de cálcio, sendo que os picos caraterísticos do agregado granítico são muito intensos podendo camuflar picos menos intensos que poderiam surgir. Neste caso, a utilização de uma amostra mais rica em pasta cimentícia poderia dar mais alguma informação nesse sentido, não tendo no entanto havido oportunidade de a realizar.

4.4.5 Análise microestrutural dos betões por MEV/EDS

O estudo da microestrutura das duas composições de betão foi efetuado por MEV/EDS. As análises, em amostras de superfície de fratura, permitiram obter imagens topográficas que possibilitam a caracterização da morfologia dos produtos de reação formados e da análise microestrutural da pasta dos betões.

As observações realizadas para análise da pasta de betões, com e sem metacaulino, são apresentadas na Figura 121. Estas imagens, obtidas a elevada ampliação (2500x), evidenciam uma maior compacidade da pasta dos betões com metacaulino, sendo essa diferença mais evidente nas amostras com 13 semanas. As análises da pasta foram ainda completadas com análises EDS para determinação da sua composição química, em termos de razão Ca/Si (% massa) e teor de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$, apresentando-se os resultados obtidos na Figura 122.

Os resultados da evolução da razão Ca/Si da pasta (Figura 122a) mostram que a composição com metacaulino apresenta alguma eficácia na redução desta razão relativamente à composição sem esta adição mineral, apesar de ao longo do tempo ambas apresentarem um ligeiro aumento, tal como já se tinha verificado anteriormente com o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Esta correlação é demonstrada na Figura 123a.

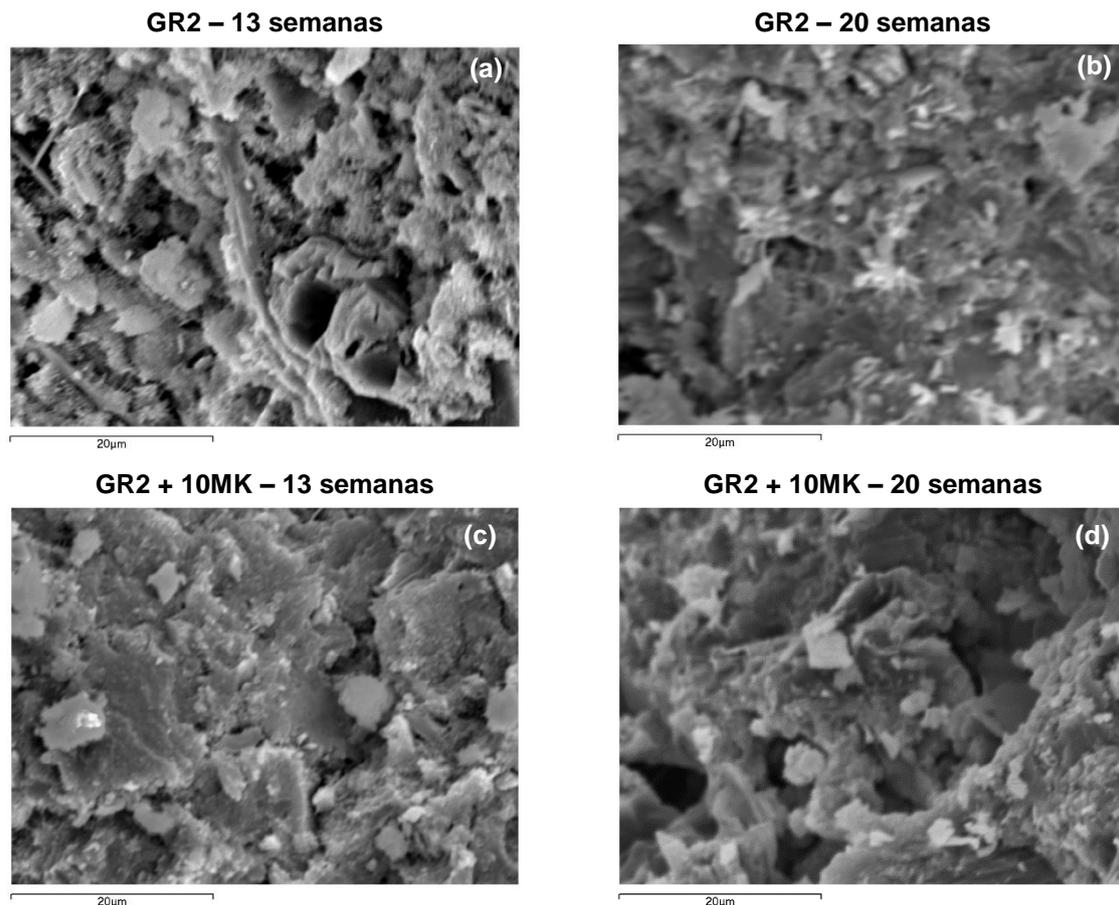


Figura 121 – Imagens ao MEV em superfície de fratura de zonas de pasta das composições de betão “GR2” e “GR2 + 10MK”, às 13 e 20 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1.

Os resultados da evolução do teor de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ da pasta (Figura 122b) mostram uma tendência para uma diminuição ao longo do tempo, como já se tinha verificado antes na determinação dos álcalis solúveis do betão. Esta correlação é demonstrada na Figura 123b. Também neste caso é a composição com metacaulino que apresenta os menores teores de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$.

Apesar das diferenças entre as duas composições de betão não serem muito significativas em ambos os parâmetros em análise, os resultados parecem não evidenciar uma maior capacidade de absorção de álcalis pelos CSH com a menor razão Ca/Si, o que está de acordo com resultados obtidos por alguns autores (Santos Silva, 2005), e que contrariam teorias anteriores (Ramlochan et al., 2000). Resultados a idades mais avançadas poderão confirmar com maior segurança esta tendência.

Estes resultados indicam também que a absorção de álcalis pelos CSH formados na reação pozolânica com o metacaulino não é o fator determinante na inibição da RAA, tal como se havia referido anteriormente, nem ao facto dos CSH com maior teor de alumínio (Tabela 34) terem maior capacidade para essa absorção (Santos Silva, 2005), como por vezes sugerido.

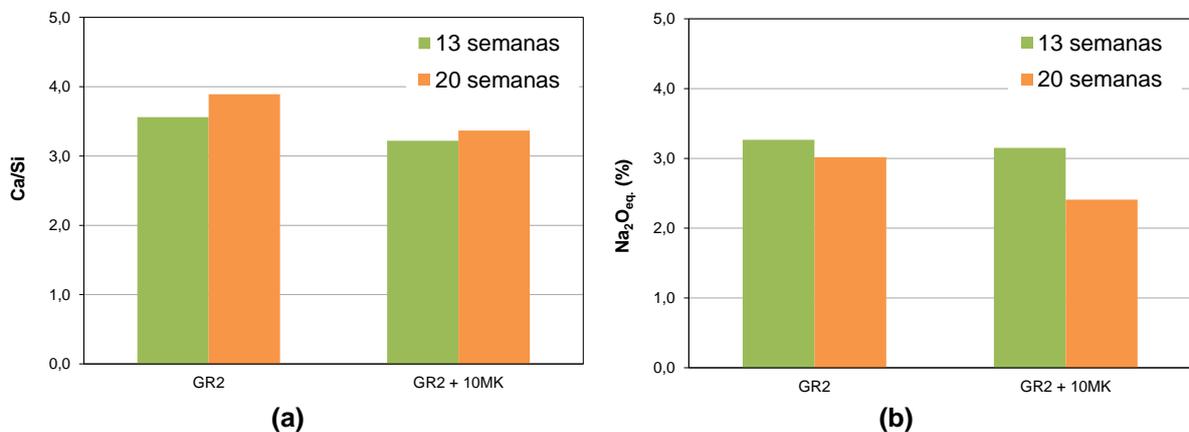


Figura 122 – Evolução da (a) razão Ca/Si e (b) teor de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ da pasta, determinadas por EDS para as composições “GR2” e “GR2 + 10MK”, às 13 e 20 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1.

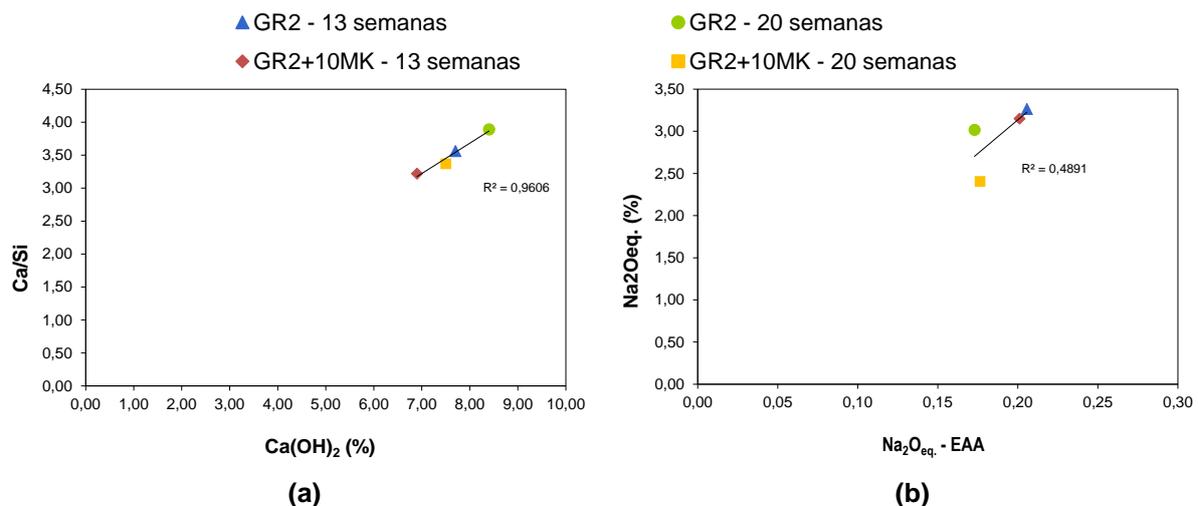


Figura 123 – Relação entre (a) razão Ca/Si determinadas por EDS e teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ determinado por ATG; e (b) teor de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ da pasta determinado por EDS e teor de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ solúvel determinado por EAA; para as composições “GR2” e “GR2 + 10MK”, às 13 e 20 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1.

Tabela 34 – Composição química elementar por EDS (% massa) da pasta das composições de betão “GR2” e “GR2 + 10MK”, às 13 e 20 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1.

Elementos químicos	GR2		GR2 + 10 MK	
	13 semanas	20 semanas	13 semanas	20 semanas
Oxigénio	33,9	31,1	38,1	35,1
Sódio	1,6	2,2	1,5	1,6
Magnésio	1,4	-	1,5	-
Alumínio	3,6	3,5	3,8	4,7
Silício	12,1	11,8	10,5	9,7
Potássio	2,5	3,5	2,5	2,8
Cálcio	41,6	44,5	39,2	43,6
Ferro	3,7	4,3	3,2	3,6
Ca/Si	3,56	3,89	3,22	3,37
Na₂O_{eq.}	3,27	3,02	3,15	2,41

Além da análise microestrutural da pasta foram também pesquisados produtos resultantes da RAA, como geles álcalis-sílica ou compostos álcalis-sílica de forma cristalina, a fim de correlacionar a sua existência com a expansão observada em cada uma das composições de betão.

As imagens da composição de betão com agregado reativo são apresentadas na Figura 124 e Figura 125, respetivamente às 13 e 20 semanas, e permitem demonstrar a presença de grande quantidade de gel RAS nesta amostra, quer em poros, quer em interfaces de agregados e a progredir na pasta. Foi também detetada uma pequena quantidade de cristas de RAS também. Esta abundância de RAS nesta composição vêm justificar a elevada expansão apresentada no ensaio RILEM AAR-4.1, confirmando mais uma vez o carácter muito reativo do agregado GR2.

Pelo contrário, na composição de betão com metacaulino não foi observada a presença destes produtos resultantes da reação expansiva, quer às 13 semanas (Figura 126), quer às 20 semanas (Figura 127) de ensaio. Nestas amostras observou-se apenas a presença de portlandite, assim como silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Foi também possível verificar uma boa ligação dos agregados com a pasta na zona da interface, e fraca porosidade da pasta, contrariamente à composição anterior que apresentou grandes poros preenchidos até com gel RAS.

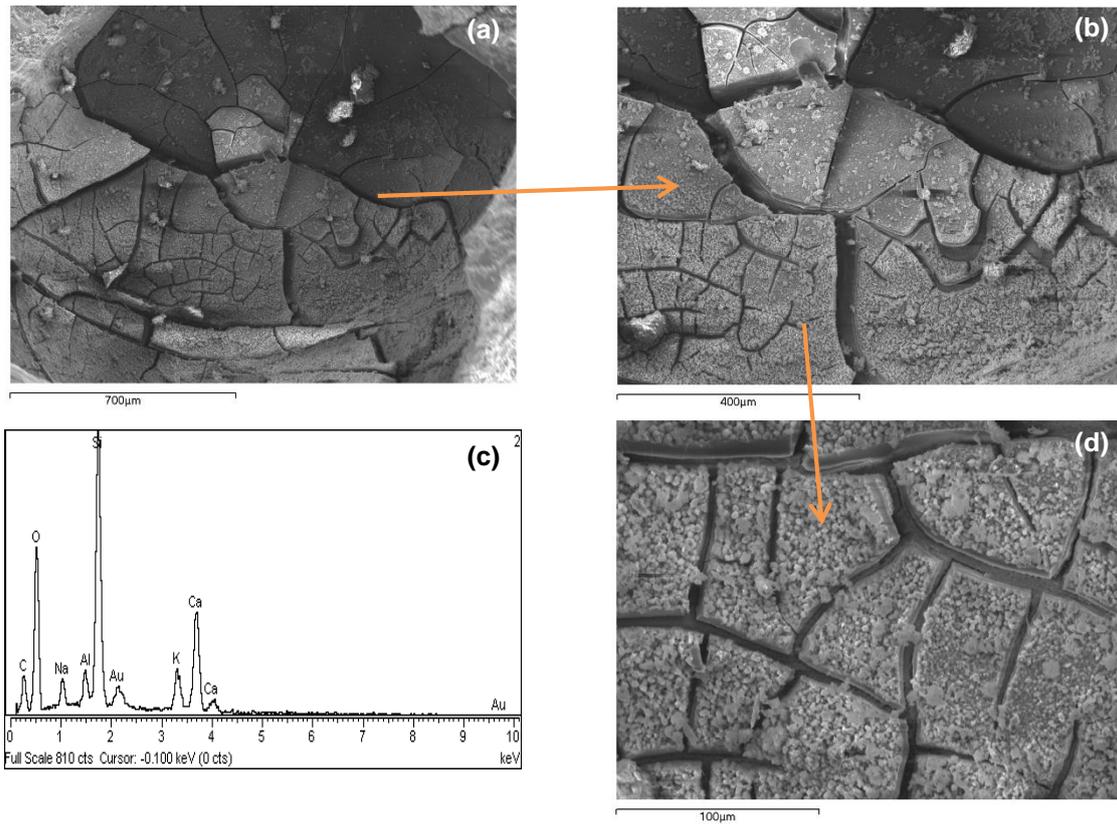


Figura 124 – Imagens ao MEV da composição de betão “GR2” às 13 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1: a) Poro de grande dimensão preenchido com gel RAS; b) e d) Ampliações de a); d) Espectro EDS do gel RAS.

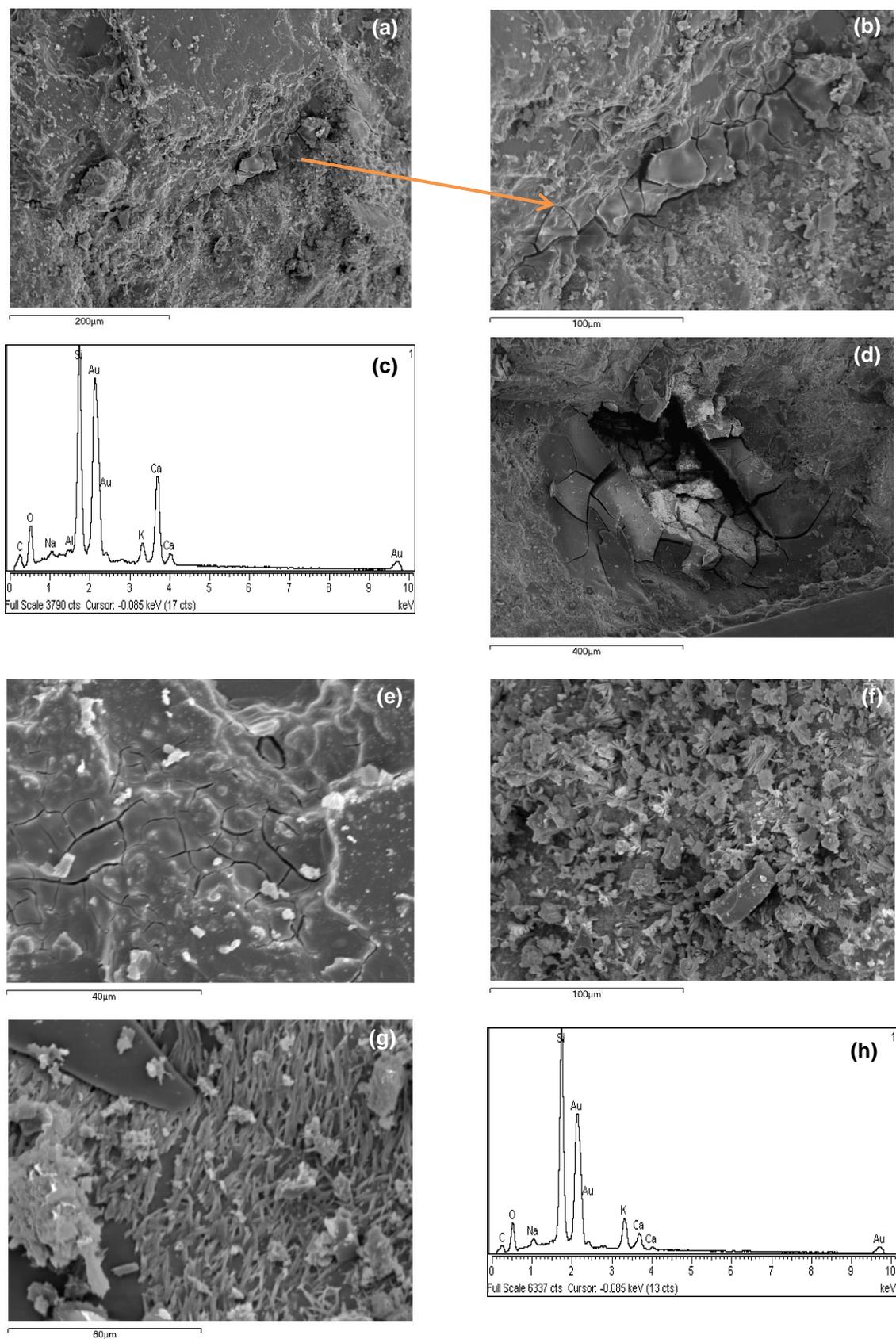


Figura 125 – Imagens ao MEV da composição de betão “GR2” às 20 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1: a) Gel RAS a progredir na pasta junto a um feldspato potássico; b) Ampliação de a); c) Espectro EDS do gel RAS; d) Poro de grande dimensão preenchido com gel RAS; e) Gel RAS na pasta; f) Cristais de RAS e CSH na pasta; g) RAS cristalina; h) Espectro EDS da RAS cristalina.

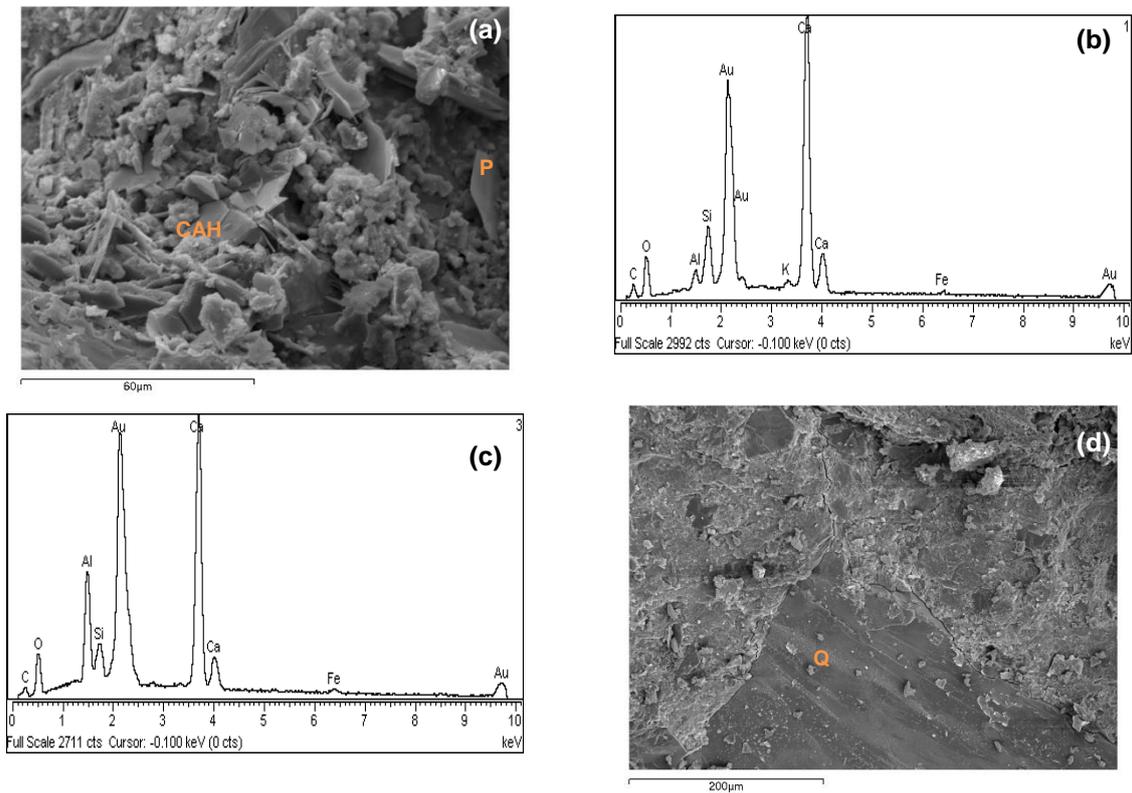


Figura 126 – Imagens ao MEV da composição de betão “GR2 + 10MK” às 13 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1: a) Zona de pasta com cristais de portlandite e CAH; b) Espectro EDS da portlandite; c) Espectro EDS dos aluminatos de cálcio hidratados; d) Quartzo e zona de pasta densa, com evidência de boa ligação na interface agregado-pasta.

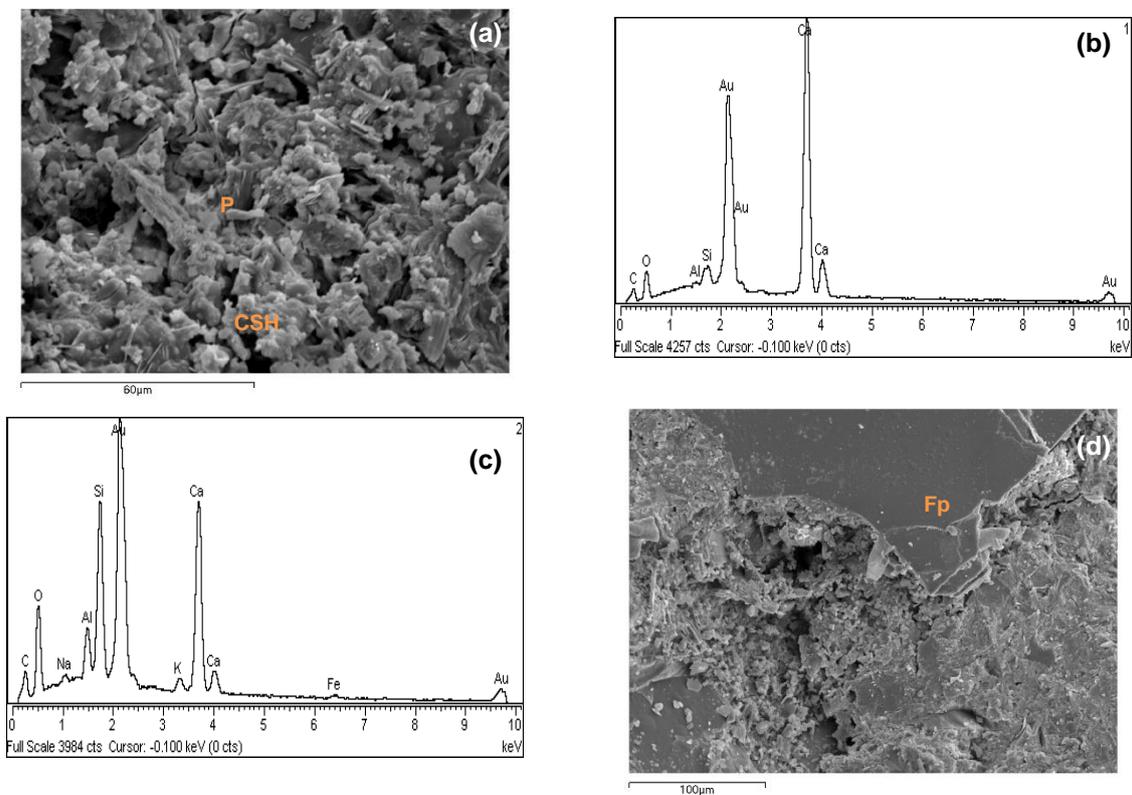


Figura 127 – Imagens ao MEV da composição de betão “GR2 + 10MK” às 20 semanas de ensaio RILEM AAR-4.1: a) Zona de pasta com cristais de portlandite e CSH; b) Espectro EDS da portlandite; c) Espectro EDS dos silicatos de cálcio hidratados; d) Feldspato potássico e zona de pasta com portlandite.

5 | CONCLUSÕES DO TRABALHO

5.1 Conclusões gerais

Nos últimos anos tem-se verificado em Portugal um aumento do número de casos de estruturas de betão afetadas por reações químicas expansivas de origem interna, nomeadamente por RAA. Esta reação é muito difícil de combater, não existindo atualmente um método eficaz de reparação de estruturas degradadas por RAA. Tendo em conta este facto, existe uma necessidade premente de conhecer melhor como se desenvolve este tipo de patologia e quais os fatores envolvidos, de modo a encontrar métodos preventivos que possibilitem a inibição desta reação nas futuras construções. Porém, os mecanismos envolvidos na deterioração de estruturas de betão devido a esta reação continuam a ser objeto de discussão e muito está ainda por esclarecer.

Embora, nos últimos anos, tenha sido desenvolvido um esforço maior pelos laboratórios e instituições de todo o mundo no sentido de harmonizar as metodologias empregues na caracterização da reatividade aos álcalis de agregados para betão, continua patente o facto de não existir um método fiável e que possa ser aplicado a todos os tipos de agregados.

Em Portugal, os principais tipos de rochas utilizadas como agregados para betão, além das areias e seixos siliciosos, são as rochas graníticas, nomeadamente no norte e centro do país onde existe uma grande quantidade de estruturas (pontes e barragens) construídas e outras atualmente em construção. Nas ilhas predominam as rochas vulcânicas, tais como os basaltos. A maior parte desse tipo de agregados são classificados como de reatividade lenta/retardada.

Este trabalho teve como objetivo principal a caracterização da reatividade de agregados para betão provenientes de rochas ígneas. Deste modo pretendeu-se dar um contributo para o esclarecimento dos fatores que dão origem à formação da RAA no betão, nomeadamente pela contribuição dos agregados para o aumento da alcalinidade da solução intersticial do betão. Pretendeu-se ainda estudar a aplicação do metacaulino como medida mitigadora do desenvolvimento da RAA no betão.

Para se atingir os objetivos referidos o estudo foi realizado em três etapas. Numa primeira parte avaliou-se a reatividade aos álcalis de 8 agregados nacionais de diferente mineralogia e origem avaliados segundo as metodologias recomendadas na literatura e na normalização nacional. A identificação da potencialidade de um agregado ser reativo aos álcalis antes da sua utilização no betão é uma das medidas preventivas da RAA. Os resultados obtidos por aplicação de cada método em termos da classificação de reatividade aos álcalis foram: Petrografia – 4; ASTM C 1260 – nenhum; RILEM AAR-4.1 – 6 e RILEM AAR-3 – 4. Como se depreende desses resultados existe uma grande discrepância entre a classificação de reatividade aos álcalis pelos vários métodos.

Os resultados dessa avaliação permitiram retirar as seguintes conclusões:

- A petrografia, método contemplado na maioria das normas, deve ser usada como um método de pré-seleção na identificação da reatividade potencial, pois sozinha não consegue justificar o

comportamento de uma grande parte dos agregados, mas fornece importantes informações, qualitativas e quantitativas, quanto à presença de quartzo microcristalino e minerais potencialmente fornecedores de álcalis (por ex.: feldspatos e micas).

- O método ASTM C 1260, de acordo com os limites correntemente recomendados, não deve ser aplicado a agregados provenientes de rochas ígneas. Para agregados graníticos a extensão da duração do ensaio para 100 dias permite obter uma boa correlação com os restantes ensaios. No entanto, este prolongamento elimina a principal vantagem do método, ou seja, a obtenção de resultados em pouco de tempo.
- O método RILEM AAR-4.1 consegue classificar um maior número de agregados como potencialmente reativos, embora esse resultado dependa do critério de aplicado. Verificou-se assim que o critério de Lindgård et al./RILEM AAR-7.3 (0,03% às 20 semanas) é o que traduz os melhores resultados.
- O método RILEM AAR-3 reproduz as condições mais próximas da realidade sendo o que melhor demonstra a evolução lenta da reação neste tipo de agregados, com a desvantagem da duração do ensaio. Assim, sugere-se a aplicação do critério da RILEM AAR-7.3 (0,04% a 2 anos).

Na segunda etapa do trabalho foi avaliada a libertação de álcalis pelos agregados, em condições de alcalinidade semelhante à solução intersticial do betão. Relativamente a esta fase os resultados obtidos permitiram retirar as seguintes conclusões:

- A redução da granulometria dos agregados conduz a uma maior libertação de álcalis para a solução.
- As soluções de KOH extraem ≈ 10 vezes mais Na, do que soluções de NaOH extraem K, nas mesmas condições. A par disso, ambas as soluções extraem maior quantidade de álcalis do que as soluções de Ca(OH)_2 .
- Houve maior extração de Na, tanto nas soluções KOH como nas de Ca(OH)_2 . Este comportamento deve-se ao facto dos minerais contendo Na (ex: plagioclases) serem mais instáveis em condições de elevada alcalinidade dos que os minerais que contém K (ex: feldspatos potássicos e micas). Além disso, devido à instabilidade das redes cristalinas, o ião alcalino em minoria, é sempre o que apresenta maior migração.
- Em termos do efeito da concentração da solução alcalina, verificou-se que a solução 0,7M de KOH é a mais extrativa, o que poderá dever-se ao facto de ser mais semelhante à que se pensa ser a composição da solução intersticial do betão (0,1M NaOH + 0,6M KOH + Ca(OH)_2 saturada). No entanto, para a solução de NaOH a concentração 1M foi a que extraiu mais.
- Quanto ao efeito da presença, ou ausência, de Ca(OH)_2 no aumento da capacidade extrativa dos álcalis, os dados obtidos ainda não permitem retirar conclusões inequívocas.
- Quanto ao efeito da mineralogia, verificou-se que o basalto foi o agregado que libertou maior quantidade de álcalis, facto esse que poderá estar relacionado com uma maior quantidade de minerais fornecedores de Na (ex: além da albite e nefelina que são conhecidos fornecedores de

Na, também o dióxido poderá contribuir). Entre os granitos não se encontra uma relação entre a quantidade de minerais fornecedores de Na, determinados pela petrografia, e a quantidade de Na libertado em solução.

Na terceira etapa do trabalho foi avaliada o efeito da redução da alcalinidade por adição de metacaulino como medida mitigadora. Com base no estudo efetuado, as principais conclusões retiradas são:

- Os ensaios de expansão evidenciaram uma elevada capacidade do metacaulino na redução da expansão devida à RAA.
- Apesar de ter ocorrido consumo de hidróxido de cálcio com a introdução de metacaulino, os valores de álcalis solúveis e de hidróxido de cálcio livre nos betões com e sem metacaulino não foram suficientemente esclarecedores para evidenciar o mecanismo que estará associado à redução da expansão.

Em suma, ficou comprovado que agregados provenientes de rochas ígneas, podem contribuir com álcalis para a solução intersticial do betão. A lixiviação de álcalis aumenta o risco de se poder vir a desenvolver RAA devido à maior quantidade de iões alcalinos em solução capazes de atacar a sílica dos agregados, dando origem à formação de produtos de reação expansivos. Quanto ao metacaulino comprovou-se ser eficiente na inibição da RAA, embora o mecanismo interveniente necessite de mais estudos.

5.2 Desenvolvimentos futuros

Perante os objetivos e conclusões retiradas deste trabalho há aspetos que requerem estudos de investigação mais aprofundados e prolongados no tempo, a fim de confirmar os resultados obtidos neste trabalho, sendo de realçar os seguintes:

- Continuação da análise da evolução da libertação de álcalis ao longo do tempo para se esclarecer o papel do Ca(OH)_2 e da concentração da solução alcalina nessa capacidade extrativa.
- Avaliar a libertação de álcalis em agregados de diferentes origens, nomeadamente agregados aplicados em grandes estruturas, com e sem sinais de RAA, e sua comparação com a análise dos mesmos agregados de pedra.
- Realização de ensaios comparativos a diferentes temperaturas, e eventualmente com outras granulometrias, para se avaliar o efeito da temperatura na capacidade de libertação de álcalis pelos agregados.
- Continuação da análise de composições de betão com metacaulino a fim de se esclarecer qual o mecanismo envolvido na mitigação da RAA por esta adição.

| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIRES-BARROS, L., 1991, “Alteração e alterabilidade de rochas”, Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa.
- ALAEJOS, P., LANZA, BERMÚDEZ, M.A., VELASCO, A., 2014, “Effectiveness of the accelerated mortar bar test to detect rapid reactive aggregates (including their pessimum content) and slowly reactive aggregates”, *Cement and Concrete Research*, Vo. 58, p. 13-19.
- ALEXANDER, M., MINDESS, S., 2010, “Aggregates in Concrete”, *Modern Concrete Technology* 13, Taylor & Francis, London, 448 p.
- AMERICAN COAL ASH ASSOCIATION, 2014, “Fly Ash Facts for Highway Engineers”, Chapter 3 – Fly Ash in Portland Cement Concrete”, Report No. FHWA-IF-03-019, Federal Highway Administration. Disponível na Internet em: <http://www.fhwa.dot.gov/pavement/recycling/fafacts.pdf>. Arquivo consultado em julho de 2014.
- AQUINO, W., LANGE, D.A., OLECK, J., 2001, “The influence of metakaolin and sílica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products”, *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, p. 485-493.
- ARANO, N., KAWAMURA, M., 2000, “Comparative consideration on the mechanisms of ASR suppression due to different mineral admixtures”, In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (Eds.), *Proceedings of the 11th international conference on alkali-aggregate reaction in concrete*, Quebec, Canada, p. 553–62.
- ASTM C 33, 2013, “Standard Specification for Concrete Aggregates”, The American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, 11 p.
- ASTM C 109/C 109 M, 2013, “Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50-mm] cube specimens)”, The American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, United States, 10 p.
- ASTM C 125, 2011, “Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates”, The American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, 7 p.
- ASTM C 136, 2006, “Standard test method for sieve analysis of fine and coarse aggregates”, The American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, 5 p.
- ASTM C 227, 1997, “Standard test method for potential alkali reactivity of cement aggregate combinations (mortar-bar method)”, The American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, 5 p.
- ASTM C 289, 2007, “Standard test method for potential alkali-silica reactivity of aggregates (Chemical Method)”, The American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, p. 8.
- ASTM C 295, 2011, “Standard guide for petrographic examination of aggregates” The American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, 9 pp.
- ASTM C 1260, 2007, “Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method)”, The American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, p. 5.
- ASTM C 1293, 2008, “Standard test method for determination of length change of concrete due to alkali-silica reaction”, The American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, p. 7.
- ASTM C 1437, 2013, “Standard test method for flow of hydraulic cement mortar”, The American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, 2 p.
- BARRETO SANTOS, M., de BRITO, J., 2008, “O panorama nacional das reacções álcalis-sílica em betões”, In: António Gomes Correia (Ed), *Revista de Engenharia Civil*, Universidade do Minho, Vol. 32, p. 57-65.
- BARRAGENS DE PORTUGAL, Disponível na Internet em: http://cnpqb.apambiente.pt/gr_barragens/gbportugal/index.htm. Arquivo consultado em junho de 2014.

- BATIC, O., MAIZA, P., SOTA, J., 1994, “Alkali silica reaction in basaltic rocks NBRI method”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 24 (7), p. 1317-1326. *Citado de (Lamas, 2012)*
- BATISTA, A.L., GOMES, J.P., 2012, “Practical assessment of the structural effects of swelling processes and updated inventory of the affected Portuguese concrete dams.”, In: *Congresso Brasileiro do Concreto – CBC2012*, 54º, Anais, Maceió, Brasil, 30 p.
- BENSTED, J., BARNES, P., “Structure and performance of cements” 2ª Ed., Spon Press, London, 2002.
- BERRY, E.E., HEMMINGS, R.T., LANGLEY, W.S., CARETTE, G.G., 1989, “Beneficiated land cement”, *Proceeding of the First International Conference on Fly Ash, Silica de Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, SP-114 (1), Thronheim, Norway. *Citado de (Jaturapitakkul, 2004)*
- BÉRUBÉ, M.A., FOURNIER, B., 1990, “Canadian experience with rapid testing methods for alkali-aggregate reactivity”, *International Workshop on Alkali-aggregate reactions in concrete: occurrences, testing and control*, CANMET, Halifax, Canada, 32 p.
- BÉRUBÉ, M.A., DUCHESNE, J., 1992, “Evaluation of testing methods used for assessing the effectiveness of mineral admixtures in suppressing expansion due to alkali-aggregate reaction”, In: Malhotra, S.K. (Ed.), *Proceedings of the 4th CANMET/ACI - International Conference on Fly-Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete (SP132-31)*, American Concrete Institute, Farmington Hills, Istanbul, Turkey, p. 549-575.
- BÉRUBÉ, M.A., FOURNIER, B., MONGEAU, P., DUPONT, N., QUELLET, C., FRENETTE, J., 1992, “Effectiveness of the accelerated mortar-bar method”, ASTM C-9 proposal P 214 or NBRI for assessing potential AAR in Québec (Canada), *Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, London, UK, p. 1842-1856.
- BÉRUBÉ, M.A., FOURNIER, 1993, “Testing for alkali-aggregate reactivity. Part B: Accelerated test methods”, In *Petrography and Alkali-Aggregate Reactivity*, CANMET, Ottawa, Canada, p. 162-195.
- BÉRUBÉ, M.A., DORION, J.F., 2000, “Distribution of alkalis in concrete structures affected by alkali-silica reactivity and contribution of aggregates”, In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (Eds.), *Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, Québec, Canada, p. 139-148.
- BÉRUBÉ, M.A., FRENETT, J., RIVEST, M., VÉZINA, D., 2000, “Measurement of the alkali content of concrete using hot-water extraction”, In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (Eds.), *Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, Québec, Canada, p. 159-168.
- BÉRUBÉ, M.A., DUCHESNE, J., DORION, J.F., RIVEST, M., 2002a, “Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 8, p. 1215-1227.
- BÉRUBÉ, M.A., FRENETTE, J., RIVEST, M., VÉZINA, D., 2002b, “Measurement of the alkali content of concrete using hot water extraction”, *Cement, Concrete and Aggregates*, Vol. 24, p. 28-36.
- BÉRUBÉ, M.A., FOURNIER, B., 2004, “Alkalis releasable by aggregates in concrete: significance and test methods”, *Proceedings of the 12^h International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, Beijing, China, p.17–30.
- BÉRUBÉ, M.A., DUCHESNE, J., DORION, J.F., RIVEST, M., 2004a, “Reply to the discussion by C. Shi of the paper "Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity", *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, 5, p. 897-899.
- BÉRUBÉ, M.A., DUCHESNE, J., DORION J.F., RIVEST, M., 2004b, “A reply to the discussion by Mingshu Tang of the paper "Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity", *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, 5, p. 903-904
- BRAGA REIS, M.O., SALTA, M.M., EUSTÁQUIO, E.M., SANTOS SILVA, A., 1993, “Estudo das causas de degradação do betão do Viaduto Duarte Pacheco”, *Nota Técnica LNEC*, Lisboa.

- BRAGA REIS, M.O., SANTOS SILVA, A., 1995, “The importance of scanning electron microscopy and x-ray microanalysis in the diagnosis of the causes of concrete deterioration”, Proceedings of the 5th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Leuven, Belgium, p. 136-143.
- BRAGA REIS, M.O., SANTOS SILVA, A., 1997, “Reacções álcalis-sílica. Recomendações gerais para prevenir a deterioração do betão”, Informação Técnica Materiais de Construção, LNEC, Lisboa, p. 27.
- BROEKMANS, M.A.T.M., 2004, “Structural properties of quartz and their potential role for ASR”, Materials Characterization, 53, 2-4, p. 129-140.
- BS 812: Part 102, 1989, “Testing aggregates. Part 102: Methods for sampling”, British Standards Institution, London, 9 p. *Citado de* (Fernandes, 2005)
- CAMÕES, A., 2005 “Influência da presença de adições minerais no comportamento do betão fresco em composições com incorporação de superplastificantes”, Engenharia Civil – UM, Vol. 23, p. 19-29.
- CARVALHO, C.N, RODRIGUES, J., 2012, “Património geológico e geomineiro de Nisa: caracterização do território e sua integração no Geopark Naturtejo”, ACAFA on-line, N° 5, p. 92-168.
- CASTRO, A.T., RAMOS, J.M., OLIVEIRA, S.M., 2001, “Evaluation of the behaviour of an arch dam affected by a swelling process in the concrete”, ICOLD European Symposium, Geiranger, Noruega.
- CHATTERJI, S., THAULOW, N., JENSEN, A. D., 1988, “Studies of alkali-silica reaction. Part 6. Practical implications of a proposed reaction mechanism”, Cement and Concrete Research, Vol. 18, 3, p. 363-366. *Citado de* (Santos Silva, 2005)
- COLLINS, C., IDEKER, J., WILLIS, G., HURST, J., “Alkali-Silica Reaction: The Cancer of Concrete”. Disponível na Internet em: http://people.ce.gatech.edu/~kkurtis/gwillis/tutorials/asr_theory_final.ppt. Arquivo consultado em julho de 2014.
- CONSTANTINER, D., DIAMOND, S., 2003, “Alkali release from feldspars into pore solutions”, Cement and Concrete Research, Vol. 33, p. 549–554.
- ÇOPUROGLU, O., ANDIÇ-ÇAKIR, O., BROEKMANS, M., KÜHNEL, R., 2009, “Mineralogy, geochemistry and expansion testing of alkali-reactive basalt from western Anatolia, Turkey”, Materials Characterization, Vol. 60 (7), p. 756-766.
- COSTA, A. e APPLETON, J., 2002, “Estruturas de Betão I. Parte II - Materiais.”, Folhas de Apoio à cadeira de Estruturas de Betão I, Lisboa, Instituto Superior Técnico, 70p.
- COURAD, L., DARIMONT, A., SCHOUTERDEN, M., FERAUCHE, F., WILLEM, X., DEGEIMBRE, 2003, R., “Durability of mortars modified with metakaolin”, Cement and Concrete Research 22, p. 1473-1479.
- COUTINHO, A.S., 1997, “Fabrico e Propriedades do Betão”, Vol. I., Edições LNEC, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 610 p.
- COUTINHO, J.S, 1999, “Agregados para argamassas e betões”, Edições DEC, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - FEUP, Porto, 135 p.
- COUTINHO, J.S, 2002, “Materiais de Construção 2”, Edições DEC, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - FEUP, Porto.
- CRISTINO, A.F.R.A., 2008, “Inibição das reacções químicas expansivas internas no betão. Controlo da penetração de água e modificação das propriedades expansivas dos produtos de reacção”, Dissertação de Mestrado em Química Analítica Aplicada, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 133 p.
- CUSTÓDIO, J., BETTENCOURT RIBEIRO, A., SANTOS SILVA, A., SOARES, D., 2013, “Estruturas de betão afetadas por reacções expansivas internas. Metodologia para avaliar o seu desempenho”, Atas do 3º Congresso Nacional sobre Segurança e Conservação de Pontes, ASCP’2013, Editado por P.J.S. Cruz, R. Calçada, T. Mendonça, Porto, 10p. ISBN: 978-989-98405-1-5
- DENT GLASSER, L.S., KATAOKA, N., 1981, “The chemistry of alkali-aggregate reaction”, Cement and Concrete Research, Vol. 11, 1, p. 1-9. *Citado de* (Santos Silva, 2005)

- DESCHENES, D.J, BAYRAK, O., FOLLIARD, K.J., 2009, “ASR/DEF-damaged bent caps: shear tests and field implications”, Technical report No. 12-8XXIA006, Texas Department of Transportation and Ferguson Structural Engineering Laboratory, The University of Texas at Austin, USA, 258 p.
- DOLAR-MANTUANI, L.M.M, 1981, “Undulatory extinction in quartz used for identifying potentially alkali-reactive rocks”, Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Cape Town, National Building Research Institute Pretoria, paper S252/36. *Citado de (Fernandes, 2005)*
- DRON, R., BRIVOT, F., 1993, “Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. Part 2: experiments”, Cement and Concrete Research, Vol. 23, 1, p. 93-10. *Citado de (Santos Silva, 2005)*
- Duchesne, J., Bérubé, M.A., 2001, “Long-term effectiveness of supplementary cementing materials against alkali-silica reaction”, Cement and Concrete Research, Vol. 31, p. 1057-1063.
- ESTEVES, T.C., RAJAMMA, R., SOARES, D., SANTOS SILVA, A., FERREIRA, V.M., LABRINCHA, J.A., 2012, “Use of Biomass Fly Ash for Mitigation of Alkali-Silica Reaction of Cement Mortars”, Construction and Building Materials, Vol. 26, p. 687-693.
- FERRAZ, E., ANDREJKOVIČOVÁ, S., SANTOS SILVA, A., ROCHA, F., VELOSA, A.L., 2012, “Utilização de ensaios de Chapelle modificado para avaliação da reactividade pozolânica de metacaulino”, APFAC, 4º Congresso Português de Argamassas e ETICS, Coimbra, 13 p.
- FERNANDES, I., 2005, “Caracterização petrográfica, química e física de agregados graníticos em betão. Estudo de casos de obra”, Tese de Doutoramento em Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto - FCUP, Porto, 334 p.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., 2003, “Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements”, Fuel, 82, p. 2259-2265.
- FOLLIARD, K.J., THOMAS, M.D.A., KURTIS, K.E., 2003, “Guidelines for the Use of Lithium to Mitigate or Prevent ASR”, Federal Highway Administration, Report nº FHWA-RD-03-047, Georgetown Pike, USA. Disponível na Internet em: <http://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/pavements/pccp/03047/index.cfm>. Arquivo consultado em agosto de 2014.
- FOURNIER, B., BÉRUBÉ, M-A., 1991a, “Application of the NBRI accelerated mortar bar test to siliceous carbonate aggregates produced in the St. Lawrence lowlands (Quebec, Canada). Part 1: Influence of various parameters on the test results”, Cement and Concrete Research, Vol. 21, 5, p. 853-862.
- - FOURNIER, B., BÉRUBÉ, M-A., 1991b, “Application of the NBRI accelerated mortar bar test to siliceous carbonate aggregates produced in the St. Lawrence Lowlands (Quebec, Canada). Part 2: Proposed limits, rates of expansion, and microstructure of reaction products”, Cement and Concrete Research, Vol. 21, 6, p. 1069-1082.
- FOURNIER, B., BÉRUBÉ, M-A., 1993, “General notions on alkali-aggregate reactions, In Petrography and Alkali-Aggregate Reactivity”, CANMET, Ottawa, Canada, p.7-69.
- FRIAS, M., CABRERA, J., 2001, “Influence of MK on the reactions kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20° C”, Cement and Concrete Research, Vol. 31, p. 519-527.
- GALOPIM DE CARVALHO, A.M., 1996, “Geologia - Morfogénese e sedimentogénese”, Universidade Aberta, Manual 93, Lisboa.
- GOGTE, B.S., 1973, “Na evaluation of some common Indian rocks with special reference to alkali-aggregate reactions”, Engineering Geology, Vol. 7, p. 135-153. *Citado de (Swamy, 2003)*
- GONÇALVES, A., CUSTÓDIO, J., 2010, “Reacções expansivas internas. Prevenção dos riscos.”, In: Workshop - As reacções expansivas no betão; Contexto das estruturas e dos materiais sujeitos a reacções expansivas internas, Projecto FCT EXREACT – Mitigação de reacções expansivas deletérias em estruturas de betão (PTDC/CTM/65243/2006), LNEC, Lisboa, p. 49-66.
- GRATTAN-BELLEW, P.E., 1992, "Microcrystalline quartz, undulatory extinction & the alkali-silica reaction", Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, p. 383-394. *Citado de (Fernandes, 2005)*

- GRATTAN-BELLEW, P.E., 1994, "Alkali contribution from limestone aggregate to pore solution of old concrete", *ACI Materials Journal*, American Concrete Institute, vol. 91, p. 173–177.
- GREENBERG, S.A., 1956, "The chemisorption of calcium hydroxide by silica", *Journal Physics Chemistry*, Vol. 60, 3, p. 325-330. *Citado de (Cristino, 2008)*
- GRIGOLI, A.S., HELENE, P., 2001, "Comportamento das adições minerais inertes em poros e zona de transição em concretos.", In: ENTECA - II Encontro Tecnológico da Engenharia Civil e Arquitetura, Maringá, Brasil, 7 p.
- HOU, X., SRUBLE, L.J., KIRKPATRICK, R.J., 2004, "Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite", *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, 9, p. 1683-1696.
- JONES, T.R., WALETRS, G.V., KOSTUCH, J.A., 1992, "Role metakaolin in suppressing ASR in concrete containing reative aggregates and exposed to saturated NaCl solution", *Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, London, UK, p. 485-496.
- KATAYAMA, T., ST JOHN, D.A., FUTAGAWA, T., 1989, "The petrographic comparison of rocks from Japan and New Zealand-potential reactivity related to interstitial glass and silica minerals", *Proceedings of the 8th International Conference an Alkali-aggregate Reaction*, Kyoto, Japan, p. 537-542. *Citado de (Lamas, 2012)*
- KATAYAMA, T., HELGASON, T. S., OLAFSSON, H., 1996, "Petrography and Alkali-Reactivity of Some Volcanic Aggregates from Iceland", A. Shayan, Ed., *Proceedings of the 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, Melbourne, Australia, p. 377–384. *Citado de (Madeiros, 2011)*
- KHATIB J.M., 2005, "Properties of concrete incorporating fine recycled aggregate", *Cement and Concrete Research*, 35, p. 763-769.
- KOSMATKA, Steven H., 2003, "Design and control of concrete mixtures", by Steven H. Kosmatka, Beatrix Kerkhoff, and William C. Panarese., 14th edition, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 358 p.
- LAGERBLAD, B., 2012, "Alkali release from silicate minerals and alkali-silica reaction in concrete", *Proceedings of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, Texas, USA, 6 p.
- LAMAS, R., 2012, "Caraterização petrográfica de agregados ígneos para betão", *Dissertação de Mestrado em Geologia*, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto - FCUP, Porto, 159 p.
- LCPC N° 37, 1993, "Essai de granulats. Détermination des alcalins solubles dans l'eau de chaux, Méthod d'essai No. 37, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France, 12 p.
- LEEMANN, A., HOLZER, L., 2003, "Alkali-aggregate reaction – identification of reactive silicates", *9th Euroseminar of Microscopy Applied to Building Materials*, Trondheim, Norway, 9 p. *Citado de (Fernandes, 2005)*
- LINDGÅRD, J., NIXON, P.J., BORCHERS, I., SCHOUENBORG, B., WIGUM, B.J., HAUGEN, M. e ÅKESSON, 2010, "U. The EU PARTNER Project – European standard tests to prevent alkali reactions in aggregates: final results and recommendations", *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, 2010, p. 611-635.
- LINDGÅRD, J., ANDIÇ-CAKIR, O., FERNANDES, I., RONNING, T.F., THOMAS, M.D.A, 2012, "Alkali-silica reactions (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing", *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, p. 223-243.
- LNEC E 159, 1964, "Agregados. Determinação da reactividade potencial (Processo químico)", *Especificação LNEC*, Lisboa, 10 p.
- LNEC E 372, 1993, "Água de amassadura para betões. Características e verificação da conformidade", *Especificação LNEC*, Lisboa.
- LNEC E 375, 1993, "Escória granulada de alto-forno moída para betões. Características e verificação da conformidade", *Especificação LNEC*, Lisboa.
- LNEC E 376, 1993, "Fíler calcário para betões. Características e verificação da conformidade", *Especificação LNEC*, Lisboa.

- LNEC E 377, 1993, “Sílica de fumo para betões. Características e verificação da conformidade”, Especificação LNEC, Lisboa.
- LNEC E 415, 1993, “Inertes para argamassas e betões – determinação da reactividade potencial com os álcalis. Análise petrográfica.”, Especificação LNEC, Lisboa.
- LNEC E 461, 2007, “Betão. Metodologias para prevenir reacções expansivas internas”, Especificação LNEC, Lisboa.
- LOCATI, F., MARFIL, S.A., BALDO, E., MAIZA, P., 2010, “Na₂O, K₂O, SiO₂ and Al₂O₃ release from potassic and calcic-sodic feldspars into alkaline solutions”, Cement and Concrete Research, Vol. 40, p. 1189-1196.
- LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K., HOOTON, R.D., 2011, “Supplementary cementitious materials”, Cement and Concrete Research, Vol. 41, p. 1244-1256.
- LU, D., ZHOU, X., XU, Z., LAN, X., TANG, M., FOURNIER, B., 2006a, “Evaluation of laboratory test method for determining the potential alkali contribution from aggregate and the ASR safety of the Three-Gorges dam concrete”, Cement and Concrete Research, Vol. 36, p. 1157–1165.
- LU, D.; Fournier, B., Grattan-Bellew, P., 2006b, “Effect of aggregate particles size on determining alkali-silica reactivity by accelerated tests”, Journal of ASTM International, Vol. 3, 11 p.
- MEDEIROS, S., 2011, “Estudo da reatividade potencial aos álcalis de agregados vulcânicos para betão no arquipélago dos Açores”, Dissertação de Mestrado em Engenharia e Gestão da Construção, Universidade dos Açores, Ponta Delgada, 159 p.
- MEDEIROS, S., KATAYAMA, T., ZANON, V., FERNANDES, I., SANTOS SILVA, A., NUNES, J.C., MIRANDA, V., RAMOS, V., SOARES, D., 2012 “Assessment of the potential alkali-reactivity of volcanic aggregates from azores Islands”, Proceedings of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Austin, USA, 10 p.
- MENÉNDEZ, E., PRÉNDEZ, N., GIL, A., MARÍN, A.B., 2011, “Evaluation of the potential alkali-silica reaction development of Spanish granitic rocks by lixiviation test”, Workshop Predicting AAR: Developing a Practical & Reliable Performance Test, RILEM TC on Alkali-Aggregate Reactions in Concrete Structures, Reyjavik, Iceland.
- MENÉNDEZ, E., PRÉNDEZ, N., MÁRQUEZ, C., ALDEA, B., 2012a, “Evaluation of granitic aggregates behavior in relation with the alkaline extraction and compositional change in their phases”, Proceedings of the 14th International Conference on Alkali Aggregate Reaction, Austin, USA, 10 p.
- MENÉNDEZ, E., PRÉNDEZ, N., MÁRQUEZ, C., 2012b, “Extracción de álcalis desde áridos graníticos. Análisis de la influencia en el desarrollo de la reacción árido-álcali”, III Congreso Nacional de Áridos, Cáceres, Espanha, 15 p.
- MICHEL, B., THIÉBAUT, J., WACKENHEIM, C., 2003, “Intérêt de la minéralogie des granulats dans la connaissance des risques de l’alcali-réaction”, Bulletin of Engineering Geology and the Environment, pp. 145-153.
- MULTON, S., CYR, M., SELLIER, A., DIEDERICH, P.; PETIT, L., 2010, “Effects of aggregate size and alkali content on ASR expansion”, Cement and Concrete Research, Vol. 40, pp. 508-516
- NEVILLE, A.M., 2012, “Properties of concrete”, 5th Edition, Pearson Education Limited, Essex, 844 p.
- NEVILLE, A.M., BROOKS, J.J., 2010, “Concrete Technology”, 2nd Edition, Prentice Hall/Pearson, Harlow, England, 442 p.
- NF P 18-587, 1990, “Granulats. Stabilité dimensionnelle en milieu alcalin. Essai sur mortier”, AFNOR, Paris, 13 p.
- NF P 18-590, 1993, “Granulats. Stabilité dimensionnelle en milieu alcalin. Essai accéléré sur mortier par autoclavage”, AFNOR, Paris, 7 p.
- NIXON, P.J., HAWTHOM, F., SIMS, I., 2004, “Developing an international specification to combat AAR. Proposals of RILEM TC-191-ARP”, In: Tang, M. and Deng, M. (Eds), Proceedings of 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, p. 8-16.

- NP 1381, 1976, “Inertes para argamassas e betões. Ensaio de reactividade potencial com os álcalis do ligante. Processo da barra de argamassa”, INCM, Lisboa, 6 p.
- NP 1382, 1976, “Inertes para argamassa e betões. Determinação do teor de álcalis solúveis. Processo por espectrofotometria de chama”, IGPAI - Repartição de Normalização, Lisboa.
- NP EN 196-2, 2006, “Métodos de ensaio de cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos”, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.
- NP EN 197-1, 2012, “Cimento. Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes”, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.
- NP EN 206-1, 2007, “Betão. Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade”, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.
- NP EN 1008, 2003, “Água de amassadura para betão. Especificações para a amostragem, ensaio e avaliação da aptidão da água, incluindo água recuperada nos processos da indústria de betão, para o fabrico de betão”, Instituto Português da Qualidade, Lisboa, 22 p.
- NP EN 12620: 2002+A1: 2010, “Agregados para betão” Instituto Português da Qualidade, Lisboa.
- NP EN 12350-2, 2009, “Ensaio do betão fresco. Parte 2: Ensaio de abaixamento”, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.
- OLECK, J., AQUINO, W., 1998, “Role of high-reactivity metakaolin and silica fume in controlling the effects of ASR in concrete”, *Materials Science of Concrete – The Sidney Diamond Symposium*, Hawaii, USA, p. 447-454.
- OLIVEIRA, J.P., SALLES, F.M., ANDRIOLO, F.R., 1997, “A evolução na reação álcali-agregado ao longo do tempo: 25 anos de observação”, *Anais do Simpósio sobre reatividade Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto*, Goiânia, Brasil, p. 21-23.
- POOLE, A.B., 1992, “Alkali-silica reactivity mechanisms of gel formation and expansion”, In: Poole, A.B. (Ed), *Proceedings of 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, London, UK, p. 782-789. *Citado de (Santos Silva, 2005)*
- POON, C.S., KOU, S.C., LAM, L., 2006, “Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica de fume concrete”, *Construction and Building Materials*, 20, p. 858-865.
- RAJAMMA R., BALL R.J., TARELHO, L.A., ALLEN G.C., LABRINCHA J.A., FERREIRA, V.M., 2009, “Characterization and use of biomass fly ash in cement-based materials”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172 (2), p. 1049-1060.
- RAJAMMA, R., SOARES, D., ESTEVES, T.C., SILVA, A.S., LABRINCHA, J.A., FERREIRA, V.M., 2011, “Investigation of Alkali-Silica Reaction in Biomass Fly Ash Concretes”, *Proceedings of the XIII International Congress on the Chemistry of Cement*, Editors Ángel Palomo, Aniceto Zaragoza and Juan Carlos López Agüí, Madrid, Espanha, 7 p., ISBN: 84-7292-399-7.
- RAMACHANDRAN, V.S., BEAUDOIN, J.J., 2001, “Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: Principles, Techniques, and Applications”, 1st Edition, Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, 964 p.
- RAMLOCHAN, T., THOMAS, M., GRUBER, K.A., 2000, “The effects of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, 3, p. 339-344.
- RAMLOCHAN, T., ZACARIAS, P. THOMAS, M., HOOTOB, R.D., 2002, “The effect os pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature. Part I: Expansive Behaviour”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 3, p. 807-814.
- RAMOS, V., 2013, “Characterization of the potential reactivity to alkalis of Portuguese aggregates for concrete”, *Tese de Doutoramento em Geociências, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto - FCUP*, Porto, 417 p.
- RAMOS, V., FERNANDES, I., NORONHA, F., SANTOS SILVA, A., 2011, “Petrographic characterization of granitic aggregates. Comparison with the results from laboratory tests.”, *Proceedings of the 13th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, Ljubljana, Slovenia, 10 p.

- RAMOS, V., FERNANDES, I., SANTOS SILVA, A., SOARES, D., NORONHA, F., 2012a, “Petrographic characterization v.s. laboratory test methods applied to granitic aggregates”, Proceedings of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Austin, USA, 10 p.
- RAMOS, V., SANTOS SILVA, A., FERNANDES, I., SOARES, D., NORONHA, F., 2012b, “Reatividade potencial aos álcalis em agregados graníticos portugueses - Caracterização petrográfica versus Ensaios de expansibilidade”, Atas do Congresso BE2012 - Encontro Nacional do Betão Estrutural, Editores Rui Faria, Ana Maria Sarmiento, Mário Pimentel, Miguel Ferraz, Sandra Nunes, Miguel Lourenço, FEUP, Porto, 10 p., ISBN: 978-972-752-146-3.
- RAMOS, V., NORONHA, F., KATAYAMA, T., FERNANDES, I., SANTOS SILVA, A., 2013, “Petrographic characterization in the assessment of alkali aggregate reaction in Portuguese volcanic aggregates”, Proceedings of the 14th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Helsingør, Denmark, 10 p.
- RAMOS, V., FERNANDES, I., NORONHA, F., KATAYAMA, T., SOARES, D., SANTOS SILVA, A., 2014a, “Potential Reactivity to Alkalis of Portuguese Volcanic Aggregates for Concrete”, Proceedings of the IAEG XII Congress, Torino, Italy, 6 p.
- RAMOS, V., SANTOS SILVA, A., FERNANDES, I., SOARES, D., NORONHA, F., 2014b, “Reatividade potencial de rochas graníticas. Petrografia vs ensaios de expansão”, 1^o Encontro Luso-Brasileiro de Degradação em Estruturas de Concreto Armado, Salvador, Bahia, Brasil, 15 p.
- REIS, M.O., SILVA, A.M., 1999, “Recomendações gerais para prevenir a deterioração do betão por reacções álcalis-sílica”, LNEC, Lisboa.
- RILEM AAR-0, 2013, “Outline guide to the use of RILEM Methods in assessments of aggregates for AAR potential”, In: 2013 Special Issue RILEM TC219-ACS, Materials & Structures, Vol. 46: (in press).
- RILEM AAR-1, 2003, “Detection of potential alkali-reactivity of aggregates – petrographic method”, TC 191-ARP, Alkali-reactivity and prevention – assessment, specification and diagnosis of alkali-reactivity. Prepared by Sims, I. and Nixon, P. Materials & Structures, Vol. 36, p. 472-479.
- RILEM AAR-1.1, 2013, “Detection of potential alkali-reactivity - Petrographic examination method”. Working Group Draft, August, 2013.
- RILEM AAR-2, 2013, “Detection of potential alkali-reactivity - the accelerated mortar-bar test method for aggregates”, In: Special Issue RILEM TC219-ACS, Materials & Structures, Vol. 46: (in press).
- RILEM AAR-3, 2013, “Detection of potential alkali-reactivity – 38°C method for aggregate combinations using concrete prisms”, In: Special Issue RILEM TC219-ACS, Materials & Structures, Vol. 46: (in press).
- RILEM AAR-4.1, 2013, “Detection of potential alkali-reactivity – 60°C method for aggregate combinations using concrete prisms”, In: Special Issue RILEM TC219-ACS, Materials & Structures, Vol. 46: (in press).
- RILEM AAR-5, 2013, “Detection of potential alkali-reactivity – rapid preliminary screening test for carbonate aggregates”, In: Special Issue RILEM TC219-ACS, Materials & Structures, Vol. 46: (in press).
- RILEM AAR-7.3, 2013, “Alkali-aggregate reactions in concrete structures. International specification to minimise damage from alkali reactions in concrete, Part 1: dams and other very long service life structures”, TC ACS RILEM Technical Committee: (in press).
- RILEM AAR-8, 2013, “Determination of Alkalis Releasable by Aggregates in Concrete”, Version June 2013, Working Group Draft – RILEM TC 219-ACS. (preliminary version)
- ROJAS, M.F., CABRERA, J., 2002, “The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems”, Cement and Concrete Research, Vol. 32, 1, p. 133-138.
- ROJAS, M.F., ROJAS, M.I.S., 2003, “The effect oh high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60° C”, Cement and Concrete Research, Vol. 33, 3, p. 643-649.
- SABIR, B.B., WILD, S., BAI, J., 2001, “Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review”, Cement and Concrete Composites, Vol. 23, 6, p. 441-454.

- SAMPAIO, J., COUTINHO, J.S., SAMPAIO, M.N., 2001, “Melhoria do desempenho de betões pelo metacaulino”, 43º Congresso Brasileiro do Concreto, Instituto Brasileiro do Concreto, Foz do Iguaçu, Brasil.
- SANTOS SILVA, A., 2001, “Análise difractiva quantitativa de raios X de cinzas volantes e de cimentos portland”, Trabalho de síntese para acesso à categoria de Assistente de Investigação, LNEC, Lisboa, 198 p.
- SANTOS SILVA, A., 2005, “Degradação do betão por reacções álcalis-silica. Utilização de cinzas volantes e metacaulino para a sua prevenção”, Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, LNEC/Universidade do Minho, Guimarães, 339 p.
- SANTOS SILVA, A., GONÇALVES, A.F., PIPA, M., 2008a, “Diagnosis and prognosis of Portuguese concrete railway sleepers degradation – a combination of ASR and DEF”, In: Boekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (Eds), Proceedings of the 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Trondheim, Norway, p. 1240-1249.
- SANTOS SILVA, A., FERNANDES, I.; CASTRO, N., 2008b, “A problemática da avaliação da reatividade aos álcalis de agregados graníticos para betão”, Atas do Encontro Nacional de Betão Estrutural 2008, Universidade do Minho, Guimarães, 10 p. ISBN: 978-989-95961-0-8.
- SANTOS SILVA, A., 2010, “Contexto das estruturas e dos materiais sujeitos a reacções expansivas internas”, In: Workshop - As reacções expansivas no betão; Contexto das estruturas e dos materiais sujeitos a reacções expansivas internas, Projecto FCT EXREACT – Mitigação de reacções expansivas deletérias em estruturas de betão (PTDC/CTM/65243/2006), LNEC, Lisboa, p. 7-39.
- SANTOS SILVA, A., SOARES, D., MATOS, L., SALTA, M., 2010a, “Inhibition of internal expansive reactions in cement based materials with mineral additions”, Proceedings of the 2nd International Seminar MEDACHS 2010, La Rochelle, França, 8 p.
- SANTOS SILVA, A., SOARES, D., MATOS, L., SALTA, M., BETTENCOURT RIBEIRO, A., GONÇALVES, A., 2010b, “Reacções expansivas internas no betão: mitigação da expansão pelo emprego de adições minerais”, Atas do Encontro Nacional de Betão Estrutural 2010, Editado por LNEC, Lisboa, 11 p. ISBN: 9789724922041
- SANTOS SILVA, A., SOARES, D., MATOS, L., SALTA, M., GONÇALVES, A., BETTENCOURT RIBEIRO, A., 2011a, “Mineral Additions for the Inhibition of Delayed Ettringite Formation in Concrete: The Role of Limestone Filler”, In: Á. Palomo, A. Zaragoza, J.C. López Agüí (Eds), Proceedings of the XIII International Congress on the Chemistry of Cement, Editors, Madrid, 2011, 7 p.
- SANTOS SILVA, A., SOARES, D., MATOS, L., SALTA, M., 2011b, “Degradação do betão por reacções álcalis-agregado: Exemplos de diagnóstico/prognóstico em pontes”, Livro de Atas do 2º Congresso Nacional sobre Segurança e Conservação de Pontes, ASCP’2011, Editado por Paulo Cruz, Carlos Rebelo, Tiago Mendonça, Coimbra, 10 p., ISBN: 978-989-20-2403-5.
- SANTOS SILVA, A., SOARES, D., MATOS, L., FERNANDES, I., SALTA, M., 2011c, “Reacções álcalis-agregado em betão: contributos na avaliação da reatividade aos álcalis de agregados para betão”, Livro de Atas do 2º Congresso Nacional sobre Segurança e Conservação de Pontes, Editado por Paulo Cruz, Carlos Rebelo, Tiago Mendonça, Coimbra, 2011, 10 p., ISBN: 978-989-20-2403-5.
- SANTOS SILVA, A., SOARES, D., MATOS, L., DIVET, L., SALTA, M., 2011d, “Inhibition of ASR and DEF: Evaluation of the microstructure of concrete mixes with pozzolanic additions”, Proceedings of 13th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, EMABM 2011, edited by Alenka Mauko, Tadeja Kosec, Tinkara Kopar, Nina Gartner, Ljubljana, Slovenia, 15 p. ISBN 978-961-90366-7-9.
- SANTOS SILVA, A., SOARES, D., FERNANDES, I., CUSTÓDIO, J., BETTENCOURT RIBEIRO, A., 2014, “Prevenção das reacções álcalis-agregado (RAA) no concreto – melhoria do monitoramento da reatividade aos álcalis de agregados”, Atas do 1º Encontro Luso-Brasileiro de Degradação em Estruturas de Concreto Armado, Salvador, Bahia, Brasil, 15 p.
- SCRIVENER, K.L., CRUMBIE, A.K., LAUGESEN, P., 2004, “The Interfacial Transition Zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete”, Interface Science, 12, p. 411-421.
- SCRIVENER, K.L., NONAT, A., 2011, “Hydration of cementitious materials, present and future”, Cement and Concrete Research, 41, p. 651-665.

- SHAYAN, A., 2007, “Field evidence for inability of ASTM C 1260 limits to detect slowly reactive Australian aggregates”, *Australian Journal of Civil Engineering*, Vol. 3, p. 13-26.
- SHEHATA, M.H., THOMAS, M.D.A., 2000, “The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, p. 1063-1072.
- SIBBICK, R., NIXON, P.J., 2000, “Investigation into effects of metakaolin as a cement replacement material in ASR reactive concrete”, In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (Eds.), *Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, Québec, Canada, p. 763-772.
- SILVA, H.S., 1992, “Estudo do envelhecimento de barragens de betão e de alvenaria. Alteração física e química dos materiais”, *Relatório de Tese*, LNEC, Lisboa, 385 p.
- SILVA, H.S., 1996, “Os materiais geológicos e o betão. Aspectos particulares da alteração em Portugal continental”; LNEC, Lisboa.
- SOARES, D., SANTOS SILVA, A., 2008, “Estudo da influência de adições minerais na inibição da formação de etringite retardada no betão - Resultados preliminares”, *Trabalho efectuado no âmbito do estudo PIP 2005-2008 "Reacções expansivas internas no betão. Prevenção e mitigação dos seus efeitos" e do Projecto FCT PTDC/CTM/65243/2006 EXREACT- Mitigação de reacções deletérias expansivas internas em estruturas de betão*, Relatório 308/2008-NMM, Edições LNEC, Lisboa, 145 p.
- STARK, D., 1991, “The Moisture Condition of Field Concrete Exhibiting Alkali-Silica Reactivity”, *Durability of Concrete*, Vols 1 and 2, Malhotra, V.M. (Ed.), Amer Concrete Inst: Detroit.
- ST JOHN, D.A., POOLE, A.B., SIMS I., 1998, “Concrete petrography - A handbook of investigative techniques”, Arnold, U.K, 474 p. *Citado de (Coutinho, 1999)*
- SWAMY, R.N. (Ed.), 2003, “The Alkali-Silica Reaction in Concrete”, Blackie and Son Ltd., Glasgow and London.
- THOMAS, M.D.A., FOURNIER, B., FOLLIARD, K.J., 2013, “Alkali-Aggregate Reactivity (AAR) Facts Book”, Report No. FHWA-HIF-13-019, U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration. Disponível na Internet em: <http://www.fhwa.dot.gov/pavement/concrete/asr/pubs/hif13019.pdf>. Arquivo consultado em junho de 2014.
- TOUMA, W.E., SUCH, C., FOWLER, D.W., CARRASQUILHO, R.L., FOLLIARD, K.J., 2000, “Alkali-silica reaction in portland cement concrete: testing procedures and mitigation methods”, In: Bérubé, M.A., Fournier, B., Durand, B. (Eds.), *Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, Québec, Canada, p. 513-522.
- VU, D.D., 2002, “Strength properties of metakaolin-blended paste, mortar and concrete”, PhD Dissertation, Delft University, Netherlands, 152 p.
- WANG, H., GILLOTT, J.E., 1991, “Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 21, 4, p. 647-654. *Citado de (Santos Silva, 2005)*.
- WANG, Y., YU, G., DENG, M., TANG, M., LU, D., 2008a, “The use of thermodynamic analysis in assessing alkali contribution by alkaline minerals in concrete”, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 30, p. 353–359.
- WANG, Y., DENG M., TANG, M., 2008b, “Alkali release from aggregate and the effect on AAR expansion”, *Materials and Structures*, Vol. 41, p. 159–171.
- WEST, G., 1991, “A note on undulatory extinction of quartz in granite”, *Quarterly Journal of Engineering Geology*, Vol. 24, p. 159-165. *Citado de (Lamas, 2012)*
- WIGUM, B.J., BJÖRNSDÓTTIR, V.D., ÓLAFSSON, H., IVERSEN, K., 2007, “Alkali aggregate reaction in Iceland new test methods”, VGK - Hönnun Consulting Engineers, Report No. VH 2007-036, 74 p.
- WILD, S., KHATIB, J.M., 1997, “Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars”, *Cement and Concrete Research*, Vol.27, 1, p.137-146.
- WINGE, M. et. al., 2001-2014, “Glossário Geológico Ilustrado”. Disponível na Internet em: <http://sigep.cprm.gov.br/glossario/>. Arquivo consultado em setembro de 2014.

| ANEXOS

ANEXO I: Métodos de ensaio e caracterização

A 1. Determinação da percentagem de expansão nos ensaios de expansibilidade

A percentagem de expansão determinada para as composições de argamassa ou betão ao longo do tempo é efetuada através da medida das deformações longitudinais dos prismas de argamassa ou betão realizadas em intervalos de tempo regulares e predefinidos.

As deformações longitudinais (em %) são obtidas através da seguinte expressão:

$$E_n = \frac{C_n - C_0}{L} \times 100$$

Onde:

E_n	Expansão em % no dia n
C_n	Medida de deformação em mm efetuada no dia n
C_0	Medida de deformação inicial do prisma (zero)
L	Comprimento efetivo de medida entre os pernos de medição instalados nos prismas (250 mm para os prismas dos ensaios ASTM C 1260, RILEM AAR-3 e AAR-4.1, e 125 mm para o ensaio RILEM AAR-5)

A 2. Preparação de amostras de agregados e betão para análise química e mineralógica

Para caracterizar química e mineralogicamente os agregados retirou-se uma amostra representativa do agregado global recolhido ou enviado pela pedreira para os ensaios de reatividade.

Para caracterização dos betões fabricados retirou-se um provete de ensaio às idades de 13 e 20 semanas, o qual foi mantido numa estufa ventilada a 40° C durante +/- 15 horas. Após pré-secagem, procedeu-se à desagregação do betão, com recurso a martelo e escopro, de modo a obter fragmentos de pequenas dimensões, e tendo sempre o cuidado de selecionar as zonas mais afastadas da superfície externa do provete, para evitar as zonas mais afetadas por carbonatação e lixiviação.

Tanto os agregados como as amostras de betão depois de fragmentadas, foram britadas até obtenção de partículas inferiores a 2,5 mm, e secas novamente a 40° C até completa secagem. Posteriormente procedeu-se ao seu esquartelamento de modo a retirar uma amostra representativa do agregado ou betão, e procedeu-se à sua moagem num moinho de bolas de porcelana até passar o peneiro de malha 106 µm. As amostras de agregados moídas foram utilizadas para os ensaios de ICP, EAA e DRX, e as amostras de betão utilizadas nos ensaios de EAA, DRX e ATG.

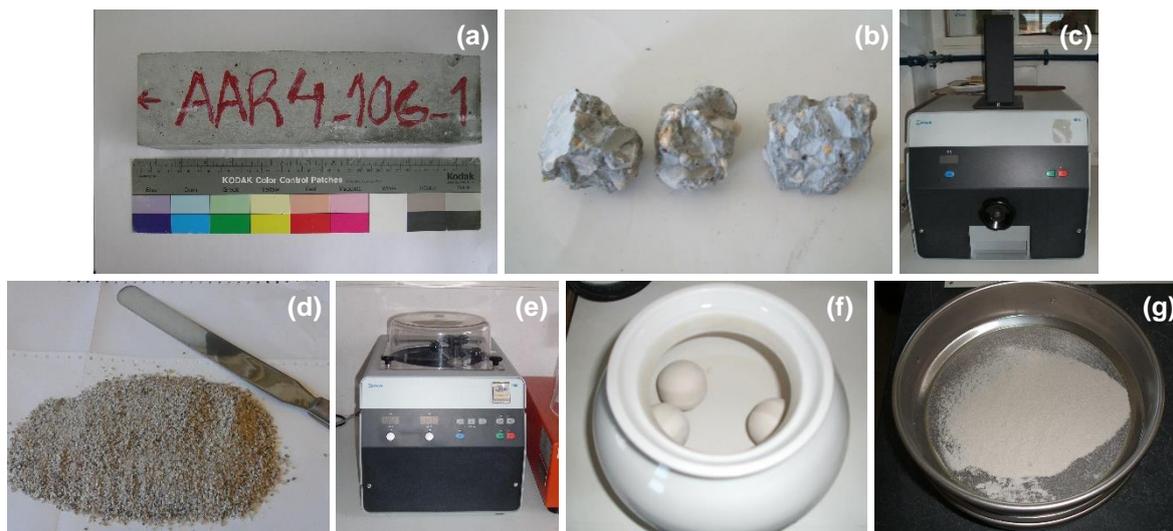


Figura A-1 – Preparação das amostras de betão: a) prisma de betão retirado do ensaio RILEM AAR-4.1; b) amostra desagregada; c) britadeira; d) amostra britada; e) moinho de bolas; f) pote de porcelana para uso no moinho de bolas; g) amostra no peneiro 106 µm.

A 3. Preparação de amostras de betão para análise microestrutural por MEV/EDS

Após terminarem os ensaios RILEM AAR-3 e AAR-4.1 os prismas de betão são seleccionados para análise ao microscópio eletrónico de varrimento. As amostras, depois de secas, foram obtidas por fracturação dos provetes de modo a se obter um fragmento com dimensão de aproximadamente 1,5 cm.. Posteriormente foram recobertas como um material condutor, o ouro, de modo a poderem ser observadas e analisadas ao MEV/EDS.

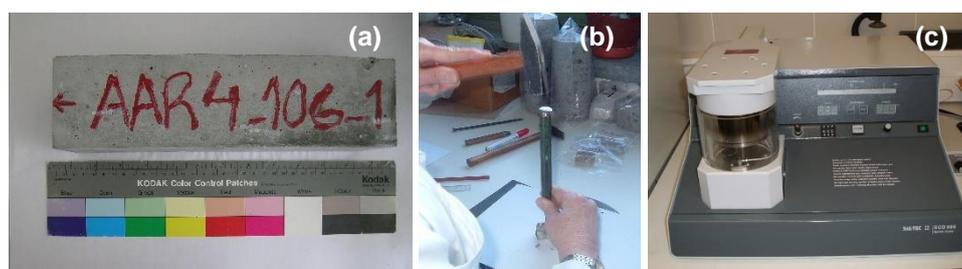


Figura A-2 – Preparação de amostras de betão para análise ao MEV/EDS: a) prisma de betão retirado do ensaio RILEM AAR-4.1; b) fracturação de pedaços da amostra; c) metalização com ouro.

A 4. Determinação do teor de álcalis de agregados e betões por EAA

A análise do teor de álcalis solúveis em água (Na^+ e K^+) nos agregados foi feita com base na norma portuguesa NP 1382 (NP 1382, 1976), enquanto nos betões foi feita com recurso a um protocolo de ensaio desenvolvido no Canadá (Bérubé et al., 2000). Ambos os métodos consistem genericamente num ataque com água quente de uma amostra, de agregado ou betão, moída numa granulometria

muito fina. Neste caso, utilizou-se amostras < 106 µm preparadas como descrito na seção A1, e secas previamente a 105° C

O procedimento usado nos agregados consiste na toma de 10 g de amostra à qual se adiciona 100 cm³ de água ultrapura quente, aquecendo-se a mistura até à ebulição que se mantém durante 5 minutos. Posteriormente coloca-se a solução em banho-maria durante 1 h, agitando de vez quando. Filtra-se, lavando o resíduo com água quente. O volume final da solução é aferido a 500 cm³ num balão volumétrico com água ultrapura.

Nos betões o procedimento consiste em colocar 5 g de amostra em 100 cm³ de água ultrapura a ferver durante 10 minutos. A mistura é deixada em repouso até ao dia seguinte, após o qual é filtrada e o resíduo lavado com água ultrapura. O volume final da solução é aferido a 100 cm³ num balão volumétrico com água ultrapura.

Todo o material corrente de laboratório utilizado foi previamente lavado com ácido nítrico 6M e água ultrapura. Quando a determinação por EAA não foi feita de imediato, as soluções foram transferidas e armazenadas em frasco de polietileno.

Em ambos os casos a determinação das concentrações de sódio e potássio foi efetuada por espectrofotometria de absorção atómica. Através da EAA obtém-se as concentrações dos iões livres (X⁺) na amostra diluída em ppm (mg/1000 mL). No entanto, como os balões de diluição utilizados são de 500 e 100 ml, respetivamente para os dois métodos referenciados, é preciso fazer a conversão para o correspondente volume ([X⁺]_{mg/500 mL} ou [X⁺]_{mg/100 mL}) através das relações seguintes:

$$[X^+]_{\text{mg}/500\text{ mL}} = ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ mL}} \times 500) / 1000 \quad \text{e} \quad [X^+]_{\text{mg}/100\text{ mL}} = ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ mL}} \times 100) / 1000$$

em que X⁺ representa os iões Na⁺ e K⁺.

Uma vez que as concentrações obtidas são normalmente muito elevadas, e tendo em conta que é sempre necessário ter as amostras com a mesma matriz dos padrões de sódio e potássio (HNO₃ 1%) há que ter em conta o fator de diluição aplicado:

$$[X^+]_{\text{Imãe}} = ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ mL}} \times 500 \times \text{fd}) / 1000 \quad \text{e} \quad [X^+]_{\text{Imãe}} = ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ mL}} \times 100 \times \text{fd}) / 1000$$

Tendo em conta a massa de amostra de betão inicialmente pesada (em mg) obtém-se a percentagem dos iões na amostra:

$$X^+ (\%) = \left[([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ mL}} \times 500 \times \text{fd}) / (1000 \times m_{\text{amostra}}) \right] \times 100 \quad \text{e}$$

$$X^+ (\%) = \left[([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ mL}} \times 100 \times \text{fd}) / (1000 \times m_{\text{amostra}}) \right] \times 100$$

Resumindo:

$$X^+ (\%) = ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ mL}} \times 50 \times \text{fd}) / (m_{\text{amostra}}) \quad \text{e} \quad X^+ (\%) = ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ mL}} \times 10 \times \text{fd}) / (m_{\text{amostra}})$$

Esta percentagem é então convertida em percentagem dos respetivos óxidos de sódio e potássio:

$$X_2O(\%) = X^+(\%) \times [M_{X_2O} / (2 \times M_{X^+})]$$

em que $X^+(\%)$ representa a percentagem de sódio ou potássio, M_{X_2O} e M_{X^+} representam a massa molecular de óxido e a massa atômica de sódio ou potássio, respetivamente.

A percentagem em álcalis é expressa em termos de percentagem de Na_2O_{eq} , que se obtém através da relação entre os teores dos dois óxidos:

$$Na_2O_{eq} = Na_2O(\%) + 0,658 \times K_2O(\%)$$

em que o fator 0,658 representa a divisão entre as massas moleculares dos óxidos de sódio pelo potássio.

A 5. Determinação do teor de hidróxido de cálcio no betão por ATG/dTG

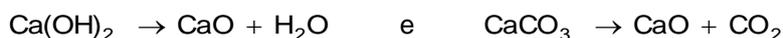
A determinação do teor de $Ca(OH)_2$ no betão foi efetuada por análise termogravimétrica utilizando as condições descritas na secção 3.4.3. Para tal, utilizou-se uma massa de aproximadamente 40 mg de betão, preparada como descrito na secção A 1 deste anexo, correspondendo esta massa a cerca de 2/3 do volume do cadinho de platina da termobalança.

A partir da perda de massa que ocorre à temperatura 400-500°C, zona de decomposição da portlandite, calculou-se o teor de $Ca(OH)_2$ nas amostras de betão. No entanto, dado que ocorre uma ligeira carbonatação da amostra durante a sua preparação, é necessário considerar uma outra contribuição que, embora pequena, influencia o teor total de $Ca(OH)_2$. Esta contribuição é determinada a partir da perda de massa no intervalo 500-900°C, zona de decomposição dos carbonatos.

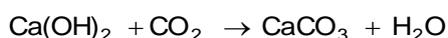
A quantidade de $Ca(OH)_2$ total (pm – perda de massa em %) é dada por:

$$pm [Ca(OH)_2] = (pm_{400-500^\circ C}) \times \frac{74}{18} + (pm_{500-900^\circ C}) \times \frac{74}{44}$$

onde $pm_{400-500^\circ C}$ e $pm_{500-900^\circ C}$, correspondem, respetivamente, às perdas de massa de H_2O e CO_2 nos intervalos de temperatura referidos. A decomposição do $Ca(OH)_2$ e do $CaCO_3$ ocorre segundo as equações:



A razão 74/18 resulta da relação molar $Ca(OH)_2/H_2O$ e a 74/44 da relação $Ca(OH)_2/CO_2$. No entanto, como este carbonato resulta da carbonatação do $Ca(OH)_2$ do ligante, pode-se exprimir o teor de CO_2 na forma de $Ca(OH)_2$, de acordo com a reação:



sendo então a razão 74/44 devida à relação $Ca(OH)_2/CaCO_3$.

A 6. Preparação de amostras de soluções alcalinas para análise química

Em idades previamente estabelecidas foi retirada uma amostra de 25 ml de cada solução alcalina de imersão dos agregados e guardada em frasco de polietileno. Posteriormente as soluções foram filtradas utilizando um funil de membrana porosa, a fim de eliminar partículas em suspensão, quer do Ca(OH)_2 adicionado em excesso quer de partículas mais finas do próprio agregado. A solução filtrada foi reservada em frasco de polietileno até se proceder à sua diluição e posterior análise química.

Para a análise por EAA (álcalis) e Uv-Vis (sílica) diluiu-se previamente 10 mL da solução alcalina com uma solução ácida de HCl 1M. Para determinação do teor em ião OH^- foi diluído, na hora, 10 mL de solução em água ultrapura fervida livre de CO_2 .

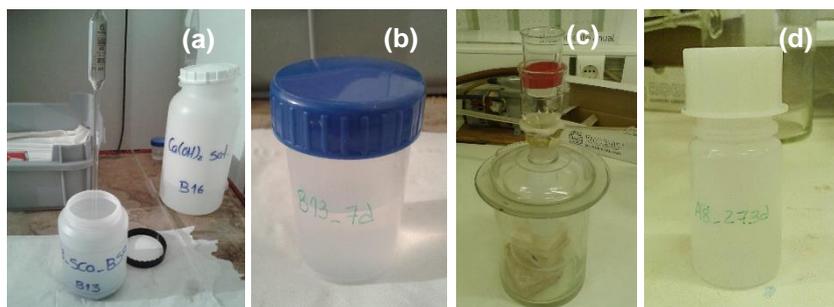


Figura A-3 – Preparação de amostras de soluções alcalinas: a) amostragem da solução de imersão de um agregado; b) acondicionamento da amostra em frasco de polietileno; c) filtração a vácuo da solução através de um funil de membrana porosa; d) solução filtrada guardada em frasco de polietileno para posterior análise.

A 7. Determinação do teor de álcalis nas soluções alcalinas por EAA

As soluções alcalinas, depois de preparadas conforme descrito no ponto A 3., foram analisadas por EAA para determinação das concentrações de sódio e potássio. Os resultados obtidos, utilizando o método da curva de calibração, são expressos em ppm (mg/L).

Posteriormente calculou-se o teor de álcalis libertados pelos agregados nas soluções alcalinas de teste traduzidos em várias unidades: mg de X; mg X_2O /kg de agregado e kg $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ /m³ de betão, em que X representa Na ou K.

Assim para as soluções de Ca(OH)_2 saturadas foram calculados os dois teores de álcalis libertados (Na e K), enquanto nas soluções mais alcalinas foi determinado o ião contrário, ou seja, Na nas soluções de imersão de KOH, e K nas soluções de NaOH.

• Quantidade álcalis libertados (em mg)

Numa dada amostragem, a quantidade cumulativa de X libertada pelo agregado, é a quantidade presente no volume de solução de teste na altura da amostragem, mais a quantidade presente em todas as amostras de 25 mL retiradas anteriormente, menos a quantidade de X inicialmente na solução antes do contacto com o agregado (solução de banco). Assim, a quantidade cumulativa de X libertada

na solução de teste no momento da amostragem de ordem n , em mg de X, é obtida usando a seguinte relação:

$$n=1 \quad X_n \text{ (mg)} = [V_{0 \text{ sol. Y}} \times [X]_n] - [V_{0 \text{ sol. Y}} \times [X]_0]$$

$$n=2, 3 \dots n \quad X_n \text{ (mg)} = [(V_{0 \text{ sol. Y}} - 0,025) \times [X]_n] + [0,025 \times \sum [X]_n] - [V_{0 \text{ sol. Y}} \times [X]_0]$$

Onde:

X	Na ou K
X_n (mg)	Total de X libertado em n amostragens
n	Número de amostras retiradas
Sol. Y	Solução de Ca(OH)_2 ; NaOH ou KOH
$V_{0 \text{ sol. Y}}$	Volume inicial de solução teste contida no frasco de imersão do agregado
$[X]_n$	Concentração de X na solução de teste na amostra n , em mg/L
$[X]_0$	Concentração de X na solução inicial (branco), em mg/L
0,025	Volume pipetado de cada amostra, em L (i.e. 25 mL)

• Quantidade álcalis libertados por agregado (em mg/kg)

A quantidade cumulativa de X libertada pelo agregado na solução de teste no momento da amostragem de ordem n , em mg de X_2O por kg de agregado, é obtida usando a seguinte relação:

$$n=1, 2, 3 \dots n \quad X_2O_n \text{ (mg/kg)} = X_n \text{ (mg)} \times (f_{X_2O} / M_0)$$

Onde:

X_2O_n (mg/kg)	Total de X_2O libertado por kg de agregado em n amostragens
f_{X_2O}	Fator de conversão para transformar a massa de X na massa equivalente de X_2O ; $f_{Na_2O} = 1,3480$ e $f_{K_2O} = 1,2046$
M_0	Massa inicial de agregado, em kg

Os valores de Na_2O_n obtidos nas soluções de KOH e de K_2O_n nas soluções de NaOH podem ser relacionados através da expressão seguinte de modo a exprimir o teor de álcalis em mg de Na_2O_{eq} por kg de agregado:

$$Na_2O_{eq} \text{ (mg/kg)} = Na_2O \text{ (mg/kg)} + [0,658 \times K_2O \text{ (mg/kg)}]$$

Onde:

0,658	Razão entre as massas moleculares de Na_2O e K_2O
-------	---

• Quantidade álcalis libertados por agregado no betão (em kg Na_2O_{eq}/m^3)

A quantidade potencial de álcalis libertada pelo agregado em estudo no betão, em kg de Na_2O_{eq} por metro cúbico de betão, é obtida usando a seguinte relação:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} \text{ agregado/betão (kg/m}^3\text{)} = \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} \text{ (mg/kg)} \times M_e / 10^6$$

Onde:

M_e	Dosagem de agregado no betão em kg/m ³ (ex: 1850 kg/m ³ normalmente utilizado)
10^6	Fator de conversão de mg a kg

A 8. Determinação do teor de sílica nas soluções alcalinas por EAM no UV-Vis

As soluções alcalinas, depois de preparadas conforme descrito no ponto A 3., foram analisadas por EAM no UV-Vis para determinação da concentração de sílica. Os resultados obtidos, utilizando o método da curva de calibração, são expressos em ppm (mg/L).

Posteriormente calculou-se o teor de sílica libertada pelos agregados nas soluções alcalinas de teste traduzidos em mg de Si₂O e mg Si₂O/kg de agregado.

• Quantidade sílica libertada (em mg)

De modo análogo ao apresentado na seção A 6. para os álcalis, a quantidade cumulativa de Si₂O libertada na solução de teste no momento da amostragem de ordem n , em mg de Si₂O, é obtida usando a seguinte relação:

$$n=1 \quad \text{Si}_2\text{O}_n \text{ (mg)} = [V_{0 \text{ sol. Y}} \times [\text{Si}_2\text{O}]_n] - [V_{0 \text{ sol. Y}} \times [\text{Si}_2\text{O}]_0]$$

$$n=2, 3 \dots n \quad \text{Si}_2\text{O}_n \text{ (mg)} = [(V_{0 \text{ sol. Y}} - 0,025) \times [\text{Si}_2\text{O}]_n] + [0,025 \times \sum [\text{Si}_2\text{O}]_n] - [V_{0 \text{ sol. Y}} \times [\text{Si}_2\text{O}]_0]$$

Onde:

Si ₂ O _n (mg)	Total de Si ₂ O libertada em n amostragens
n	Número de amostras retiradas
Sol. Y	Solução de Ca(OH) ₂ ; NaOH ou KOH
$V_{0 \text{ sol. Y}}$	Volume inicial de solução teste contida no frasco de imersão do agregado
$[\text{Si}_2\text{O}]_n$	Concentração de Si ₂ O na solução de teste na amostra n , em mg/L
$[\text{Si}_2\text{O}]_0$	Concentração de Si ₂ O na solução inicial (branco), em mg/L
0,025	Volume pipetado de cada amostra, em L (i.e. 25 mL)

• Quantidade sílica libertada por agregado (em mg/kg)

A quantidade cumulativa de Si₂O libertada pelo agregado na solução de teste no momento da amostragem de ordem n , em mg de X₂O por kg de agregado, é obtida usando a seguinte relação:

$$n=1, 2, 3 \dots n \quad \text{Si}_2\text{O}_n \text{ (mg/kg)} = \text{Si}_2\text{O}_n \text{ (mg)} / M_0$$

Onde:

Si_2O_n (mg/kg) Total de X_2O libertado por kg de agregado em n amostragens
 M_0 Massa inicial de agregado, em kg

A 9. Determinação do teor em ião hidróxido nas soluções alcalinas

As soluções alcalinas, depois de preparadas conforme descrito no ponto A 3., foram tituladas com HCl 0,1M utilizando o indicador alaranjado de metilo, de acordo com a NP-EN 196-5, 2011.

A concentração da solução de HCl 0,1M foi previamente aferida a fim de determinar a sua concentração rigorosa. Para tal titulou-se 0,200 g \pm 0,0010 g de carbonato de sódio dissolvidas em água ultrapura (50 a 75 mL), à qual se adicionou umas gotas de alaranjado de metilo, com a solução de HCl 0,1M.

Os resultados obtidos são expressos em mol/L.

$$[OH^-] = \frac{0,1 \times V_{HCl} \times f_{HCl} \times 1000}{25} = 4 \times V_{HCl} \times f_{HCl}$$

Onde:

V_{HCl} Volume de HCl 0,1M gasto na titulação em mL
 f_{HCl} Fator da solução HCl determinado na aferição da solução
25 Volume de solução a analisar utilizado
1000 Conversão do volume em mL para L

• Quantidade de ião hidróxido libertado/consumida (em mol)

De modo análogo ao apresentado na seção A 6. para os álcalis, a quantidade cumulativa de ião OH^- libertada ou consumida na solução de teste no momento da amostragem de ordem n , em mol de OH^- , é obtida usando a seguinte relação:

$$n=1 \quad [OH^-]_n \text{ (mol)} = [V_{0 \text{ sol. } Y} \times [OH^-]_n] - [V_{0 \text{ sol. } Y} \times [OH^-]_0]$$

$$n=2, 3 \dots n \quad [OH^-]_n \text{ (mol)} = [(V_{0 \text{ sol. } Y} - 0,025) \times [OH^-]_n] + [0,025 \times \sum [OH^-]_n] - [V_{0 \text{ sol. } Y} \times [OH^-]_0]$$

Onde:

$[OH^-]_n$ (mol) Total de OH^- libertada/consumida em n amostragens
 n Número de amostras retiradas
Sol. Y Solução de $Ca(OH)_2$; NaOH ou KOH
 $V_{0 \text{ sol. } Y}$ Volume inicial de solução teste contida no frasco de imersão do agregado
 $[OH^-]_n$ Concentração de OH^- na solução de teste na amostra n , em mol/L
 $[OH^-]_0$ Concentração de OH^- na solução inicial (branco), em mol/L
0,025 Volume pipetado de cada amostra, em L (i.e. 25 mL)

• Quantidade de íon hidróxido libertado por agregado (em g/kg)

A quantidade cumulativa de íon OH⁻ libertada pelo agregado na solução de teste no momento da amostragem de ordem n , em mg de íon OH⁻ por kg de agregado, é obtida usando a seguinte relação:

$$n=1, 2, 3... n \quad [\text{OH}^-]_n \text{ (g/kg)} = ([\text{OH}^-]_n \text{ (mol)} \times M_{\text{OH}^-}) / M_0$$

Onde:

$[\text{OH}^-]_n \text{ (g/kg)}$	Total de íon OH ⁻ libertado por kg de agregado em n amostragens
M_{OH^-}	Massa molecular do íon OH ⁻
M_0	Massa inicial de agregado, em kg