



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**  
**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

**Mestrado Engenharia Química**

**Dissertação**

**Mitigação de Reacções Expansivas no betão:  
Modificação das propriedades expansivas dos produtos de reacção pela  
introdução de Lítio**

Rita Inês Caeiro Marques Rodrigues

**Orientador:**

Professor Doutor Jorge Manuel Ginja Teixeira

**Co-Orientadores:**

Professor Doutor António José Candeias

Doutor António Santos Silva

Abril 2011



**Mestrado Engenharia Química**

**Dissertação**

**Mitigação de Reacções Expansivas no betão:  
Modificação das propriedades expansivas dos produtos de reacção pela  
introdução de Lítio**

Rita Inês Caeiro Marques Rodrigues

**Orientador:**

Professor Doutor Jorge Manuel Ginja Teixeira

**Co-Orientadores:**

Professor Doutor António José Candeias

Doutor António Santos Silva

Abril 2011

## **Mitigação de reacções expansivas no betão: Modificação das propriedades expansivas dos produtos de reacção pela introdução de lítio**

### **Resumo**

Entre os vários processos que afectam a durabilidade do betão, encontram-se as reacções álcalis-agregado (*RAA*) e, entre estas, as reacções álcalis-sílica (*RAS*). Actualmente, apesar de se utilizarem várias metodologias para mitigar este problema, em estruturas em uso, ainda não se dispõe de uma maneira totalmente eficiente e económica de combater estas reacções.

No que diz respeito às *RAS*, têm vindo a ser implementados, com relativo sucesso, métodos que se baseiam na modificação das propriedades expansivas dos produtos de reacção formados com recurso a sais de lítio (em especial, nitrato de lítio). Entre os métodos mais inovadores, mas ainda pouco compreendidos quanto aos efeitos envolvidos e eficácia, destaca-se a inserção de iões lítio por migração electroquímica.

No presente trabalho, os efeitos e a eficácia da inserção electroquímica de iões lítio, em peças de betão com *RAS*, são avaliados tendo em conta uma série de variáveis pertinentes (*e.g.*, voltagem, tempo e pH).

# **Mitigation of expansion reactions in concrete: Modification of expansive properties of reaction products by the introduction of lithium**

## **Abstract**

Alkali-aggregate reactions (*AAR*) are one of the various processes that affect the durability of concrete, and among these, the alkali-silica reaction (*ASR*). Currently, although various methods are being used to mitigate this problem, in real structures, there is no fully efficient and economic way to combat these reactions. With regard to the *ASR*, the introduction of lithium salts (in particular, lithium nitrate) have shown satisfactory results in modifying the properties of expansive reaction products. Among the most innovative methods, but still little understood about the effects and effectiveness involved, is the insertion of lithium ions by electrochemical migration.

In this study, the effects and effectiveness of the electrochemical insertion of lithium ions in concrete parts with *ASR* are evaluated, taking into account a number of relevant variables (eg, voltage, time and pH).

## Agradecimentos

- Ao Professor Doutor Jorge Teixeira, pelo seu interesse, a sua disponibilidade incondicional, o seu incentivo e pela forma incansável como orientou este trabalho.
- Ao Professor Doutor António Candeias, por fazer possível com que temas científicos desta natureza cheguem aos mestrandos da Universidade de Évora, pelo apoio e incentivo.
- Ao Doutor António Santos Silva, pela cooperação, apoio e incentivo.
- Um muito obrigado ao Luis Dias, pela sua disponibilidade na realização de todas as análises de *SEM/EDS* apresentadas neste trabalho.
- A todos os colaboradores do laboratório, que, apesar de não conhecer pessoalmente, realizaram as análises por Fotometria de Chama de Emissão apresentadas neste trabalho.
- Aos meus pais e avós pelo seu carinho, incentivo e apoio incondicional.
- Ao Bruno pelo seu amor, compreensão e apoio em todos os momentos.
- Ao João Pedro, a quem dedico este trabalho, por ser meu filho e ter nascido no meio desta tese.

# Índice de Texto

Resumo.....	i
Abstract .....	ii
Agradecimentos.....	iii
Índice de Texto.....	iv
Índice de Figuras .....	vii
Introdução .....	1
Considerações gerais .....	1
Objectivos da dissertação .....	2
Organização da dissertação .....	3
1. O betão e seus constituintes .....	4
1.1. O cimento .....	5
1.2. Os agregados .....	7
1.3. Os adjuvantes .....	8
1.4. A água .....	9
1.5. As adições .....	9
2. As reacções químicas expansivas de origem interna do betão .....	11
2.1. A carbonatação.....	13
2.1.1. Definição .....	13
2.1.2. O mecanismo da carbonatação .....	13
2.2. As reacções álcalis-carbonatos ( <i>RAC</i> ).....	15
2.3. O ataque de sulfatos no betão.....	16
2.3.1. Definição .....	16
2.3.2. Mecanismos de ataque de sulfatos .....	17
2.3.2.1 Formação de Etringite .....	17
2.3.2.2 Formação retardada de etringite ou ataque interno por sulfatos ( <i>DEF – delayed ettringite formation</i> ) .....	19
2.3.2.3 Ataque por sulfatos com formação de Taumasite ( <i>TSA – thaumasite form sulfate attack</i> ) .....	19
2.4. As reacções álcalis-sílica no betão ( <i>RAS</i> ).....	20
2.4.1. Definição .....	20
2.4.2. Factores necessários à ocorrência de reacções álcalis-sílica .....	23
2.4.3. Os iões metálicos alcalinos como álcalis <sup>[1]</sup> .....	26
2.4.4. A influência de sais no pH da solução intersticial do betão .....	29

2.4.5	A sílica e a formação do gel álcalis-sílica .....	30
2.4.6	A Humidade .....	38
3.	As adições químicas de lítio e as <i>RAS</i> .....	39
3.1.	As adições químicas no combate às <i>RAS</i> .....	39
3.2.	O Lítio .....	39
3.2.1.	A influência do lítio na mitigação das <i>RAS</i> .....	39
3.2.2.	Cálculo da dosagem de lítio .....	41
4.	Descrição do Método Experimental .....	43
4.1.	Introdução de lítio através de um método electroquímico .....	43
4.2.	Ensaio de imersão em Nitrato de Lítio .....	49
5.	Parte Experimental .....	50
5.1.	Quantificações de $K^+$ , $Na^+$ e $Li^+$ .....	50
5.1.1	Amostragem e preparação das amostras .....	50
5.1.2	Análise quantitativa dos catiões $K^+$ , $Na^+$ e $Li^+$ .....	51
5.2	Fotometria de Chama de Emissão .....	52
5.2.1	Fundamentos Teóricos .....	52
5.2.2	Metodologia utilizada.....	53
5.3	Microscopia Electrónica de Varrimento ( <i>MEV</i> ) / Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia ( <i>EDS</i> ).....	54
5.3.1	Fundamentos Teóricos .....	54
5.3.2	Metodologia utilizada.....	57
6.	Apresentação e Discussão dos Resultados .....	58
6.1.	Caracterização química do betão – Determinação do teor em álcalis na solução-amostra .....	58
6.1.1	Caracterização química do betão – Determinação do teor em álcalis nas amostras... 60	
6.1.2	Caracterização química do betão – Determinação da % $Na_2O_{equiv}$ .....	63
6.1.3	Caracterização química do betão – Determinação da razão % $Li_2O$ / % $Na_2O_{equiv}$ ....	64
6.1.4	Caracterização química do betão - Análise da razão % $Li_2O$ / % $Na_2O_{equiv}$ .....	65
6.1.5	Caracterização química do betão - Análise global da razão % $Li_2O$ / % $Na_2O_{equiv}$ ....	74
6.2	Caracterização microestrutural e composicional química do betão .....	79
6.2.1	Introdução.....	79
6.2.2	Resultados das análises <i>MEV/EDS</i> .....	80
6.2.2.1	Amostra nº4.....	80
6.2.2.2	Amostra nº6.....	88
6.2.2.3	Amostra nº8.....	90

7. Conclusões e Perspectivas Futuras.....	94
Bibliografia .....	97



## Índice de Figuras

<b>Fig.1</b> – Esquema resumido da estrutura do betão [5].....	5
<b>Fig.2</b> – Processo de produção de clínquer (ou calcinação de cru) [7].....	6
<b>Fig.3</b> – Estruturas de betão alteradas por reacções de expansão [13]. .....	12
<b>Fig.4</b> – Esquema alusivo à formação de gel expansivo numa fissura. 1. Quebra da fissura; 2 e 3. Início da formação de gel; 4. Exsudação de gel ao longo da fissura e consequente aumento de volume por absorção de água [1]. .....	12
<b>Fig.5</b> – Imagem de etringite ao microscópio electrónico de varrimento[1].....	18
<b>Fig.6</b> – Esquema alusivo às trocas de matéria entre os diversos compostos do betão, que dão origem ao aparecimento das RAS [1]. .....	21
<b>Fig.7</b> – Diagrama alusivo aos componentes necessários para que as RAS ocorram, bem como as interligações necessárias. ....	23
<b>Fig.8</b> – Gráfico que ilustra a variação da taxa de expansão do betão em função do teor crítico de sílica reactiva presente no mesmo [1]. .....	24
<b>Fig.9</b> – Gráfico que ilustra a variação da taxa de expansão do betão em função do teor crítico de sílica reactiva presente no betão, para agregados com maior concentração de material reactivo [1].....	25
<b>Fig.10</b> – Composição típica do clínquer do cimento Portland [7]. .....	28
<b>Fig.11</b> – Gráfico que relaciona a influência da quantidade de agregado na expansão do betão [1].....	31
<b>Fig.12</b> – Representação de uma unidade estrutural básica da sílica [12].....	32
<b>Fig.13</b> – Sílica cristalina ( <b>A</b> ), sílica amorfa ( <b>B</b> ) [12]. .....	33
<b>Fig. 14</b> – Esquema elucidativo da superfície da sílica em contacto com a solução intersticial dos poros do betão [12].....	34
<b>Fig.15</b> – Formação do tetraedro Si-OH...OH-Si [12].....	35
<b>Fig.16</b> – Libertação de iões H <sup>+</sup> na solução intersticial [12].....	35
<b>Fig.17</b> – Formação do gel alcalis-sílica [12].....	36
<b>Fig.18</b> – Expansão do gel alcalis-sílica [12]. .....	36

<b>Fig.19</b> – Gráfico que relaciona a influência da humidade relativa na expansão do betão pelo efeito das RAS [1].	38
<b>Fig.20</b> – Esquemática da montagem utilizada para os ensaios de introdução de lítio pelo método electroquímico.	44
<b>Fig.21</b> – Montagem utilizada no processo electroquímico de introdução de lítio no betão, adoptada neste trabalho. (A) Primeira fase da montagem, ainda sem os devidos reservatórios para a solução de nitrato de lítio.(B) Segunda fase da montagem, já com os reservatórios para a solução de nitrato de lítio, onde mais tarde se colocaram os eléctrodos e respectiva solução. ...	45
<b>Fig.22</b> - Montagem utilizada no processo electroquímico de introdução de lítio no betão, adoptada neste trabalho. Terceira fase da montagem, já com os reservatórios cheios de solução de nitrato de lítio 10% e com os eléctrodos ligados à fonte de alimentação (A). Em (B) eléctrodo imerso num dos reservatórios.	46
<b>Fig.23</b> - Montagem utilizada no processo electroquímico de introdução de lítio no betão, adoptada neste trabalho. Quarta fase da montagem, ensaio a decorrer. ....	46
<b>Fig.24</b> – Ensaio de imersão em solução de $\text{LiNO}_3$ a 10% (p/v).	49
<b>Fig.25</b> – Suspensões resultantes das digestões ácidas, para análise quantitativa, por Fotometria de Chama de Emissão. ....	51
<b>Fig.26</b> – Esquema simplificado da série de processos físico-químicos, a que é sujeita uma amostra, na Fotometria de Chama de Emissão.	52
<b>Fig.27</b> – Fotómetro de Chama de Emissão utilizado para se realizarem as quantificações dos iões $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ e $\text{Li}^+$ (Flame Photometer JENWAY - PFP 7).	53
<b>Fig.28</b> – Esquema dos constituintes de um SEM [16].	55
<b>Fig.29</b> – Dados recolhidos por McCoy e Caldwell que demonstram a expansão relativa em amostras de betão submetidas a tratamentos com lítio em função da relação molar ( $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$ ) [27].	65
<b>Fig.30</b> – Razão % $\text{Li}_2\text{O}$ / % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ para as amostras 3, 4, 5, 6, 7 e 13 na zona designada de “branco”, isto é, zona do betão que não esteve submerso na solução electrolítica durante o ensaio electroquímico, em função da profundidade de recolha da amostra (A), voltagem aplicada (B) durante o ensaio electroquímico e tempo decorrido (C) do mesmo. ....	66
<b>Fig.31</b> – Razão % $\text{Li}_2\text{O}$ / % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ para as amostras 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,10 e 13, na zona submersa pela solução electrolítica sujeita ao ânodo, em função da profundidade de recolha da	

amostra (A), voltagem aplicada (B) durante o ensaio electroquímico e tempo decorrido (C) do mesmo. ....	67
<b>Fig.32</b> – Razão % $\text{Li}_2\text{O}$ / % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ para as amostras 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,10 e 13, na zona submersa pela solução electrolítica sujeita ao cátodo, em função da profundidade de recolha da amostra (A), voltagem aplicada (B) durante o ensaio electroquímico e tempo decorrido (C) do mesmo. ....	68
<b>Fig.33</b> – Comparação da razão % $\text{Li}_2\text{O}$ / % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ entre as zonas denominadas de branco, ânodo e cátodo.....	69
<b>Fig.34</b> – Imagem da (A) Face da carote de betão nº3 exposto ao ânodo, onde a solução electrolítica era ácida. (B) Face da carote de betão nº3 exposto ao cátodo, onde a solução electrolítica era básica. ....	72
<b>Fig.35</b> – Representação dos valores de pH das soluções electrolíticas do ânodo e cátodo (ensaio nº13) nos primeiros 30 minutos de tensão aplicada. ....	74
<b>Fig.36</b> – Estudo estatístico da razão % $\text{Li}_2\text{O}$ / % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ , tendo em conta os valores obtidos para todas as amostras (A) da zona designada de “branco”, isto é, zona do betão que não esteve submerso na solução electrolítica durante o ensaio electroquímico, em função da profundidade (D) de recolha da amostra, voltagem aplicada (B) durante o ensaio electroquímico e tempo decorrido (C) do mesmo. A amostra nº6 não foi submetida a ensaios electrolíticos de introdução de $\text{Li}^+$ .....	75
<b>Fig.37</b> – Estudo estatístico da razão % $\text{Li}_2\text{O}$ / % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ , tendo em conta os valores obtidos para todas as amostras (A) na zona submersa pela solução electrolítica sujeita ao ânodo, em função da profundidade (D) de recolha da amostra, voltagem aplicada (B) durante o ensaio electroquímico e tempo decorrido (C) do mesmo. A amostra nº6 não foi submetida a ensaios electrolíticos de introdução de $\text{Li}^+$ .....	77
<b>Fig.38</b> – Estudo estatístico da razão % $\text{Li}_2\text{O}$ / % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ , tendo em conta os valores obtidos para todas as amostras (A) na zona submersa pela solução electrolítica sujeita ao cátodo, em função da profundidade (D) de recolha da amostra, voltagem aplicada (B) durante o ensaio electroquímico e tempo decorrido (C) do mesmo. A amostra nº6 não foi submetida a ensaios electrolíticos de introdução de $\text{Li}^+$ .....	78
<b>Fig.39</b> – (A) Micrografia que destaca a presença de gel, sob a forma de cristais, num poro junto a uma fissura da amostra 4 da zona exposta ao ânodo. (B) Micrografia do poro ampliado, com cristais em forma tubular característico da fase cristalina. ....	81
<b>Fig.40</b> – Espectro EDS obtido para o ponto 1 assinalado no centro da figura 39 (B).....	82

<b>Fig.41 – (A)</b> Micrografia que destaca a presença de semi-cristais na superfície de um agregado.	
<b>(B)</b> Micrografia de ampliação da área com presença de semi-cristais. ....	83
<b>Fig.42 –</b> Micrografia de gel álcalis-sílica, na superfície de uma cavidade côncava, onde outrora um agregado estava contacto com o cimento. Nas áreas da figura assinaladas com 1 e 2, é possível distinguirem-se duas fases de gel distintas. A área assinalada com 3 representa um corte transversal numa camada de gel, onde se pode observar em simultâneo uma fase maciça e uma fase cristalina sob a forma de rosáceas. ....	84
<b>Fig.43 – (A)</b> Micrografia da área assinalada com o ponto 1 na Fig.42. Gel álcalis-sílica amorfo fissurada. <b>(B)</b> Micrografia com ampliação de (A) onde é possível observar uma camada superficial de possível etringite à superfície do gel. ....	85
<b>Fig.44 –</b> Espectro EDS obtido no ponto C da Fig.43 (A) na zona onde temos gel álcalis-sílica sob a forma amorfa. ....	86
<b>Fig.45 –</b> Micrografia da área ampliada assinalada com o número 2 na Fig.42. Gel álcalis-sílica sob a forma de cristais, designados de “rosáceas”. ....	87
<b>Fig.46 –</b> Espectro EDS obtido num ponto central da Fig.45 incidente numa das estruturas cristalinas presentes na amostra, ponto A. ....	87
<b>Fig.47 –</b> Micrografia que salienta corte transversal da camada de gel presente na cavidade referida na Fig.42, ponto 3. ....	88
<b>Fig.48 –</b> Micrografia de gel álcalis-sílica sob a forma amorfa, observada na zona do “branco” da amostra nº6 (ensaio de imersão). ....	89
<b>Fig.49 –</b> Espectro EDS correspondente à fase amorfa de gel, ponto 1, observado na Fig.48. ....	89
<b>Fig.50 –</b> Micrografia de microfissura na matriz do betão da amostra nº8, resultante supostamente da formação de gel álcalis-sílica. ....	90
<b>Fig.51 –</b> Espectro EDS obtido na zona de gel, junto à fissura observada na Fig.50. ....	91
<b>Fig.52 –</b> Micrografia do Gel álcalis-sílica sob a forma amorfa botrioidal. ....	92
<b>Fig.53 –</b> Espectro EDS obtido na zona de gel amorfo botrioidal, observado na Fig.52, ponto 1. ....	92

## **Introdução**

### **Considerações gerais**

*“O betão e as argamassas são utilizados como materiais de construção há milhares de anos, sendo então produzidos pela mistura de argila ou argila margosa, areia, cascalho e água.”*

Júlio Appleton em Construções em Betão – Nota histórica sobre a sua evolução [13].

Foram feitos grandes avanços tecnológicos no que diz respeito à segurança, qualidade e durabilidade de estruturas de grande porte em betão. Os estudos realizados na fase de viabilidade e planeamento do projecto básico e durante o acompanhamento da construção de um determinado empreendimento devem ser feitos de maneira a evitar qualquer tipo de patologia que afecte a sua vida útil [2].

Várias questões já foram resolvidas com pesquisas realizadas em betão. Porém, algumas questões ligadas ao processo de deterioração do betão ainda não foram totalmente esclarecidas. Uma vez despoletadas no betão, as reacções álcalis-agregado (*RAA*) são um dos factores que afectam mais a durabilidade do betão e para as quais não existe ainda uma maneira totalmente eficiente e económica de mitigação. Este fenómeno patológico tem sido motivo de várias pesquisas, em diversas partes do mundo, tentando obter soluções seguras e viáveis, tanto nas etapas de dosagem do betão, e portanto na prevenção das *RAA*, como no controlo destas quando já instaladas numa determinada estrutura [2].

O estudo das *RAA* iniciou-se em 1940, por *Stanton*, o qual demonstrou que a causa primária da deterioração de diversas estruturas construídas na Califórnia, Estados Unidos, entre 1920 a 1930, foi causada por fissuras e expansões associadas ao efeito negativo das *RAA*. As construções em contacto directo com a água ou elevada humidade são as mais susceptíveis a apresentar este tipo de patologia, sendo as estruturas deterioradas dos mais variados tipos: barragens, pontes, pavimentos e afins [2].

A maioria dos estudos, que decorrem hoje em dia, centram-se na possibilidade de travar este tipo de reacção quando já instalada no betão, sendo que a melhor maneira de

prevenção das *RAA* seria evitar a sua ocorrência antes da construção de determinada estrutura.

A melhor forma de combater as *RAA* baseia-se na inibição dos factores condicionantes da reacção, nomeadamente limitar o acesso de água, de álcalis e/ou agregados reactivos, e na adição de compostos químicos que reajam com os produtos de reacção desta, de forma a travarem o desenvolvimento das fissuras desenvolvidas. As adições minerais já são empregadas em muitas construções de betão, de modo a prevenir as *RAA*, porém nem todas as adições minerais são igualmente efectivas.

Neste trabalho de investigação pretender-se-á otimizar o processo de introdução de lítio numa estrutura de betão já existente, com base em estudos já desenvolvidos.

## **Objectivos da dissertação**

A presente dissertação tem como objectivo geral, contribuir para a compreensão dos efeitos e eficácia do processo electroquímico de adição química de lítio, como método para reduzir a expansão do betão na devido às *RAS*. Pretende-se ainda:

- a)** Comparar os efeitos das variações de diferença de potencial aplicado e tempo de ensaio, na penetração de lítio no betão;
- b)** Verificar a influência do pH do meio, no processo electroquímico de introdução de lítio na matriz do betão;
- c)** A partir dos resultados obtidos nos pontos referidos anteriormente, e com o aprofundamento do conhecimento sobre os mecanismos envolvidos nas *RAS*, chegar a um entendimento sobre os efeitos do nitrato de lítio na redução da expansão de argamassas afectadas por estas reacções.

## **Organização da dissertação**

Esta dissertação é composta por 7 capítulos. No primeiro faz-se a abordagem aos diferentes constituintes do betão. No segundo são apresentadas as reacções químicas expansivas no betão, do tipo das reacções álcalis-agregado.

No capítulo terceiro são referidas as adições químicas de lítio no betão e respectivos mecanismos das reacções envolvidas neste processo. No capítulo quarto são apresentadas as técnicas laboratoriais envolvidas neste trabalho, para a quantificação de lítio e observação das *RAS* nas amostras analisadas. No capítulo quinto são apresentadas as técnicas de introdução de lítio no betão que foram utilizadas.

No capítulo sexto são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho. No capítulo sétimo apresentam-se as conclusões do estudo e as perspectivas futuras sobre o mesmo.

## 1. O betão e seus constituintes

Desde o Império Romano que diversos tipos de betão são utilizados na construção de edifícios, pontes, aquedutos e afins. Ainda hoje as suas obras são observáveis em diversos pontos da Europa. Contudo, por volta do século XIX começou-se a tentar perceber quais os factores que poderiam contribuir para a deterioração das argamassas, sendo a influência da água o mais evidente [1].

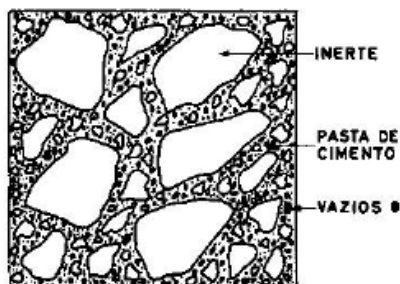
Posteriormente e até ao século XVIII o betão tem uma utilização reduzida, quase exclusivamente limitada às fundações e ao interior de paredes de alvenaria. Em Portugal, a Indústria do cimento inicia-se em 1894 com a fábrica de cimento Tejo, em Alhandra.

Nos Estados Unidos, por volta das décadas de 20 e 30 do século XX, começaram-se a observar fortes degradações em estruturas de betão de cimento *Portland*, ao fim de poucos anos de construção, apesar de já existir um controlo dos materiais de construção aceitável. Este facto despertou muita curiosidade nos investigadores da altura, sendo que na década de 40, *Stanton* conseguia demonstrar a existência de reacções expansivas do betão, entre as quais as reacções álcalis-sílica, entre os constituintes deste. Iniciavam-se assim as pesquisas nesta área que perduram até aos dias de hoje [1].

O betão traduz-se numa massa de agregados rochosos aglomerados numa pasta, o cimento. Na figura 1 é possível verificar que o betão é constituído por :

- Cimento (ligante);
- Água;
- Agregados;
- Adjuvantes (podem estar ou não presentes);
- Adições.





*Fig.1 – Esquema resumido da estrutura do betão [5].*

Um bom betão tem que ser bastante resistente à penetração da água, muito resistente do ponto de vista mecânico, com variações de volume praticamente inexistentes, deve possuir uma baixa condutividade térmica e deve ser suficientemente resistente a ataques químicos. A resistência e a durabilidade do betão dependem da hidratação do cimento pela água. Quando o teor desta aumenta, os constituintes do cimento têm tendência a cristalizarem, formando um gel ou pasta que envolve as partículas de agregado e que as liga umas às outras, dando origem a conglomerados. Geralmente, a resistência e permeabilidade do betão é regida pela razão água-cimento. Para altas resistências e baixa permeabilidade, a razão água-cimento deve ser baixa, isto é, a percentagem de água deve ser a mínima necessária à produção de cimento. Para se conseguirem baixos teores de água, hoje em dia já se dispõem de diversos aditivos que permitem uma fácil homogeneização do próprio cimento. Também é muito importante ter em conta os tipos de agregados que se utilizam para o fabrico do betão, bem como definir o mínimo de cimento necessário, de forma a minimizar a predominância de álcalis. Pelo contrário, se o betão for muito rico em cimento, as altas concentrações de álcalis irão contribuir fortemente para o aparecimento de reacções álcalis-agregado, prejudiciais ao betão [4].

## **1.1. O cimento**

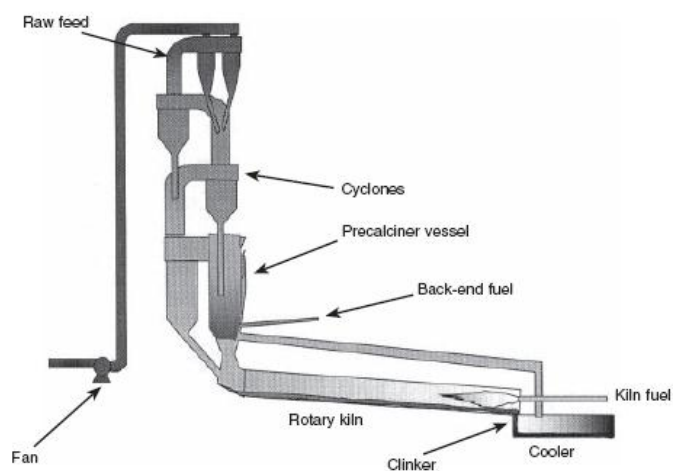
O cimento é o constituinte mais importante do betão. A história da sua evolução começa antes do século XVIII, mas é em 1780 que cientistas europeus descobriram a fórmula perfeita para se obter o primeiro cimento hidráulico da história. Foi em meados de 1830,

que o inglês Joseph Aspdin patenteou o processo de produção de um ligante que resultava da mistura calcinada, em proporções certas e definidas, de calcário e argila, conhecido mundialmente até hoje. O resultado foi um pó que, por apresentar cor e características semelhantes a uma pedra abundante na ilha de Portland, foi denominado de cimento *Portland*. A partir deste momento, a sua comercialização obteve até aos dias de hoje um crescimento exponencial [6].

A sua constituição química é rica em óxidos de cálcio, silício, alumínio, ferro e calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), provenientes da argila e do gesso que o constitui. Percentualmente, a sua composição aproxima-se de:

- Cal ( $\text{CaO}$ ) de 60 a 67%;
- Sílica ( $\text{SiO}_2$ ) de 17 a 25%;
- Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 3 a 8%;
- Óxido de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de 0,5 a 6%.

Muito resumidamente, o seu processo de fabrico, descrito na figura 2, passa pela trituração e moagem das matérias-primas em proporções adequadas, formando-se assim uma mistura homogénea e bem doseada. Consoante as proporções destes constituintes, ter-se-á diferentes tipos de cimento. Após estes processos segue-se a passagem por um forno rotativo, tendo como fim a calcinação das matérias a temperaturas na ordem dos 1450 a 1500°C [8].



**Fig.2** – Processo de produção de clínquer (ou calcinação de cru) [7].

É aqui que a mistura perde grande parte da água de formação e, também, o anidrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ) de constituição do carbonato de cálcio. O produto anidro resultante da calcinação denomina-se de *clínquer* e é arrefecido muito rapidamente de forma a minimizar as transformações cristalinas prejudiciais na sua estrutura. Finalmente, o *clínquer* é moído e acrescentada uma pequena parte de gesso (sulfato de cálcio) para regular a presa, de forma a facilitar a sua utilização prática [8].

## 1.2. Os agregados

A maior parte de sílica reactiva provém dos agregados, sendo que os álcalis provêm principalmente do cimento. Os agregados são os principais responsáveis pelo peso unitário, pelo módulo de elasticidade e pela estabilidade dimensional do betão. Estas propriedades do betão dependem, em grande parte, da densidade e da resistência do agregado que, por sua vez, são determinadas por processos físicos. Assim, a composição química e mineralógica da fase sólida no agregado é geralmente menos importante que as características físicas, como o volume e o tamanho dos poros [3].

A porosidade, a forma e a textura do agregado graúdo (o betão utilizado como prova na parte experimental possuía agregados deste tipo), também afectam as propriedades do betão, principalmente a sua resistência mecânica. Quanto maior o tamanho do agregado, e quanto maior a proporção de partículas alongadas e achatadas, maior será a tendência para os filmes de água se acumularem junto da superfície destes, enfraquecendo os espaços intersticiais do betão. A este fenómeno dá-se o nome de *segregação* [3].

Geralmente, o cascalho natural tem uma forma arredondada e uma textura de superfície lisa, enquanto a pedra britada tem uma textura rugosa. O agregado final pode conter uma proporção considerável de partículas planas ou alongadas, que afectam negativamente muitas das propriedades do betão, isto dependendo do tipo de rocha e da escolha dos equipamentos de britagem que definem o tamanho das partículas.

Sendo os agregados criteriosamente seleccionados, os constituintes mais fortes do ponto de vista físico do betão, normalmente não têm influência directa sobre a resistência do mesmo, excepto em alguns casos em que os agregados são altamente porosos [3].

Existe um conjunto de rochas e minerais que constituem os agregados, que são considerados como potencialmente reactivos para o desenvolvimento de reacções álcalis-agregado. Os mais citados na literatura, como potencialmente reactivos, são os minerais de *sílica reactiva* como a opala, calcedónia, cristobalite, tridimite, quartzo cripto e microcristalino e quartzo deformado e recristalizado. Entre as rochas que contêm quartzo fortemente deformado, contam-se os grauvaques, filitos, xistos, gnaisses, filões de quartzo, granitos e quartzitos [2].

Os agregados do betão são principalmente constituídos por um ou mais minerais diferentes. Os calcários e as dolomites, quando puros, são formados apenas por um mineral, mas geralmente contêm uma pequena percentagem de outros minerais, sendo o quartzo e a argila os mais comuns. Os quartzitos têm uma composição monomineral quando puros, porém, na sua maioria, possuem quantidades mínimas de feldspato e micas. Os grauvaques são considerados um tipo de arenitos muito impuros, constituídos por uma grande variedade de minerais, rochas e espécies de argila [1].

### **1.3. Os adjuvantes**

Os adjuvantes são substâncias utilizadas em percentagens inferiores a 5% da massa do cimento, adicionados durante a mistura dos componentes normais das argamassas e betões, com o fim de modificar certas propriedades destes materiais, quer no estado fluído, quer no estado sólido, quer ainda no momento da passagem de um estado para o outro [5].

Os efeitos e finalidades da utilização de adjuvantes no betão são diversos, sendo os mais relevantes:

- Melhorar o seu manuseamento;
- Acelerar/retardar a presa;
- Acelerar o endurecimento nas primeiras idades;
- Aumentar as tensões de rotura, pelo menos nos primeiros meses;
- Aumentar a resistência aos ciclos de congelação e descongelação;
- Diminuir a permeabilidade aos líquidos;

- Impedir a segregação e a sedimentação do cimento nas caldas de injeção;
- Aumentar a aderência ao inerte, argamassas e betões endurecidos.

Tendo em conta que existem adjuvantes que diminuem a permeabilidade do betão, a sua utilização no combate às *RAS* poderá passar por uma medida de contenção positiva, diminuindo a quantidade de líquido intersticial dos poros do betão [5].

#### **1.4. A água**

A água é um dos mais importantes componentes do betão de cimento *Portland*, variando de 25 a 50% da sua composição. O uso de água na aplicação do betão tem dois fins:

- Facilitar o manuseamento na sua aplicação, contribuindo para a homogeneização e mistura da pasta;
- Contribuir fortemente no processo de hidratação do cimento, que é responsável pela consolidação física deste (necessária cerca de 20-22%).

Dada a sua estrutura molecular, a água é um excelente solvente capaz de dissolver inúmeras substâncias químicas em qualquer uma das 3 fases físicas (sólido, gás ou líquido). Contudo, deve-se proceder a uma análise dos parâmetros biológicos e físico-químicos desta, a fim de se minimizar a contribuição de possíveis factores de risco para o desenvolvimento de reacções adversas ao betão (Ex: controlo de pH) [10].

#### **1.5. As adições**

A necessidade de se encontrarem meios alternativos, para evitar os danos causados pelas *RAS*, fez com que as pesquisas se dirigissem para o uso de adições químicas. As adições químicas passaram a ser uma excelente alternativa na prevenção das *RAS* desde que não afectassem as propriedades mecânicas do betão [21].

Apesar das adições minerais já serem empregadas em muitos empreendimentos, a disponibilidade das adições minerais eficazes na prevenção das *RAS* podem ser limitadas em certas regiões e as necessidades podem exceder a fonte local, além de nem todas estas adições serem igualmente efectivas neste combate e prevenção. Contudo, sabe-se que seria vantajoso o uso dos compostos à base de lítio na prevenção das *RAS*, devido à sua fácil obtenção e eficiência, desde que a quantidade necessária para os resultados serem efectivos, seja aceitável [21].

## 2. As reacções químicas expansivas de origem interna do betão

No betão existem reacções químicas entre os álcalis e as partículas dos agregados mais reactivos a estes. Como existe uma grande variedade de agregados presentes no betão, o número de reacções que podem ocorrer com os álcalis é elevado [1].

Conhecem-se três tipos de reacções expansivas:

- As reacções álcalis-carbonatos, que ocorrem entre os álcalis do cimento e o carbonato de magnésio de certos calcários dolomíticos;
- Reacções de determinadas formas da alumina do agregado (por exemplo dos feldspatos sódicos alterados) com sulfatos (provenientes quer do meio exterior, quer do próprio betão) em presença de soluções sobressaturadas de hidróxido de cálcio, presentes pela hidratação do cimento;
- As reacções, em meio húmido, entre os álcalis do cimento (sódio e potássio nele existentes) ou álcalis do próprio agregado e a sílica não perfeitamente cristalizada do agregado.

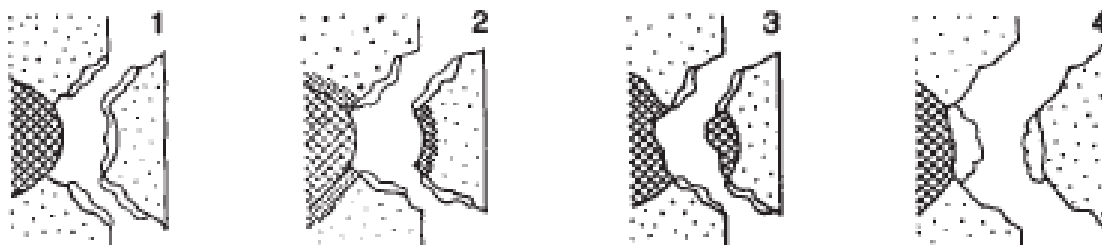
A expansão resultante destas reacções resulta da reacção entre um sólido e um líquido sem dissolução do primeiro. Os álcalis e os sulfatos encontram-se dissolvidos na fase líquida, enquanto os agregados permanecem no estado sólido; mas com uma estrutura que é alterada pela incorporação de iões da fase líquida adjacente. Para ser reactivo, o sólido não pode estar bem cristalizado [1].

Como resultado destas reacções indesejáveis na estrutura do betão, resultam fissuras e alterações de resistência dos próprios materiais, o que poderá despoletar num envelhecimento precoce de estruturas novas, bem como na aceleração da degradação de estruturas com uma existência maior. Na figura 3 apresentam-se duas estruturas de betão afectadas por estas patologias.



**Fig.3** – Estruturas de betão alteradas por reacções de expansão [13].

Na figura 4 esquematiza-se, de forma geral, a formação de gel expansivo numa fissura entre um agregado e o cimento.



**Fig.4** – Esquema alusivo à formação de gel expansivo numa fissura. 1. Quebra da fissura; 2 e 3. Início da formação de gel; 4. Exsudação de gel ao longo da fissura e conseqüente aumento de volume por absorção de água [1].

Os principais parâmetros que influenciam as expansões são [5]:

- A reactividade dos agregados, a qual está relacionada com a presença de sílica amorfa, parcialmente cristalizada ou em variedades criptocristalinas;
- Quantidade de agregados reactivos e sua granulometria;



- Concentração em álcalis e cálcio, na solução intersticial (quantidade interna de substâncias agressivas);
- Tipo de cimento;
- Condições ambientais (quantidade externa de substâncias agressivas – por exemplo provenientes de saís descongelados);
- Quantidade de água disponível.

## **2.1. A carbonatação**

### **2.1.1. Definição**

A carbonatação é uma reacção química que se dá entre os hidróxidos de sódio, potássio e cálcio com o ácido carbónico, sendo o produto final um carbonato, reduzindo assim o pH da solução intersticial dos poros do betão. Quando o pH for menor que 11 o betão começa a correr o risco de corrosão. Embora a carbonatação, por si só, não constitua uma forma agressiva de degradação do betão, todavia, tem a capacidade de permitir o enfraquecimento das camadas mais exteriores deste, dando início a um processo de corrosão, que diminui a sua durabilidade e também facilita ataques químicos de outra natureza (como por exemplo o aparecimento de reacções álcalis-agregado).

A carbonatação é facilmente detectada por inspecção visual e pela aplicação de solução indicadora de fenolftaleína. A fenolftaleína alcoólica altera a cor (de incolor para rosa-carmim) a pH superior a 8,3. Pela reacção de carbonatação, ou outra que venha a reduzir o pH do interior do betão (a baixo do ponto de viragem do indicador), o indicador manter-se-á incolor.

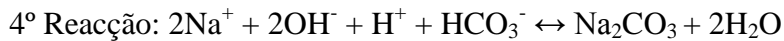
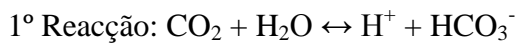
### **2.1.2. O mecanismo da carbonatação**

A carbonatação é causada pela penetração de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) atmosférico, que ao reagir com a presença de humidade no betão forma ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), o

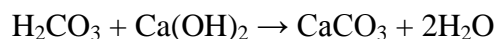
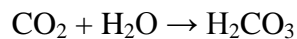
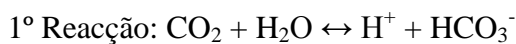
que vai neutralizar a alcalinidade em que se encontrava o betão. Esta reacção, que dá origem ao ácido carbónico, pode ocorrer em três fases. Na primeira, o CO<sub>2</sub> difunde-se para o interior do betão. Na segunda, o CO<sub>2</sub> reage com as moléculas de água, e numa terceira fase, o produto resultante, o ácido carbónico, reage com os componentes alcalinos do betão [25].

Assim, o fenómeno da carbonatação do betão pode ser traduzido nas seguintes equações químicas:

- Reacção de carbonatação para os álcalis do cimento mais solúveis; hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH):



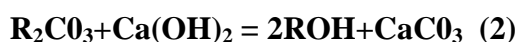
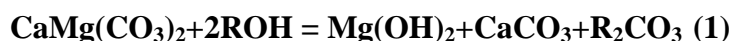
- Reacção de carbonatação para o hidróxido de cálcio Ca(OH)<sub>2</sub> presente nos poros da matriz:



## 2.2. As reacções álcalis-carbonatos (RAC)

As reacções álcalis-carbonatos ocorrem entre certos calcários dolomíticos (que possuem carbonato de cálcio e magnésio) e as soluções alcalinas presentes nos poros do betão, em presença de água. Estas reacções dão origem a uma desdolomitização dos agregados, isto é, ao processo que leva à desintegração de rochas carbonatadas, quando os cristais de dolomite constituintes destas são quimicamente atacados pela solução dos poros do betão que contém álcalis. Formam-se assim cristais, tais como a brucite e a calcite, e dá-se a regeneração dos álcalis que conduzem a uma repetição constante deste fenómeno, e que só cessa quando os álcalis ou a dolomite se consumirem totalmente, provocando assim uma deterioração cíclica do betão [1].

Sumamente, o mecanismo destas reacções pode ser descrito de uma forma geral através de:



Em que R pode corresponder a Na, K ou Li.

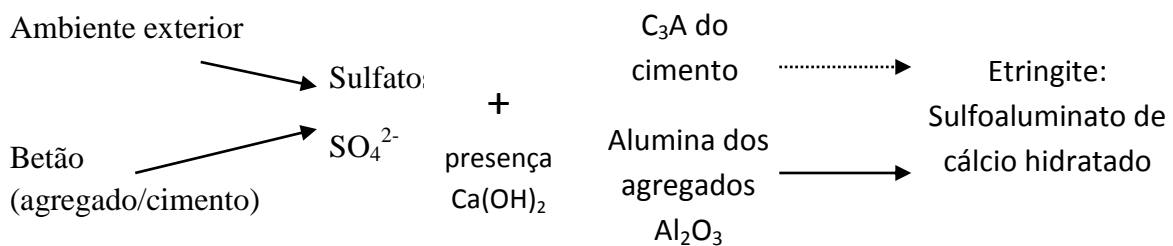
Um outro tipo de reacções adversas que ocorrem no betão são as reacções álcalis-silicato, que ocorrem principalmente em betões ricos em argilite e rochas do tipo grauvaque (de natureza siliciosa). A absorção de água irá favorecer fenómenos químicos indesejáveis entre os diferentes agregados, provocando uma expansão na matriz do betão e conseqüente fissuração [1].

## 2.3. O ataque de sulfatos no betão

### 2.3.1. Definição

Com a evolução dos materiais e processos usados para se obter cimento, as reacções sulfáticas de origem interna no betão têm vindo a acentuar-se nos últimos anos. Contudo, é uma patologia ainda bastante presente na maior parte das estruturas de betão.

No que diz respeito ao ataque por sulfatos, este incide sobre o aluminato tricálcico do cimento hidratado  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ). As soluções de sulfatos podem reagir com o aluminato tricálcico do cimento hidratado ou com a aluminato do agregado, dando origem a expansões, fissuração e desintegração no betão [5].



Este tipo de reacção pode ser de origem externa e interna, sendo a primeira a mais comum, onde os sulfatos atacam o betão a partir do exterior (*RSE* – reacção sulfática de origem externa). Pelo contrário, a reacção sulfática de origem interna (*RSI*) afecta o betão sem ter necessidade de uma fonte externa de sulfatos.

No caso das reacções sulfáticas de origem interna as fontes de sulfatos são resultantes nomeadamente [15]:

- Da libertação tardia dos sulfatos do *clínquer*;
- Da dissolução, seguida de reprecipitação da etringite resultante da hidratação normal dos cimentos;
- Da formação de etringite secundária e retardada, devida ao efeito da temperatura.

De uma forma geral, o ataque por sulfatos incide sobre o aluminato tricálcico do cimento hidratado, no entanto, é possível verificar este ataque sem que o cimento contenha aluminato tricálcico. Se este contiver agregados, como por exemplo feldspato caulinizado, fonte de alumina ( $Al_2O_3$ ), estes reagirão com os sulfatos formando etringite.

### 2.3.2. Mecanismos de ataque de sulfatos

Existem 3 principais mecanismos de ataque de sulfatos no betão:

- Formação de gesso e etringite;
- Formação retardada de etringite ou ataque interno por sulfatos (*DEF* – Delayed ettringite formation);
- Formação de Taumasite (*TSA* – Thaumasite form of sulfate attack).

Nos dois primeiros mecanismos os sulfatos reagem com  $C_3A$  formando gesso e etringite:



No ataque por sulfatos com formação de taumasite, os sulfatos reagem com silicatos cálcicos hidratados CSH dando origem à taumasite.

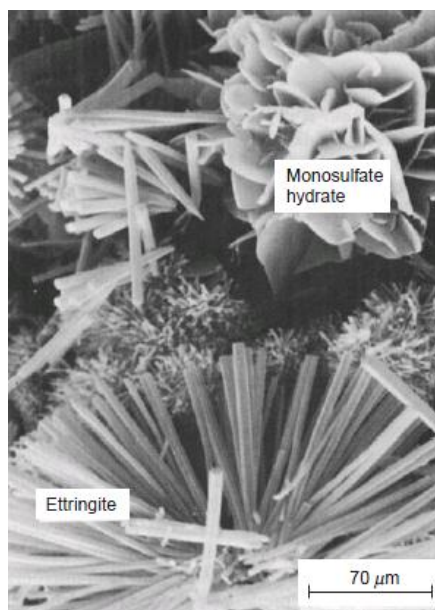


#### 2.3.2.1 Formação de Etringite

Podem existir dois tipos de etringite, a primária e a secundária. A etringite primária forma-se na fase inicial de hidratação do cimento, ao contrário da etringite secundária, que está associada a um efeito nocivo e se desenvolve 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 [24]:

A etringite, quando observada ao microscópio electrónico, apresenta-se em geral na forma de agulhas, Figura 5.

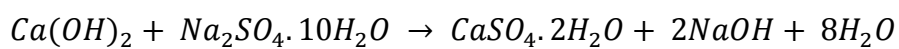


*Fig.5 – Imagem de etringite ao microscópio electrónico de varrimento [1].*

Todos os sulfatos levam à deterioração do betão de cimento Portland, mas o mecanismo e grau de ataque depende do tipo de sulfato presente.

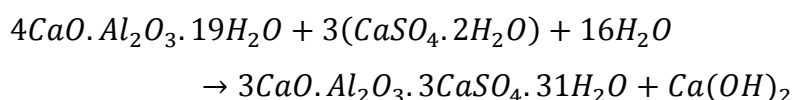
O ataque por sulfato de sódio e sulfato de cálcio é o mais comum. Enquanto o sulfato de cálcio apenas reage com o aluminato de cálcio hidratado, para formar sulfoaluminato de cálcio, o sulfato de sódio reage com o hidróxido de cálcio livre, formando-se sulfato de cálcio, que por sua vez reage com o aluminato [15].

Reacção com sulfato de sódio:



Gesso

Reacção com sulfato de cálcio:



A reacção com sulfato de sódio prossegue enquanto houver condições para tal. Por exemplo, em água corrente com fornecimento constante de sulfato de sódio e remoção do hidróxido de sódio formado, a reacção prosseguirá até ao fim. No entanto se o hidróxido se acumular, atingir-se-á um equilíbrio dependendo da concentração de sulfato de sódio [15].

### **2.3.2.2 Formação retardada de etringite ou ataque interno por sulfatos (*DEF* – *delayed ettringite formation*)**

Este tipo de ataque (*DEF*) é habitual em betões de cimento Portland que tenham sido curados com tratamento térmico e depende dos materiais, condições de cura e condições ambientais, podendo-se distinguir facilmente por microscopia óptica ou electrónica da reacção álcalis-agregado (*RAA*) e de outros mecanismos de deterioração.

Os factores que se enumeram a seguir são determinantes no aparecimento deste tipo de ataque químico ao betão [10]:

- Se verificou ausência de fontes externas de sulfatos;
- História de cura por calor;
- Presença de vacúolos em torno das partículas de agregados;
- Vacúolos proporcionais ao tamanho das partículas.

### **2.3.2.3 Ataque por sulfatos com formação de Taumasite (*TSA* – *thaumasite form sulfate attack*)**

A taumasite é produzida quando as águas em contacto com o betão apresentam quantidades significativas de sulfatos e carbonatos e existe uma variação de temperatura entre 5 – 15 °C. Pode ser produzida por dois métodos distintos [10]:

- Reacção dos silicatos de cálcio hidratados do cimento com sulfatos e carbonatos;
- Transformação da etringite, por reacção com silício na presença de iões carbonato.

Esta forma de ataque no betão é diferente da clássica onde se dá a formação de etringite, porque são os silicatos cálcicos hidratados, a fase C-S-H, na pasta de cimento já endurecida, que são envolvidos na reacção química em vez do aluminato de cálcio [24].

A taumasite apresenta uma estrutura similar à da etringite, sendo fácil confundi-las. A estrutura cristalina é também muito similar.

O mecanismo de ataque por sulfatos com formação de taumasite pode ser severo em termos de estruturas de betão, se na composição deste forem usados constituintes inapropriados e o ambiente corresponder a solos com sulfatos. A formação de taumasite torna o betão menos rígido e menos resistente [15].

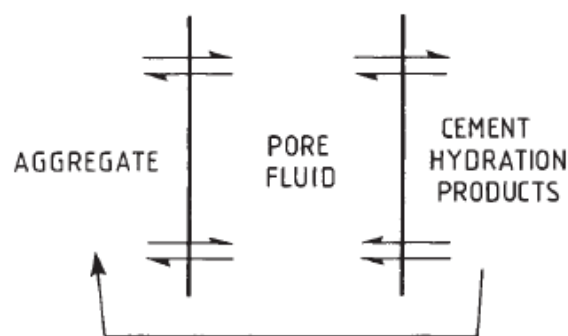
O ataque por sulfatos com formação de taumasite difere do ataque comum (com formação de gesso e etringite referido anteriormente), pois não são os aluminatos cálcicos hidratados que são atacados, mas sim os silicatos cálcicos hidratados (*CSH*).

## **2.4 As reacções álcalis-sílica no betão (RAS)**

### **2.4.1. Definição**

As RAS resultam da reacção entre os álcalis, provenientes principalmente do cimento constituinte do betão, existentes na solução dos poros deste (rica em iões hidroxilo e iões  $K^+$  e  $Na^+$ ) e os componentes dos agregados ricos em sílica. Nesta reacção forma-se um gel álcalis-sílica que é hidrófilo, e que favorece bastante a absorção de água, tornando-o cada vez mais permeável, o que leva a um aumento do próprio volume deste gel (aumento da porosidade). Este produto expansivo, por sua vez, origina pressões suficientemente fortes para se criarem fissuras no betão, Figura 6 [1].





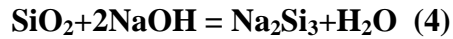
**Fig.6** – Esquema alusivo às trocas de matéria entre os diversos compostos do betão, que dão origem ao aparecimento das RAS [1].

O facto de o betão ser no seu todo um material com um valor de pH elevado, compreendido entre os 12,5 e 13,5 (consoante a concentração em iões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{OH}^-$ ), leva a que este sofra um desequilíbrio químico na presença de condições com um pH mais baixo, em especial um meio ácido. Assim, o cimento *Portland* sofre um desequilíbrio químico quando afectado por um meio suficientemente ácido. Teoricamente, qualquer meio químico que afecte o betão com pH menor que 12,5 é considerado agressivo, porque a redução da alcalinidade do fluído intersticial do betão pode, eventualmente, desestabilizar os produtos da hidratação do betão. Isto significa que a maior parte das águas naturais e industriais são prejudiciais ao betão. No entanto, a taxa de ataque químico estará dependente do pH dos fluídos agressivos ao betão, bem como da permeabilidade deste. Quando a permeabilidade do betão é baixa e o pH do fluído agressivo é superior a 6, a taxa de ataque químico é desprezável. O  $\text{CO}_2$  livre na água doce e águas estagnadas, os iões agressivos como  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  nas águas subterrâneas e na água do mar, os iões  $\text{H}^+$  em algumas águas industriais, frequentemente associados a pHs abaixo de 6, são prejudiciais ao betão [3].

É de realçar que as RAS só se desenvolvem quando existem determinadas proporções de sílica reactiva, de álcalis e água. São necessários em geral cerca de 10 ou mais anos para que as RAS se desenvolvam e para que surjam os primeiros indícios destas (fissuração) [2].

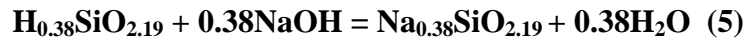
A formação deste gel pode ser descrita de acordo com os seguintes mecanismos [1]:





De forma mais pormenorizada e exacta, podemos descrever o mecanismo desta reacção através dos seguintes fenómenos [1]:

Reacção ácido-base:



Ataque químico das pontes de siloxano e desintegração da sílica:



De uma forma geral, a reacção ocorre em 2 etapas, em que na primeira (equação 5) ocorre a hidrólise da sílica reactiva pelos álcalis (OH<sup>-</sup>), em que há quebra das ligações -Si-O-Si-, para formar o gel álcalis-sílica, e na segunda (equação 6) ocorre a absorção de água pelo gel que aumentará assim de volume. A pressão exercida pelo aumento do volume deste gel, constituído principalmente por sílica, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e água, irá levar à formação de micro fissuras, numa primeira fase apenas junto dos sítios onde a reacção se desenvolve, fazendo com que com o decorrer do processo se propaguem por toda a estrutura.

Com o surgimento destas fissuras, para além das próprias reacções álcalis-sílica prejudiciais ao betão, estas irão proporcionar uma maior probabilidade de o betão ser atingido por outros factores externos de deterioração, dado que expõem as camadas mais profundas deste. O aumento da fissuração do betão aumentará ainda a permeabilidade, que fará com que mais álcalis externos à sua estrutura penetrem na sua matriz, contribuindo para a evolução das RAS.

As reacções álcalis-sílica só se desenvolvem em determinadas condições, sendo a concentração de álcalis no betão determinante para este facto. Como tal, foram estipulados valores para os níveis de concentração máxima de álcalis, de forma a não serem prejudiciais ao betão e que minimizem o aparecimento e progressão de reacções expansivas [1]:

- O cimento deve ter um teor de Na<sub>2</sub>O equivalente ≤0,6%;

- O teor total de álcalis solúvel no betão não deve exceder os 2,5 kg/m<sup>3</sup> de Na<sub>2</sub>O equivalente.

#### 2.4.2 Factores necessários à ocorrência de reacções álcalis-sílica

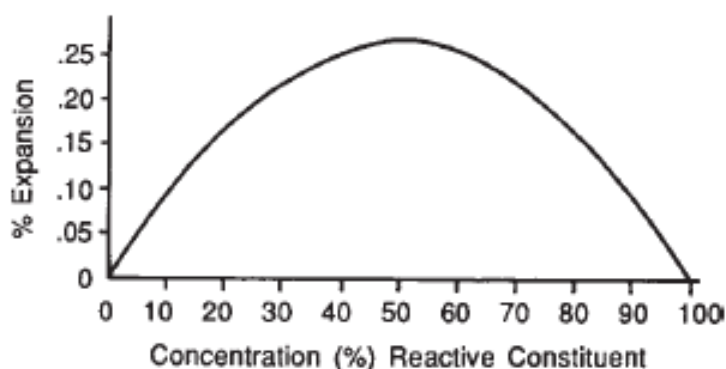


*Fig.7 – Diagrama alusivo aos componentes necessários para que as RAS ocorram, bem como as interligações necessárias.*

As RAS desenvolvem-se apenas em determinadas condições. Actualmente sabe-se que se estiverem reunidas determinadas proporções de álcalis e sílica reactiva no betão, a reacção ocorrerá. Sabe-se ainda, que as concentrações de sílica reactiva são cruciais para que a reacção tenha início, bem como a intensidade com que esta se dá e consequente grau de expansão no betão. Apelidou-se de “péssimas proporções” às quantidades de sílica reactiva e concentração de álcalis que provocam a máxima expansão no betão, figura 7 [1].

Tal como em qualquer reacção química, haverá um reagente limitante (geralmente aquele que se consome totalmente) e um reagente em excesso. A reacção ocorrerá e produzirá expansão no betão, enquanto os reagentes da reacção estejam disponíveis e

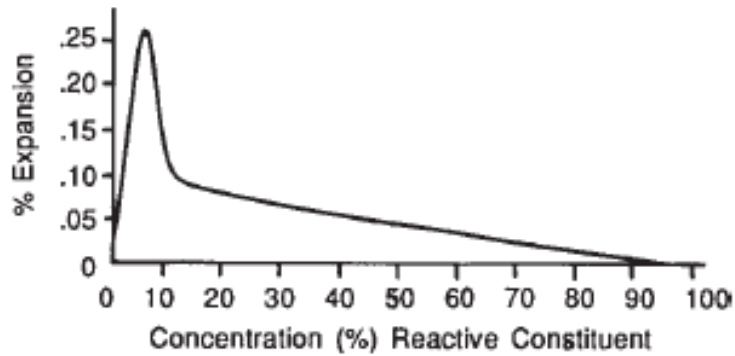
em condições de reagirem. Assim, se os álcalis presentes na pasta do cimento forem considerados o reagente limitante, a reacção dar-se-á até a concentração de álcalis ser a suficiente para estes reagirem com a sílica reactiva. Contudo, sabe-se que existe um valor para a concentração de sílica reactiva, abaixo do qual as RAS não evoluem no sentido directo da reacção (formação de produto). Conclui-se assim que existe uma certa quantidade de sílica reactiva que origina uma expansão máxima do betão. Este teor crítico depende da qualidade do betão, sendo mais elevado em betões com menor razão água-cimento e maior quantidade de cimento. Nestes casos, a razão entre os teores de sílica reactiva e de álcalis, que conduzem a uma expansão máxima, é geralmente na ordem dos 50%, Figura 8 [1].



*Fig.8 – Gráfico que ilustra a variação da taxa de expansão do betão em função do teor crítico de sílica reactiva presente no mesmo [1].*

O gráfico da figura.8 ilustra o modelo mais simples, onde a taxa de reacção e de expansão estão a ser controladas pela razão de álcalis-sílica, onde ambas as concentrações de reagentes são igualmente importantes para a reacção nas condições referidas anteriormente [1].

Se tivermos um betão cujos agregados reactivos possuam uma maior taxa de remoção de substâncias alcalinas, do que o caso ilustrado anteriormente (maior reactividade), teremos uma condição de “péssimas proporções” com um pico de taxa de expansão máxima do betão mais deslocado para a esquerda do gráfico, isto é, a eficiência da reacção será maior com menor presença de agregados no betão, Figura 9 [1].



**Fig.9** – Gráfico que ilustra a variação da taxa de expansão do betão em função do teor crítico de sílica reactiva presente no betão, para agregados com maior concentração de material reactivo [1].

*Hobbs* sugere que tanto a concentração de álcalis, bem como a percentagem de agregados reactivos, devem ser consideradas em conjunto e que haverá uma "relação crítica" de álcalis solúveis em água e sílica reactiva, para a produção de expansão e conseguinte quebra de uma amostra de argamassa num determinado espaço temporal. Tal "razão crítica" irá depender da natureza do material reactivo no betão e da concentração de álcalis presente nos fluidos dos poros da amostra [1].

De uma forma geral, o aparecimento, evolução, intensidade e velocidade da reacção das *RAS*, depende principalmente dos seguintes factores [18]:

- Quanto maior for o teor de álcalis no cimento presente no betão, maiores serão as expansões;
- Quanto mais desorganizada e instável for a estrutura dos minerais presentes nos agregados, mais intensamente surgirão as *RAS*, principalmente devido à presença de sílica reactiva;
- Em ambientes com níveis de humidade superiores a 80-85%, maior será a incidência das *RAS*;
- A temperatura também tem grande influência no desenvolvimento das *RAS*, nomeadamente na velocidade da reacção, tendo o aumento da temperatura influência no aumento da velocidade da reacção.

### 2.4.3 Os iões metálicos alcalinos como álcalis <sup>[1]</sup>

Do ponto de vista químico ácido-base, os álcalis são substâncias químicas que libertam iões hidróxido em soluções aquosas. Entre os álcalis mais fortes incluem-se, numa matriz como o cimento, os óxidos e hidróxidos dos metais alcalinos. Assim, é comum atribuir, aos iões dos metais alcalinos, a designação de álcalis. Os iões dos metais alcalinos derivam dos elementos do primeiro grupo da tabela periódica, sendo que apenas o sódio e o potássio têm maior importância na química do cimento [2].

Os álcalis supracitados presentes no betão provêm essencialmente do cimento, mas também podem derivar de fontes externas ao próprio betão, como por exemplo da água utilizada no processo de homogeneização do cimento, de aditivos químicos, ou dos próprios agregados contendo minerais ricos em álcalis (feldspato e micas), que em alguns casos também podem libertar álcalis ao longo do tempo. Os álcalis podem também derivar de águas superficiais ou subterrâneas em contacto com as estruturas de betão [1].

Em alguns países com Invernos severos, o cloreto de sódio é utilizado como sal descongelante, tornando-se uma fonte de álcalis para o betão. Também a exposição do betão à água do mar, principalmente em zona de marés que criam ciclos de molhagem e secagem, pode contribuir com álcalis para o betão. Alguns estudos verificaram, contudo, que a exposição ao cloreto de sódio não cria expansões se o betão tiver um baixo teor em álcalis [2].

Provenientes da matéria-prima utilizada para o fabrico do cimento, os álcalis do cimento *Portland*, o cimento mais usado no fabrico do betão, encontram-se fundamentalmente sob a forma de sulfatos, silicatos e aluminatos [2].

A presença de álcalis no cimento resulta do processo de calcinação do *clínquer*. O *clínquer* é o principal composto do cimento *Portland*, constituído principalmente pelos seguintes constituintes:

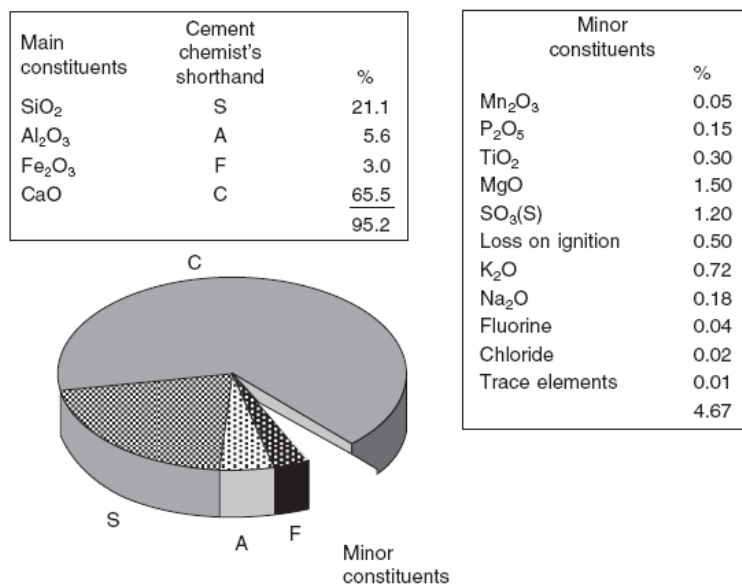
<sup>[1]</sup> Na verdade, estes iões metálicos não possuem propriedades alcalinas na água. O que possui propriedades alcalinas são os respectivos metais. A atribuição desta designação, aos iões metálicos Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, deve estar relacionada com o facto dos respectivos hidróxidos (NaOH e KOH, que se formam no decurso das reacções de solubilização dos constituintes do cimento) ou óxidos (Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O, que existem nos cimentos) serem álcalis (bases) fortes.

**Tabela I** – Constituintes do clínquer do cimento Portland [2].

Composto	Fórmula	Abreviatura
Silicato tri-cálcico ou <i>Alite</i>	$(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$	<b><i>C<sub>3</sub>S</i></b>
Silicato di-cálcico ou <i>Belite</i>	$(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$	<b><i>C<sub>2</sub>S</i></b>
Aluminato tri-cálcico ou <i>Aluminato</i>	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$	<b><i>C<sub>3</sub>A</i></b>
Alumino-ferrato tetra-cálcico ou <i>Ferrite</i>	$(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	<b><i>C<sub>4</sub>AF</i></b>

O  $C_3S$  é o principal componente do cimento, presente em teores acima dos 50%. Confere ao cimento uma certa resistência a ataque por sulfatos. O  $C_2S$ , em termos percentuais é o segundo componente do cimento, com teores que podem ir dos 10% aos 60%. Em relação ao  $C_3S$  reage mais lentamente, o que faz do  $C_3S$  o composto que mais contribui para a resistência do betão nas primeiras idades, e que mais contribui para a resistência final deste. O  $C_3A$  está presente no cimento em teores dos 3% aos 10%. O  $C_4AF$  predomina entre os 5% a 10% no betão. Reage lentamente com a água, contribuindo pouco para a resistência mecânica do betão [11].

Com a evolução do processo de fabrico do cimento, os valores de álcalis presentes neste foram variando até aos dias de hoje, onde a grande ambição é conseguir os níveis de concentrações mais baixos. Como podemos observar na Figura 10, o *clínquer* é constituído principalmente por quatro tipos de óxidos: CaO (óxido de cálcio), SiO<sub>2</sub> (sílica), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de ferro) [7].



**Fig.10** – Composição típica do clínquer do cimento Portland [7].

A predominância do óxido de cálcio (CaO) tem um efeito considerável nas propriedades e comportamento do cimento enquanto ligante, principalmente em termos de durabilidade. Este representa mais de 60% da constituição do cimento *Portland* [8].

Durante o processo de calcinação do *clínquer*, os íons K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> são vaporizados devido às altas temperaturas dos fornos. À medida que o *clínquer* é transportado através do forno, dá-se a condensação dos mesmos, criando uma camada superficial de álcalis. Parte dos álcalis permanecem na superfície do *clínquer*, enquanto que outra fica retida no seu interior. Quando se dá a hidratação do betão, os álcalis que se encontram à superfície do *clínquer* do cimento são os primeiros a reagirem com a água, sendo os que se encontram no seu interior, os que são menos atacados primeiramente mas que ao longo do tempo irão reagir [2].

A composição de álcalis no cimento *Portland* é por convenção calculada a partir do óxido de sódio equivalente, através da equação [1]:

$$Na_2O_{equiv} = Na_2O + 0.658 (K_2O)$$

O valor 0.658 da expressão é obtido pela razão entre as massas dos dois óxidos [1].



Os álcalis são apenas parcialmente incorporados nos produtos de hidratação do cimento e são facilmente solúveis na água dos poros, o que faz com que a concentração de iões hidroxilo aumente, incrementando o pH da solução de cerca de 12.4 para um valor entre 13 e 14. No betão, com um elevado teor em álcalis, o pH varia entre 13.5 e 13.9, enquanto que no betão com baixo teor em álcalis varia entre 12.7 e 13.1 [2].

#### **2.4.4 A influência de sais no pH da solução intersticial do betão**

O pH da solução no betão é um factor muito importante, dado que basicamente traduz a concentração de álcalis que temos presente na argamassa.

Ao expormos um betão a condições agressivas de altas concentrações salinas, podemos estar a contribuir para o aumento das *RAS*. Por exemplo, a exposição de estruturas à água do mar, isto é, à presença de cloreto de sódio. Este tipo de sal é praticamente neutro em solução aquosa, o que pode levar a um equívoco comum no qual se argumenta que a captação destes tipos de sais pelo betão não devem afectar o pH do cimento porque se tratam de sais neutros, e portanto não contribuem para as reacções álcalis-agregado. Na verdade este argumento é incorrecto, porque contempla só a química ácido-base e negligencia os equilíbrios de complexação e troca iónica, em soluções salinas concentradas. Na presença de cimentos, os aniões de um sal neutro como o cloreto ou sulfato, podem reagir com os componentes da pasta de cimento. Por exemplo, os cloretos são parcialmente removidos da solução pela incorporação no betão sob a forma de cloroaluminatos, enquanto o sulfato é completamente removido da solução por incorporação no betão como monossulfatos ou trissulfatos (etringite). Contudo, como a electroneutralidade da solução deve ser mantida, as diversas fases do cimento agem como trocadores de aniões, removendo, os iões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  da solução intersticial dos poros, ao mesmo tempo que libertam iões  $\text{OH}^-$  em concentrações suficientes para manterem a neutralidade da solução. Por outras palavras, a insolubilidade relativa dos hidratos, como os de cloro ou alumino-sulfatos, garante que, independentemente da fonte de sais alcalinos e do seu pH, e independentemente do pH inicial do fluido dos poros do cimento, a absorção de sais alcalinos concentrados tende a aumentar o seu pH.

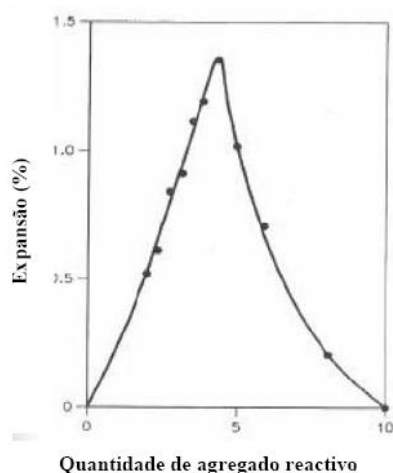
É de realçar mais uma vez que as reacções álcalis-agregado não estão directamente condicionadas pela concentração de iões alcalinos, mas sim pelos iões hidroxilos que estão presentes na solução intersticial do cimento. A adição de soluções ricas em sais alcalinos gera uma adição adicional de iões hidroxilo, e, portanto, contribuem para o aumento do pH. Contudo, este aumento do pH não é directamente proporcional à adição de iões  $\text{OH}^-$ , cessando quando a capacidade de troca iónica dos hidratos se esgota, fazendo com que o mecanismo de remoção de aniões da solução seja cada vez mais fraco.

Sumamente, a influência de alcalinidade extra nos fluidos dos poros do betão expressa-se através de uma escala logarítmica, o pH. A escala de pH relaciona as concentrações relativas de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  presentes numa solução, através do produto iónico da água,  $K_w$ . Em condições neutras, as concentrações de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  são baixas e semelhantes, mas em soluções alcalinas ou fortemente alcalinas, as concentrações de  $\text{OH}^-$  são superiores às de  $\text{H}^+$ . Com a adição de sais alcalinos, como sódio e o potássio, a partir de fontes externas, a alcalinidade do betão tende a aumentar, quer seja devido às propriedades básicas dos aniões (óxido e hidróxido), ou sua capacidade de adsorção, por troca iónica (cloreto e sulfato) [2].

#### **2.4.5 A sílica e a formação do gel álcalis-sílica**

É dos agregados que constituem o betão, que provém a maior parte de *sílica reactiva*. Esta, em meio fortemente alcalino formará o gel expansivo nos fluídos intersticiais do betão [1].

Não é necessário existir sílica reactiva em grandes quantidades no betão, para que as RAS tenham início e se desenvolvam. De facto, já se verificou em estruturas bastante danificadas pelas RAS, que a percentagem de sílica reactiva era de 2% [1].



**Fig.11** – Gráfico que relaciona a influência da quantidade de agregado na expansão do betão [1].

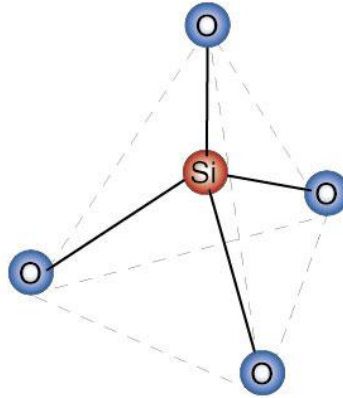
De acordo com o gráfico da Fig.11, verifica-se que até uma determinada percentagem, a expansão aumenta com o aumento da quantidade de agregado, até que chega a um ponto a partir do qual, embora aumentando a quantidade de agregado reactivo, a expansão diminui. Temos então um pico de expansão.

O aumento ou diminuição da expansão, relativamente à concentração de constituintes reactivos, é variável. Isto por depender do tipo de agregado e da granulometria, bem como das proporções de agregado, água e álcalis existentes na amostra [1]. Na tabela II enumeram-se alguns dos minerais ricos em sílica que contribuem para ad RAS.

**Tabela II** – Alguns minerais ricos em sílica que contribuem para as RAS [1].

Mineral	Observações
Sílica opalina	Altamente reactiva. Pode surgir como constituinte primário ou secundário em certas rochas.
Calcedónia	De reactividade moderada. É um constituinte minoritário em poucas rochas.
Vidro vulcânico	Reactivo em alguns casos. Um constituinte comum de rochas de origem vulcânica como o basalto.
Cimento silicioso / Quartzo criptocristalino	Certos tipos de grauvaques.

Pode-se descrever a unidade estrutural básica da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) como um íon  $\text{Si}^{4+}$  coordenado com quatro íons oxigênio  $\text{O}^{2-}$ , com disposição em tetraedro [2] (figura 12).

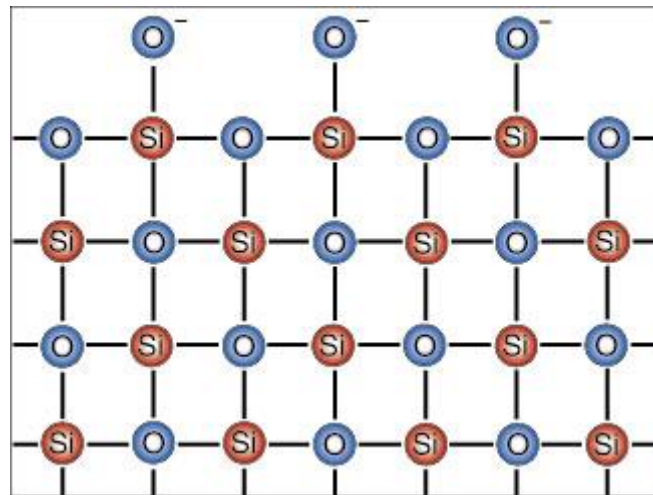


*Fig.12 – Representação de uma unidade estrutural básica da sílica [12].*

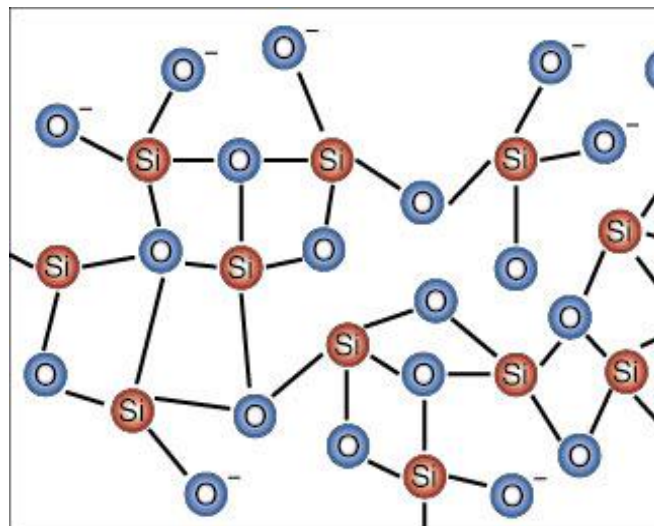
Assim, as partículas de sílica são compostas por tetraedros ligados entre si pelos seus vértices. Cada vértice está ocupado por um oxigênio comum a dois tetraedros. A sílica pode ser de três tipos diferentes de estruturas:

- Sílicas cristalinas;
- Sílicas amorfas.

Nas formas de sílica cristalina a estrutura interna dos tetraedros apresenta-se sob formas coordenadas, estando estes ligados de modo a criar uma rede tridimensional devidamente estruturada. O mesmo não se verifica nas formas amorfas, que são formadas por uma estrutura interna [2].



(A)



(B)

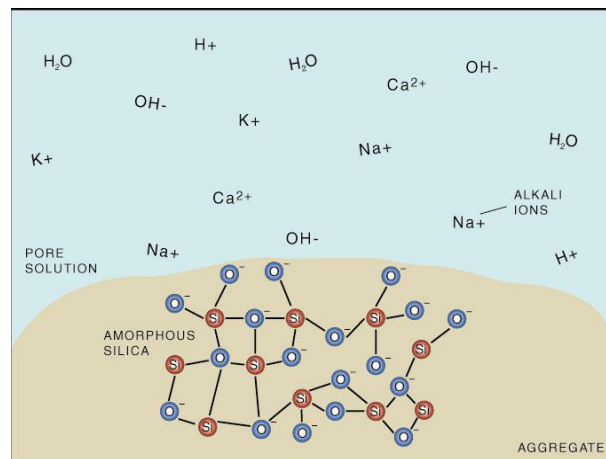
**Fig.13** – *Sílica cristalina (A), sílica amorfa (B)* [12].

Os agregados siliciosos com estruturas amorfas, como a opala que é o vidro natural, destacam-se como sendo particularmente susceptíveis ao ataque dos álcalis. Qualquer agregado que tenha sílica na sua constituição tem potencial para participar na RAS. O tipo de quartzo altamente cristalino, possui na sua superfície ligações Si-O polarizadas negativamente que possibilitam a ocorrência de RAS [1].

### 2.4.5.1 Mecanismo da Reacção

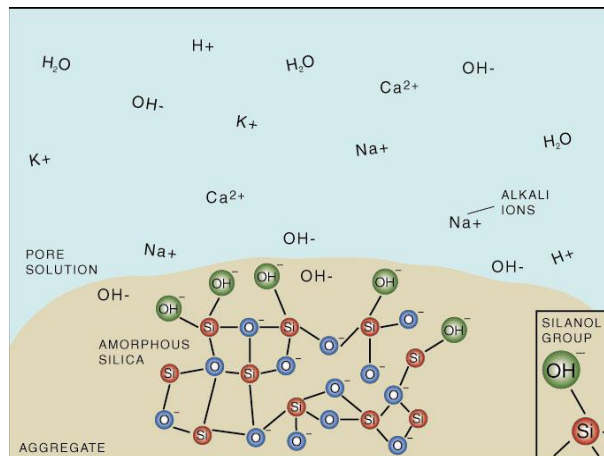
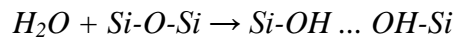
O termo reactivo refere-se aos agregados siliciosos que têm tendência a reagir quando expostos a soluções aquosas altamente alcalinas na matriz do betão, e consequentemente, que reagem com os hidróxidos alcalinos (sódio e potássio) formando o gel álcali-sílica [27].

A estrutura da sílica interna, isto é, o plano que não está em contacto com a superfície hidratada, apresenta-se com as cargas neutralizadas e equilibradas interiormente, enquanto que à superfície hidratada dos poros, o ião oxigénio está ligado somente a um ião de silício, ficando uma carga negativa desequilibrada. Por sua vez, a solução dos poros do betão é rica em iões álcalis como os iões hidróxido, sódio, potássio e água (Figura14).



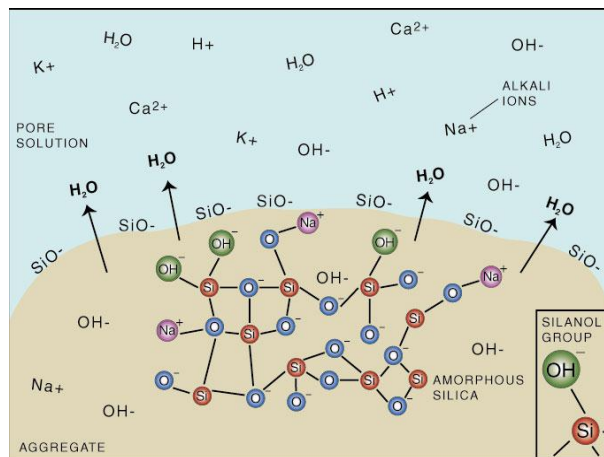
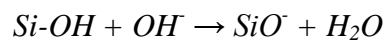
**Fig. 14** – Esquema elucidativo da superfície da sílica em contacto com a solução intersticial dos poros do betão [12].

Na superfície dos agregados siliciosos, o tetraedro não fica completo e as cargas negativas do oxigénio e positivas do silício não são compensadas. O ião  $H^+$  combina-se com o  $O^{2-}$  na presença de água, enquanto o ião hidroxilo  $OH^-$  se combina com o  $Si^{4+}$ , dando origem deste modo ao tetraedro e formando uma superfície com grupos hidroxilo,  $-OH$  (Figura 15).



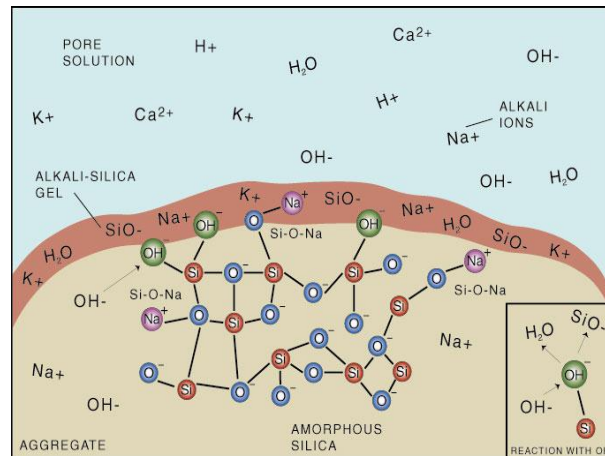
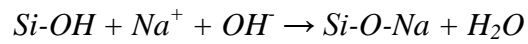
**Fig.15** – Formação do tetraedro  $Si-OH \dots OH-Si$  [12].

A ligação mais débil do átomo de hidrogénio com o oxigénio no grupo -OH potencia a produção de iões  $H^+$  livres por ionização em meio aquoso. A libertação de algum hidrogénio durante a ionização torna a superfície das partículas de sílica num ácido fraco (Figura16).



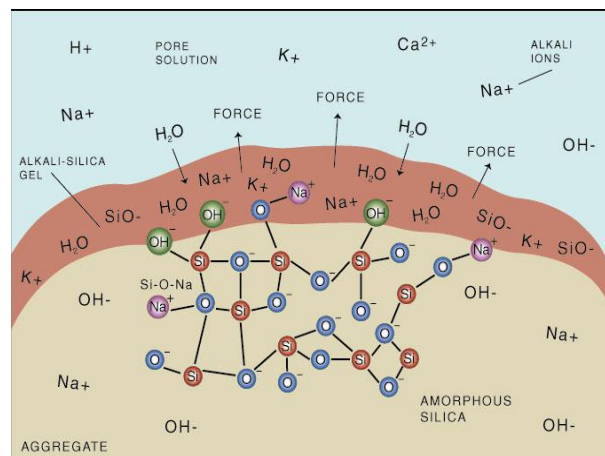
**Fig.16** – Libertação de iões  $H^+$  na solução intersticial [12].

Os grupos superficiais de  $\text{SiO}^-$  que se formam são atacados pelos cátions alcalinos que se encontram na solução intersticial do betão, formando o gel álcalis-sílica à volta do agregado (Figura 17).



**Fig.17** – Formação do gel álcalis-sílica [12].

O gel, em contacto com água, expande, exercendo uma pressão osmótica na pasta de cimento e agregados em redor, que irá levar ao aparecimento de fissuras (Figura18).



**Fig.18** – Expansão do gel álcalis-sílica [12].



Existem diversas formas de se detectar as *RAS* em estruturas de betão. Uma das formas de se detectar os produtos deste tipo de reacção é através da análise por Microscopia Electrónica de Varrimento (*MEV*) ou *Scanning Electron Microscope* (*SEM*), a qual foi utilizada neste estudo, com o auxílio de um *MEV* HITACHI 3700N.

Existe actualmente um consenso entre os investigadores relativamente à evolução da *RAS*, embora não estejam bem definidos todos os aspectos do processo, nomeadamente da formação do gel expansivo.

Sabe-se que a reacção é sensível à temperatura, podendo esta acelerar o processo embora não afecte significativamente a sua amplitude. Também a influência da humidade é crucial para a ocorrência da reacção.

A reacção é limitada pela quantidade de reagentes e não de produto. Isto significa que a reacção continuará enquanto existirem reagentes, independentemente da quantidade de gel produzida [2].

#### **2.4.5.2 Tipos de textura de gel álcalis-sílica**

O gel álcalis-sílica encontrado em amostras afectadas pela reacção *RAS* é fundamentalmente constituído por Si, Ca, Na e K. Geralmente, a observação do gel no *SEM* faz-se junto a microfissuras já instaladas pela expansão do mesmo, bem como junto de agregados ou poros da pasta [25].

O gel pode-se apresentar em diversas fases, sendo 3 delas as mais comuns de observar [25]:

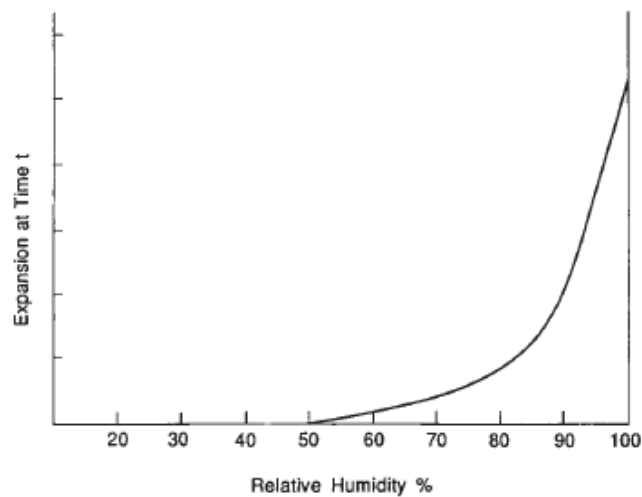
- Gel sob a forma amorfa linear ou com fissuras;
- Gel cristalizado sob a forma de rosáceas;
- Gel semi-cristalizado botrioidal.

#### 2.4.6 A Humidade

Como já foi referido, as *RAS* só se desenvolvem na presença de água, álcalis e sílica reactiva em determinadas proporções. A água é um dos componentes necessários à reacção, em quantidades elevadas e compreendidas entre 75 e 90%.

No desenvolvimento da *RAS*, a água transporta os catiões dos metais alcalinos e os iões  $\text{OH}^-$ , sendo depois absorvida pelo gel álcalis-sílica entretanto formado. Com a absorção de água, o gel pode expandir e criar pressão entre a pasta endurecida e os agregados. O aumento da humidade pode conduzir a expansões elevadas de gel, dependendo da quantidade de gel formada que, com o aumento de volume, provocam fissuras no betão [2].

A água tem um efeito duplo na *RAS*, isto é, ela influencia a velocidade de expansão no momento de formação dos produtos da reacção sendo considerada um agente reactivo (figura 19), enquanto, por outro lado, assegura o transporte das diferentes espécies reactivas, sendo considerada um meio reaccional.



**Fig.19** – Gráfico que relaciona a influência da humidade relativa na expansão do betão pelo efeito das *RAS* [1].

### **3. As adições químicas de lítio e as RAS**

#### **3.1. As adições químicas no combate às RAS**

A necessidade de se travar o fenómeno que é o ataque químico pelos álcalis no betão, levaram à descoberta da efectividade e eficácia no combate às RAS através da adição química de compostos inibidores da reacção. Assim, provou-se que certos iões conseguem inibir e reduzir com bastante significado as RAS no betão, tal como é o caso do lítio abordado neste trabalho.

#### **3.2. O Lítio**

O lítio é um metal alcalino pertencente ao Grupo 1A. Os metais alcalinos têm todas baixas energias de ionização e, portanto, uma maior facilidade para perderem o seu único electrão de valência. De facto, na grande maioria dos seus compostos encontram-se sob a forma de iões monopositivos. Estes metais são tão reactivos, que nunca são encontrados na Natureza no seu estado livre.

##### **3.2.1. A influência do lítio na mitigação das RAS**

Segundo N. Hasparyk, o segredo do lítio na inibição das RAS resulta do facto do ião  $\text{Li}^+$  possuir um raio iónico pequeno e uma densidade de carga superficial elevada, que facilita a sua reactividade com os produtos da reacção, permitindo a formação de produtos cristalinos não expansivos [18].

Na tentativa de mitigar as RAS, reconheceu-se a necessidade de se desenvolverem técnicas que de alguma forma extinguissem estas reacções ou que as travassem, quando estas já se tinham desenvolvido em determinada estrutura de betão. Recorreu-se então à

adição química de compostos que de alguma forma prevenissem o aparecimento das *RAS*, sem afectarem as propriedades mecânicas do betão.

Foram C.Trembley, McCoy e Caldwell (1951) os primeiros a relatar que as expansões no betão, causadas pelo aparecimento das *RAS*, poderiam ser inibidas através de adições químicas. Desde então, diversos estudos que foram desenvolvidos demonstraram que vários tipos de sais de lítio são efectivos no combate e prevenção das *RAS*, quando usados em quantidades suficientes [19].

Apesar de os mecanismos pelos quais o lítio reduz as expansões no betão não serem completamente compreendidos, é evidente que o lítio afecta a natureza do gel resultante da acção das *RAS*, tornando-o não expansivo. O produto da reacção (gel) ainda se forma, mas o lítio impede a sua capacidade para absorver água e se expandir.

Pensa-se que o lítio poderá desempenhar as seguintes funções na mitigação das *RAS* [27]:

- Alteração nos produtos da reacção das *RAS*, resultando num produto com uma natureza menos expansiva;
- Redução da dissolução da sílica na matriz do betão;
- Redução da repolimerização da sílica em silicatos;
- Possível redução das forças repulsivas entre as partículas coloidais de gel álcalis-sílica formadas na reacção.

O nitrato de lítio,  $\text{LiNO}_3$ , provou ser o sal com maior impacto positivo. Contudo, a sua efectividade varia consoante a concentração de álcalis presente no cimento, bem como o tipo de agregados reactivos que se encontram no betão. O uso de  $\text{LiNO}_3$ , um sal neutro inteiramente solúvel, não gera um aumento significativo na concentração de iões hidróxido reduzindo assim o risco de aceleração das *RAS*, ao mesmo tempo que a sua introdução promove a inibição das mesmas [19].

De acordo com N. Hasparyk, o facto do mecanismo ou mecanismos pelos quais os sais de lítio reduzem as expansões no betão, é talvez o obstáculo a ser ultrapassado para o uso prático de tais adições químicas. Sem conhecer o mecanismo da reacção é difícil prever a eficiência de uma adição química, de forma a determinar a duração do seu controlo na expansão e de estabelecer as quantidades necessárias a esse controlo. Outro obstáculo, para o uso prático das adições químicas de sais de lítio, está ligado ao factor

ambiental, dado que grande parte das estruturas que padecem desta patologia se tratam de obras hidráulicas, e onde há um grande risco de contaminação de águas e solos por alguns destes compostos [18].

B. Fournier afirma que os compostos de lítio: LiF, LiCl, LiBr, LiOH, LiOH<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O, LiNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, são eficientes na redução das expansões causadas pela RAS no betão, quando estes são usados nas dosagens apropriadas [20].

Segundo D. J. F. Silva, foram propostos diversos mecanismos que descrevem os efeitos dos compostos à base de lítio na redução das expansões associadas às RAS, sendo que pesquisas como as de Feng *et al.*[20] mostraram que o lítio altera a composição do gel das RAS, resultando num produto com uma baixa capacidade de absorver água e por consequência, expandir. Como já foi referido anteriormente, o nitrato de lítio (LiNO<sub>3</sub>) é considerado o sal mais promissor, no que toca ao combate das RAS através da impregnação de lítio, isto porque não contribui com iões hidróxido, não aumentando portanto o pH do meio [21].

### 3.2.2. Cálculo da dosagem de lítio

A dosagem de lítio deve ser baseada no equivalente alcalino (Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>) contido no cimento Portland. Esta dosagem é calculada através da razão da concentração molar do óxido de lítio pela concentração molar do óxido de sódio [21]:

$$\frac{Li_2O}{Na_2O_{eq}} = \frac{Li}{Na_{eq}}$$

Assim, Li / Na<sub>eq</sub> poderá ser usado permutavelmente como Li<sub>2</sub>O / Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>.

Segundo Folliard, vários estudos realizados com lítio indicam uma maior eficiência na redução das expansões, quando o composto é utilizado na forma de LiNO<sub>3</sub> com uma relação molar Li/Na<sub>eq</sub> de 0,74, além de não aumentar o pH [21].

Feng, analisou vários trabalhos de investigação que utilizaram compostos de lítio, chegando à conclusão que a relação molar ( $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$ ) necessária para um eficiente controlo das *RAS* situa-se geralmente na faixa dos 0,67 a 1,20, para a maioria dos compostos de lítio estudados e 0,72 a 0,93 para o  $\text{LiNO}_3$  [21].

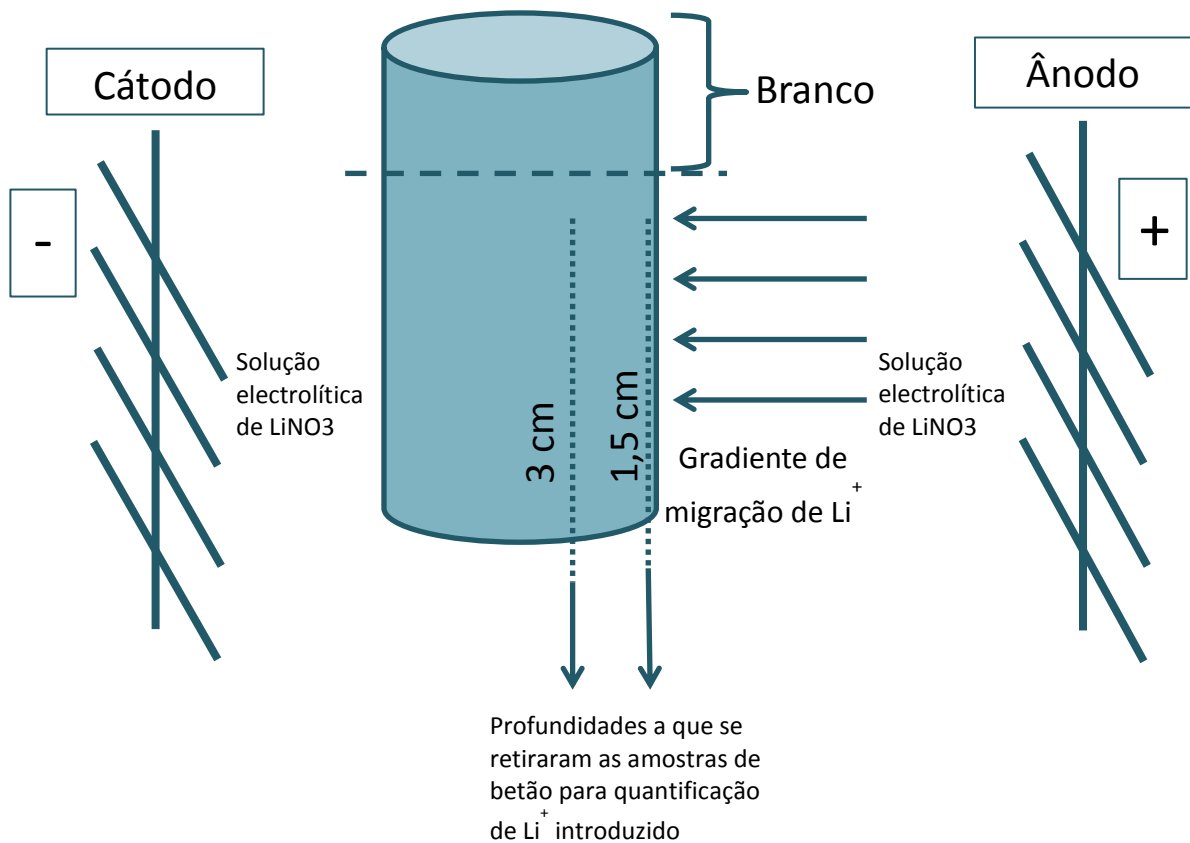
## 4. Descrição do Método Experimental

### 4.1. Introdução de lítio através de um método electroquímico

Neste trabalho experimental pretendeu-se recorrer à introdução de lítio no betão, através de um método electroquímico. O método de introduzir lítio no betão utilizado neste estudo foi primeiramente utilizado por *Page* em 1992. Esta técnica baseia-se no método electroquímico de extracção de cloretos, *Electrochemical Chloride Extraction (ECE)*. No *ECE* tem-se por objectivo a remoção de cloretos da estrutura de betão em causa, através da aplicação de corrente eléctrica, directamente entre a armadura de ferro ou aço, que irá desempenhar a função do cátodo, e o ânodo que será colocado temporariamente na superfície exterior da estrutura [17].

O ânodo é geralmente uma rede de titânio imersa num electrólito, que é uma solução aquosa alcalina. Uma vez aplicada uma diferença de potencial no sistema, os iões carregados negativamente ( $\text{Cl}^-$ ) migram da armadura para o ânodo carregado positivamente, possibilitando a remoção de grandes quantidades de iões cloreto de uma estrutura em relativamente pouco tempo (6 a 10 semanas) [17].

O método de introdução de lítio no betão consistiu na construção de um sistema semelhante ao de uma célula electrolítica, em que existia um meio poroso (betão) que fazia a divisão entre dois reservatórios de solução de  $\text{LiNO}_3$ , tal como descrito no esquema ilustrado na figura 20. Cada compartimento tem respectivamente o ânodo e o cátodo, que se fizeram variar entre aço inoxidável e titânio. O processo electrolítico deste método é análogo à extracção de iões cloreto do betão. Da mesma forma que os iões cloreto migram da matriz do betão, atraídos pela carga positiva do ânodo, os iões de  $\text{Li}^+$  presentes na solução de  $\text{LiNO}_3$  que se encontra no compartimento do ânodo, são obrigados a atravessar a matriz porosa do betão, atraídos para o compartimento do cátodo.

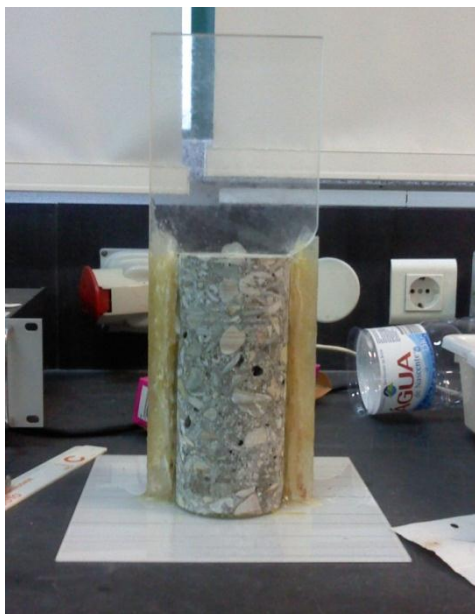


*Fig.20 – Esquematização da montagem utilizada para os ensaios de introdução de lítio pelo método electroquímico.*

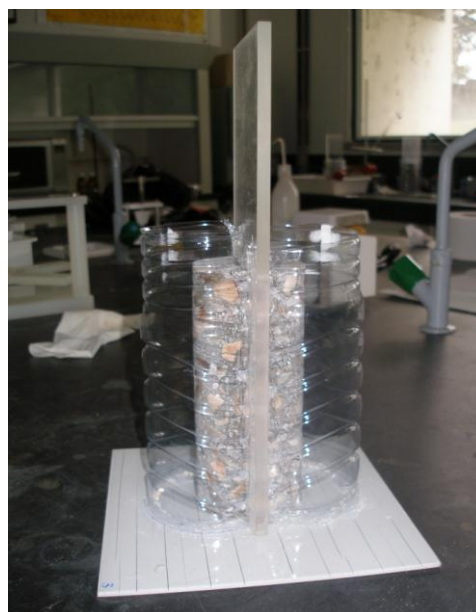
Em trabalhos de investigação anteriores, o método já foi aplicado [15]. Contudo as soluções utilizadas no ânodo e cátodo foram, respectivamente, solução de lítio e água. Ao aplicar um determinado valor de potencial entre o ânodo (na solução de lítio) e o cátodo (na água) os iões lítio são conduzidos por migração no sentido descendente forçando a sua entrada no betão. Pelo contrário, neste trabalho experimental utilizou-se em ambos os reservatórios nitrato de lítio, com a finalidade de se aumentar a condutividade da solução da célula electroquímica construída, e assim, a eficiência do processo electroquímico.



Nas figuras 21, 22 e 23, seguem-se alguns dos passos necessários à construção deste sistema electroquímico.

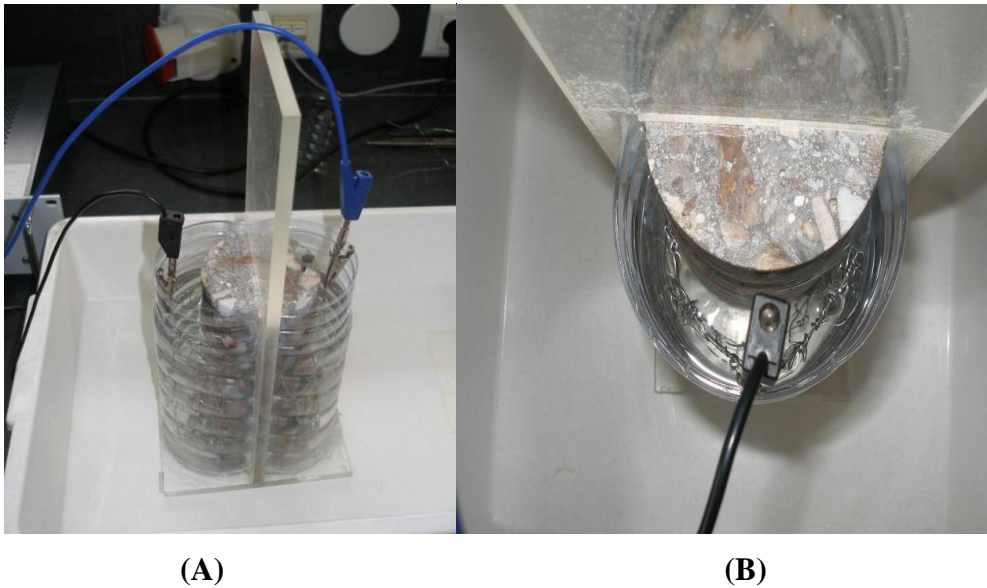


(A)

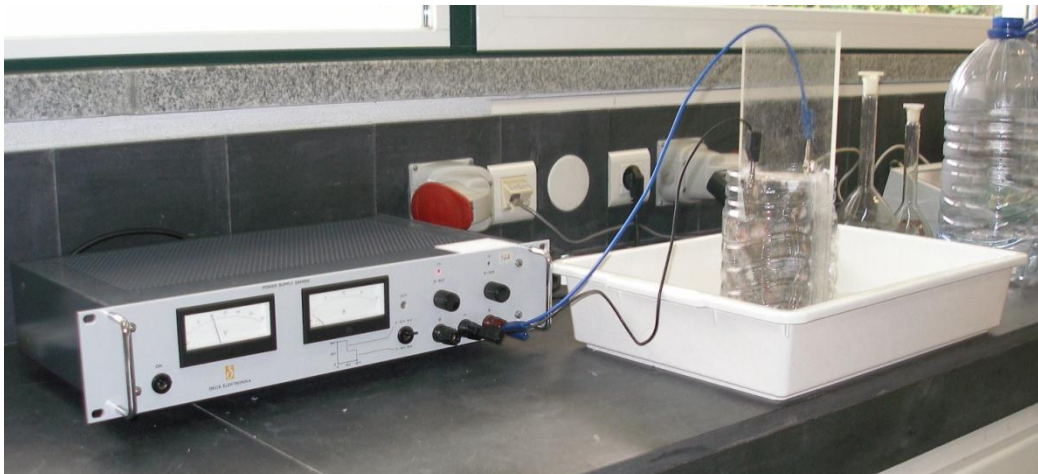


(B)

**Fig.21** – Montagem utilizada no processo electroquímico de introdução de lítio no betão, adoptada neste trabalho. (A) Primeira fase da montagem, ainda sem os devidos reservatórios para a solução de nitrato de lítio. (B) Segunda fase da montagem, já com os reservatórios para a solução de nitrato de lítio, onde mais tarde se colocaram os eléctrodos e respectiva solução.

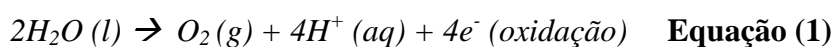


*Fig.22 - Montagem utilizada no processo electroquímico de introdução de lítio no betão, adoptada neste trabalho. Terceira fase da montagem, já com os reservatórios cheios de solução de nitrato de lítio 10% e com os eléctrodos ligados à fonte de alimentação (A). Em (B) eléctrodo imerso num dos reservatórios.*



*Fig.23 - Montagem utilizada no processo electroquímico de introdução de lítio no betão, adoptada neste trabalho. Quarta fase da montagem, ensaio a decorrer.*

Dado que a água é electroactiva nas condições em que a célula electrolítica opera (i.e., sofre oxidação no ânodo e redução no cátodo, tanto mais facilmente quanto maior é a diferença de potencial aplicada), foi tido em consideração o efeito de alteração do pH das soluções electrolíticas, de ambos os compartimentos. Como se sabe, a oxidação anódica da água é acompanhada da libertação de iões  $H^+$  (diminuição do pH, equação 1), enquanto a redução catódica é acompanhada da libertação de iões  $OH^-$  (aumento do pH, equação 2). As respectivas reacções podem ser traduzidas pelas seguintes equações químicas correspondentes:



Como a alteração de pH da solução pode ter um efeito negativo nas propriedades físico-químicas do betão (em especial, valores de pH extremos ou valores que se afastam do intervalo de pH admissíveis para o betão) foram realizados ensaios em que se controlou o pH das soluções do cátodo e do ânodo, recorrendo-se à adição de um ácido/base de forma a neutralizar as soluções. No caso do ânodo, cuja solução ficava ácida, o controlo de pH foi feito através da adição de pastilhas de NaOH de 24 em 24 horas. No que toca ao cátodo, onde a solução electrolítica ficava básica, adicionou-se 1 mL de solução de ácido nítrico concentrado. As respectivas medições de pH das soluções electrolíticas foram realizadas de 24 em 24 horas, recorrendo a um medidor de pH.

Para além da adição de um ácido/base para neutralizar as soluções electrolíticas, tentou-se ainda proceder à inversão dos eléctrodos de 12 em 12 horas (ensaio com a carote nº8), onde após a terceira inversão a reacção se tornou excessivamente exotérmica e surgiu o aparecimento excessivo de bolhas de gás junto dos eléctrodos.

**Tabela III – Ensaios realizados e respectivas condições experimentais.**

Nº Ensaio	Condições experimentais				
	Voltagem (V)	Solução LiNO <sub>3</sub> % (p/v)	Eléctrodos (Polaridade/Material)	Tempo (horas)	Observações
3	20	10	(+) Titânio (-) Aço Inoxidável	192	Medição de pH
4	20	10	(+)Aço Inoxidável (-)Aço Inoxidável	144	Sem controlo de pH
5	60	10	(+) Titânio (-) Aço Inoxidável	192	Medição de pH
6	-	10	-	4320	Imersão em solução
7	40	10	(+) Titânio (-) Aço Inoxidável	192	Medição de pH
8	20	10	(+)Titânio (-)Titânio	48	Inversão de Eléctrodos
9	20	10	(+) Titânio (-) Aço Inoxidável	24	Medição de pH
10	20	10	(+)Titânio (-)Titânio	72	Controlo de pH Adição de Ácido e Base
11	10	10	(+)Titânio (-)Titânio	96	Sem controlo de pH
12	10	10	(+)Titânio (-)Titânio	72	Controlo de pH Adição de Ácido e Base
13	15	10	(+)Titânio (-)Titânio	96	Controlo de pH Adição de Ácido e Base
14	15	10	(+)Titânio (-)Titânio	72	Sem controlo de pH

## 4.2. Ensaio de imersão em Nitrato de Lítio

Foi ainda realizado um ensaio, que consistia na imersão de um carote de betão em solução de  $\text{LiNO}_3$ , a fim de se testar o processo de imersão, na ausência de migração electroquímica à temperatura e pressão normal.



(A)



(B)

**Fig.24** – Ensaio de imersão em solução de  $\text{LiNO}_3$  a 10% (p/v).

As condições deste ensaio foram as seguintes:

- Banho de imersão em solução de nitrato de lítio a 10% p/v;
- Condições de pressão e temperatura normais;
- O ensaio decorreu durante 120 dias.

## 5. Parte Experimental

### 5.1. Quantificações de $K^+$ , $Na^+$ e $Li^+$

Para se dosear a quantidade de lítio introduzida nos carotes e a quantidade dos outros cátions alcalinos importantes, utilizou-se a técnica analítica da Fotometria de Chama de Emissão. Para o efeito procedeu-se previamente à amostragem dos carotes ensaiados, seguida de uma digestão ácida (com ácido clorídrico) das respectivas amostras, conforme se descreve a seguir.

#### 5.1.1. Amostragem e preparação das amostras

As amostras utilizadas para esta técnica laboratorial foram obtidas e preparadas de acordo com o seguinte procedimento:

- 1- Com o auxílio de um berbequim, com uma broca própria para betão, perfuraram-se os carotes em diferentes pontos (lado sujeito ao ânodo, cátodo e área não submersa na solução electrolítica), e até diferentes profundidades (1,5cm e 3,5 cm), recolhendo-se o pó resultante de cada furo, em recipientes devidamente identificados;
- 2- Dissolveu-se cerca de 1g de cada amostra em 10mL de água bidestilada e 10mL de ácido clorídrico (37%) num copo de 50mL;
- 3- De seguida, aqueceu-se a suspensão com o auxílio de uma placa de aquecimento a cerca de 150°C em constante agitação, sem deixar ferver durante 15 minutos;
- 4- Após o aquecimento, deixou-se repousar a suspensão cerca de 6 horas, de modo a que as partículas sólidas não digeridas sedimentassem no copo, de forma a se conseguir recolher uma alíquota do sobrenadante para um balão de 100mL, devidamente identificado com o número da amostra (ver Fig.25);



*Fig.25 – Suspensões resultantes das digestões ácidas, para análise quantitativa, por Fotometria de Chama de Emissão.*

- 5- Os sedimentos resultantes foram lavados com água bidestilada e aqueceu-se novamente a suspensão mantendo as mesmas condições anteriores.
- 6- Após o repouso da suspensão de 6 horas, recolheu-se o sobrenadante de modo a adicioná-lo à restante solução já no balão de 100mL, finalmente perfez-se o volume do balão com água bidestilada.

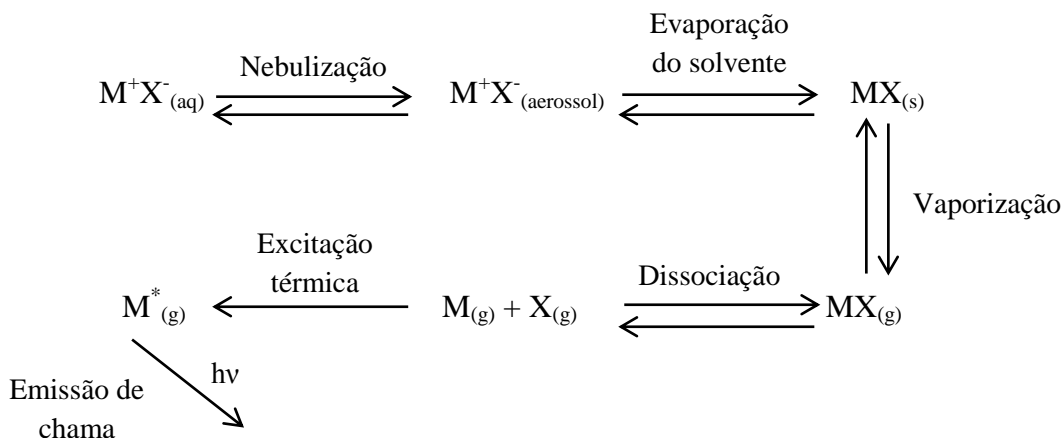
### **5.1.2 Análise quantitativa dos cátions $K^+$ , $Na^+$ e $Li^+$**

A quantificação dos iões  $Li^+$ ,  $Na^+$  e  $K^+$  foram realizadas recorrendo à Fotometria de Chama de Emissão, descrita pormenorizadamente no ponto 5.2.

## 5.2 Fotometria de Chama de Emissão

### 5.2.1 Fundamentos Teóricos

A fotometria de chama é uma das técnicas analíticas mais simples, baseadas em espectroscopia atômica. Neste caso, a amostra solubilizada numa solução homogénea, contendo os cátions metálicos em análise, é primeiramente nebulizada e depois incinerada por uma chama, onde ocorrem uma série de processos químicos (ver Fig. 26) induzidos pela energia térmica. Seguidamente a amostra é analisada através da quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou iónicas termicamente excitadas. Os elementos facilmente excitáveis na chama, em regra, o lítio, o sódio, o potássio e o cálcio, ao receberem energia térmica da chama geram espécies excitadas electronicamente. Estas espécies, quando regressam ao estado fundamental libertam parte da energia recebida sob a forma de radiação, em comprimentos de onda (frequência) característicos de cada elemento na região do UV-VIS [26].



**Fig.26** – Esquema simplificado da série de processos físico-químicos, a que é sujeita uma amostra, na Fotometria de Chama de Emissão.



Para se fazer o doseamento de um dado elemento metálico, numa dada amostra, selecciona-se (com a ajuda de um filtro existente no fotómetro de chama de emissão (Fig. 27)) e quantifica-se a radiação característica emitida pelo elemento em causa, esperando que esta seja proporcional à concentração deste.



*Fig.27 – Fotómetro de Chama de Emissão utilizado para se realizarem as quantificações dos iões  $K^+$ ,  $Na^+$  e  $Li^+$  (Flame Photometer JENWAY - PFP 7).*

### **5.2.2 Metodologia utilizada**

As análises através da Fotometria de Chama de Emissão, às diferentes amostras das soluções preparadas com o pó retirado dos diferentes carotes, de modo a se poder determinar as quantidades de  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Li^+$ , realizaram-se com o auxílio de um Fotómetro de Chama (Fig. 27), Flame Photometer JENWAY - PFP 7, com os respectivos filtros para a selecção da radiação de cada ião a quantificar. No doseamento de cada um dos elementos metálicos, preparou-se uma curva de calibração e quando se julgou necessário, procedeu-se à diluição das amostras. Foi ainda preparada uma solução de ácido clorídrico (ácido utilizado na digestão do pó de betão), com concentração idêntica à utilizada na preparação das amostras (solução-branco). A

concentração de cada elemento metálico, em cada solução-amostra ([A]) e solução-branco [(B)] foi obtida por interpolação do sinal medido na curva de calibração. Para eliminar qualquer contribuição metálica, proveniente do ácido utilizado na digestão, a concentração efectiva de cada metal ([M]), em cada solução-amostra, foi obtida subtraindo o valor de [B] ao valor de [A].

### **5.3 Microscopia Electrónica de Varrimento (*MEV*) / Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia (*EDS*)**

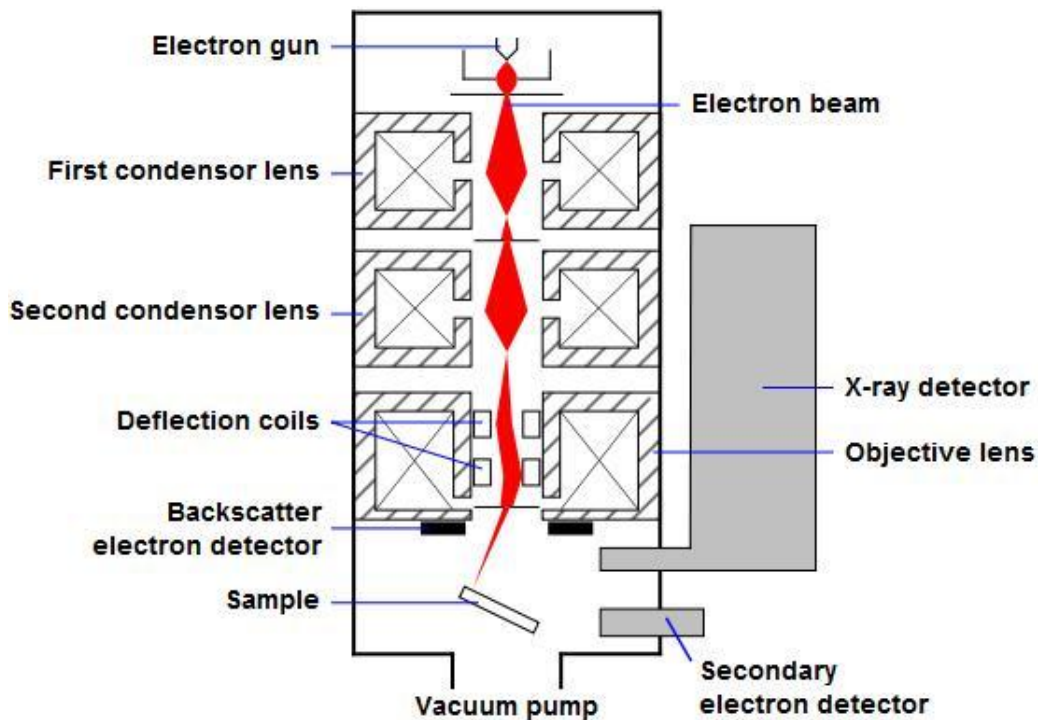
#### **5.3.1 Fundamentos Teóricos**

##### **5.3.1.1 Microscopia Electrónica de Varrimento (*MEV*)**

O Microscópio Electrónico de Varrimento (*MEV* ou *SEM*) é um instrumento muito versátil usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem por *MEV*, o resultado é uma imagem de alta resolução permitindo ampliações até 100.000X [16].

A versatilidade da microscopia electrónica de varrimento provém da possibilidade de se poder captar e medir diversas radiações provenientes das interacções electrão-amostra. Estas interacções podem revelar informação acerca da natureza da amostra incluindo a sua composição, a sua topografia e outras propriedades da amostra a analisar.

A técnica *MEV*, conforme pode ser observada na Fig.22, consiste basicamente numa coluna óptico-electrónica (canhão de electrões e sistema de lentes de condensação do feixe de electrões), da unidade de varrimento, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização de imagem.



*Fig.28 – Esquema dos constituintes de um SEM [16].*

O canhão ou fonte de electrões é usado para a produção do feixe de electrões com energia em quantidade suficiente para ser captada pelos detectores. Este feixe electrónico é então condensado por várias lentes electromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de electrões focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra [16].

A técnica de *MEV* produz imagens que são o resultado da detecção de electrões secundários (de baixa energia), ou de electrões retrodifundidos, emitidos da camada superficial da amostra devido à excitação gerada pelo feixe electrónico primário (incidente). O feixe de electrões rastreia a amostra, sendo que os detectores constroem a imagem final através do mapeamento da posição dos sinais detectados em relação à posição do feixe. É possível ainda detectar os raios-X resultantes igualmente da interacção do feixe com a superfície da amostra, em microscópios *SEM* equipados com *EDS* (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) [16].

As imagens *SEM* provêm da detecção de *electrões secundários* de baixa energia, originados a poucos nanómetros da superfície da amostra por interacções não elásticas do feixe com os electrões nas orbitais exteriores dos átomos da amostra. A intensidade

do sinal depende do número de electrões secundários que chegam aos detectores, daí resultando imagens com uma aparência tridimensional bem definida ou não [28].

Alternativamente podem detectar-se electrões retrodifundidos, que são electrões de alta energia provenientes da reflexão ou retrodifusão de electrões do feixe à superfície da amostra. Estes electrões são em menor número do que os electrões secundários e podem ser usados para detectar regiões da amostra com diferentes composições químicas, uma vez que a intensidade da imagem de electrões retrodifundidos tende a aumentar com o número atómico do material [28].

O uso da técnica de *SEM* requer ainda o revestimento de amostras de materiais não condutores com um material condutor (como o ouro), por forma a impedir quaisquer interacções electrostáticas entre a amostra e o feixe de electrões, prevenindo assim o aparecimento de artefactos nas imagens obtidas [16].

### **5.3.1.2 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (*EDS*)**

A técnica *MEV* para além de fornecer informação microestrutural de uma amostra, quando aliada ao sistema de espectroscopia de Raios X por dispersão de energia, *EDS*, pode-nos fornecer dados qualitativos da amostra podendo assim determinar a sua composição química.

O *EDS* baseia-se na detecção de raios-X libertados pela amostra. A produção de raios X deve-se à interacção dos electrões primários com os átomos da amostra. Estes podem provocar a remoção de electrões de camadas internas e libertação de raios X correspondente à transição de electrões de camadas mais externas para ocupar os lugares destes. Os raios X emitidos são característicos de cada átomo pelo que a energia dos raios X é assim característica da composição da amostra.

Esta análise é possível através da criação de um espectro que consiste na formação dos picos característicos para cada elemento presente na amostra. Para que se possa identificar os elementos dos diversos picos compara-se a energia dos mesmos com as energias dos elementos tabelados. No caso em estudo, o próprio programa já fornecia a identificação de cada pico.

Na microanálise química por espectroscopia de Raio-X por dispersão de energia (*EDS*) considera-se que acima de 10% em peso um elemento esteja presente em grande quantidade, entre 1 e 10% em pequena quantidade e menor que 1% apenas vestígios.

### **5.3.2 Metodologia utilizada**

As análises de *MEV* foram realizadas num microscópio electrónico de varrimento HITACHI 3700N com espectrómetro de raios X da marca BRUKER modelo Flasch 5010 nas amostras nº 4, nº6 e nº8 provenientes de vários ensaios com diferentes características associadas.

## **6. Apresentação e Discussão dos Resultados**

### **6.1. Caracterização química do betão – Determinação do teor em álcalis na solução-amostra**

Após submeter as carotes de betão, aos diversos ensaios de introdução electroquímica de lítio, descritos no ponto 5.1, procedeu-se à caracterização química das mesmas. O principal objectivo desta caracterização foi o de avaliar a quantidade de lítio que foi introduzida na matriz do betão, e correlacionar esta quantidade com as condições experimentais impostas em cada ensaio de migração electroquímica, tais como tempo decorrido em cada ensaio ou o valor da voltagem aplicada.

As amostras foram recolhidas e tratadas tal como descrito no ponto 5.1.1. e analisadas posteriormente, em termos do seu conteúdo em lítio, sódio e potássio através da Fotometria de Chama de Emissão descrita no ponto 5.2.

Na Tabela IV apresentam-se as concentrações em Li, Na e K, correspondentemente obtidas, nas soluções-amostra analisadas.

**Tabela IV-** Valores da concentração (mg/L) de lítio, sódio e potássio nas soluções-amostra analisadas, determinados através de Fotometria de Chama de Emissão conforme já referido, as soluções-amostra resultam da digestão ácida, do pó de betão recolhido às profundidades de 1,5 e 3,5 cm de cada carote e de cada zona exposta ao ânodo, cátodo e zona a descoberto durante o ensaio.

Concentração na Solução-Amostra (mg/L)							
Carote- Amostra	Profundidade de recolha da amostra	1,5 cm			3,5 cm		
		Elemento	Branco	Ânodo	Cátodo	Branco	Ânodo
3	Lítio	16,30	9,60	3,60	5,20	6,00	4,60
	Sódio	5,70	2,50	3,40	11,40	3,30	4,10
	Potássio	9,60	3,50	6,00	20,80	5,80	6,70
4	Lítio	4,10	2,20	1,80	1,50	1,00	1,30
	Sódio	8,90	7,10	6,70	10,00	8,70	5,90
	Potássio	25,20	19,40	17,00	25,80	26,40	14,80
5	Lítio	14,00	7,40	2,90	12,10	3,60	1,80
	Sódio	5,50	4,30	4,70	4,90	6,00	5,90
	Potássio	20,60	7,90	9,60	18,40	14,20	16,00
6	Lítio	19,20	20,60		8,00	7,10	
	Sódio	7,10	7,70		11,90	3,40	
	Potássio	22,50	15,80		27,60	7,00	
7	Lítio	8,40	2,80	1,70	1,40	1,50	0,60
	Sódio	7,80	5,00	6,10	5,80	6,10	5,60
	Potássio	2,00	1,52	2,10	1,94	1,74	1,96
8	Lítio	-	17,20	4,80	-	3,80	5,40
	Sódio	-	6,80	5,30	-	6,00	6,00
	Potássio	-	19,40	9,90	-	14,40	14,00
9	Lítio	-	3,80	2,10	-	1,10	1,10
	Sódio	-	3,30	4,00	-	4,00	3,80
	Potássio	-	6,00	6,80	-	6,50	6,60
10	Lítio	-	1,30	3,00	-	1,30	1,10
	Sódio	-	4,40	3,90	-	3,60	4,30
	Potássio	-	7,60	5,00	-	6,50	6,60
13	Lítio	1,90	5,60	3,90	0,80	1,20	0,80
	Sódio	2,90	4,80	6,40	3,40	4,30	4,10
	Potássio	6,10	8,50	15,80	6,00	9,00	7,50

### 6.1.1 Caracterização química do betão – Determinação do teor em álcalis nas amostras

Como as soluções analisadas foram preparadas a partir da digestão de 1 g de amostra em 100 mL de solução, os teores mássicos de Li, Na e K correspondentes a cada grama de amostra analisada, são os que se apresentam na Tabela V.

**Tabela V-** Teores mássicos de Li, Na e K expressos em mg/lg de amostra de betão analisada.

Massa de Li, Na e K (mg) /1g de betão							
Carote-amostra	Profundidade de recolha da amostra	1,5 cm			3,5 cm		
		Elemento	Branco	Ânodo	Cátodo	Branco	Ânodo
3	Lítio	1,63	0,96	0,36	0,52	0,60	0,46
	Sódio	0,57	0,25	0,34	1,14	0,33	0,41
	Potássio	0,96	0,35	0,60	2,08	0,58	0,67
4	Lítio	0,41	0,22	0,18	0,15	0,10	0,13
	Sódio	0,89	0,71	0,67	1,00	0,87	0,59
	Potássio	2,52	1,94	1,70	2,58	2,64	1,48
5	Lítio	1,40	0,74	0,29	1,21	0,36	0,18
	Sódio	0,55	0,43	0,47	0,49	0,60	0,59
	Potássio	2,06	0,79	0,96	1,84	1,42	1,60
6	Lítio	1,92	2,06		0,80	0,71	
	Sódio	0,71	0,77		1,19	0,34	
	Potássio	2,25	1,58		2,76	0,70	
7	Lítio	0,84	0,28	0,17	0,14	0,15	0,06
	Sódio	0,78	0,50	0,61	0,58	0,61	0,56
	Potássio	2,00	0,15	0,21	0,19	0,17	0,19
8	Lítio	-	1,72	0,48	-	0,38	0,54
	Sódio	-	0,68	0,53	-	0,60	0,60
	Potássio	-	1,94	0,99	-	1,44	1,40
9	Lítio	-	0,38	0,21	-	0,11	0,11
	Sódio	-	0,33	0,40	-	0,40	0,38
	Potássio	-	0,60	0,68	-	0,65	0,66
10	Lítio	-	0,13	0,30	-	0,13	0,11
	Sódio	-	0,44	0,39	-	0,36	0,43
	Potássio	-	0,76	0,50	-	0,65	0,66
13	Lítio	0,19	0,56	0,39	0,08	0,12	0,08
	Sódio	0,29	0,48	0,64	0,34	0,43	0,41
	Potássio	0,61	0,85	1,58	0,60	0,90	0,75

De forma a poder-se determinar a quantidade de álcalis presente em cada amostra analisada, procedeu-se ao cálculo da massa de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O correspondente a cada uma



destas. Determinou-se também a massa de  $\text{Li}_2\text{O}$  correspondente, para posteriormente se conseguir determinar a razão lítio/alcalis em cada amostra.

Para o efeito, começou-se por calcular o factor de determinação necessário para converter a massa de cada elemento (Li, Na e K) na massa de óxido equivalente de  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ .

Para o  $\text{Li}_2\text{O}$ :

$$MM(\text{Li}_2\text{O}) = 29,9 \text{ g/mol} \qquad MM(\text{Li}) = 6,95 \text{ g/mol}$$

$$\text{Factor de determinação } \text{Li}_2\text{O} = MM(\text{Li}_2\text{O}) / 2 \times MM(\text{Li}) = 29,9 / (2 \times 6,95) = 2,151$$

Para o  $\text{Na}_2\text{O}$ :

$$MM(\text{Na}_2\text{O}) = 61,96 \text{ g/mol} \qquad MM(\text{Na}) = 22,98 \text{ g/mol}$$

$$\text{Factor de determinação } \text{Na}_2\text{O} = MM(\text{Na}_2\text{O}) / 2 \times MM(\text{Na}) = 61,96 / (2 \times 22,98) = 1,348$$

Para o  $\text{K}_2\text{O}$ :

$$MM(\text{K}_2\text{O}) = 94,18 \text{ g/mol} \qquad MM(\text{K}) = 39,09 \text{ g/mol}$$

$$\text{Factor de determinação } \text{K}_2\text{O} = MM(\text{K}_2\text{O}) / 2 \times MM(\text{K}) = 94,18 / (2 \times 39,09) = 1,205$$

Com base nestes factores de determinação, calcularam-se as massas de  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  a partir da expressão:

$$m(\text{X}_2\text{O}) = m(\text{X}) \times \text{Factor de determinação } \text{X}$$

Em que  $m(\text{X}_2\text{O})$  e  $m(\text{X})$  representam, respectivamente, a massa equivalente do óxido do elemento X e a massa do elemento X. Na Tabela VI apresentam-se os valores correspondentemente obtidos para cada amostra.

Seguidamente converteram-se os valores de massa equivalente dos óxidos calculados em percentagem apresentados na tabela VI.

**Tabela VI-** Valores de % equivalente de  $Li_2O$ ,  $Na_2O$  e  $K_2O$  nas amostras de betão analisadas.

%equivalente de $Li_2O$ , $Na_2O$ e $K_2O$ na amostra de betão							
Carote- Amostra	Profundidade	1,5 cm			3,5 cm		
	Óxido do element	Branco	Ânodo	Cátodo	Branco	Ânodo	Cátodo
3	$Li_2O$	0,35	0,21	0,08	0,11	0,13	0,10
	$Na_2O$	0,08	0,03	0,05	0,15	0,04	0,0
	$K_2O$	0,12	0,04	0,07	0,25	0,07	0,08
4	$Li_2O$	0,09	0,05	0,04	0,03	0,02	0,03
	$Na_2O$	0,12	0,10	0,09	0,13	0,12	0,08
	$K_2O$	0,30	0,23	0,20	0,31	0,32	0,18
5	$Li_2O$	0,30	0,16	0,06	0,26	0,08	0,04
	$Na_2O$	0,07	0,06	0,06	0,07	0,08	0,08
	$K_2O$	0,25	0,10	0,12	0,22	0,17	0,19
6	$Li_2O$	0,41	0,44		0,17	0,15	
	$Na_2O$	0,10	0,10		0,16	0,05	
	$K_2O$	0,27	0,19		0,33	0,08	
7	$Li_2O$	0,18	0,06	0,04	0,03	0,03	0,01
	$Na_2O$	0,11	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08
	$K_2O$	0,24	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
8	$Li_2O$	-	0,37	0,10	-	0,08	0,12
	$Na_2O$	-	0,09	0,07	-	0,08	0,08
	$K_2O$	-	0,23	0,12	-	0,17	0,17
9	$Li_2O$	-	0,08	0,05	-	0,02	0,02
	$Na_2O$	-	0,04	0,05	-	0,05	0,05
	$K_2O$	-	0,07	0,08	-	0,08	0,08
10	$Li_2O$	-	0,03	0,06	-	0,03	0,02
	$Na_2O$	-	0,06	0,05	-	0,05	0,06
	$K_2O$	-	0,09	0,06	-	0,08	0,08
13	$Li_2O$	0,04	0,12	0,08	0,02	0,03	0,02
	$Na_2O$	0,04	0,06	0,09	0,05	0,06	0,06
	$K_2O$	0,07	0,10	0,19	0,07	0,11	0,09

### 6.1.2 Caracterização química do betão – Determinação da % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$

Tal como foi referido no ponto 3.2.2., a composição de álcalis no cimento Portland é por convenção calculada a partir do óxido de sódio equivalente, através da equação [1]:

$$\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}} \text{ no betão} = \% \text{Na}_2\text{O} + 0.658 \% \text{K}_2\text{O}$$

O valor 0.658 da expressão é obtido pela razão entre as massas molares dos dois óxidos (i.e.  $M(\text{Na}_2\text{O})/M(\text{K}_2\text{O})$ ).

A maior parte de álcalis corresponde à quantidade de potássio, estando este facto compatível com o elemento alcalino que compõe a maior parte de álcalis do cimento.

Na Tabela VII apresentam-se as percentagens de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ , correspondentemente obtidas em cada amostra.

**Tabela VII-** Valores de % de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$  nas amostras de betão analisadas.

% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ no betão em 1g de amostras						
Profundidade	1,5 cm			3,5 cm		
Carote-Amostra	Branco	Ânodo	Cátodo	Branco	Ânodo	Cátodo
3	0,15	0,06	0,09	0,32	0,09	0,11
4	0,32	0,25	0,23	0,34	0,33	0,20
5	0,24	0,12	0,14	0,21	0,19	0,21
6	0,27	0,23		0,38	0,10	
7	0,26	0,08	0,10	0,09	0,10	0,09
8	-	0,25	0,15	-	0,20	0,19
9	-	0,09	0,11	-	0,11	0,10
10	-	0,12	0,09	-	0,10	0,11
13	0,09	0,13	0,21	0,09	0,13	0,11

### 6.1.3 Caracterização química do betão – Determinação da razão %

$\text{Li}_2\text{O} / \% \text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$

Tal como referido em 4.2.2, a dosagem de lítio deve ser baseada no equivalente alcalino ( $\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ) contido no cimento Portland. Esta dosagem é calculada através do quociente entre a percentagem do óxido de lítio e a percentagem do óxido de sódio equivalente:

$$\frac{\% \text{Li}_2\text{O}}{\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}}$$

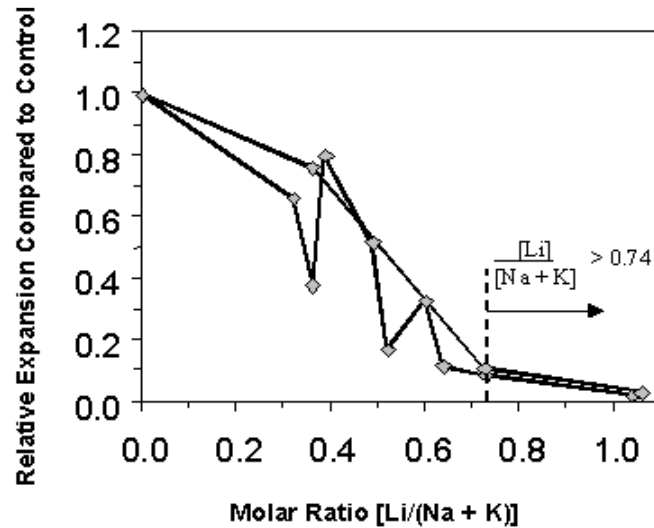
Na Tabela VIII apresentam-se os valores da razão  $\% \text{Li}_2\text{O} / \% \text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ , correspondentemente obtidas para cada amostra.

**Tabela VIII-** Valores da razão  $\% \text{Li}_2\text{O} / \% \text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$  nas amostras de betão analisadas.

% $\text{Li}_2\text{O} / \% \text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ nas amostras						
Profundidade	1,5 cm			3,5 cm		
Carote-Amostra	Branco	Ânodo	Cátodo	Branco	Ânodo	Cátodo
3	2,29	3,36	0,83	0,35	1,43	0,91
4	0,28	0,19	0,17	0,10	0,07	0,14
5	1,27	1,32	0,45	1,23	0,40	0,19
6	1,51	1,93		0,45	1,51	
7	0,69	0,76	0,37	0,32	0,34	0,14
8	-	1,51	0,69	-	0,42	0,61
9	-	0,89	0,42	-	0,22	0,23
10	-	0,23	0,70	-	0,28	0,21
13	0,47	0,91	0,40	0,18	0,20	0,15

Segundo *Feng* [27], a relação molar ( $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$ ) para um eficiente controlo das RAS, com recurso ao  $\text{LiNO}_3$ , é de 0,72 a 0,93, sendo que a relação mássica é de 0,35 a 0,45 dado que neste trabalho os dados são apresentados e interpretados com base neste critério em relação mássica.

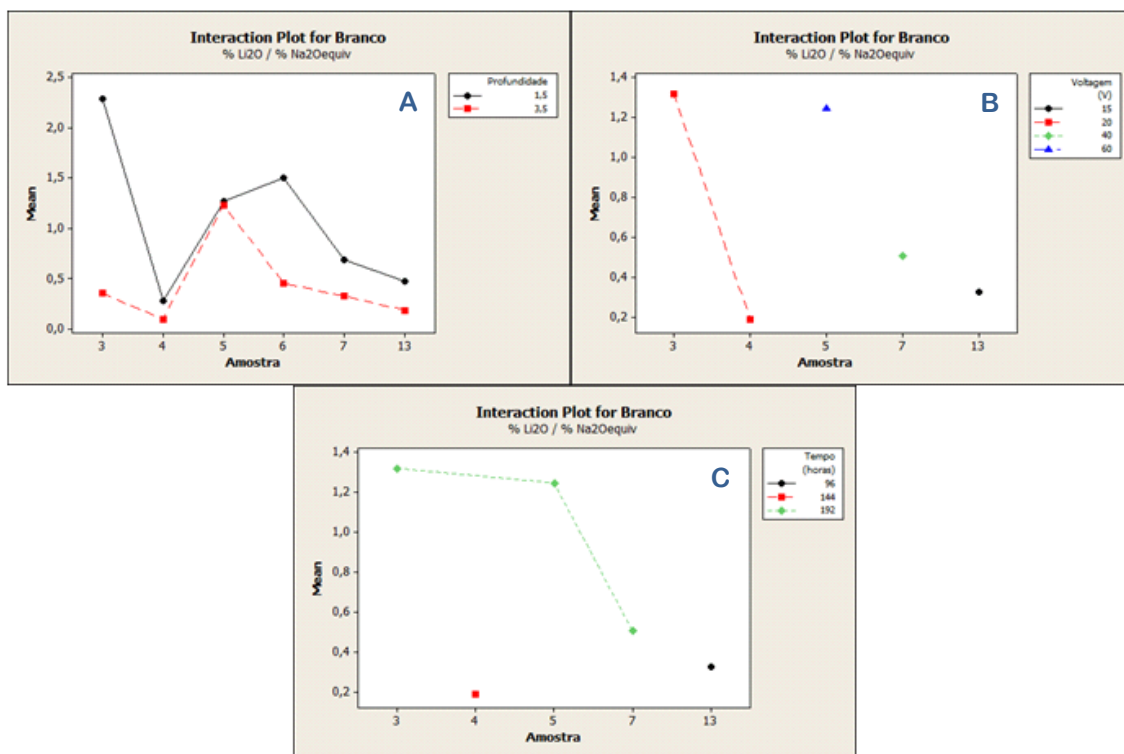
McCoy e Caldwell provaram que a expansão do betão é drasticamente reduzida quando a relação molar  $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$  é maior ou igual a 0,74, ou, em relação mássica maior ou igual a 0,36 [27].



**Fig.29** – Dados recolhidos por McCoy e Caldwell que demonstram a expansão relativa em amostras de betão submetidas a tratamentos com lítio em função da relação molar ( $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$ ) [27].

#### 6.1.4 Caracterização química do betão - Análise da razão $\% \text{Li}_2\text{O} / \% \text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$

Representando graficamente os valores da razão  $\% \text{Li}_2\text{O} / \% \text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ , com o auxílio do software de análise estatística *Minitab 16*, quando feita uma análise de “*Interaction Plot ANOVA*”, entre a profundidade a que se recolheram as amostras (1,5 cm e 3,5 cm) e estes valores, obtemos para cada uma das zonas de amostras recolhidas (branco, ânodo e cátodo) as seguintes representações gráficas.

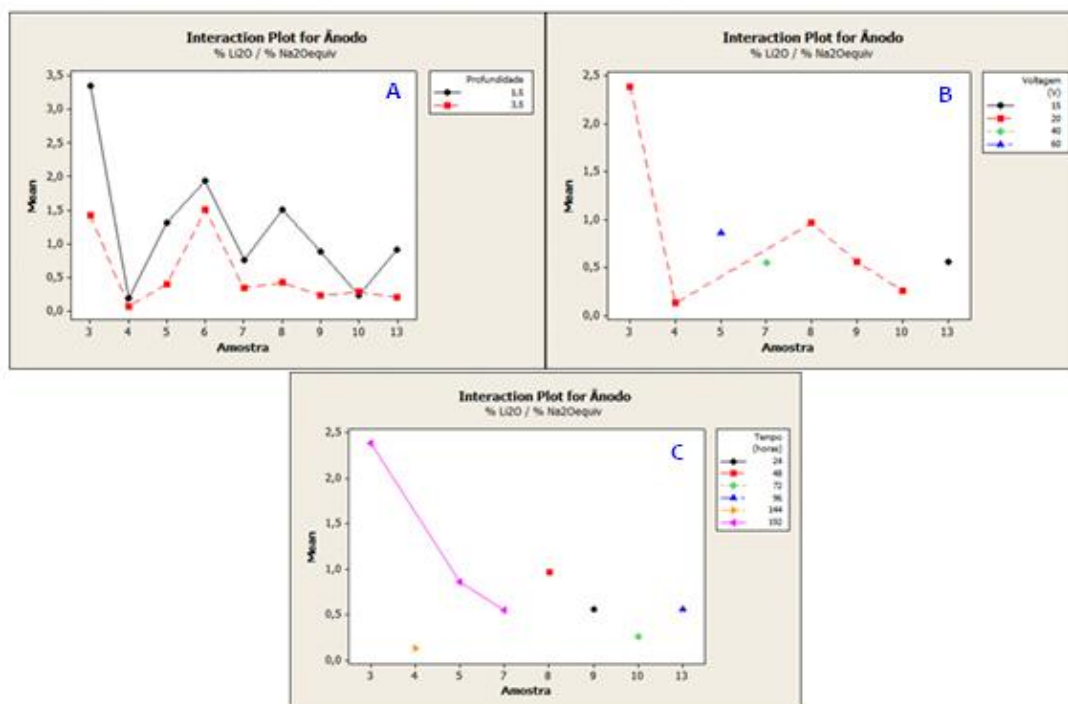


**Fig.30** – Razão % Li<sub>2</sub>O / % Na<sub>2</sub>O<sub>equiv</sub> para as amostras 3, 4, 5, 6, 7 e 13 na zona designada de “branco”, isto é, zona do betão que não esteve submerso na solução electrolítica durante o ensaio electroquímico, em função da profundidade de recolha da amostra (A), voltagem aplicada (B) durante o ensaio electroquímico e tempo decorrido (C) do mesmo.

Tal como referido anteriormente, a área denominada de “branco” corresponde à zona do carote de betão, que não ficou imersa na solução electrolítica. Contudo, é possível verificar pelos gráficos, que apesar de essa área não estar directamente em contacto com a solução de LiNO<sub>3</sub>, em todas as amostras foi observada a presença do ião Li<sup>+</sup>. Tal facto pode-se dever à impregnação da matriz do betão pela solução de LiNO<sub>3</sub>, que poderá ascender por capilaridade até esta área.

Verifica-se ainda uma linearidade, no que diz respeito à diferença de % Li<sub>2</sub>O / % Na<sub>2</sub>O<sub>equiv</sub> entre as amostras recolhidas a 1,5 cm e 3,5 cm de profundidade. Com excepção da amostra 3, os valores encontrados a 1,5 cm e 3,5 cm de profundidade são muito similares.

De realçar, o facto de a amostra nº3 ter o maior valor de %  $\text{Li}_2\text{O}$  / %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ . Este ensaio foi o primeiro a ser iniciado, e o único que esteve imerso em solução de  $\text{LiNO}_3$  durante 72 horas antes de se dar início à migração electroquímica.

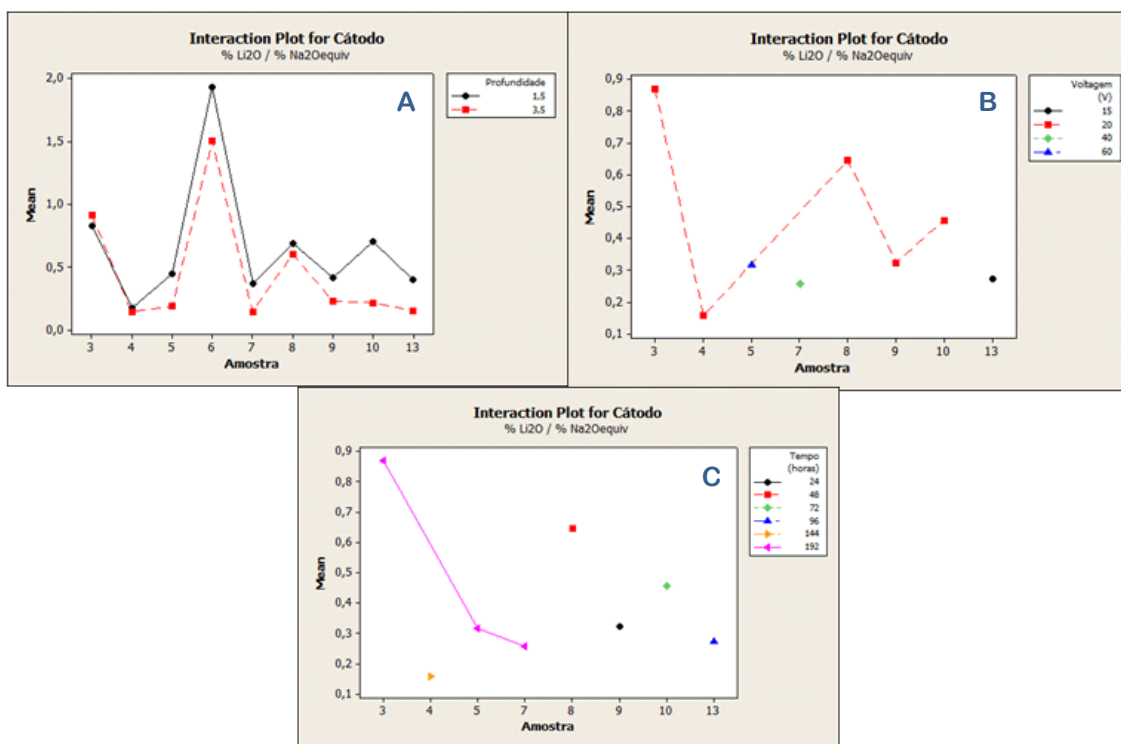


**Fig.31** – Razão %  $\text{Li}_2\text{O}$  / %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$  para as amostras 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 13, na zona submersa pela solução electrolítica sujeita ao ânodo, em função da profundidade de recolha da amostra (A), voltagem aplicada (B) durante o ensaio electroquímico e tempo decorrido (C) do mesmo.

No que diz respeito à área de betão, que esteve directamente em contacto com o ânodo, verificamos que a razão %  $\text{Li}_2\text{O}$  / %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$  é maior aos 1,5 cm de profundidade de recolha da amostra. Este facto sugere que a impregnação de iões  $\text{Li}^+$  é menor no que toca às camadas mais internas das amostras, sendo maior nas camadas mais externas, que para além de estarem mais susceptíveis ao fenómeno de migração electrolítica, têm uma maior superfície de contacto com a própria solução electrolítica, o que é uma vantagem para a própria difusão de  $\text{Li}^+$  através da matriz do betão.

Os ensaios que produziram uma maior absorção de  $\text{Li}^+$  nesta área foram os ensaios 3 e 6, sendo que os restantes ensaios à excepção do ensaio 4 também apresentaram valores

de razão acima de 0,35. De realçar que o ensaio nº6 se trata do ensaio de imersão, onde não foi aplicado qualquer tipo de diferencial eléctrico.



**Fig.32** – Razão %  $Li_2O$  / %  $Na_2O_{equiv}$  para as amostras 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 13, na zona submersa pela solução electrolítica sujeita ao cátodo, em função da profundidade de recolha da amostra (A), voltagem aplicada (B) durante o ensaio electroquímico e tempo decorrido (C) do mesmo.

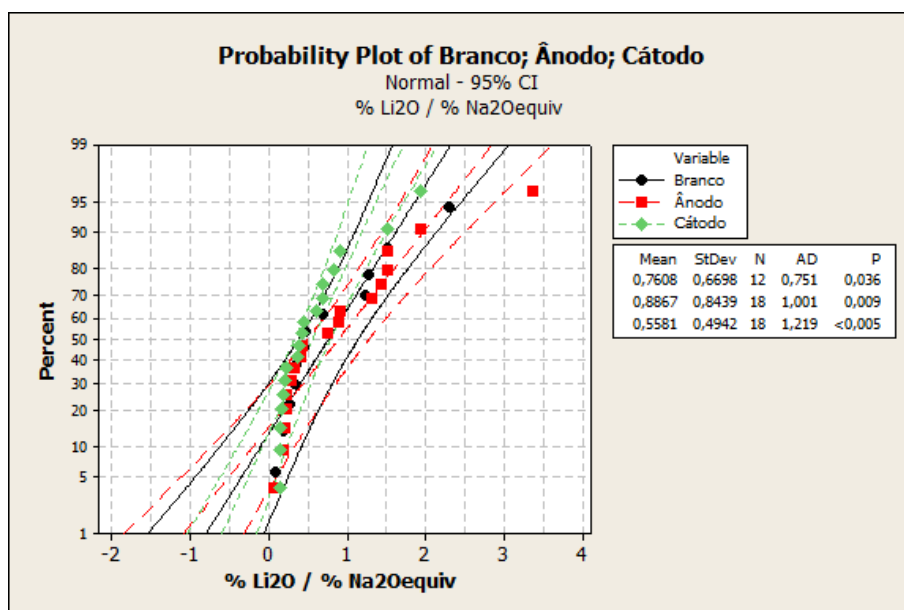
Quanto à área submetida à acção do cátodo, verifica-se que a razão %  $Li_2O$  / %  $Na_2O_{equiv}$  diminui substancialmente em relação ao ânodo.

Este fenómeno deve-se provavelmente ao facto de os iões  $Li^+$  carregados positivamente serem atraídos para o cátodo, sendo extraídos do betão. Desta forma, a área exposta ao ânodo terá maior concentração de iões  $Li^+$ , dado que o gradiente de migração se dá da zona do ânodo para a zona do cátodo.

O facto de também detectarmos  $Li^+$  na zona do cátodo, em primeira análise sugere-nos que esta presença pode ser resultado da difusão dos iões  $Li^+$  através da matriz do betão que está em contacto com a solução electrolítica de  $LiNO_3$ .



Com o auxílio de um gráfico de “*Probability Plot*”, que engloba todos os valores de %  $\text{Li}_2\text{O}$  / %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$  obtidos em todas as análises, isto é, tendo em conta todos os ensaios e a ambas as profundidades a que se extraíram as amostras, é possível verificar que as zonas expostas ao ânodo possuem um teor em  $\text{Li}^+$  maior que o cátodo, o que nos leva a crer que a migração electroquímica foi efectiva na introdução do lítio, a partir do lado do ânodo, mas efectiva em extrair o lítio, na face exposta ao cátodo. Este facto sugere, que se pode seleccionar uma zona específica da estrutura de betão para introduzir o lítio.



**Fig.33** – Comparação da razão %  $\text{Li}_2\text{O}$  / %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$  entre as zonas denominadas de branco, ânodo e cátodo.

Na tabela que se segue (Tabela IX) é possível obter-se uma visão global acerca dos resultados de %  $\text{Li}_2\text{O}$  / %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$  obtidos para cada amostra, bem como a relação das condições de cada ensaio com os mesmos.

**Tabela IX-** Quadro resumo dos valores da razão  $\% Li_2O / \% Na_2O_{equiv}$  cada amostra de betão, tendo em conta as condições de cada ensaio.

Carote	Condições					$\% Li_2O / \% Na_2O_{equiv}$		
	Voltagem (V)	$\% [LiNO_3]$	Eléctrodos	Tempo (horas)	Observações	Branco	Ânodo	Cátodo
3	20	10	(+) Titânio (-) Aço Inoxidável	192	Medição de pH	(↑↑)	(↑↑↑)	(↑)
4	20	10	Aço Inoxidável	144	Sem controlo de pH	(↓)	(↓)	(↓)
5	60	10	(+) Titânio (-) Aço Inoxidável	192	Medição de pH	(↑↑)	(↑↑)	(↓)
6	imersão	10	imersão	4320	Imersão em solução	(↑↑)	(↑↑↑)	
7	40	10	(+) Titânio (-) Aço Inoxidável	192	Medição de pH	(↑)	(↑)	(↓)
8	20	10	Titânio	48	Inversão de Eléctrodos	*	(↑)	(↑)
9	20	10	(+) Titânio (-) Aço Inoxidável	24	Medição de pH	*	(↑)	(↑)
10	20	10	Titânio	72	Controlo de pH Adição de Ácido e Base	*	(↓)	(↑)
13	15	10	Titânio	96	Controlo de pH Adição de Ácido e Base	(↑)	(↑)	(↓)

Legenda:

Símbolo	Designação
*	Sem quantificação
(↓)	Inferior a 0,5
(↑)	entre 0,5 - 1
(↑↑)	entre 1 - 1,5
(↑↑↑)	Superior a 1,5

De realçar os seguintes pontos:

- No que diz respeito às razões mássicas de  $\% Li_2O / \% Na_2O_{equiv}$  determinadas em cada amostra, tanto no “branco”, cátodo e ânodo, verifica-se que de uma forma geral as quantificações da mesma respeitam os 0,36 a partir dos quais a expansão do betão por interferências das RAS é reduzida.
- O ensaio nº6, que foi submetido apenas a uma imersão de solução de  $LiNO_3$  a 10%, é aquele que apresenta maior quantidade de  $Li^+$ , entre todas as amostras

analisadas. Considere-se que, as zonas designadas de ânodo e cátodo para este ensaio dizem respeito a toda a área de betão, que esteve submersa em solução de  $\text{LiNO}_3$ .

- O ensaio nº4 foi aquele que apresentou menor quantidade de  $\text{Li}^+$  introduzido. O facto de ser o único ensaio, em que os eléctrodos utilizados eram ambos de aço inoxidável, sugere-nos uma menor eficiência desta montagem. Em especial, porque o próprio ânodo de aço é oxidado, degradando-se com o tempo. A voltagem aplicada foi de 20 V e o tempo de ensaio decorrido foi de 144 horas, pelo que em comparação com o ensaio nº3 com condições semelhantes, se esperava obter resultados similares.
- O ensaio nº3, no qual foi utilizado um ânodo de titânio e um cátodo de aço inoxidável, e onde se aplicou uma voltagem de 20 V durante 192 horas, foi o ensaio de introdução electrolítica de  $\text{Li}^+$ , que obteve melhores resultados ao nível da penetração do  $\text{Li}^+$  pelo método electroquímico. Os ensaios nº7 e nº5, com as mesmas condições do ensaio nº3, mas com a excepção da voltagem aplicada, de 40 V e 60 V respectivamente, apresentaram menor quantidade de  $\text{Li}^+$  introduzido na matriz do betão. Tanto no ensaio nº3 como nos ensaios nº7 e nº5, procedeu-se ainda à medição do pH da solução electrolítica do cátodo e do ânodo. Sabendo que a água é electroactiva (conforme representado pelas equações 1 e 2, apresentadas no Cap. 4), nas condições de polarização utilizadas verificou-se que a solução do ânodo apresentava um pH muito ácido, e a solução do cátodo um pH muito alcalino e que estas alterações extremas de pH, tinham um efeito muito sério nas características morfológicas e químicas do betão, conforme pode observar-se na Figura 34.



(A)



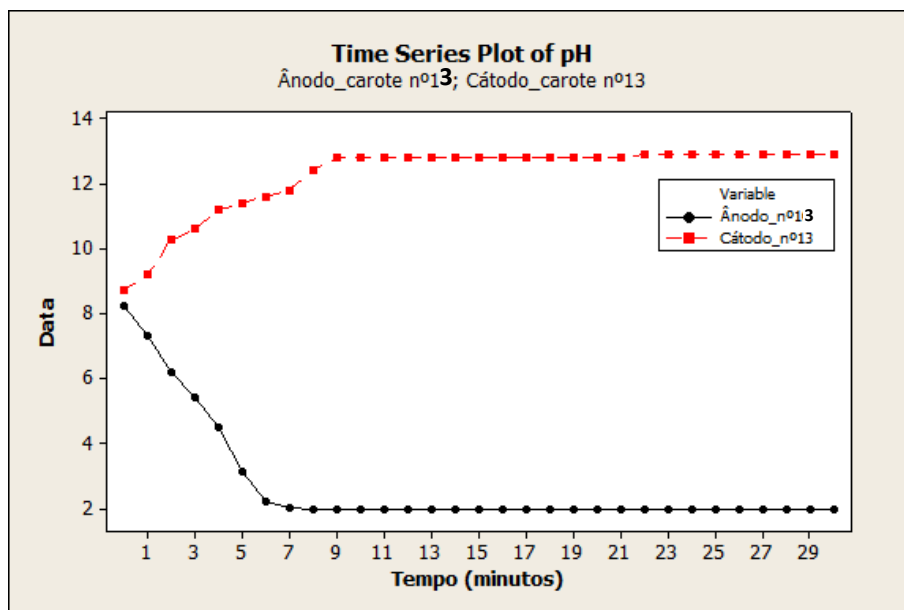
(B)

**Fig.34** – Imagem da (A) Face da carote de betão nº3 exposta ao ânodo, onde a solução electrolítica era ácida. (B) Face da carote de betão nº3 exposta ao cátodo, onde a solução electrolítica era básica.

Na Fig.34 (A), podemos observar o estado da face da carote nº3 exposta ao ânodo, após o ensaio de introdução electrolítica de  $\text{Li}^+$ . É notório, a olho nu, o ataque do meio ácido a que esteve submetido o cimento, observando-se o desgaste e alteração acentuada nas camadas mais externas. Por sua vez, a face exposta ao cátodo, Fig.34 (B), apresenta a formação de cristais à superfície da matriz do betão, devido à forte alcalinidade da solução electrolítica do cátodo. Estes dois factos podem ser apontados como uns dos aspectos negativos do método de introdução de  $\text{Li}^+$  utilizado, dado que estes pH

extremos das soluções electrolíticas podem afectar negativamente as características físicas, na medida em que soluções muito ácidas corroem a matriz do cimento, provocando fissuras e desgaste do próprio material, bem como químicas. No caso do cátodo, a alcalinidade da solução poderá fornecer ainda mais álcalis à matriz do betão, promovendo o agravamento ou proliferação das *RAS* nesta área.

- No ensaio nº8, em que os eléctrodos utilizados foram ambos de titânio, com uma voltagem aplicada de 20 V e uma duração de 48 horas de ensaio, pretendeu-se controlar o pH, invertendo a polaridade dos eléctrodos, de forma a se tentar atingir uma condição próxima da neutralidade ácido-base, através da geração electroquímica dos próprios produtos da reacção. O ensaio foi considerado como não tendo sucesso nestas condições, dado que se começou a observar uma forte reacção exotérmica em ambas as soluções electrolíticas, junto dos eléctrodos, bem como a alteração da coloração das soluções electrolíticas de incolor para um tom alaranjado.
- Nos ensaios nº10 e nº13, ambos realizados com eléctrodos de titânio, respectivamente com 20 V e 72 horas de duração e 15 V e 96 horas de duração, procedeu-se ao controlo de pH das soluções dos compartimentos anódico e catódico, os quais variam significativamente ao fim de alguns minutos de controlo electrolítico (ver Figura 35 para ensaio n.º13), com o auxílio da adição de um ácido e uma base forte. À solução do ânodo (fortemente ácida) fez-se a adição de 2 pastilhas de 1 g de NaOH fortemente alcalino de 12 em 12 horas. No caso da solução do cátodo (fortemente alcalina) procedeu-se à adição de 1 mL de ácido nítrico concentrado de 12 em 12 horas. Com este procedimento foi conseguida uma melhoria no aspecto físico das amostras, em relação aos ensaios que não sofreram este tipo de controlo de pH.



*Fig.35 – Representação dos valores de pH das soluções electrolíticas do ânodo e cátodo (ensaio nº13) nos primeiros 30 minutos de tensão aplicada.*

Como é possível verificar pela Fig.35, ao fim de 30 minutos de potencial aplicado ao sistema electrolítico, o pH das soluções atinge valores extremos, notando-se que a partir do minuto 6 a 7 mantém-se estável, com pH igual a 2 no caso da solução do compartimento anódico, e pH igual a 12 para a solução do compartimento catódico.

- Quanto ao ensaio nº9, onde se aplicou uma diferença de potencial de 20 V e tempo de duração de 24 horas, verifica-se que a % de  $\text{Li}^+$  introduzida no betão foi mínima em relação aos outros ensaios.

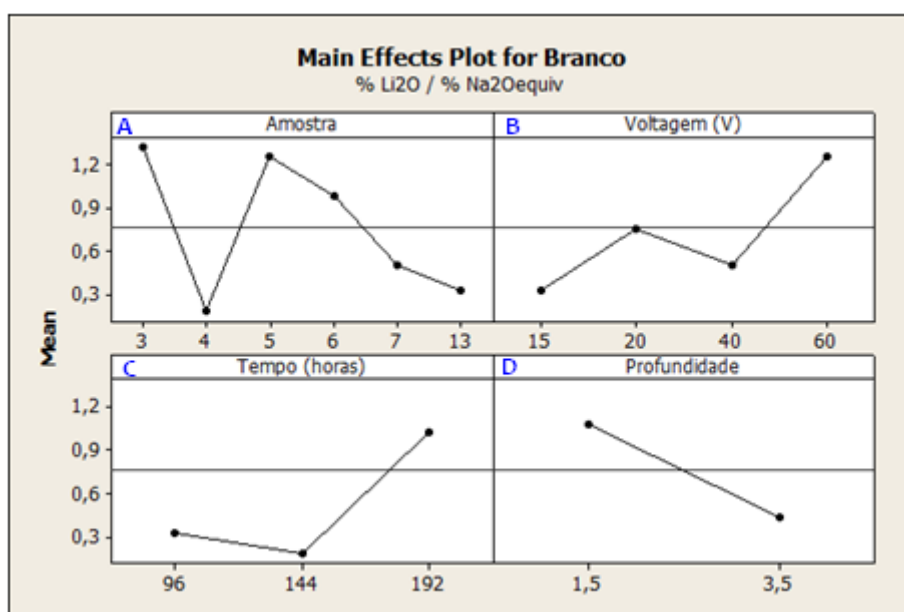
### 6.1.5 Caracterização química do betão - Análise global da razão % $\text{Li}_2\text{O}$ / % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$

No sentido de analisar globalmente os efeitos resultantes das várias condições experimentadas, tendo em conta as principais variáveis, como:

- Voltagem;
- Tempo de duração do ensaio (horas);
- Profundidade de recolha da amostra.

Procedeu-se à análise gráfica, dos valores obtidos para a razão %  $\text{Li}_2\text{O}$  / %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$  em cada uma das áreas (branco, ânodo e cátodo), usando o software de análise estatística *Minitab 16* e uma análise de “*Main Effects ANOVA*” com as variáveis referidas anteriormente. Nas Figuras seguintes (ver Figuras 36, 37 e 38, relativas à zona do branco, ânodo e cátodo, respectivamente) apresentam-se as representações gráficas correspondentes.

De acordo com a Figura 36, no que diz respeito às áreas de betão que não estiveram expostas à migração electroquímica, o branco, verificámos que:

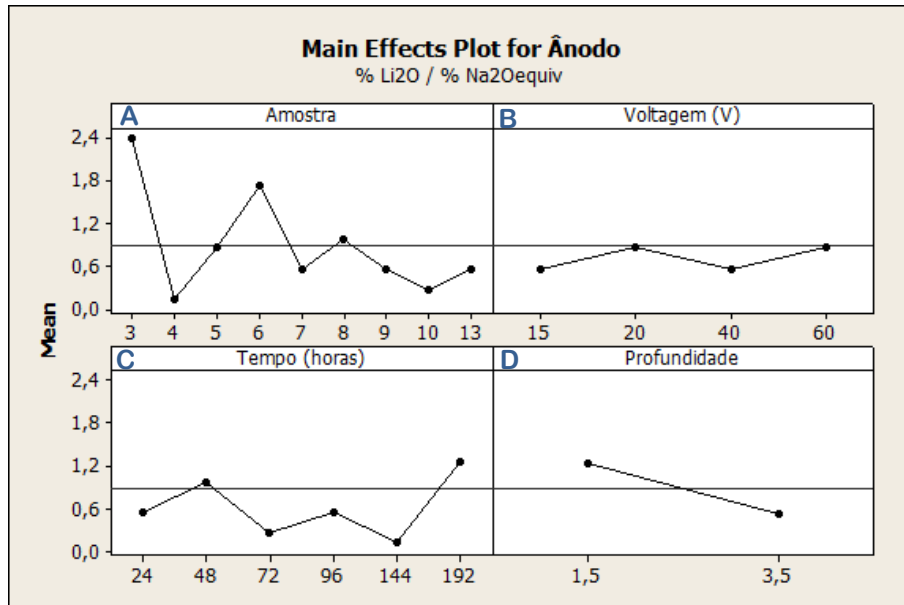


**Fig.36** – Estudo estatístico da razão %  $\text{Li}_2\text{O}$  / %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ , tendo em conta os valores obtidos para todas as amostras (A) da zona designada de “branco”, isto é, zona do betão que não esteve submerso na solução electrolítica durante o ensaio electroquímico, em função da profundidade (D) de recolha da amostra, voltagem aplicada (B) durante o ensaio electroquímico e tempo decorrido (C) do mesmo. A amostra n<sup>o</sup>6 não foi submetida a ensaios electrolíticos de introdução de  $\text{Li}^+$ .

- A voltagens aplicadas de 60 V, a presença de  $\text{Li}^+$  nesta área é maior que em ensaios submetidos a voltagens mais baixas. Como a área analisada não está exposta ao campo eléctrico, este efeito pode estar relacionado com a alteração mais acentuada do pH, que se verifica em ambos os compartimentos da célula, quando a voltagem aumenta. Neste caso, os valores de pH extremos que se atingem (fortemente ácido no compartimento anódico e fortemente básico no compartimento catódico) parecem criar condições para a difusão do lítio aumentar na solução intersticial.
- Com tempos de ensaio maiores, a quantidade de  $\text{Li}^+$  introduzida aumenta, em regra.
- É introduzida uma maior quantidade de  $\text{Li}^+$  nas camadas mais externas das amostras analisadas, isto é, a 1,5 cm de profundidade.
- A teoria de que uma diferença de potencial aplicada possa ser o único factor a influenciar numa possível ascensão por capilaridade de solução electrolítica na zona denominada de “branco”, é corroborada no ensaio nº6. Neste ensaio, no qual uma carote de betão foi imersa durante 6 meses em solução de  $\text{LiNO}_3$  a 10%, observou-se na zona que não esteve submersa na solução, a presença de uma quantidade significativa de  $\text{Li}^+$ , como atestam os resultados da Figura 36 (A).



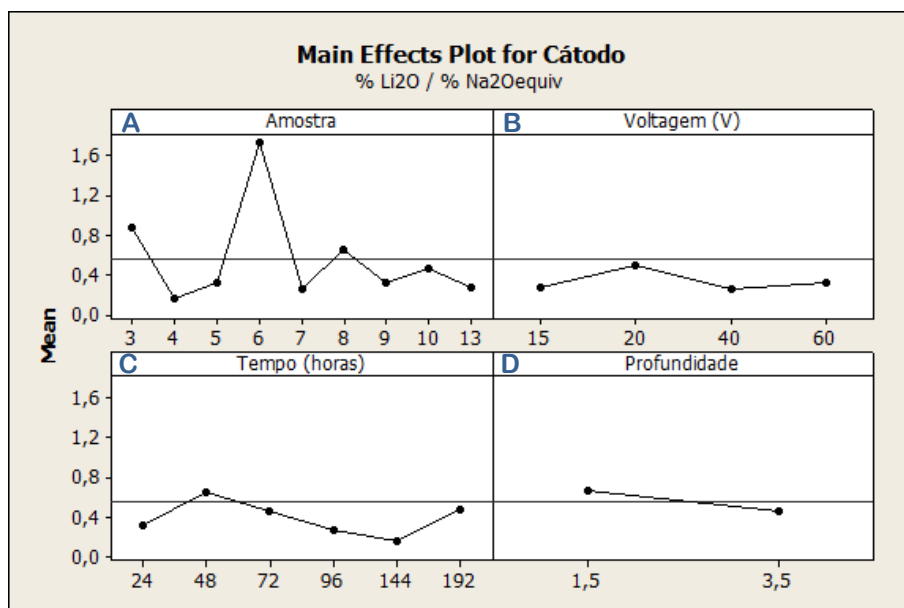
De acordo com a Figura 37, no que diz respeito às áreas de betão que estiveram expostas ao ânodo verificámos que:



**Fig.37** – Estudo estatístico da razão % Li<sub>2</sub>O / % Na<sub>2</sub>O<sub>equiv</sub>, tendo em conta os valores obtidos para todas as amostras (A) na zona submersa pela solução electrolítica sujeita ao ânodo, em função da profundidade (D) de recolha da amostra, voltagem aplicada (B) durante o ensaio electroquímico e tempo decorrido (C) do mesmo. A amostra n<sup>o</sup>6 não foi submetida a ensaios electrolíticos de introdução de Li<sup>+</sup>.

- Para qualquer uma das voltagens aplicadas nos ensaios, a presença de Li<sup>+</sup> nesta área é maior que na área denominada de branco, bem como na área submetida ao cátodo, como já tínhamos referenciado anteriormente.
- À semelhança do que acontece com as zonas do branco, quanto maior é o tempo de ensaio, maior parece ser a quantidade de Li<sup>+</sup> introduzido, apesar de se verificar alguma irregularidade ao longo do tempo.
- Também aqui, existe maior quantidade de Li<sup>+</sup> nas camadas mais externas das amostras analisadas, isto é, a 1,5 cm de profundidade.

De acordo com a Figura 38, no que diz respeito às áreas de betão expostas ao cátodo verificamos que:



**Fig.38** – Estudo estatístico da razão  $\% \text{Li}_2\text{O} / \% \text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ , tendo em conta os valores obtidos para todas as amostras (A) na zona submersa pela solução electrolítica sujeita ao cátodo, em função da profundidade (D) de recolha da amostra, voltagem aplicada (B) durante o ensaio electroquímico e tempo decorrido (C) do mesmo. A amostra n<sup>o</sup>6 não foi submetida a ensaios electrolíticos de introdução de  $\text{Li}^+$ .

- Para qualquer uma das voltagens aplicadas nos ensaios, a presença de  $\text{Li}^+$  nesta área é menor que na área denominada de branco, bem como na área submetida ao ânodo, como já tínhamos referenciado anteriormente. De reforçar a ideia de que este facto se deve à migração de  $\text{Li}^+$  da área anódica para a catódica, fazendo assim com que a quantidade de  $\text{Li}^+$  presente na área do ânodo seja maior, dado que o fluxo de migração de iões nessa zona será maior. No lado do cátodo (-), os catiões  $\text{Li}^+$  presentes na solução de  $\text{LiNO}_3$  terão uma maior tendência para permanecerem em solução e serem extraídos da zona mais superficial do betão, atraídos pelo cátodo da célula electrolítica.
- O factor tempo não tem uma influência tão significativa como no branco e ânodo.

- Também aqui, existe maior quantidade de  $\text{Li}^+$  nas camadas mais externas das amostras analisadas, isto é, a 1,5 cm de profundidade, porém a disparidade dos valores a esta profundidade e a 3,5 cm não é tão acentuada, como nos outros dois casos.

## 6.2 Caracterização microestrutural e composicional química do betão

### 6.2.1 Introdução

No sentido de se caracterizar microestruturalmente e de conhecer a composição química das amostras de betão, utilizadas no ensaio de migração electroquímica de lítio, e de verificar nestas, a presença de produtos das RAS, procedeu-se à análise por *MEV/EDS* de algumas destas amostras.

Para o efeito, procedeu-se previamente à fragmentação das carotes de betão, seleccionando-se os fragmentos com tamanho e forma que pareceram mais adequados, para análise no microscópio de varrimento electrónico. Como todos os carotes utilizados neste trabalho apresentavam a olho nú, indícios da ocorrência de RAS, a selecção das amostras foi em certa medida aleatória. Para tal, observaram-se no microscópio óptico electrónico, uma série de fragmentos das amostras 4, 6 e 8.

Nas análises realizadas por microscopia electrónica, verificou-se que as amostras analisadas já tinham as RAS instaladas, uma vez que foi possível identificar os produtos da reacção em várias fases. Mais especificamente foi possível visualizar uma fase amorfa, representada pelo gel maciço gretado e botrioidal, bem como a fase cristalina constituída pelos cristais rendados ou sob a forma de rosáceas. A composição química de todas as fases indicou a presença de produtos sílico-cálcicos alcalinos.

Não foi possível detectar através das observações por *MEV* a influência do  $\text{Li}^+$  introduzido nas amostras, isto porque apenas se procedeu à análise por *SEM* após as amostras terem estado submetidas aos ensaios electroquímicos e não se terem determinados os factores de expansão a que as amostras se encontravam antes deste.

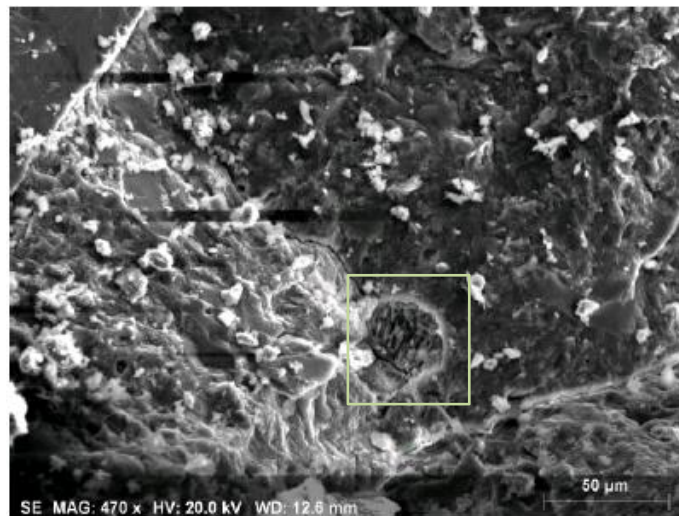
## 6.2.2 Resultados das análises MEV/EDS

### 6.2.2.1 Amostra nº4

No que diz respeito à amostra 4, onde se verificou o menor valor da razão %  $\text{Li}_2\text{O}$  / %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ , submetida à introdução electrolítica de lítio com a utilização de ambos os eléctrodos de aço inoxidável, sem controlo de pH e cujo ensaio teve uma durabilidade de 144 horas, foi possível confirmar, num fragmento que esteve exposto ao ânodo, a presença de:

- *Cristais de gel álcalis-sílica, acomodados no interior de um poro.*

Conforme mostram as micrografias da Figura 39, é notória a forma tubular que os cristais apresentam.



(A)

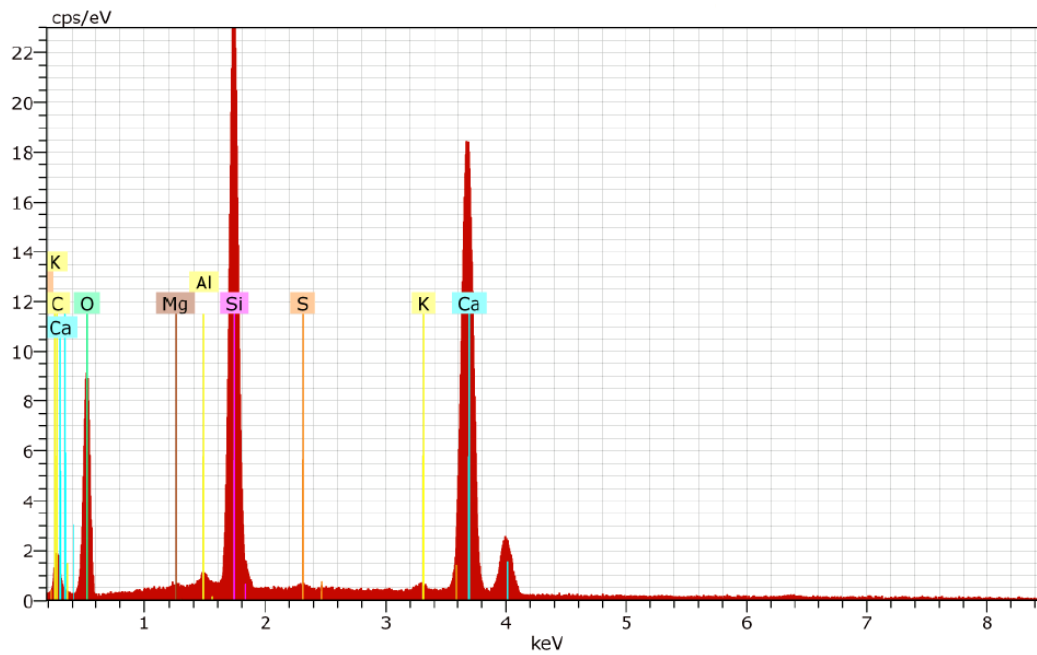


**(B)**

*Fig.39 – (A) Micrografia que destaca a presença de gel, sob a forma de cristais, num poro junto a uma fissura da amostra 4 da zona exposta ao ânodo. (B) Micrografia do poro ampliado, com cristais em forma tubular característico da fase cristalina.*

O espectro *EDS* apresentado na Figura 40, obtido para o ponto 1 no centro da Figura 39 (B), sugere-nos que estamos mesmo na presença de gel álcalis-sílica, dada a observação dos picos de O, Si e Ca característicos.

Na *Tabela X* apresenta-se a respectiva composição química elementar, com o O, Si e Ca, como elementos maioritários.



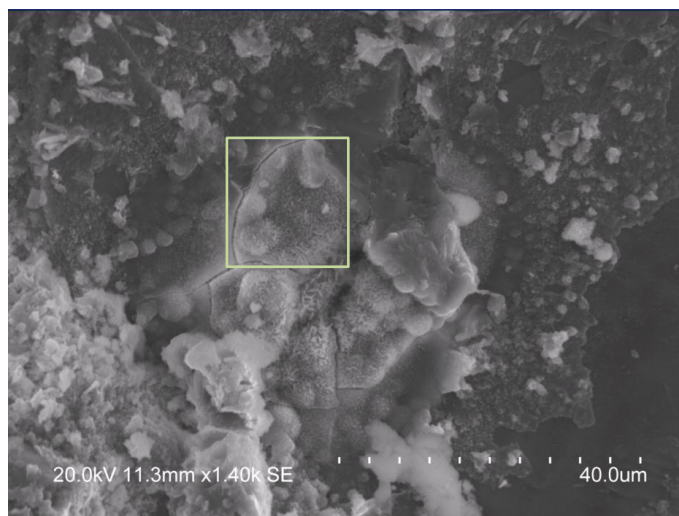
**Fig.40** – Espectro EDS obtido para o ponto 1 assinalado no centro da figura 39 (B).

**Tabela X** – Fracção elementar obtida por EDS da Fig. 39 (B).

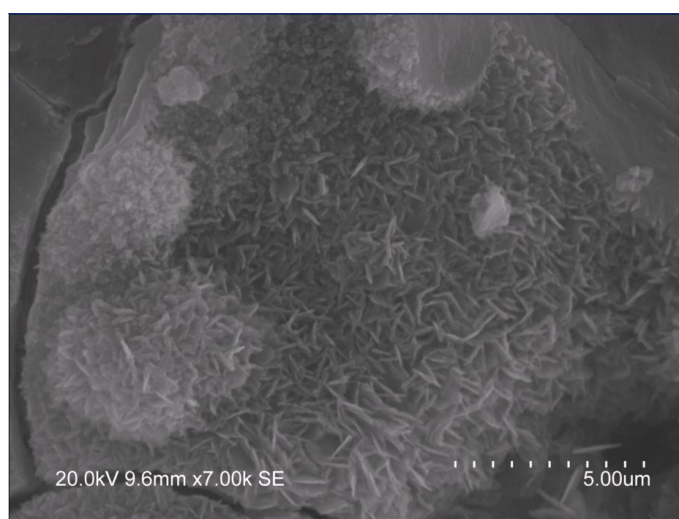
<i>Elemento</i>	<i>% Quantidade</i>
<i>O</i>	<i>50,1</i>
<i>Ca</i>	<i>31,3</i>
<i>Si</i>	<i>14,75</i>
<i>C</i>	<i>2,15</i>
<i>K</i>	<i>0,61</i>
<i>Al</i>	<i>0,41</i>
<i>S</i>	<i>0,24</i>

- Gel álcalis-sílica, sob a forma de semi-cristais com dimensões tubulares na superfície de um agregado.

Na Figura 41 apresentam-se as micrografias que revelam a possível presença do gel, sob a forma de semi-cristais.



(A)



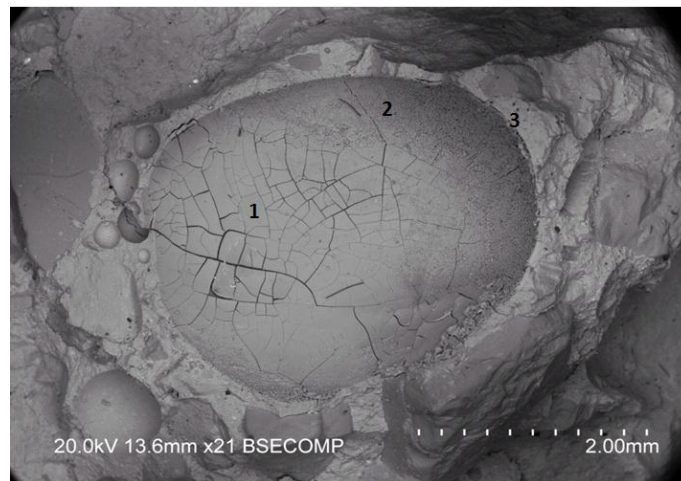
(B)

**Fig.41** – (A) *Micrografia que destaca a presença de semi-cristais na superfície de um agregado.* (B) *Micrografia de ampliação da área com presença de semi-cristais.*

As análises de *EDS* realizadas para as micrografias representadas na Fig.41 foram inconclusivas, pelo que pelo aspecto visual dos cristais observados, nos leva a crer que se tratam de semi-cristais de gel.

- Gel álcalis-sílica, sob a forma de rosáceas e forma amorfa, observado entre a interface de um agregado silicioso e o cimento na matriz de uma amostra de betão.

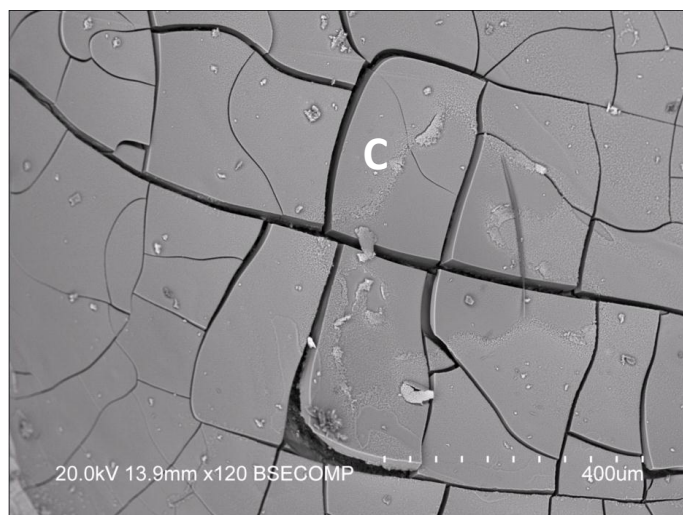
Analisando um dos fragmentos da amostra 4, retirado da zona que esteve casualmente exposta ao cátodo, foi possível observar na interface remanescente entre um agregado e a massa de cimento, o preenchimento com gel álcalis-sílica, sob as formas amorfa, cristalina (rosáceas) e semi-cristalina. Nas Figuras 42 a 47 apresentam-se as micrografias e espectros *EDS*, correspondentemente realizados sobre as áreas, onde foram encontradas cada uma destas formas de gel.



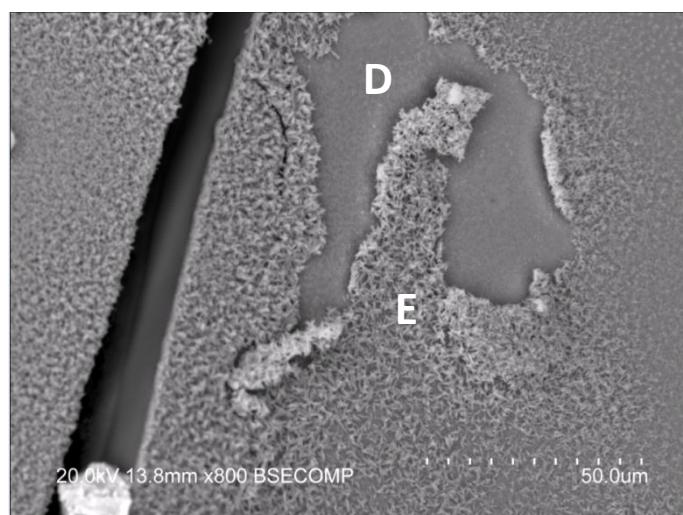
**Fig.42** – Micrografia de gel álcalis-sílica, na superfície de uma cavidade côncava, onde outrora um agregado estava contacto com o cimento. Nas áreas da figura assinaladas com 1 e 2, é possível distinguirem-se duas fases de gel distintas. A área assinalada com 3 representa um corte transversal numa camada de gel, onde se pode observar em simultâneo uma fase maciça e uma fase cristalina sob a forma de rosáceas.

Pode-se constatar que o exame desta cavidade revela uma grande variedade das formas de gel que podem ser encontradas, tendo-se observado pelo menos 3 fases diferentes do gel, bem como a possível presença de etringite à superfície do gel.



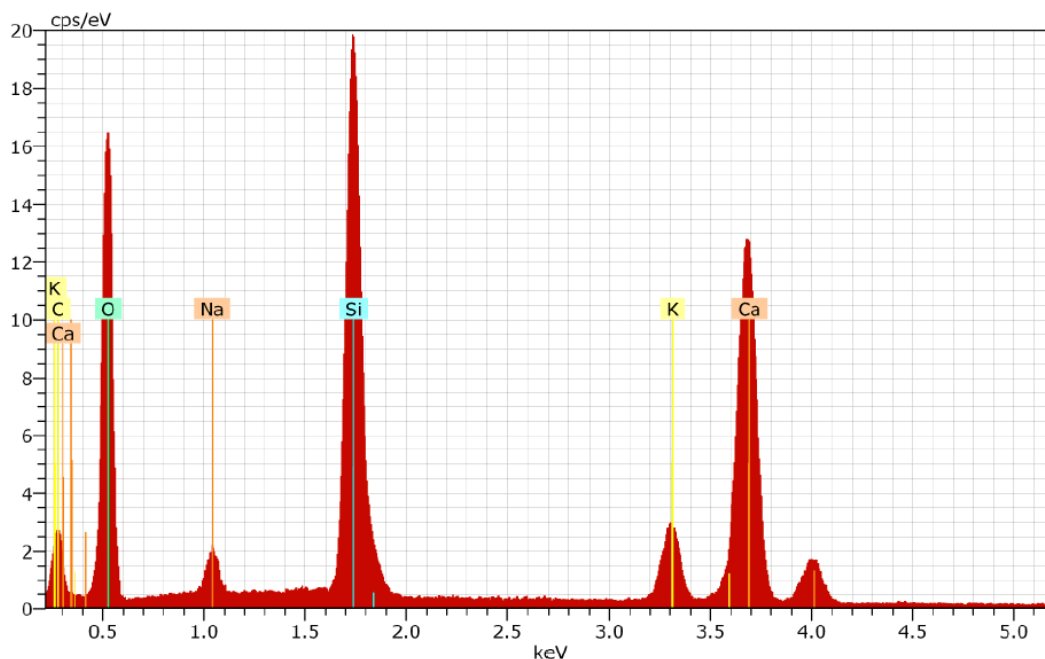


(A)



(B)

**Fig.43** – (A) Micrografia da área assinalada com o ponto 1 na Fig.42. Gel álcalis-sílica amorfo fissurada. (B) Micrografia com ampliação de (A) onde é possível observar uma camada superficial de possível etringite à superfície do gel.



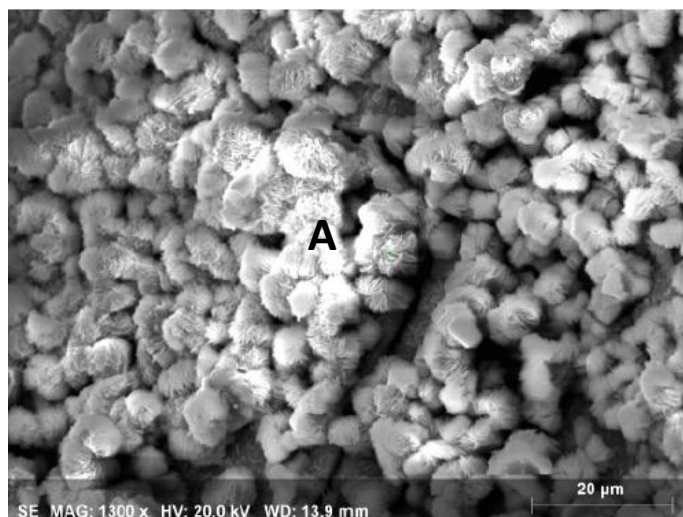
**Fig.44** – Espectro EDS obtido no ponto C da Fig.43 (A) na zona onde temos gel álcalis-sílica sob a forma amorfa.

Na Tabela XI apresenta-se a composição química elementar, correspondente ao espectro da Fig.44, a comprovar a presença do gel pelos picos característicos.

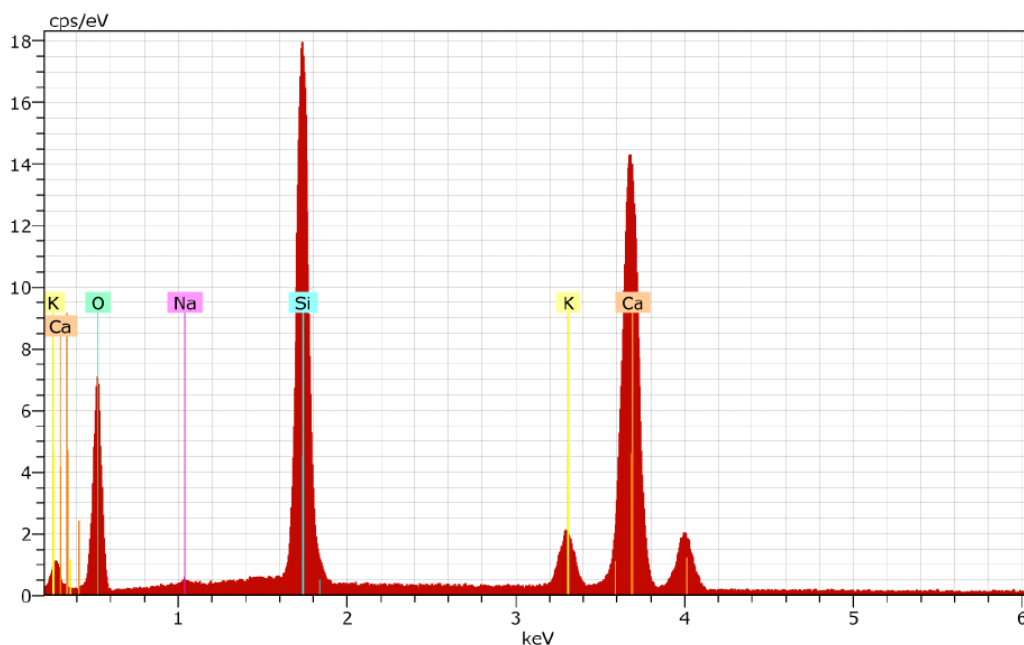
**Tabela XI** – Fracção elementar obtida por EDS da Fig. 44.

<i>Elemento</i>	<i>% Quantidade</i>
<i>O</i>	<i>59,36</i>
<i>Ca</i>	<i>22,61</i>
<i>Si</i>	<i>10,92</i>
<i>K</i>	<i>4,21</i>
<i>C</i>	<i>1,59</i>
<i>Na</i>	<i>1,31</i>

Tal como referido na literatura, a composição do gel álcalis-sílica é muito característica, sendo que as análises por EDS apresentam sempre picos bastante demarcados para o Ca, sendo que nas fases semi-cristalinas são menos demarcados. Na Fig.43 (B) é possível observar-se uma camada à superfície do gel (ponto D), como tratando-se possivelmente de etringite (ponto E), dada a forma acicular dos cristais e o facto de se saber que o fenómeno de ataque por sulfatos e RAS estão associados.



**Fig.45** – Micrografia da área ampliada assinalada com o número 2 na Fig.42. Gel álcalis-sílica sob a forma de cristais, designados de “rosáceas”.

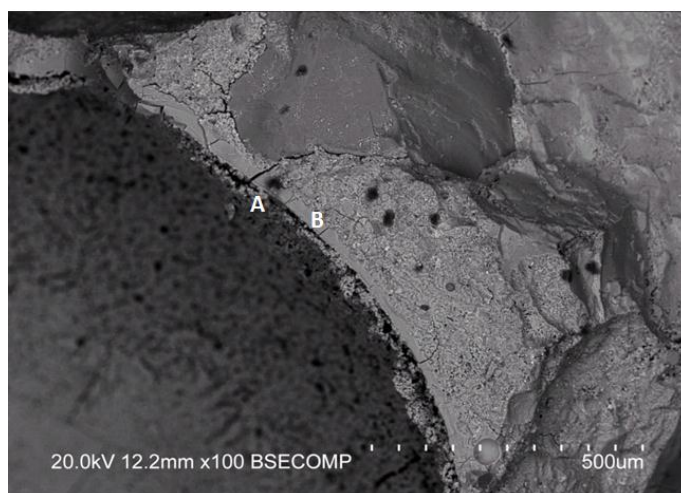


**Fig.46** – Espectro EDS obtido num ponto central da Fig.45 incidente numa das estruturas cristalinas presentes na amostra, ponto A.

Na *Tabela XII* apresenta-se a composição química elementar, correspondente ao espectro da Fig.46.

**Tabela XII** – Fracção elementar obtida por EDS da Fig. 46.

<i>Elemento</i>	<i>% Quantidade</i>
<i>O</i>	50,38
<i>Ca</i>	32,30
<i>Si</i>	13,43
<i>K</i>	3,56
<i>Na</i>	0,33



**Fig.47** – Micrografia que salienta corte transversal da camada de gel presente na cavidade referida na Fig.42, ponto 3.

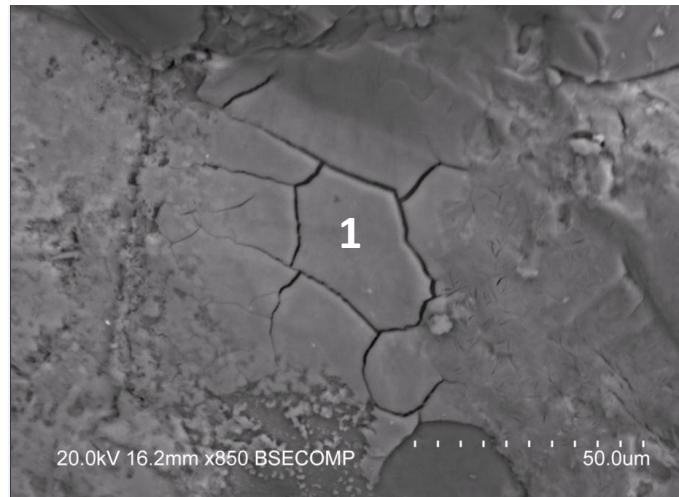
Na Fig.47 podemos observar um corte transversal da camada de gel álcalis-sílica, presente na cavidade referida na Fig.42. O ponto identificado como A diz respeito ao gel que se formou entre o agregado que outrora esteve alojado na cavidade em questão e o ponto B que diz respeito ao cimento.

#### **6.2.2.2 Amostra nº6**

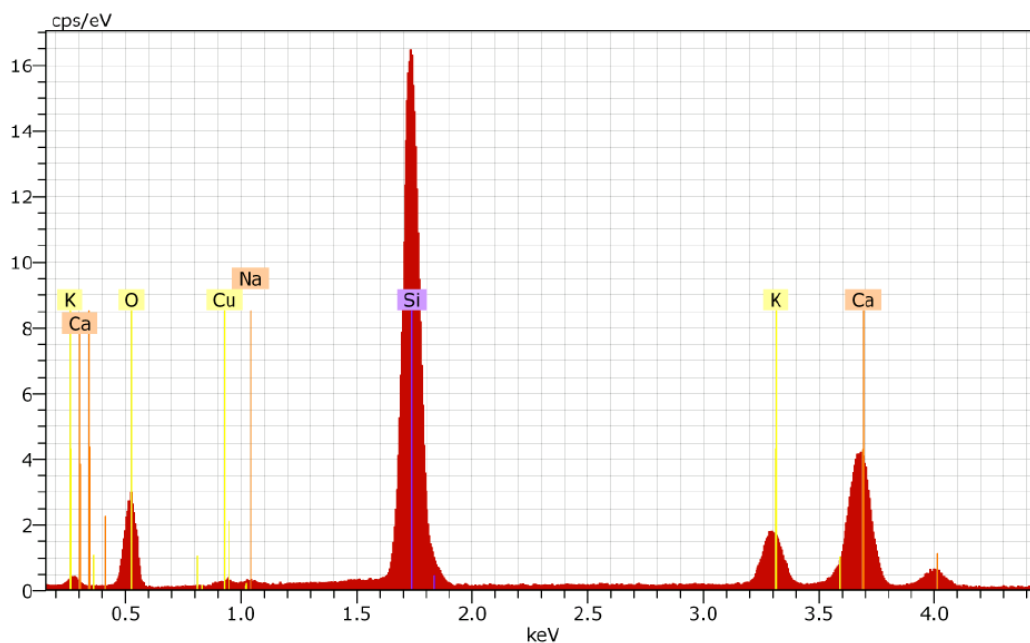
No que diz respeito à amostra nº6, a qual foi submetida a um ensaio de imersão em solução de  $\text{LiNO}_3$  durante 6 meses, foi possível confirmar, através de análise *MEV/EDS*:

- Observação de gel sob a forma amorfa fissurada.

A presença de gel álcalis-sílica, sob a forma amorfa fissurada. Nas Figuras 48 e 49 apresentam-se as respectivas, micrografia e espectro EDS de gel sob a forma amorfa.



**Fig.48** – Micrografia de gel álcalis-sílica sob a forma amorfa, observada na zona do “branco” da amostra nº6 (ensaio de imersão).



**Fig.49** – Espectro EDS correspondente à fase amorfa de gel, ponto 1, observado na Fig.48.

Na *Tabela XIII* apresenta-se a composição química elementar, correspondente ao espectro da Fig.49, a comprovar a presença do gel.

*Tabela XIII – Fracção elementar obtida por EDS da Fig.49.*

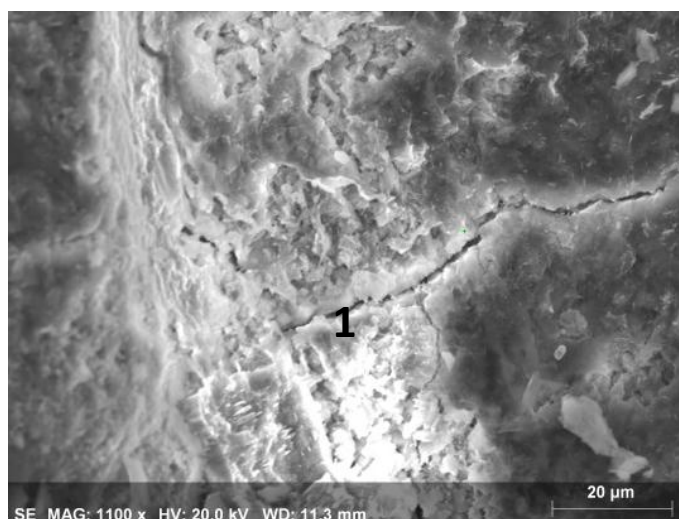
<i>Elemento</i>	<i>% Quantidade</i>
<i>O</i>	<i>46,19</i>
<i>Si</i>	<i>27,03</i>
<i>Ca</i>	<i>18,64</i>
<i>K</i>	<i>6,32</i>
<i>Na</i>	<i>1,01</i>

### 6.2.2.3 Amostra nº8

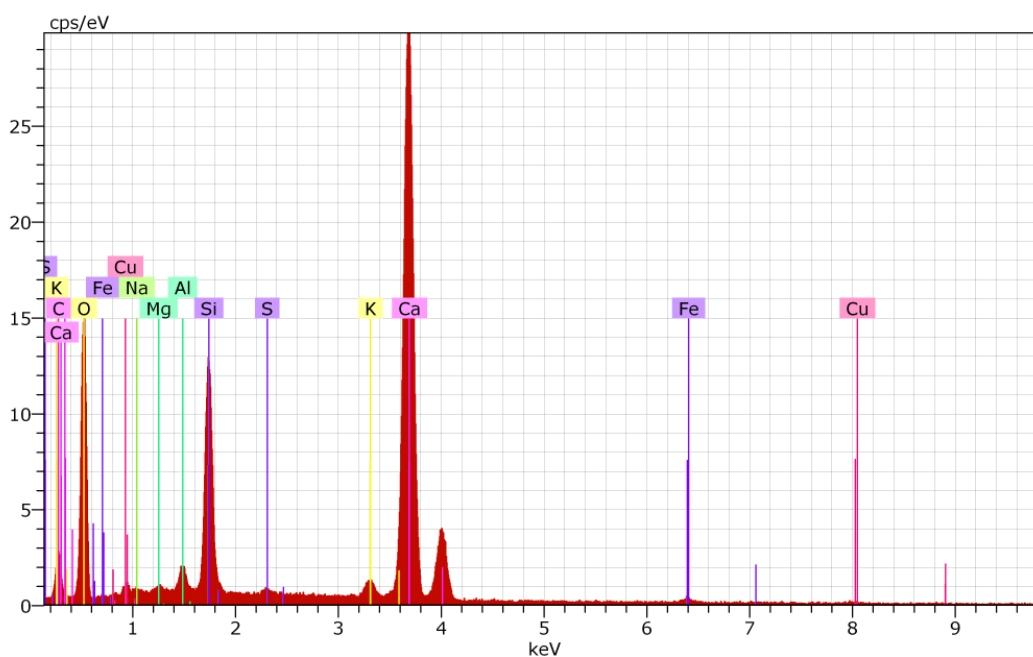
Quanto à amostra nº8, a qual foi submetida ao controlo de pH das soluções electrolíticas através da inversão de eléctrodos, revelava as seguintes características estruturais:

- *Microfissura resultante da formação de gel álcalis-sílica.*

Nas Figuras 50 e 51 apresentam-se as respectivas, micrografia e espectro *EDS* de uma microfissura. Na *Tabela XIV* apresenta-se a fracção de elementos químicos encontrados num dado ponto desta matriz.



*Fig.50 – Micrografia de microfissura na matriz do betão da amostra nº8, resultante supostamente da formação de gel álcalis-sílica.*



**Fig.51** – Espectro EDS obtido na zona de gel, junto à fissura observada na Fig.50.

Como é possível verificar no EDS da Fig.51 com os picos de Ca, Si e O bem definidos, a fenda da Fig.50 está preenchida por gel álcalis-sílica.

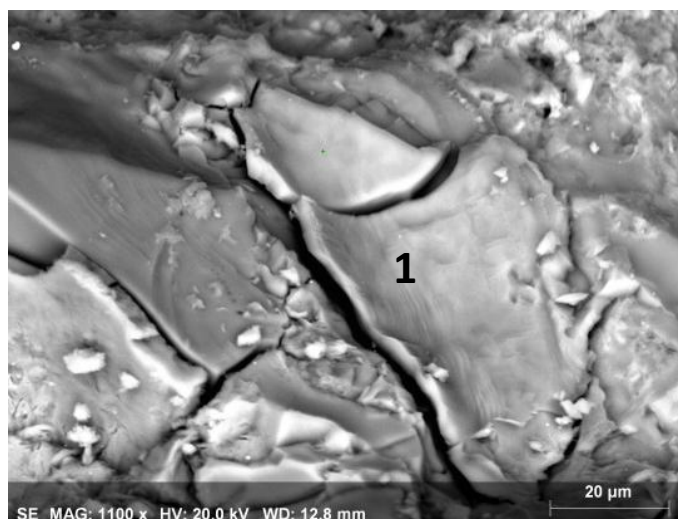
**Tabela XIV** – Fracção elementar obtida por EDS do gel, junto à fissura observada na Fig.51.

<i>Elemento</i>	<i>% Quantidade</i>
<i>O</i>	<i>51,31</i>
<i>Ca</i>	<i>36,78</i>
<i>Si</i>	<i>5,55</i>
<i>K</i>	<i>1,09</i>
<i>Al</i>	<i>0,89</i>

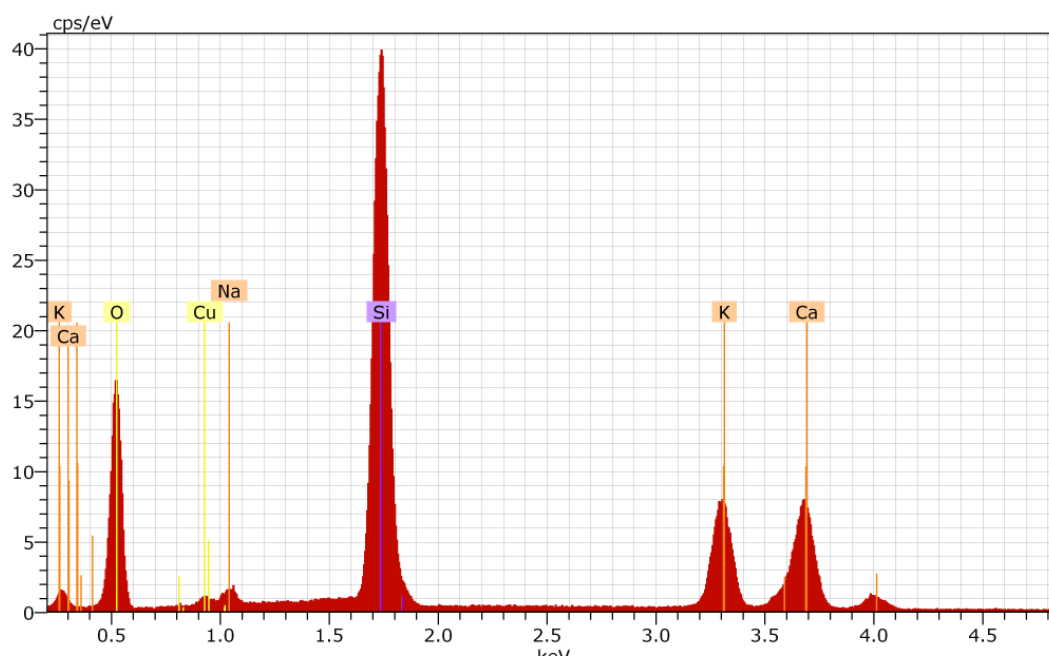
- *Gel álcalis-sílica sob a forma amorfa botrioidal junto a um agregado silicioso.*

Nas Figuras 52 e 53 apresentam-se as respectivas, micrografia e espectro EDS do gel amorfo botrioidal. Na Tabela XV apresenta-se a fracção de elementos químicos encontrados num dado ponto da matriz.





*Fig.52 – Micrografia do Gel álcalis-sílica sob a forma amorfa botrioidal.*



*Fig.53 – Espectro EDS obtido na zona de gel amorfo botrioidal, observado na Fig.52, ponto 1.*

Como é possível verificar no EDS da Fig.53 com os picos de Ca, Si e O bem definidos, trata-se de gel álcalis-sílica.



**Tabela XV** – Fracção elementar obtida por EDS do gel amorfo botrioidal, observado na Fig.53.

<i>Elemento</i>	<i>% Quantidade</i>
<i>O</i>	<i>53,13</i>
<i>Si</i>	<i>19,84</i>
<i>Ca</i>	<i>13,35</i>
<i>K</i>	<i>11,03</i>
<i>Na</i>	<i>1,47</i>
<i>Cu</i>	<i>1,18</i>

Em resumo, em todas as amostras analisadas através de *MEV/EDS*, os produtos semi-cristalizados das *RAS* foram encontrados principalmente sobre grãos de agregado, enquanto nas zonas de interface agregado/cimento, predominam os aspectos característicos do gel amorfo fissurado.

## 7. Conclusões e Perspectivas Futuras

Com base nos resultados deste estudo, acerca dos efeitos e eficácia do processo de inserção electroquímica de iões lítio em peças de betão, para mitigar e controlar a expansão dos produtos de reacções álcalis-sílica em desenvolvimento, sobressaem as seguintes conclusões:

- A efectividade e eficácia do tratamento do betão com nitrato de lítio é variável consoante o método empregue. O método de migração electroquímica revelou-se eficaz na introdução do ião lítio. Contudo, o dado de razão mássica %  $\text{Li}_2\text{O}$  / %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$  no ensaio nº6, em que se manteve a amostra de betão imersa em solução  $\text{LiNO}_3$  10 % (p/v) durante 6 meses, mostrou-se bastante satisfatório. Este ponto pode ser bastante significativo do ponto de vista económico, dado que não é dispendioso energeticamente. Porém, através da literatura existente [29] sabe-se que este método é muito mais lento que o método electroquímico.
- A eficácia do método electroquímico depende da voltagem e tempo aplicado. Neste trabalho, verificou-se que o ensaio com melhores resultados de introdução do ião lítio foi o ensaio nº3 no qual foi utilizado um ânodo de titânio e um cátodo de aço inoxidável, e onde se aplicou uma voltagem de 20 V durante 192 horas. Verificou-se que nos ensaios nº7 e nº5, com as mesmas condições do ensaio nº3, mas com a excepção da voltagem aplicada, de 40 V e 60 V respectivamente, apresentaram menor quantidade de  $\text{Li}^+$  introduzido na matriz do betão. Este facto leva-nos a crer que a determinação da voltagem ideal a aplicar pode ser muito importante na eficácia deste método.
- No que diz respeito às razões mássicas de %  $\text{Li}_2\text{O}$  / %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$  determinadas em cada amostra, tanto na zona do “branco”, como do cátodo e do ânodo, verifica-se que, de uma forma geral, as quantificações da mesma respeitam os 0,36 a partir dos quais, segundo a literatura existente, a expansão do betão por interferências

das RAS é reduzida. Também respeitam o intervalo referido em [27] de %  $Li_2O$  / %  $Na_2O_{equiv}$  0,35 a 0,45.

- O ensaio nº4 foi aquele que apresentou menor quantidade de  $Li^+$  introduzido. O facto de ser o único ensaio, em que os eléctrodos utilizados eram ambos de aço inoxidável, sugere-nos uma menor eficiência desta montagem. Em especial, porque o próprio ânodo de aço é oxidado, degradando-se com o tempo. A voltagem aplicada foi de 20 V e o tempo de ensaio decorrido foi de 144 horas, pelo que em comparação com o ensaio nº3 com condições semelhantes, se esperava obter resultados semelhantes.
- Quanto à introdução de lítio na matriz do betão, a aplicação de uma diferença de potencial, da ordem das dezenas de volt, usada na implementação deste método electroquímico, reduz e oxida electroquimicamente o solvente (água) da solução aquosa de nitrato de lítio (solução mitigadora). Em consequência, o pH das soluções do compartimento anódico e do compartimento catódico é alterado, respectivamente, para valores extremamente ácidos e básicos. Esta alteração ocorre ao fim de alguns minutos, após o início do processo electroquímico ser iniciado. Dado que condições extremas de pH afectam o betão do ponto de vista estrutural e químico, conforme sabido e observado experimentalmente, recomenda-se que as soluções do electrólito de mitigação, em ambos os compartimentos, sejam renovadas ou o seu pH ajustado periodicamente.
- No que diz respeito ao ensaio nº5 onde se aplicou uma diferença de potencial de 60 V as soluções electrolíticas apresentavam sinais de condições mais agressivas, sendo que, aparentemente, o aumento da voltagem fez com que a reacção acentua-se o seu carácter exotérmico.
- Neste trabalho experimental procedeu-se ao ajuste de pH das soluções electrolíticas, sendo que o método que teve mais sucesso foi o de a adição de um ácido/base para contrariar a diminuição/aumento do mesmo. Porém a sua

efectividade ao longo do tempo não foi satisfatória, sendo que, após sensivelmente uma hora depois da adição, os valores de pH voltavam ao extremo. Em experimentos futuros seria importante explorar a melhoria no controlo de pH das soluções electrolíticas no sentido de tornar este processo efectivo e eficiente, como por exemplo, implementar um sistema de controlo automático de pH.

- Foi possível observar-se através da análise *SEM* a presença de gel álcalis-sílica na matriz do betão das amostras analisadas. O estado físico do gel que foi possível observar com maior predominância foi o gel do tipo *amorfo fissurado*, sendo que também foi possível observar a presença de gel sob a forma de “*rosáceas*”.
- A determinação das razões mássicas de  $\% Li_2O / \% Na_2O_{equiv}$  para cada amostra, só foi possível devido à eficácia do método de Fotometria de Chama por Emissão, que se demonstrou bastante simples e rápido.

No sentido de esclarecer algumas dúvidas que entretanto permanecem e de conseguir obter mais informação útil, que permita aumentar a compreensão e eficiência do processo de migração electroquímica de lítio, na matriz de betões com *RAS*, julgamos que é necessário alargar o estudo, ao controlo de mais variáveis experimentais. Por exemplo:

- Variação da concentração e da composição química da solução electrolítica de mitigação;
- Variação da temperatura;
- Aplicação a diferentes tipos de betão;
- Observação e análise dos efeitos e eficácia do processo electroquímico de mitigação dos produtos expansivos das *RAS*, numa escala de tempo mais alargada;
- Aprofundar o estudo da influência do pH das soluções electrolíticas bem como a optimização do controlo de pH nas mesmas.

## Bibliografia

- [1] Swamy, R.N.(1992), **The Alkali-Silica Reaction in Concrete**, Blackie and Son Ltd, Glasgow and London.
- [2] Brito, Jorge, Santos, Barreto Miguel (2008), **O panorama nacional das reacções álcalis-sílica em betões**, Revista de Engenharia Civil da Universidade do Minho, Número 32, pg.57-71.
- [3] Mehta, Kumar P., Monteiro, M. J. Paulo (2006), **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**, McGraw-Hill.
- [4] Mays, Geoff (2003), **Durability of Concrete Structures: Investigation, repair, protection**, E & FN SPON, London.
- [5] Coutinho, Joana de Sousa (1999), **Agregados para argamassas e betões**, Materiais de Construção I. <http://paginas.fe.up.pt/~jcouti/agregpart1.pdf>
- [6] Jesus, Gisele Ivaldi Menezes (2008), **Identificação e análise da reacção álcalis-agregado segundo metodologia de ensaios laboratoriais**, Universidade Anhembi Morumbi, São Paulo, Brasil.
- [7] Choo, Ban Seng, Newman, John (2003), **Advanced Concrete Technology: Constituent Materials**, Butterworth-Heinemann, Oxford, England.
- [8] Pinto, Teixeira Amândio (2004), **Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino**, Tese Doutorado, Escola de Engenharia da Universidade do Minho, Guimarães.
- [9] Levy, Salomon Mony (2001), **Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos produzidos com resíduos de concreto e alvenaria**, Tese Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [10] Marchand, Jacques (2002), **Sulfate Attack on Concrete**, Spon Press, London.
- [11] Joukoski, Alex (2003), **Estudo do desempenho de concretos para artefactos de redes de distribuição de energia eléctrica destinadas a ambientes litorâneos**, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
- [12] <http://people.ce.gatech.edu/~kkurtis/gwillis/learn4.htm> - Consultado a 06/07/2010.

[13] Appleton, Júlio, Costa, António, **Degradação de Estruturas por Reacções Expansivas de Origem Interna.**

[14] [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422004000500026](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000500026) - Consultado a 06/07/2010.

[15] Cristino, Ana Filipa Russo de Albuquerque (Junho de 2007), **Inibição das reacções químicas expansivas internas no betão. Controlo da penetração da água e modificação das propriedades expansivas dos produtos de reacção**, Tese de Mestrado em Química Analítica Aplicada, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica, Lisboa.

[16] Maliska, Ana Maria, **Microscopia Electrónica de Varrimento**, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Santa Catarina.

[17] Babler, Ralph, (2006), **Integrated protection system for chloride deteriorated concrete structures**, Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Berlin, Germany.

[18] Hasparyk, Nicole Pagan (2005), **Investigação de concretos afectados pela reacção álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**, Tese Doutoramento, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

[19] C. Tremblay, *et al.*, **Experimental investigation of the mechanisms by which  $\text{LiNO}_3$  is effective against ASR**, Cem.Concr. Res. (2009), doi:10.1016/j.cemconres.2009.09.022

[20] B. Fournier, *et al.*, **New observations on the mechanism of lithium nitrate against alkali silica reaction (ASR)**, Cement and Concrete Research 40 (2010) 94–101.

[21] D. J. F. Silva, *et al.*, **Effects of  $\text{LiNO}_3$  on Alkali-Silica Reaction and Comparison with the Effects of Fly Ash on Reaction**, Volume 3, Number 3 (September, 2010) p. 310 - 321 • ISSN 1983-4195, IBRACON.

[22] <http://paginas.fe.up.pt/~jcouti/Tese%2055a64.pdf> - Consultado a 05/08/2010.

[23] <http://www.civil.ist.utl.pt/~cristina/GDBAPE/ConstrucoesEmBetao.pdf> - Consultado a 05/08/2010

- [24] Gomes, José Hermenegildo Teixeira, **Factores de Degradação Química do Betão**, Universidade Fernando Pessoa, Setembro 2008, Porto.
- [25] St John, D.A., Poole, A.B., Sims, I.,(1998), **Concrete Petrography**, Arnold, London.
- [26] D. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, **Principles of Instrumental Analysis**, 5th Ed., Harcourt Brace & Company, USA, 1998.
- [27] Kevin J. Folliard, Michael D. A. Thomas, and Kimberly E. Kurtis, **Guidelines for the Use of Lithium to Mitigate or Prevent Alkali-Silica Reaction (ASR)**, Turner-Fairbank Highway Research Center, USA, July 2003.
- [28] Costa, C., Almeida de Carvalho, P., Bordado, J.C., Nunes, A., (2009), **Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento**, Ciência & Tecnologia dos Materiais, Vol. 21, n.º 3/4, Lisboa.
- [29] X. Feng, M.D.A. Thomas, T.W. Bremner, B.J. Balcom, K.J. Folliard, 2004, **Studies on lithium salts to mitigate ASR-induced expansion in new concrete: a critical review**, Cement and Concrete Research 35 (2005) 1789– 1796.
- [30] Bérubé M., Frenette, J., Rivest, M., Vézina, D., 2000, **Measurement of the alkali content of concrete using hot-water extraction**, 11th International Conference on Alkali- Aggregate reactions, Canada.
- [31] Folliard, K.J., Thomas, M.D.A., Kurtis, K.E., 2003, **Guidelines for the use of Lithium to mitigate or prevent Alkali-silica reaction (ASR)**, U.S. Department of transportation, Federal Highway Administration, publication no. FHWA-RD-03-047.
- [32] Fournier, B. e Bérubé, M-A., 1993, **General notions on alkali-aggregate reactions**, In Petrography and Alkali-Aggregate Reactivity, CANMET, Ottawa, Canada.