

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO EFEITO DA
INCORPORAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ EM
CONCRETOS SUBMETIDOS À REAÇÃO ÁLCALI-
AGREGADO**

Adriana Augustin Silveira

Porto Alegre
Abril 2007

ADRIANA AUGUSTIN SILVEIRA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO EFEITO DA
INCORPORAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ EM
CONCRETOS SUBMETIDOS À REAÇÃO ÁLCALI-
AGREGADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Porto Alegre

Abril 2007

ADRIANA AUGUSTIN SILVEIRA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO EFEITO DA
INCORPORAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ EM
CONCRETOS SUBMETIDOS À REAÇÃO ÁLCALI-
AGREGADO**

Esta Tese de Doutorado foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA e aprovada em sua forma final pelos orientadores e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 16 de abril de 2007.

Profa. Denise Carpena Coitinho Dal Molin
D.Sc. pela Universidade de São Paulo
Orientadora

Profa. Ruth Hinrichs
Dr.Ing. pela Universitat Erlangen-Nurnberg
Orientadora

Prof. Fernando Schnaid
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Profa. Marlova Piva Kulakowski (UNISINOS)
Dra. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Márcia Boscatto Gomes (UFRGS)
Dra. Pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Ângela Borges Masuero (UFRGS)
Dra. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico este trabalho ao meu esposo Pedro Domingos

AGRADECIMENTOS

A autora gostaria de externar os seus sinceros agradecimentos às seguintes pessoas e instituições:

À CAPES e à Universidade Católica de Pelotas, pelo indispensável suporte financeiro.

Às orientadoras Denise Dal Molin e Ruth Hinrichs pela seriedade, competência e, sobretudo, pela amizade e entusiasmo demonstrados durante o já longo período em que trabalhamos juntas.

A todos os demais professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGEC-UFRGS), em especial a professora Ângela Masuero, pelos ensinamentos e atenção dispensados durante o mestrado e o doutorado.

Aos professores do Instituto de Geociências da UFRGS, em especial a professora Márcia Boscato Gomes e ao professor Evandro Lima que auxiliaram nas análises petrográficas.

A todos os colegas do PPGEC/UFRGS, em especial a Marlova, Fernanda, Lucília, Franciele, Ana Paula, Adriana Gumiere, Paulo Sérgio, Jairo, Elvira, e tantos outros que passaram pelo NORIE, pelo convívio sempre repleto de alegria e troca de informações e conhecimentos.

A Dra. Nicole Pagan Hasparyk, pelo interesse no trabalho, pela disponibilidade no auxílio de alguns ensaios e pela disposição em enviar a amostra de gel para análise no MET.

Ao professor Narayan Swamy, pela forma atenciosa com que me recebeu na University of Sheffield, Inglaterra, no curto espaço de tempo que passei por lá, mas que jamais esquecerei.

Aos funcionários Bev Lane, Mr. Paul e a colega Joanne Hill dos Laboratórios dos Departamentos de Engenharia Mecânica e Engenharia de Materiais da University of Sheffield, pelo auxílio indispensável no dia a dia do laboratório.

Ao professor Paulo José Monteiro, da University of Berkeley, pelas orientações em relação ao trabalho, disponibilidade e interesse no envio da amostra de opala/pasta para análise no MET.

Aos professores, funcionários e alunos do Curso de Engenharia Civil da Universidade Católica de Pelotas, em especial às professoras Maria Luisa Cañas Martins e Ângela Azevedo, pelo incentivo e amizade, durante o período em que trabalhamos juntas, e de forma especial a bolsista de iniciação científica Tanara de Oliveira Wonglon.

Ao diretor da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, professor Dermeval Rosa dos Santos pelo apoio na finalização do trabalho e aos professores, funcionários e alunos do Curso de Engenharia Civil, em especial aos colegas Mário José Paluch, Adalberto Pandolfo e Antônio Thomé pelo estímulo e palavras de incentivo.

Às colegas da UPF e amigas Águida, Luciana Brandli e Luciana Pandolfo, pela sincera amizade, pela disponibilidade em todos os momentos difíceis que passei e por acreditarem que um dia eu defenderia.

Aos sogros Yedda e Pedro Luís, e aos cunhados e sobrinhos, pelo carinho e apoio irrestrito durante o período do doutorado.

Aos pais Expedito e Marisa, a irmã Daniela ao cunhado André e sobrinho João Vitor, por proporcionarem, de todas as formas possíveis, as condições emocionais para a realização deste trabalho.

Por fim, ao esposo, amigo, companheiro, colega de trabalho e de todas as horas Pedro, por tudo.

Não tenho um caminho novo.
O que eu tenho de novo é um jeito de caminhar.

Thiago de Melo

RESUMO

SILVEIRA, A. A. **Contribuição ao Estudo do Efeito da Incorporação de Cinza de Casca de Arroz em Concretos Submetidos à Reação Álcali-Agregado**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

A reação álcali-agregado no concreto é um fenômeno que tem como causa uma reação química que ocorre entre os hidróxidos alcalinos provenientes do cimento e alguns minerais reativos presentes no agregado. Esta reação pode causar a deterioração do concreto, pois os seus subprodutos podem tornar-se expansivos na presença de umidade, originando fissuração, diminuição da resistência, aumento da permeabilidade e, eventualmente, a ruptura da estrutura. O uso de adições minerais em concretos suscetíveis à reação álcali-agregado tem sido apontado como uma alternativa eficiente na prevenção da reação expansiva, juntamente com o uso de agregados não reativos e a limitação dos teores de álcalis no cimento ou concreto. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal a investigação do processo de deterioração do concreto devido à reação álcali-sílica, principalmente no que se refere ao tipo ou mineralogia do agregado e à utilização de cinza de casca de arroz, como substituição parcial do cimento Portland. Desta forma, o programa de pesquisa compreendeu, a realização de ensaios de expansão acelerada em barras de argamassa (ASTM C1260/94) moldadas com cimento Portland tipo CP-I S 32, com teores de 12,5; 25 e 50% de dois tipos de cinza de casca de arroz, em substituição parcial ao cimento, e quatro diferentes tipos de agregados (basalto B, basalto BGO, granito e riódacito). A microestrutura dos materiais utilizados e das barras submetidas ao ensaio acelerado foi avaliada através de técnicas analíticas e experimentais, tais como, petrografia, difração de raios x, porosimetria por intrusão de mercúrio, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET), com microanálise por detecção de energia dispersiva (EDS). Os resultados obtidos no ensaio acelerado comprovaram a potencialidade reativa das rochas analisadas e identificaram uma correlação entre o tipo de rocha e o teor de cinza de casca de arroz. A análise da microestrutura indicou que existe uma reação química da CCA com o meio alcalino utilizado no ensaio que acaba interferindo na formação e na relação C/S dos produtos expansivos resultantes da reação álcali-sílica.

Palavras-chave: reação álcali-sílica, adições minerais, durabilidade do concreto, cinza de casca de arroz.

ABSTRACT

SILVEIRA, A. A. **Contribution to the Study of Rice Husk Ash Admixtures on Concretes Submitted to Alkali-Aggregate Reactions.** 2007. Thesis (Doctor in Engineering) – Civil Engineering Post-Graduation Program, UFRGS, Porto Alegre.

The alkali-aggregate reaction in concretes is a phenomenon caused by a chemical reaction that occurs between alkaline hydroxides from Portland cement and some reactive minerals from aggregates. Such reaction can cause severe concrete deterioration, as its by-products can become expansive in the presence of water, originating fissuration, strength reduction, permeability increase, and eventually, the failure of concrete structures. The use of mineral admixtures in concretes susceptible to the alkali-aggregate reaction has been pointed out as an efficient alternative to prevent concrete expansion, along with the use of non-reactive aggregates and the limitation of the alkali amount in cement or concrete composition. In this context, the main purpose of the present work was the investigation of concrete deterioration due to the alkali-silica reaction, focusing the aspects related to the type or mineralogy of the aggregate and the utilization of rice husk ash as partial substitution of Portland cement. The research program comprised initially accelerated expansion tests carried out in mortar bars (ASTM C 1260/94), which were molded using CP-I S 32 Portland cement, 12.5, 25, and 50% contents of two types of rice husk ash, as partial replacement to the cement, and four different types of rock aggregates (basalt B, Basalt BGO, granite, and rhyodacite). Also, the microstructure of the concrete mixtures investigated, after being submitted to expansion in the accelerated tests, were evaluated through experimental and analytical techniques such as petrography, mercury intrusion porosimetry, x-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), and energy dispersive detection (EDS). The results obtained have proved the reactivity potential of the investigated rock aggregates and identified a correlation between type of aggregate and rice husk ash content. The microstructure analysis indicated that the occurrence of a chemical reaction involving the rice husk ash in the alkaline environment established in the tests, had a significant effect on the amount of expansive by-products as C/S relation resulting from alkali-silica reactions.

Key-words: alkali-silica reaction, mineral admixtures, concrete durability, rice husk ash.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: fissuras (a) na face lateral e (b) na seção transversal de um pilar da UHE Furnas (fonte: HASPARYK, 2005)	p.35
Figura 2: representação da estrutura do tetraedro Si_4^{4+} (fonte: KLEIN; HURLBUT, 1999)	p.40
Figura 3: imagem obtida ao microscópio eletrônico de varredura de uma opala, mostrando as esferas de sílica de diâmetro aproximado de 3000Å (fonte: KLEIN; HURLBUT, 1999)	p.41
Figura 4: modelo teórico de expansão péssima (fonte: FURNAS, 1997)	p.44
Figura 5: representação esquemática das ligações dos grupos siloxano e tetrametilsilano.....	p.50
Figura 6: caracterização da reação em função do teor de álcalis disponíveis e do consumo de cimento por metro cúbico de concreto (fonte: FURNAS, 1997).....	p.54
Figura 7: (a) distribuição dos íons adjacentes na superfície do sólido, segundo o conceito da dupla camada difusa; (b) distribuição da concentração de ânions e cátions em relação à superfície carregada (fonte: MITCHEL, 1992).....	p.58
Figura 8: (a) imagem da amostra seca; (b) imagem do gel em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por 30 minutos; (c) imagem do gel em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ após 2 horas e (d) imagem do gel em 0,05M NaOH após 1 hora. (fonte: KURTIS et al, 1998).....	p.61
Figura 9: representação esquemática teórica da quantidade de C-S-H e gel formados em função do teor de sílica na mistura (fonte: URHAN, 1987)	p.64
Figura 10: (a) imagem obtida em MEV por elétrons secundários de sílica ativa densificada ; (b) imagem obtida em MEV por elétrons retroespalhados de sílica ativa densificada. (fonte: DIAMOND et.al., 2004)	p.70
Figura 11: aparência de uma partícula de sílica ativa densificada apresentando produtos de reação semelhante ao C-S-H com baixo teor de cálcio.(fonte: DIAMOND et al., 2004)	p.72
Figura 12: aparência de uma partícula de sílica ativa densificada apresentando produtos de reação semelhante ao gel da reação álcali-sílica e com presença de sódio e potássio. (fonte: DIAMOND et al., 2004).....	p.72
Figura 13: várias formas polimórficas do SiO_2 . (fonte: KLEIN e HULBURT, 1999)...	p.77
Figura 14: relação entre tempo de moagem e finura de cinza de casca de arroz, queimada a várias temperaturas por 2 horas (adaptado de: AL-KHALAF; YOUSIFT, 1984)	p.78

Figura 15: imagens obtidas através de microscópio eletrônica de varredura por elétrons secundários de cinza da casca de arroz: à esquerda, queimada a 560°C (fonte: SILVEIRA, 1996), e à direita, a 1100°C (fonte: FERREIRA, 1997)	p.79
Figura 16: expansão média em função do tempo e da porcentagem de substituição de CCA. (adaptado de: ANDRADE et al., 1993).....	p.83
Figura 17: valores de expansão obtidos nas amostras com quartzito e diversos teores de adição de CCA. (fonte: HASPARYK, 1999).....	p.83
Figura 18: valores de expansão obtidos nas amostras com basalto e diversos teores de adição de CCA. (fonte: HASPARYK, 1999)	p.84
Figura 19: atividade pozolânica da cinza da casca de arroz com o cimento de acordo com a NBR 5753.....	p.86
Figura 20: fluxograma da primeira etapa do programa de pesquisa.....	p.91
Figura 21: fluxograma da segunda etapa do programa de pesquisa	p.92
Figura 22: curvas granulométricas das cinzas estudadas.....	p.94
Figura 23: difratograma de raios-x da cinza CCA-E.....	p.94
Figura 24: difratograma de raios-x da cinza CCA-B.....	p.94
Figura 25: visão geral da jazida de granito na localidade de Monte Bonito, Pelotas/RS.....	p.100
Figura 26: visão geral da jazida de basalto no município de Estância Velha/RS.....	p.100
Figura 27: visão geral da jazida de Riodacito no município de Veranópolis/RS.....	p.101
Figura 28: modelo de hidratação típica da pasta de cimento a 20°C. (adaptado de: TAYLOR, 1997).....	p.109
Figura 29: aspecto da montagem da célula e colocação da amostra: (a) montagem da célula com a amostra introduzida na cápsula; (b) célula fechada e ajustada para a colocação no equipamento.....	p.111
Figura 30: solubilidade de Ca(OH) ₂ em presença de álcalis a 40°C (fonte: NBR 5753/92).	p.110
Figura 31: aspecto geral das barras moldadas	p.115
Figura 32: detalhe da imersão das barras e medidas de expansão: (a) detalhe das barras imersas em solução no banho térmico; (b) medida de uma barra no comparador mecânico de base fixa horizontal.....	p.115
Figura 33: detalhe do penetrômetro antes da sua colocação na câmara de intrusão	p.118

Figura 34: detalhe do penetrômetro com a amostra a ser ensaiada	p.118
Figura 35: interações que ocorrem quando um feixe de elétrons encontra um sólido (adaptado de: MURR, 1991).....	p.120
Figura 36: volume de interação dos elétrons em amostras de diferentes densidades (adaptado de: GOLDSTEIN, 1992).....	p.122
Figura 37 tipos de difração obtidos em amostras de diferentes microestruturas: a) um monocristal perfeito; b) região com uma pequena quantidade de grãos; c) amostra com um grande número de grãos orientados aleatoriamente (fonte: GOODHEW, 1992)	p.125
Figura 38: seqüência de preparação das amostras <i>bulk</i> para a microscopia eletrônica de transmissão.....	p.127
Figura 39: seqüência de preparação das amostras em pó para a microscopia eletrônica de transmissão	p.128
Figura 40: aspecto microscópico do Basalto constituído por plagioclásio (PL), piroxênio (PX), opacos (OP) e quartzo microcristalino (Q). Ampliação aproximada de 100x. (a) polarizador cruzado; (b) polarizador paralelo.....	p.130
Figura 41: detalhe das regiões com presença de massas irregulares contendo argilominerais (mesóstase). Polarizador cruzado, ampliação aproximada 100x	p.131
Figura 42: aspecto microscópico do Basalto BGO (Goiânia, GO) constituído por ripas de feldspato plagioclásio (PL), piroxênio (PX), opacos (OP), massas irregulares de clorofeíta (CL), vidro (VD) e minério de ferro (MF). Ampliação aproximada 25x. (a) polarizador cruzado; (b) polarizador paralelo (fonte: HASPARYK, 1999).....	p.132
Figura 43: aspecto microscópico do Riodacito (Veranópolis, RS) evidenciando regiões com 30 a 40% de quartzo cristalino e microcristalino (Q).Ampliação aproximada 100x (a) polarizador cruzado, (b) polarizador paralelo	p.134
Figura 44: aspecto microscópico do granito (Pelotas, RS) mostrando quartzo com extinção ondulante (EO). (a) com minerais já cristalizados (C), polarizador cruzado; (b) ampliação da Figura (a) em 50x, polarizador cruzado	p.137
Figura 45: difratograma de raios-X do basalto B, amostra em pó.....	p.138
Figura 46: difratograma de raios-X do basalto B, amostras natural, glicolada e calcinada	p.139
Figura 47: difratograma de raios-X da amostra riodacito R.....	p.139
Figura 48 difratograma de raios-X da amostra granito GRA, amostra em pó.....	p.140
Figura 49: reatividade potencial dos agregados de acordo com a NBR 9774/87.....	p.142

Figura 50: taxa de evolução de calor (W/kg) para as misturas de cimento Portland e cinza de casca de arroz num período de 24 horas.....	p.145
Figura 51: taxa devolução de calor (W/kg) para as misturas de cimento Portland e CCA-E num período de 72 horas.....	p.146
Figura 52: calor total liberado (kJ/kg) para as misturas de cimento Portland e cinza de casca de arroz num período de 24 horas	p.147
Figura 53: atividade pozolânica das diversas combinações cimento-CCA.....	p.149
Figura 54: concentração de OH ⁻ e CaO (mm/l) em relação ao teor de substituição de cimento por CCA	p.150
Figura 55: expansão das barras moldadas com basalto B e CCA-B	p.153
Figura 56: expansão das barras moldadas com basalto B e CCA-E.....	p.154
Figura 57: aspecto dos corpos-de-prova com basalto B após o ensaio acelerado	p.154
Figura 58: expansão das barras moldadas com basalto BGO e CCA-B.....	p.155
Figura 59: expansão das barras moldadas com basalto BGO e CCA-E.....	p.156
Figura 60: aspecto dos corpos-de-prova 25%CCA-B e 25% CCA-E, com o basalto BGO, evidenciando acentuada expansão ao final do ensaio acelerado	p.156
Figura 61: expansão das barras moldadas com granito GRA e CCA-B.....	p.158
Figura 62: expansão das barras moldadas com granito GRA e CCA-E.....	p.158
Figura 63: : aspecto dos corpos-de-prova com granito GRA após o ensaio acelerado, destacando-se a acentuada flexão dos corpos-de-prova com 25% de CCA-B e CCA-E	p.159
Figura 64: aspecto de uma barra com 25% de CCA-B e granito durante a medida de expansão.....	p.159
Figura 65: expansão das barras moldadas com riodacito R e CCA-B.....	p.160
Figura 66: expansão das barras moldadas com riodacito R e CCA-E.....	p.160
Figura 67: aspecto das barras com riodacito R ao final do ensaio acelerado	p.161
Figura 68: expansão das barras moldadas sem substituição de cimento por CCA com todos os agregados investigados	p.162
Figura 69: expansão das barras moldadas com substituição de cimento por 12,5% de CCA-B com todos os agregados investigados	p.164

Figura 70: expansão das barras moldadas com substituição de cimento por 12,5% de CCA-E com todos os agregados investigados	p.164
Figura 71: expansão das barras moldadas com substituição de cimento por 25% de CCA-B com todos os agregados investigados	p.165
Figura 72: aspecto das barras de argamassa com 25% de CCA-B com granito GRA e basalto BGO ao final do ensaio acelerado	p.165
Figura 73: expansão das barras moldadas com substituição de cimento por 25% de CCA-E com todos os agregados investigados	p.166
Figura 74: expansão das barras moldadas com substituição de cimento por 50% de CCA-B com todos os agregados investigados	p.166
Figura 75: expansão das barras moldadas com substituição de cimento por 50% de CCA-E com todos os agregados investigados	p.167
Figura 76: efeitos principais das variáveis investigadas.....	p.169
Figura 77: matriz de interações entre todas a variáveis investigadas	p.170
Figura 78: seção transversal de uma barra com 25% de CCA-B, basalto B, após o ensaio de expansão; ressaltando a parte externa fissurada e mais clara e a parte interna compacta e escura.	p.172
Figura 79: volume de mercúrio intrudido acumulado para todas as amostras imersas em água em função do diâmetro dos poros.....	p.174
Figura 80: volume de mercúrio intrudido acumulado para todas as amostras imersas em solução a 80°C em função do diâmetro dos poros	p.175
Figura 81: evolução do incremento de mercúrio para as amostras sem CCA imersas em água e solução a 80°C em função do diâmetro dos poros.....	p.177
Figura 82: evolução do incremento da porosidade para as amostras com 25% de CCA-B imersas em água e solução a 80°C em função do diâmetro dos poros	p.177
Figura 83: evolução do incremento da porosidade para as amostras com 25% de CCA-E imersas em água e solução a 80°C em função do diâmetro dos poros.....	p.178
Figura 84: evolução do incremento da porosidade para as amostras com 50% de CCA-B imersas em água e solução a 80°C em função do diâmetro dos poros	p.178
Figura 85: evolução do incremento da porosidade para as amostras com 50% de CCA-E imersas em água e solução a 80°C em função do diâmetro dos poros.....	p.179
Figura 86: aspecto da morfologia das cinzas de casca de arroz estudadas, imagem obtida no MEV por elétrons secundários: a) CCA-B; b) CCA-E.....	p.181

Figura 87: aspecto da microestrutura da CCA-B obtida no MET: a) modo imagem (60000x); b) modo difração SADIF= 120cm e 1,8 segundos.....	p.182
Figura 88: imagem em MEV por elétrons secundários de uma cinza volante tratada com NaOH a 60°C: (a) após 1 dia e (b) após 12 dias (fonte: FERRET ET AL., 1999)	p.183
Figura 89: aspecto da CCA-B em MEV por elétrons secundários: a) aspecto da partícula de CCA-B após 24 horas de imersão em solução de 1M NaOH (80x); b) região da amostra ampliada indicando alteração na superfície da partícula de CCA-B (500x).....	p.184
Figura 90: imagem em MEV por elétrons secundários da amostra com 25% de CCA-B e basalto B: a) apresentando gel maciço gretado sobre o agregado (x 200); b) apresentando produtos cristalizados nos poros (3000x)	p.186
Figura 91: imagem em MEV por elétrons secundários de amostra com 50% CCA-B: a) apresentando gel gretado sobre agregado (400x); b) apresentando gel gretado formado em um poro (90x).....	p.186
Figura 92: imagem em MEV das amostras após ensaio acelerado e sem adição de CCA: a) basalto BGO; b) riodacito; c) granito; d) basalto B.....	p.187
Figura 93: imagem em MEV da amostra BGO e sem adição de CCA: a) detalhe do gel inserido em um vazio da matriz; b) espectro EDS indicando a formação de gel de baixa relação C/S	p.188
Figura 94: imagem em MEV da amostra R e sem adição de CCA: a) detalhe do gel ao longo de uma microfissura; b), c) e d) espectros EDS indicando a variação da relação C/S ao longo da microfissura	p.189
Figura 95: imagem em MEV da amostra BGO sem adição de CCA: a) detalhe do gel ao longo de uma microfissura; b) e c) espectros EDS indicando a variação da relação C/S ao longo da microfissura, sentido anti-horário de 1 a 5	p.190
Figura 96: imagem em MEV da amostra BGO sem adição de CCA: d), e) e f) espectros EDS indicando a variação da relação C/S ao longo da microfissura (continuação da Figura 98)	p.191
Figura 97: imagem da amostra 50% CCA-B e BGO, em detalhe aglomerações de CCA	p.192
Figura 98: imagem da amostra de basalto B, com 25% de CCA, no detalhe uma partícula de CCA identificada por EDS.....	p.193
Figura 99: detalhe de uma partícula de CCA-B, basalto B: a) visão geral (1600x); b) microanálise em linha realizada na partícula (1600x)	p.194
Figura 100: perfil de distribuição de alguns elementos (Na, Mg, Al, Si, Ca, K, Fe) realizado na partícula de CCA-B	p.194

Figura 101: detalhe de uma partícula de CCA de uma amostra 25% de CCA-B e basalto B e os pontos analisados por EDS (1500x)	p.195
Figura 102: amostra 50% CCA-B e basalto B: a) visão geral após ensaio acelerado (170x); (b) detalhe dos pontos da microanálise por EDS (850x)	p.196
Figura 103: imagem da amostra 25% CCA-B, (a) detalhe dos pontos de microanálise por EDS, b, c,d e e) espectros de EDS correspondente aos pontos analisados.....	p.199
Figura 104: continuação da figura 103, espectros de EDS dos pontos (f) e (g)	p.200
Figura 105: imagem da amostra 50% CCA-B, GRA onde se observa fissuração interna da partícula de CC	p.200
Figura 106: imagem de outro ponto da amostra 50% CCA-B, GRA onde se observa fissuração interna da partícula de CCA: a) imagem em BSE; b) detalhe da partícula de CCA em SE.....	p.201
Figura 107: espectros de EDS correspondentes aos pontos b), c), d) e e) identificados na Figura 106	p.202
Figura 108: diferentes morfologias apresentadas pelo C-S-H: a) morfologia do C-S-H <i>inner</i> ; b) morfologia do C-S-H <i>outer</i>	p.204
Figura 109: imagem obtida por MET, na interface opala/pasta: a) indicação dos pontos onde foram realizados os EDS; b) local de retirada da amostra	p.205
Figura 110: espectros de EDS obtidos na Figura 109: a) ponto 1; b) ponto 2.....	p.206
Figura 111: espectros de EDS obtidos na Figura 109, a) ponto 3, b) ponto 4.....	p.207
Figura 112: espectros de EDS obtidos na Figura 109, ponto 5	p.208
Figura 113: imagem obtida por MET, na interface opala/pasta indicando a presença de duas regiões de composição química distinta.(A e B)	p.209
Figura 114: imagem obtida por MET, na interface opala/pasta: a) detalhe da região A em alta magnificação; b) linhas de difração obtidas na região; c) espectro de EDS correspondente a região A	p.210
Figura 115: imagem obtida por MET, na interface opala/pasta: a) detalhe da região B em alta magnificação; b) espectro de EDS correspondente à região B	p.211
Figura 116: imagem obtida por MET, de uma amostra de gel: a) visão geral do gel; b) detalhe da região onde foi realizado	p.211
Figura 117: espectro de EDS correspondente à região indicada na Figura 116.....	p.212

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: agregados potencialmente reativos (adaptado de: HASPARYK, 1999)	p.46
Tabela 2: comparação entre diferentes métodos utilizados por Berra et al. (1991)	p.48
Tabela 3: índice de reatividade Potencial (IRP) para rochas granitóides e quartzíticas.	p.52
Tabela 4: composição química da cinza da casca de arroz, segundo diversos autores ..	p.75
Tabela 5: características químicas e físicas obtidas em diferentes tratamentos	p.81
Tabela 6: composição química das cinzas de casca de arroz e do cimento Portland	p.96
Tabela 7: características físicas e mecânicas das cinzas de casca de arroz e do cimento Portland	p.97
Tabela 8: tempos de início e fim de pega para as misturas cimento-CCA de acordo com a NBR11581/91	p.98
Tabela 9: composição química dos agregados	p.99
Tabela 10: características químicas e físicas do hidróxido de sódio	p.102
Tabela 11: frações granulométricas e teores do agregado de acordo com a ASTM C 1260	* p.113
Tabela 12: parâmetros adotados no ensaio de porosimetria	p.117
Tabela 13: condicionantes na determinação de uma análise por EDS (fonte: GOODHEW, 1992)	p.122
Tabela 14: resultados obtidos na verificação da reatividade potencial pelo método químico	p.141
Tabela 15: valores de redução de expansão obtidos segundo ASTM C 411/96	p.143
Tabela 16: valores de máximo calor liberado para as misturas analisadas	p.146
Tabela 17: valores de IAP para as misturas analisadas	p.148
Tabela 18: valores de expansão e classificação dos agregados segundo a potencialidade reativa	p.152
Tabela 19: parâmetros utilizados e resultados obtidos na análise de variância (ANOVA) dos resultados de expansão	p.168
Tabela 20: valores obtidos ao final do ensaio de porosimetria (MIP)	p.174

Tabela 21: resultados obtidos na microanálise dos pontos identificados na Figura 101 p.195

Tabela 22: resultados obtidos na microanálise por EDS dos pontos identificados na
Figura 102 p.196

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1M: um molar

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ANOVA: análise de variância.

ASTM: *American Society for Testing and Materials*.

B: amostra de basalto oriunda de Veranópolis, RS.

BA: Bahia.

BET: superfície específica determinada por adsorção de nitrogênio.

BGO: amostra de basalto oriunda de Goiânia, GO.

BSE: elétrons retro-espalhados.

C: cristobalita.

Ca/Si ou C/S: relação cálcio-sílica.

CCA: cinza de casca de arroz.

CCA-B: amostra de cinza de casca de arroz oriunda do Brasil.

CCA-E: amostra de cinza de casca de arroz oriunda dos Estados Unidos.

CL: clorofeíta.

CME: Centro de Microscopia Eletrônica.

CP IS 32: cimento portland comum (sem adição)

CP: cimento portland.

CSA: *Canadian Standards Association*

C-S-H: silicato hidratado de cálcio.

C-S-H-I: silicato hidratado de cálcio primário.

C-S-H-II: silicato hidratado de cálcio secundário.

DRX: difração de raios-X.

DTGA: análise por termo-gravimetria diferencial.

EDS: detector de energia dispersiva.

EUA: Estados Unidos da América.

FRX: espectrometria por fluorescência de raios-X.

FS: *fused sílica* (agregado artificial).

GO: Goiás.

GRA: amostra de granito.

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

IR: infra-vermelho.

IRP: índice de reatividade potencial.

MET: microscopia eletrônica de transmissão.

MEV: microscopia eletrônica de varredura.

MF: minério de ferro.

MG: Minas Gerais.

MIP: porosimetria por intrusão de mercúrio.

Na₂Oeq: equivalente alcalino.

NBR: norma brasileira regulamentada.

NBRI: *National Building Research Institute*.

NORIE: Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação.

NY: areia Nymolle.

OP: opala ou opaco.

p.p.m: partes por milhão.

pH: potencial de hidrogênio.

PL: plagioclásio.

PPGEC: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

PX: piroxênio.

Q: quartzo

R: amostra de riodacito.

RAS: reação álcali-sílica

RNM ou NMR: ressonância nuclear magnética.

RAA: reação álcali-agregado.

RS: Rio Grande do Sul.

SE: elétrons secundários.

SP: São Paulo.

TL: areia Torre Largo.

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

UHE: usina hidroelétrica.

VD: vidro.

LISTA DE SÍMBOLOS

E_0 : energia de elétrons incidentes.

E_c : energia crítica de excitação.

E_{biv} : fração de íons bivalentes atribuída ao Ca e Mg.

ρ : densidade.

R: profundidade de raios-X.

Z: número atômico.

Q: calor máximo.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	p.26
1.1 O PROBLEMA E A IMPORTÂNCIA DA PESQUISA.....	p.26
1.2 JUSTIFICATIVA E IDÉIA CENTRAL	p.28
1.3 OBJETIVOS	p.30
1.4 INSERÇÃO NA LINHA DE PESQUISA E CONTRIBUIÇÃO AO ESTADO DA ARTE	p.31
1.5 ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	p.31
2 A REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	p.33
2.1 CONCEITOS BÁSICOS	p.33
2.2 TIPOS DE REAÇÃO	p.36
2.2.1 Reação Álcali-Sílica	p.36
2.2.2 Reação Álcali-Silicato	p.37
2.2.3 Reação Álcali-Carbonato	p.38
2.3 MINERALOGIA E QUÍMICA DA SÍLICA	p.39
2.4 FATORES DETERMINANTES DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	p.43
2.4.1 Agregados Reativos	p.43
2.4.2 Álcalis e Alcalinidade	p.52
2.4.3 Umidade e Temperatura	p.55
2.5 MECANISMOS DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	p.56
2.6 O EFEITO DA ADIÇÃO DE POZOLANAS NA REDUÇÃO DA EXPANSÃO DEVIDO A REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO.....	p.62
3 A CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO POZOLANA: CARACTERÍSTICAS E POSSIBILIDADE DE UTILIZAÇÃO	p.73

4 PROGRAMA DE PESQUISA	p.89
4.1 ESTRATÉGIA ADOTADA.....	p.89
4.2 DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS INVESTIGADAS.....	p.90
4.3 MATERIAIS.....	p.93
4.3.1 Cimento Portland e Cinza de Casca de Arroz.....	p.93
4.3.2 Agregados	p.98
4.3.2.1 Localização das Jazidas	p.96
4.3.2.2 Composição Química.....	p.99
4.3.3 Água e Solução Alcalina	p.101
4.4 MÉTODOS DE ENSAIO E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	p.102
4.4.1 Investigação dos Agregados e Adições Minerais.....	p.103
4.4.1.1 Análise Petrográfica dos Agregados.....	p.103
4.4.1.2 Reatividade Potencial dos Agregados pelo Método Químico	p.104
4.4.1.3 Difração de Raios-x (DRX).....	p.105
4.4.1.4 Espectrometria por Fluorescência de Raios-x (FRX)	p.106
4.4.1.5 Ensaio de Reatividade com o vidro pyrex-ASTMC 441/96.....	p.108
4.4.1.6 Ensaio de Calorimetria	p.108
4.4.1.7 Reatividade Pozolânica da Cinza de Casca de Arroz pelo Método Químico	p.111
4.4.2 Investigação da Incorporação de Cinza de Casca de Arroz em Corpos-de-Prova Submetidos à Reação Álcali-Agregado em Ensaio Acelerado	p.112
4.4.2.1 Expansibilidade Acelerada de Barras Submetidas à Reação Álcali-Agregado.....	p.113
4.4.2.2 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	p.116
4.4.3 Investigação da Microestrutura através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de transmissão (MET)	p.119
4.4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise por EDS.....	p.120
4.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão com Análise por EDS.....	p.124

5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	p.129
5.1 INVESTIGAÇÃO DOS AGREGADOS.....	p.129
5.1.1 Análise Petrográfica	p.129
5.1.1.1 Amostra de Basalto Proveniente de Estância Velha, RS.....	p.129
5.1.1.2 Amostra de Basalto Proveniente de Goiânia, GO.....	p.131
5.1.1.3 Amostra de Riodacito Proveniente de Veranópolis, RS.....	p.132
5.1.1.4 Amostra de Granito Proveniente de Pelotas, RS.....	p.137
5.1.2 Difração de Raios x (DRX)	p.137
5.1.3 Reatividade Potencial dos Agregados pelo Método Químico	p.140
5.2 INVESTIGAÇÃO DAS ADIÇÕES MINERAIS.....	p.142
5.2.1 Ensaio de Reatividade com o vidro pyrex-ASTM C441	p.143
5.2.2 Ensaio de Calorimetria	p.144
5.2.3 Pozolanicidade da Cinza de Casca de Arroz pelo Método Químico	p.148
5.3 INVESTIGAÇÃO DAS BARRAS DE ARGAMASSA SUBMETIDAS À REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO.....	p.151
5.3.1 Comparação entre os Agregados Analisados e os Diversos Teores de Cinza de Casca de Arroz	p.161
5.3.2 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio nas Amostras de Basalto B	p.173
5.4 INVESTIGAÇÃO DA MICROESTRUTURA ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DE TRANSMISSÃO (MET).....	p.180
5.4.1 Análise da Microestrutura da Cinza de Casca de Arroz por MEV e MET	p.180
5.4.2 Análise da Microestrutura das Barras Submetidas ao Ensaio Acelerado	p.185
5.4.2.1 Análise das Amostras Fraturadas.....	p.185
5.4.2.2 Análise das Amostras Polidas.....	p.185
5.4.2.2.1 Ocorrências em Amostras sem Cinza de Casca de Arroz.....	p.187
5.4.2.2.2 Ocorrências em Amostras com Cinza de Casca de Arroz.....	p.192
5.4.3 Análise da Interface Pasta/Opala e de um Gel da Reação Álcali-Agregado	p.203

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	p.209
6.1 CONCLUSÕES	p.209
6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	p.211
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	p.213

1 INTRODUÇÃO

O presente capítulo apresenta uma visão geral da tese de doutorado detalhada nos capítulos subseqüentes: sua motivação, importância, objetivos, delimitações, a abordagem utilizada e sua organização.

1.1 O PROBLEMA E A IMPORTÂNCIA DA PESQUISA

São inúmeros os exemplos que ilustram a necessidade e importância da completa compreensão, por parte do engenheiro, dos principais agentes causadores da deterioração do concreto. O aumento dos trabalhos de recuperação e a constatação de falhas prematuras em estruturas de concreto, nas últimas décadas, vem servindo de alerta ao meio técnico para o controle dos fatores responsáveis pela falta de durabilidade.

Embora apresente uma longa vida útil, na maioria dos ambientes naturais ou industriais em que se insere, quando adequadamente dosado, curado e executado, o concreto é um material vulnerável à ação de processos físicos e químicos de deterioração. Segundo Mehta (1993), os principais fenômenos de deterioração do concreto são, em ordem de importância: a corrosão das armaduras, a ação gelo-degelo em climas frios, os efeitos químicos decorrentes da interação com ambientes agressivos e os efeitos físico-químicos decorrentes de fenômenos internos como a reação álcali-agregado (RAA).

A reação álcali-agregado é um fenômeno que tem como causa uma reação química que ocorre entre os hidróxidos alcalinos provenientes do cimento e alguns minerais reativos presentes no agregado. Esta reação pode causar a deterioração do concreto, pois os seus subprodutos podem tornar-se expansivos na presença de umidade, originando fissuração, diminuição da resistência, aumento da permeabilidade e, eventualmente, a ruptura da estrutura.

A literatura tem relatado significativos danos causados pela reação álcali-agregado em estruturas de concreto desde que foi reconhecida por Stanton em 1940. A partir desta constatação, a verificação de que alguns constituintes mineralógicos dos agregados são

reativos e o crescente número de ocorrências de deterioração em pavimentos de concreto, obras de arte (pontes e viaduto) e estruturas hidráulicas, tem estimulado os pesquisadores no sentido de entender os mecanismos da reação e seus fatores determinantes.

A maioria dos casos relatados em que a ocorrência da reação foi constatada envolve obras hidráulicas. Mas não só obras hidráulicas podem sofrer este tipo de deterioração. Partindo-se da própria definição da reação álcali-agregado, qualquer estrutura de concreto que contenha agregado reativo e localizada em ambientes úmidos, como estacas de pontes, viadutos, pavimentos de concreto rígido e outros elementos estruturais, pode ser deteriorada por este tipo de reação, conforme observado em diversos relatos encontrados na literatura (HOBBS, 1988; HEIJNEN, 1992; THAULOW et al., 1996; entre outros).

O uso de adições minerais em concretos suscetíveis à reação álcali-agregado tem sido apontado como uma alternativa eficiente para prevenir a reação expansiva, juntamente com o uso de agregados não reativos e a limitação dos teores de álcalis no cimento ou concreto. O emprego de uma variedade de materiais, como a cinza volante, a sílica ativa, a escória granulada de alto-forno, o metacaulim e a cinza de casca de arroz, têm sido relatado por inúmeros pesquisadores (HOBBS, 1983; VIVIAN, 1983; DUCHESNE; BÉRUBÉ, 1994; XU et al., 1995; HASPARYK, 1999; RAMLOCHAN, 2000; entre outros), demonstrando, desta forma, o seu potencial para redução da expansão provocada pela reação álcali-agregado.

Entre os diversos resíduos e subprodutos existentes, que podem ser utilizados como adição mineral ao concreto, tem-se destacado a cinza da casca de arroz (CCA). Considerada por alguns pesquisadores como uma pozolana altamente reativa (MEHTA, 1992), este material tem sido objeto de diversos estudos realizados, desde 1992, pelo Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (NORIE-PPGEC-UFRGS), com enfoque na produção de concretos de alto desempenho (SILVEIRA, 1996; ABREU, 1997; FERREIRA, 1998; BRETANHA, 2000, entre outros).

A possibilidade de utilização da cinza de casca de arroz na produção de concretos estruturais, como material suplementar ao cimento, ou na fabricação de cimentos Portland, é extremamente significativa para o Brasil, em especial para o Rio Grande do Sul, um dos

maiores produtores de arroz do país, onde são geradas anualmente cerca de 200.000 mil toneladas de cinza.

Contudo, para que este material possa ser integrado à prática corrente pelos tecnologistas do concreto, é necessário estabelecer-se critérios tecnicamente confiáveis e economicamente viáveis para a sua utilização. Isto requer, em primeiro lugar, o conhecimento aprofundado das características físicas e químicas da CCA e, no segundo momento, a avaliação do seu comportamento quando submetida a condições específicas de trabalho.

O foco do trabalho realizado, portanto, foi a investigação dos aspectos relacionados à deterioração de concretos devido à reação álcali-sílica, principalmente no que se refere ao tipo ou mineralogia do agregado e à utilização da cinza de casca de arroz como substituição parcial do cimento Portland. Os aspectos investigados compreenderam, entre outros, a avaliação da expansão de barras de concreto e a composição química dos produtos resultantes da reação álcali-agregado.

1.2 JUSTIFICATIVA E IDÉIA CENTRAL

A abordagem utilizada no presente trabalho baseou-se na possibilidade da utilização da cinza de casca de arroz como material suplementar ao cimento (substituição parcial), em concretos submetidos à reação álcali-agregado. Esta abordagem foi estabelecida a partir das observações feitas por Dotto (2000) durante uma investigação sobre a corrosão em concretos produzidos com misturas binárias (cinza volante e CCA).

Dotto (2000) constatou a fissuração generalizada de corpos-de-prova de concreto moldados com elevados teores de substituição de cimento por de cinza de casca de arroz e cinza volante, uma semana após a moldagem. A reação ocorrida era muito similar, na sua sintomatologia, à reação álcali-agregado, o que colocou sob suspeita o agregado utilizado e o teor de cinza de casca de arroz incorporada ao concreto. A partir deste estudo inicial, iniciou-se, então, uma investigação no sentido de elucidar a reação observada. Em análise petrográfica do agregado utilizado por Dotto (2000), constatou-se a presença de quartzo microcristalino que, em conjunto com a presença de NaCl (meio alcalino), adicionado à mistura para a realização dos ensaios de corrosão, poderiam ser os agentes desencadeadores da reação. Desta forma, surgiu

o interesse em investigar o efeito, em princípio negativo, da incorporação de CCA na presença de agregado reativo e em meio alcalino, uma vez que este material apresentava excelente desempenho em relação a outros parâmetros de durabilidade (resistividade, absorvidade, resistência à sulfatos) investigados por pesquisadores do NORIE-PPGEC-UFRGS.

A utilização de CCA como material suplementar ao cimento já havia sido investigada anteriormente por Silveira e Abreu (1999) que avaliaram o desempenho mecânico de concretos com substituição de cimento por CCA, em teores que variaram até 50%. A possibilidade da utilização destes teores mostrou-se como uma alternativa interessante na produção de concretos de alto desempenho e baixo custo. Porém, em função dos problemas identificados por Dotto (2000), julgou-se que a investigação de aspectos relacionados à durabilidade seria de extrema importância para a aplicação da CCA na produção de concretos.

Atualmente, estruturas de concreto têm sido utilizadas cada vez mais em ambientes hostis, próximo ao mar, em climas extremamente quentes ou frios, em ambientes sujeitos a alta pressão, em depósitos de materiais nucleares ou produtos altamente tóxicos, entre outros. Esses ambientes agressivos, que podem acelerar a deterioração do concreto, exigem que este seja resistente durante toda a sua vida útil, mantendo a sua integridade e funcionalidade.

A exigência de um melhor desempenho, portanto, tem demandado o estabelecimento de soluções que incluem a obtenção de concretos cada vez mais resistentes e duráveis. Logo, no projeto da estrutura e na dosagem do concreto, é fundamental que se leve em conta a indispensável resistência a essas ações.

Desta forma, deve-se procurar maximizar a durabilidade das estruturas, não só em nível de processos construtivos, através do controle de qualidade de todas as etapas da produção, mas também através da manipulação das características dos materiais empregados na sua produção.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo geral da proposta é investigar a influência da substituição parcial de cimento Portland por cinza de casca de arroz em concretos sujeitos à reação álcali-agregado. Além disso, dentro do contexto geral, pretende-se contribuir ao estudo da reatividade potencial de agregados provenientes de algumas ocorrências geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. Dentro deste objetivo geral, são estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- identificar a reatividade potencial dos agregados estudados e seus fatores determinantes, através de análises petrográficas, técnicas analíticas (MEV, MET, DRX) e ensaios acelerados;
- avaliar o efeito da incorporação de diferentes teores de substituição de cinza de casca de arroz em concretos submetidos à reação álcali-agregado, buscando a identificação dos teores péssimos e ótimos;
- identificar os fatores que mais influenciam o comportamento expansivo das misturas estudadas (cimento+CCA), quando comparadas entre si e considerando os tipos de agregados utilizados;
- identificar a morfologia dos produtos expansivos gerados através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons retro-espalhados, elétrons secundários e microscopia eletrônica de transmissão (MET), com micro-análise de espectrometria por dispersão em energia (EDS).

1.4 INSERÇÃO NA LINHA DE PESQUISA E CONTRIBUIÇÃO AO ESTADO DA ARTE

O presente trabalho é parte da linha de pesquisa que vem sendo desenvolvida no NORIE-PPGEC-UFRGS, desde 1992, cujo objetivo maior é o desenvolvimento de concretos de alto desempenho. Ênfase tem sido dada aos resíduos e subprodutos industriais como sílica ativa, cinza de casca de arroz, escória de aciaria, cinza volante, metacaulim, entre outros, que conferem melhor desempenho ao concreto quando utilizados como adições minerais.

Como resultado deste extensivo trabalho, comprovado por inúmeras dissertações de mestrado e teses de doutorado já concluídas ou em andamento no NORIE, um significativo conjunto de dados vem sendo produzido, compreendendo propriedades mecânicas e durabilidade de concretos com as diversas adições estudadas. Fez parte deste trabalho, a análise do comportamento de concretos frente à reação álcali-agregado, com a incorporação de cinza de casca de arroz como material suplementar ao cimento, com ênfase na influência do teor de substituição de cimento por cinza, do tipo de cinza de casca de arroz utilizada, e do tipo de agregado utilizado.

1.5 ORGANIZAÇÃO DA TESE

O trabalho está estruturado em 6 capítulos. No primeiro capítulo são apresentados aspectos relacionados à importância do trabalho, a abordagem da pesquisa, bem como os objetivos gerais e específicos e a inserção nas linhas de pesquisa do NORIE-PPGEC-UFRGS.

Os capítulos 2 e 3 abordam de forma concisa e crítica os aspectos relacionados à reação álcali-agregado e à cinza de casca de arroz como adição mineral, apresentando uma revisão sobre os principais trabalhos publicados sobre estes temas.

No capítulo 4, o planejamento da pesquisa e o programa experimental são apresentados. As variáveis investigadas, as hipóteses adotadas, os materiais e métodos experimentais empregados são definidos e descritos em detalhe.

No capítulo 5, os resultados obtidos, bem como outros reportados na literatura por vários autores são apresentados, analisados, discutidos e interpretados com base nos objetivos do trabalho.

Finalmente, no capítulo 6, as conclusões finais, bem como sugestões para o prosseguimento da linha de pesquisa são apresentadas.

2 A REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

No presente capítulo, a partir da discussão preliminar de alguns conceitos básicos, os aspectos fundamentais da reação álcali-agregado (RAA), bem como os fatores que mais a influenciam, são apresentados e discutidos à luz da literatura existente. Posteriormente, abordam-se aspectos relativos à reação pozolânica, à reação álcali-sílica e aos mecanismos de ação das pozolanas no controle da expansão.

2.1 CONCEITOS BÁSICOS

A reação álcali-agregado é uma reação lenta e complexa que ocorre entre algumas espécies de minerais presentes em alguns tipos de agregados e hidróxidos alcalinos (provenientes do cimento, água de amassamento, agregados, pozolanas, agentes externos, entre outros), e que, em condições especiais, provocam a deterioração do concreto.

A deterioração do concreto pela reação álcali-agregado foi reconhecida pela primeira vez em 1940, na Califórnia, EUA, por Stanton (HOBBS, 1988), quando foram constatadas inexplicáveis expansões em estruturas de diversos prédios escolares, pontes, pavimentos e construções portuárias. Investigando as possíveis causas do problema, Stanton concluiu que as expansões estavam relacionadas ao uso de cimento com alto teor de álcalis e que a deterioração ocorrida foi causada por uma reação álcali-sílica, sendo a opala a fase reativa do agregado utilizado.

A reação manifesta-se no concreto por um padrão de fissuração (em mapa), expansão e conseqüente deslocamento dos elementos estruturais, acompanhada de desagregação de fragmentos da superfície. Em alguns casos, ocorre a exsudação de gel sílico-alcalino resultante da reação, que se deposita na superfície do concreto. O padrão de manifestação descrito anteriormente nem sempre ocorre, pois as estruturas de concreto armado podem estar submetidas a diferentes formas de solicitação. Além disto, a geometria da peça e a presença

de armadura podem modificar o modelo de fissuração (PAULON, 1981). Como o processo de reação é lento, a fissuração pode levar anos para surgir. A deterioração que ocorre no concreto devido a RAA pode causar a redução da vida útil da estrutura e afetar de forma significativa a sua durabilidade, uma vez que a fissuração expõe o concreto às condições ambientais e à ação de agentes agressivos, acelerando o processo de degradação.

Swamy (1997), em uma publicação especial sobre o assunto, comenta que as experiências observadas em vários países levam a crer que a RAA é um fenômeno imprevisível. Como outros processos de degradação, a RAA é um fenômeno que invariavelmente ocorre durante a vida útil da estrutura após alguns anos ou mesmo décadas de bom desempenho.

A ocorrência da fissuração deve-se à formação de gel que é parcialmente solúvel em água e pode expandir ou contrair com a perda ou ganho de água. Esta variação de volume provoca uma pressão interna e, conseqüentemente, expansão e fissuração.

Independente do tipo de reação álcali-agregado (álcali-sílica, álcali-silicato e álcali-carbonato), a fissuração mapeada tem sido observada em todos os casos constatados mundialmente, porém existem características que permitem a diferenciação entre os três tipos de reação. Embora a formação de gel em torno dos agregados seja indício da reação álcali-sílica, a ausência deste não significa que não ocorra a reação álcali-agregado. Ataques severos, causados por reação álcali-carbonato e algumas variedades de álcali-silicato, resultam em um mecanismo onde o gel está presente apenas em pequenas quantidades, ou está virtualmente ausente (PAULON, 1981).

Kihara (1993) relata que a intensidade e o efeito da reação variam significativamente dentro de uma mesma estrutura. A ocorrência de agregados com bordas de reação ao lado de outros sem borda indica que a cinética de reação não é homogênea no concreto e depende fundamentalmente da solução de água de poros e da reatividade de cada fragmento.

Apesar das ocorrências não serem muito comuns, uma vez que o processo é lento e muitas estruturas não apresentam sinais do dano, em um levantamento realizado por Charlwood (1995), citado por Kurtis et al. (1998), a reação álcali-agregado era ativa em 104 barragens e vertedouros ao redor do mundo.

No Simpósio Brasileiro sobre Durabilidade do Concreto, realizado em 1998, Kihara et al. (1998) apresentaram uma relação de estruturas hidráulicas afetadas pela RAA, totalizando 142 casos conhecidos no mundo, sendo que 20 casos eram referentes ao Brasil.

Um destes casos, ocorrido na barragem UHE Furnas, localizada no município de Alpinópolis, MG, foi recentemente investigado por Hasparyk (2005). As primeiras constatações da reação álcali-agregado na barragem UHE Furnas, ocorreram em 1976, 13 anos após a sua construção. Os sintomas apresentados foram fissuração nos pilares do vertedouro, nos blocos de ancoragem dos condutos forçados e na casa de força, bem como desnivelamento do coroamento central e blocos adjacentes. A Figura 1 mostra algumas manifestações observadas na UHE Furnas.



(a)



(b)

Figura 1: fissuras (a) na face lateral e (b) na seção transversal de um pilar da UHE Furnas (fonte: HASPARYK, 2005).

2.2 TIPOS DE REAÇÃO

Existem basicamente três tipos de reação álcali-agregado descritas na literatura (HOBBS, 1988; FURNAS, 1997; HASPARYK, 1999), as quais diferem em relação ao tipo da fase mineral presente e ao mecanismo de reação envolvido:

- a) reação álcali-sílica;
- b) reação álcali-silicato;
- c) reação álcali-carbonato.

Alguns pesquisadores, como Bérubé e Fournier (1994), consideram apenas duas categorias: reação álcali-carbonato e reação álcali-sílica. A reação álcali-sílica é subdividida em dois tipos: reação que envolve sílica meta-estável e vidros vulcânicos ou artificiais, e reação que ocorre com quartzo deformado, criptocristalino e microcristalino.

A presente proposta de trabalho não contempla o estudo da reação álcali-carbonato. O objetivo central do trabalho, definido no item 1.3, é a investigação da reação álcali-sílica. Estudos desenvolvidos por Paulon (1981), Kihara (1983) e Hobbs (1988) abordam de forma mais detalhada a reação álcali-carbonato.

2.2.1 Reação Álcali-Sílica

Este tipo de reação ocorre quando a solução alcalina da pasta de cimento ou de uma fonte externa reage com alguns minerais do grupo da sílica (opala, calcedônia, cristobalita e tridimita) e certos tipos de vidros naturais (vulcânicos) e artificiais (vidro pyrex).

Dent Glasser e Kataoka (1981) avaliaram o comportamento de diferentes formas de sílica (sílica gel, quartzo, opala, *fused silica* e *flint* calcinado) em meio alcalino (hidróxido de sódio) e constataram que, inicialmente, ocorre uma reação ácido-base quando os íons hidroxila OH⁻ atacam as ligações do grupo silanol -SiOH, neutralizando-as. Em seguida ocorre a associação

do cátion sódio (Na^+) à estrutura, balanceando, assim, a carga negativa dos átomos de oxigênio, formando, de acordo com as equações 1 e 2, um gel sílico-alcálico.



Posteriormente, ocorre o ataque do grupo siloxano pelos íons hidroxila em excesso levando à desintegração de sua estrutura e permitindo a adsorção de água e de íons alcalinos.

2.2.2 Reação Álcali-Silicato

Kihara (1993) descreve a reação álcali-silicato como a reação entre os álcalis disponíveis no cimento e determinados tipos de silicatos presentes em rochas sedimentares (argilitos, siltitos e grauvacas), rochas metamórficas (ardósias, filitos, xistos, gnaisses, granulitos, quartzitos e hornfels) e ígneas (basalto). A reação álcali-silicato é mais lenta e mais complexa do que a reação álcali-sílica.

A relação de agregados suscetíveis à reação álcali-silicato é grande e envolve a presença de quartzo tensionado por processos tectônicos (metamórficos) ou de minerais expansivos da classe dos filossilicatos (vermiculitas e montmorilonitas).

Os aspectos que tornam a rocha deformada vulnerável ao ataque de soluções alcalinas são, de acordo com Furnas (1997): a presença de quartzo intensamente deformado (maior suscetibilidade ao ataque dos hidróxidos alcalinos devido ao deslocamento e imperfeições dos cristais); a presença de quartzo microcristalino, o qual possui maior superfície específica para a reação; e a existência de cristais de silicatos deformados, os quais podem também estar propensos aos ataques alcalinos.

Conforme Hasparyk (1999), a reação álcali-silicato é a reação considerada responsável pela deterioração de algumas estruturas de concreto no Brasil. Entre alguns casos registrados encontram-se a Barragem Apolônio Sales (Rio São Francisco na divisa entre Bahia e Alagoas), a Barragem de Joanes (Salvador, BA), a Barragem de Paulo Afonso (Paulo Afonso, BA), a Barragem de Pedras (Jequié, BA) e a Barragem de Billings/Pedras (São Bernardo dos Campos, SP).

2.2.3 Reação Álcali-Carbonato

A reação álcali-carbonato ocorre entre os álcalis disponíveis no cimento e alguns agregados rochosos carbonáticos como, por exemplo, o calcário dolomítico argiloso.

Não existem registros, no Brasil, de casos envolvendo a reação álcali-carbonato (HASPARYK, 1999).

A deterioração do concreto pela reação álcali-carbonato deve-se a desdolomitização do calcário e o conseqüente enfraquecimento da interface pasta-agregado. Não há formação de gel expansivo, como na reação álcali-sílica, ocorrendo, no entanto, a formação de brucita ($Mg(OH)_2$) e a regeneração de hidróxidos alcalinos, conforme descrito por Furnas (1997):

a) Desdolomitização do calcário dolomítico, em meio alcalino formando brucita:



b) O carbonato alcalino resultante da desdolomitização reage com o hidróxido de cálcio presente na pasta de cimento, formando calcita ($CaCO_3$):



A formação da calcita e a regeneração dos íons hidroxilas mantêm o pH elevado; contudo, os álcalis não se incorporam aos produtos formados, mas atuam como catalisadores da reação

entre a portlandita e os íons carbonatos. Como a solução da água dos poros do concreto é saturada de portlandita, deduz-se que a reação de desdolomitização ocorre até que se esgote a dolomita presente no agregado, levando à continuidade da reação.

O mecanismo da expansão ainda não é totalmente conhecido e alguns pesquisadores, como Kihara (1993), afirmam que a illita, um argilomineral sempre presente neste tipo de reação, contribui para o desenvolvimento dos fenômenos de expansão. Segundo o referido autor, dada a complexidade da reação, os ensaios mineralógicos e petrográficos são de grande valia, pois se constata que os calcários mais reativos são aqueles que apresentam textura fina, com relação calcita-dolomita próxima a 1, e que apresentam argilo-minerais na sua composição.

2.3 MINERALOGIA E QUÍMICA DA SÍLICA

Para um melhor entendimento da reação álcali-sílica são revistos, nos parágrafos seguintes, alguns conceitos básicos relacionados à estrutura da sílica e dos silicatos, baseado em Klein e Hulburt (1999), que abrangem de forma detalhada esta classificação. Os minerais são classificados de acordo com o ânion dominante na estrutura, além dos elementos nativos, como por exemplo, silicatos, carbonatos, sulfatos, nitratos, entre outros.

Os minerais dominantes na crosta terrestre são os silicatos que contém, além da sílica, óxidos de outros compostos. A maioria dos minerais formadores de rochas são silicatos, os quais constituem mais de 90%, em massa, da crosta terrestre.

A unidade fundamental da estrutura dos silicatos é o tetraedro de sílica, que consiste de quatro íons de oxigênio (O^{2-}), formando os vértices de um tetraedro regular, em torno de um íon de silício tetravalente (Si^{4+}) ao centro, conforme ilustra a Figura 2.

A ligação entre silício e oxigênio é, em parte, devida à atração das cargas contrárias dos íons (ligação iônica) e, em parte, devida ao compartilhamento de elétrons (ligação covalente). A energia de ligação é extremamente forte ao redor dos elétrons compartilhados.

A energia de ligação total do tetraedro de sílica é distribuída igualmente entre os quatro íons de oxigênio. Por esta razão, a energia contida em qualquer ligação Si-O é igual à metade da

energia total de ligação disponível no íon de oxigênio. Cada O^{2-} possui, portanto, uma potencialidade de ligação com outro tetraedro, unindo, desta forma, grupos de tetraedros através do compartilhamento do íon oxigênio. Esta ligação é frequentemente referida como polimerização, um termo oriundo da química orgânica. A capacidade de polimerização é a origem da grande variedade estrutural apresentada pelos silicatos.

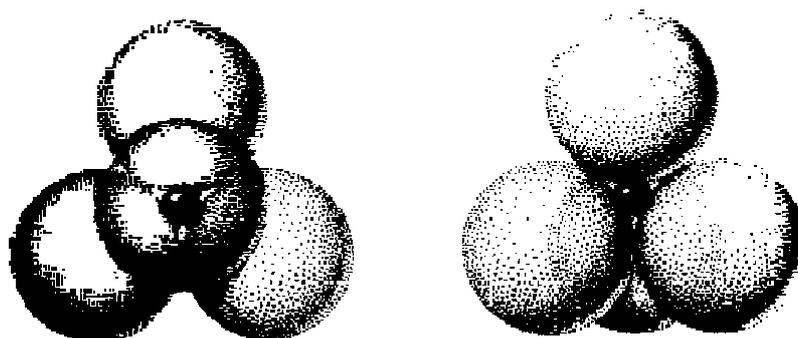


Figura 2: representação da estrutura do tetraedro SiO_4^{4-}
(fonte: KLEIN; HURLBUT, 1999).

O compartilhamento do oxigênio pode envolver um, dois, três ou todos os íons de oxigênio do tetraedro SiO_4^{4-} gerando diferentes configurações estruturais. Silicatos com SiO_4^{4-} não compartilhados são conhecidos como nesosilicatos ou ortosilicatos, como exemplo deste tipo de arranjo tem-se a olivina. Silicatos nos quais dois SiO_4^{4-} são compartilhados, resultando grupos Si_2O_7 , são conhecidos como sorosilicatos ou dissilicatos. Se mais de dois tetraedros são compartilhados em ciclos, estruturas fechadas são formadas dando origem a uma composição do tipo Si_xO_{3x} , conhecida como ciclosilicatos.

O tetraedro de sílica pode também se unir para formar infinitas cadeias simples (razão Si:O de 1:3) ou duplas (razão Si:O de 4:11). Estas formações são classificadas como inosilicatos. Exemplos de estrutura em cadeias simples e duplas são os piroxênios e os anfibólios, respectivamente.

Quando três íons oxigênio do tetraedro SiO_4^{4-} são compartilhados com tetraedros vizinhos, planos (folhas) são formadas com a composição média Si_2O_5 . Os minerais que contêm este arranjo são classificados como filosilicatos. A este grupo pertence, por exemplo, a mica.

Na classe dos tectosilicatos, os quatro íons de oxigênio pertencentes ao tetraedro SiO_4^{4-} são compartilhados com tetraedros vizinhos, formando uma rede tridimensional, tendo como unidade de composição o SiO_2 . O quartzo é um mineral que se enquadra nesta classe.

As fases mineralógicas consideradas reativas, apresentadas no item 2.4.1, são aquelas em que o arranjo dos tetraedros de sílica apresenta-se defeituoso, ou sem estrutura regular, amorfo. Como exemplo, pode-se citar a sílica amorfa, conhecida como opala ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), mostrada na Figura 3. Este mineral é composto de micro-esferas de quartzo hidratadas na superfície. Desta forma, a estrutura é aberta com superfícies onde a neutralidade elétrica não é satisfeita e a superfície específica é grande.

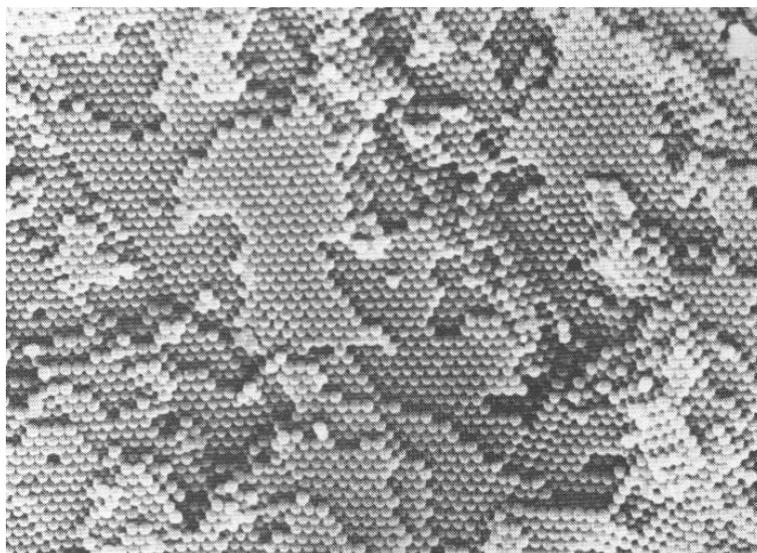
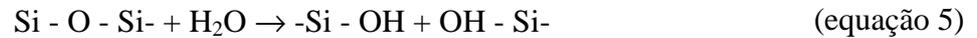


Figura 3: imagem obtida ao microscópio eletrônico de varredura de uma opala, mostrando as esferas de sílica de diâmetro aproximado de 3000\AA (fonte: KLEIN; HURLBUT, 1999).

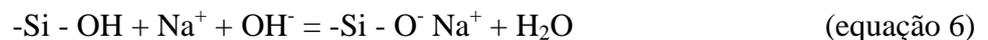
A reatividade destas formas estruturais em soluções aquosas aumenta como consequência da grande área disponível para reação. Assim, os íons hidroxila ligam-se aos íons de silício

positivamente carregados e os cátions de hidrogênio aos íons oxigênio negativamente carregados, hidratando a superfície da sílica. A hidratação da sílica pode ser expressa como:



No entanto, segundo Iler (1976), a solubilidade da sílica é influenciada pela temperatura, pH da solução, tamanho da partícula, presença de impurezas e estado interno de hidratação. A solubilidade da sílica amorfa em água a 25°C, por exemplo, aumenta de 120 ppm (pH 6-8) para 876 ppm (pH 10,6).

Os íons presentes na solução existente nos poros do concreto, incluindo hidróxidos, sódio, potássio e cálcio, podem se difundir mais facilmente em uma estrutura desordenada ou pouco cristalina quando comparada a uma estrutura densa e ordenada. Carman, em 1940, propôs que em meios alcalinos contendo ions Na^+ , por exemplo, os cátions de hidrogênio (H^+) da equação 5 são substituídos pelo Na^+ , de acordo com a seguinte equação:



Como os íons Na^+ não são fortemente ligados ao O^{2-} , como o H^+ , os Na^+ são deslocados mais facilmente, e uma solução coloidal é formada por partículas de sílica com grande carga negativa e cátions, dando origem a uma camada difusa característica em volta da partícula. Esta camada é constituída pelos cátions presentes na solução. Se após a neutralização dos grupos hidroxila na superfície ainda existir excesso de NaOH, as ligações internas Si-O-Si podem ser rompidas como indicado:



Em soluções alcalinas, a sílica é facilmente dissolvida, sendo o íon hidroxila o agente reativo. Os OH^- são quimiabsorvidos na superfície da sílica aumentando o número de coordenações do átomo de silício para mais que quatro, enfraquecendo as ligações com os oxigênios.

2.4 FATORES DETERMINANTES DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

Vários fatores podem ter influência na intensidade da reação e no seu desenvolvimento no decorrer do tempo. São requeridas basicamente as seguintes condições para que ocorra a reação:

- a) a presença de agregado reativo no concreto (tipo, forma, tamanho, proporção etc.);
- b) a presença de álcalis na pasta de cimento (tipo, proporção, etc.);
- c) a presença de umidade e outras condições ambientais.

2.4.1 Agregados reativos

A reatividade potencial de um agregado está associada basicamente às suas características mineralógicas. As principais fases reativas são a sílica ou os silicatos. Parâmetros como granulação, textura, cristalinidade, fase mineral e alterações de deformação sofridas pela rocha têm influência na reatividade. Segundo Kihara (1993), a reatividade entre os minerais e os álcalis depende:

- a) da granulação: quanto mais fino o agregado, maior a superfície de reação, sendo, portanto, mais reativo;
- b) da estrutura cristalina: quanto mais desorganizada e instável a estrutura, mais reativa é a fase; as reatividades dos vidros (amorfa), da opala (amorfa), da calcedônia (microcristalizada a criptocristalina), da tridimita (metaestável), da cristobalita (metaestável), do quartzo tensionado (deformado), são maiores que a do quartzo bem cristalizado;

- c) do conteúdo de água de cristalização e dos grupos silanol (-SiOH), que conferem maior reatividade às fases, como, por exemplo, as opalas e os filossilicatos intemperizados (argilominerais como a ilita, a vermiculita e a montmorilonita).

Segundo Hobbs (1988), agregados reativos são os que contém minerais do grupo da sílica, como o quartzo metamórfico em filitos e gnaisses, vidros naturais ou vulcânicos, e certos vidros artificiais (*fused silica* e vidro pyrex).

A proporção de agregado reativo (sílica reativa) presente na argamassa ou concreto também tem influência sobre a expansão. Quanto maior a proporção de sílica reativa presente em relação ao conteúdo total de agregado utilizado, maior a expansão. Essa expansão ocorre até atingir um ponto máximo ou um teor péssimo de agregado. Hobbs (1988) descreve este comportamento através da relação entre conteúdo de sílica reativa e expansão, apresentada na forma de uma curva de expansão péssima ou proporção péssima. Esta curva, mostrada na Figura 4, é dividida em quatro regiões distintas. O trecho A corresponde à região de baixo conteúdo de sílica reativa e formação de gel insuficiente para produzir expansões elevadas. No trecho B, há excesso de álcalis, e na região C, excesso de sílica reativa. Nestes dois trechos ocorrerá a expansão máxima. No trecho D, o gel formado é insuficiente para gerar expansões significativas.

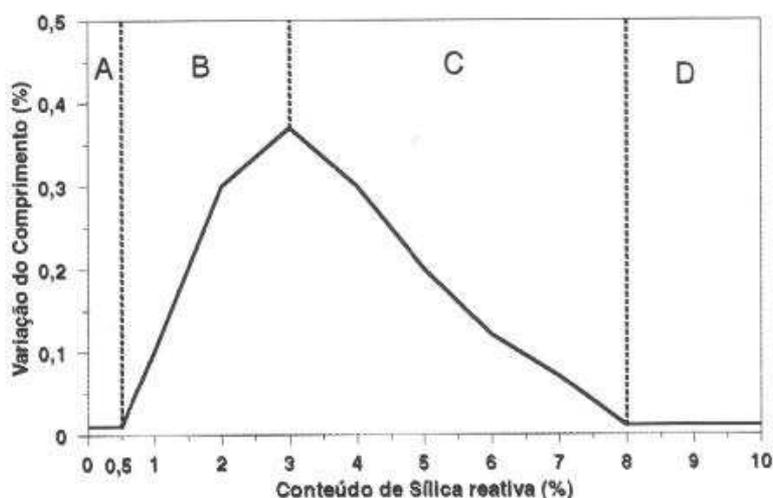


Figura 4: modelo teórico de expansão péssima proposto por Hobbs (1988)
(fonte: FURNAS, 1997).

Mehta e Monteiro (1994) ressaltam que todos os silicatos e minerais de sílica, bem como sílica hidratada (opala) ou amorfa (obsidiana, vidro de sílica), podem reagir com soluções alcalinas, dependendo do tempo, temperatura e tamanho da partícula. Em condições não muito severas a maior parte deles reage apenas em um grau insignificante. Os feldspatos, piroxênios, anfibólios, micas e quartzo, que são os minerais formadores de rocha (granitos, gnaisses, xistos, arenitos e basaltos), são classificados como minerais não reativos. E os minerais do grupo da sílica, na seguinte ordem decrescente de reatividade aos álcalis são: opala, obsidiana, cristobalita, tridimita e quartzo.

A opala é considerada um mineral altamente reativo. Este mineral constituído basicamente por sílica hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é amorfo, ou seja, os arranjos dos tetraedros de sílica são defeituosos facilitando a sua reatividade. Observando-se a micro-estrutura da opala, mostrada na Figura 3, é possível compreender porque este mineral é considerado o mais reativo entre os minerais do grupo da sílica. A imensa superfície de reação e os caminhos de fácil acesso para percolação de qualquer solução alcalina justificam a sua reatividade.

Em trabalho recente, Rodrigues et al. (2001) estudaram a superfície da opala submetida a RAA através da influência de cátions monovalentes e bivalentes. Os autores constataram que os íons bivalentes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2}) ficaram adsorvidos à opala, fazendo com que ocorresse uma menor superfície para trocas do que quando observados os íons monovalentes (Na^+ , K^+), explicando o fato destes álcalis serem os causadores da reação.

A identificação das fases reativas e fatores influentes é normalmente feita através da análise petrográfica, considerada um instrumento rápido e eficiente de qualificação de agregados. A Tabela 1, adaptada de Hasparyk (1999), correlaciona, de forma resumida, os tipos de agregados e a fase mineralógica reativa presente. Observa-se na Tabela 1 que a reatividade do quartzo está relacionada ao ângulo de extinção ondulante.

O ângulo de extinção ondulante é observado em uma lâmina delgada (70 μm de espessura) ao microscópio petrográfico, utilizando-se luz transmitida, polarizadores e platina goniométrica. Ao microscópio é possível constatar a extinção de luz por bandas no quartzo, entre polarizadores perpendiculares. O ângulo em que deve ser movimentada a platina para tornar

Tabela 1: agregados potencialmente reativos (adaptado de: HASPARYK, 1999).

TIPO DE AGREGADO		FASE MINERALÓGICA REATIVA
Sedimento	Areia	Eventualmente o quartzo deformado Opala (> 0,25%), calcedônia (> 3%)
Rocha Ígnea	Andesito, dacito, fonólito, latito, obsidiana, pedra púmice, riolito, traquito e tufo vulcânico	Vidro vulcânico ácido a intermediário, tridimita e minerais de alteração (vidro devitrificado)
	Basalto	Minerais de alteração (clorofeita), calcedônia, cristobalita, opala, palagonita Vidro vulcânico básico
	Granito Granodiorito	> 30% de quartzo tensionado, com ângulo de extinção ondulante $\geq 25^\circ$ e minerais de alteração
Rocha Sedimentar	Arenito	30% de quartzo tensionado, com ângulo de extinção ondulante $\geq 25^\circ$ opala e calcedônia
	Calcário	relação calcita/dolomita próxima a 1 e associado a argilominerais (filossilicatos) opala e calcedônia
	Chert	Calcedônia e opala Quartzo criptocristalino
	Grauvaca	30% de quartzo tensionado, com ângulo de extinção ondulante $\geq 25^\circ$ e quartzo microcristalino a criptocristalino, argilominerais (filossilicatos), opala
Rocha Metamórfica	Ardósia	Quartzo tensionado Argilominerais (filossilicatos)
	Filito Hornfels	>30% de quartzo tensionado, com ângulo de extinção ondulante $\geq 25^\circ$ e quartzo microcristalino a criptocristalino, vermiculita (filossilicatos)
	Gnaisse, granulito, mica-xisto, quartzito e xisto	30% de quartzo tensionado, com ângulo de extinção ondulante $\geq 25^\circ$, feldspato deformado e quartzo de granulação fina
	Milonito	quartzo tensionado e de granulação fina

escura uma banda clara é denominado de "ângulo de extinção ondulante". Um ângulo grande e bandas estreitas são indicadores de que a rocha sofreu deformação. Este parâmetro, que define a deformação do retículo cristalino, tem sido proposto como um indicativo da potencialidade reativa da rocha.

Neste sentido, Dolar-Mantuani (1995), citado por Vieira e Oliveira (1997), propôs um método de avaliação da reatividade potencial em relação à reação álcali-silicato baseado na análise petrográfica, observando o ângulo de extinção ondulante do quartzo. A classificação feita com base neste parâmetro considera inertes os agregados que apresentarem quartzo com ângulo de extinção ondulante menores que 15° e reativos com ângulos maiores que 25°.

O critério proposto de classificação tem sido contestado, uma vez que agregados considerados inertes por este parâmetro se mostram reativos, promovendo fissuração em concretos nos quais foram empregados. Além disso, em agregados graníticos e gnáissicos brasileiros, são bastante comuns ângulos de extinção entre 15° e 25°, justamente o intervalo para o qual o método não propõe qualquer classificação (VIEIRA; OLIVEIRA, 1997).

Por isto o ângulo de extinção ondulante deve ser aliado a observações petrográficas mais gerais, que permitam identificar feições mineralógicas como aquelas decorrentes de processos geológicos de cisalhamento. Estes levam à redução da granulação dos constituintes e à texturas orientadas com direções preferenciais de fraqueza, canais fáceis para a circulação de soluções alcalinas que, reagindo com minerais silicosos, promovem a geração de produtos expansivos (VIEIRA; OLIVEIRA, 1997; HASPARYK, 1999; VALDUGA, 2002; TIECHER, 2006).

Segundo Hasparyk (1999), deve-se avaliar o conjunto de resultados obtidos pela análise petrográfica e pelo comportamento de amostras confeccionadas em laboratório e, se possível, por um acompanhamento em obra, para concluir sobre a reatividade potencial do material.

Em trabalho recente, Tiecher (2006) avaliou a potencialidade reativa de 40 amostras de agregados do sul do Brasil e constatou que, de acordo com a análise petrográfica, todos os agregados avaliados possuíam minerais silicáticos deformados ou amorfos e feldspatos alcalinos passíveis de causar a reação. Esta potencialidade apresentada na análise petrográfica foi confirmada no ensaio acelerado (ASTM C 1260/01).

Não existe uma única forma de classificar, a princípio, a suscetibilidade dos agregados silicosos em relação à reação álcali-agregado. Em parte porque a reação ocorre em função da área superficial, bem como da cristalinidade e do estado de hidratação da fase mineralógica. Nos *cherts*, por exemplo, devido à sua natureza porosa, a superfície exposta ao ataque é muito maior do que a área aparentemente exposta. Nos vidros, a superfície exposta é equivalente à área superficial, porém a estrutura das cadeias de silicato é menos densa que no exemplo anterior (GLASSER, 1992).

Na literatura estão descritas várias técnicas para avaliação da reatividade potencial de agregados, as quais, eventualmente, apresentam resultados contraditórios. Prova disto são os resultados obtidos por Berra et al. (1991), que utilizaram métodos como ASTM C 227/90 e NBRI, análise petrográfica, espectroscopia do infravermelho e difração de raios-x, na determinação da reatividade potencial de diferentes agregados (opala, dois tipos de areia, e *fused sílica* como agregado artificial). O mesmo material foi classificado como altamente reativo a inócuo, dependendo do tipo de método utilizado, conforme ilustra a Tabela 2.

Tabela 2: comparação entre diferentes métodos utilizados por Berra et al. (1991).

MÉTODO	MATERIAL				
	TL	NY	OP	FS	Q
Análise Petrográfica	↑	↗	↗	↗	↓
Teste Químico	↗	↗	↗	↗	↓
ASTM C 227, Cimento com:					
alto teor de álcalis	↓	↓	↗	↗	↓
baixo teor de álcalis	↓	↓	↓	↓	↓
Imersão em NaCl, cimento com:					
alto teor de álcalis	↗	↑	↑	↑	↓
baixo teor de álcalis	↗	↑	↑	↑	↓
Espectroscopia do infravermelho	↙	↑	↑	↑	↓
Difração de raios x	↙	↙	↑	↑	↓

TL = areia Torre Largo FS = (*fused sílica*) agregado artificial ↑ = altamente reativo
NY = areia Nymolle OP = opala ↓ = inócuo
Q = quartzo macrocristalino, usado como agregado de referência ↗ = potencialmente deletério
↙ = reatividade lenta

Bérubé e Fournier (1994) avaliaram a reatividade potencial de diferentes tipos de agregados canadenses, utilizando vários métodos de investigação como análise petrográfica, métodos químicos, método das barras de argamassa, método de prismas de concreto e método de rochas cilíndricas, baseados em normas americanas, africanas, canadenses, japonesas e dinamarquesas. Para a maioria dos agregados canadenses testados, os testes mais adequados foram: a análise petrográfica (ASTM C 295), o método acelerado das barras NBRI, desenvolvido por Oberholster e Davies (1986), e o método de prismas de concreto (CAN/CSA A23.2-14A). Os autores ressaltam a importância da utilização de diferentes métodos normalizados na avaliação de agregados submetidos à reação e do acompanhamento do desempenho destes em estruturas

A maioria dos pesquisadores ressaltam que é necessário executar um conjunto de ensaios antes de se obter um julgamento final sobre a reatividade potencial de determinado material. Parâmetros obtidos através de difração de raios-x, determinação do ângulo de extinção ondulante, análise petrográfica, espectroscopia do infravermelho (IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e ressonância nuclear magnética (RNM) são ferramentas úteis na identificação das fases minerais reativas.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) tem sido apontada como uma técnica eficiente na identificação das fases reativas (ZHANG et al., 1990). A micro-estrutura dos agregados reativos, bem como as mudanças sofridas devido à reação podem ser avaliadas utilizando MET de alta resolução. Detalhes micro-estruturais como porosidade, identificação da fase cristalina da sílica (tridimita ou cristobalita) e defeitos provenientes de tensões são parâmetros indicadores da reatividade potencial.

Zanni et al. (1994), citados por Prezzi et al. (1997), demonstraram que técnicas para a detecção de grupos silanol usando *Cross Polarization Magic Angle Spinning Nuclear Resonance* (CP-MAS NMR), podem ser usadas para determinar a propensão de um agregado de participar na RAA. Espectros ^{29}Si NMR mostram a proporção de átomos de silício ligados a diferentes espécies atômicas. Por exemplo, uma amostra contendo apenas íons Si^{4+} ligados a 4 oxigênios de siloxanas (quartzo ou tridimita), conforme ilustra a Figura 5a, vai apresentar apenas o pico Q^4 em -111,7 ppm (em relação ao tetrametilsilano, Figura 5c). Uma amostra que foi atacada por grupos hidroxila apresentará, além do pico Q^4 , o pico Q^3 em -101,3 ppm

correspondendo uma conectividade a 3 grupos siloxano e um hidroxila, conforme indica a Figura 5b.

Analogamente Q^2 terá ligação a dois grupos siloxano e a dois grupos hidroxila. Analisando o espectro de uma opala, Zanni et al. (1994) detectaram os picos Q^3 e Q^4 com largura de linha tal que indicou a natureza amorfa e, portanto, mais reativa da amostra.

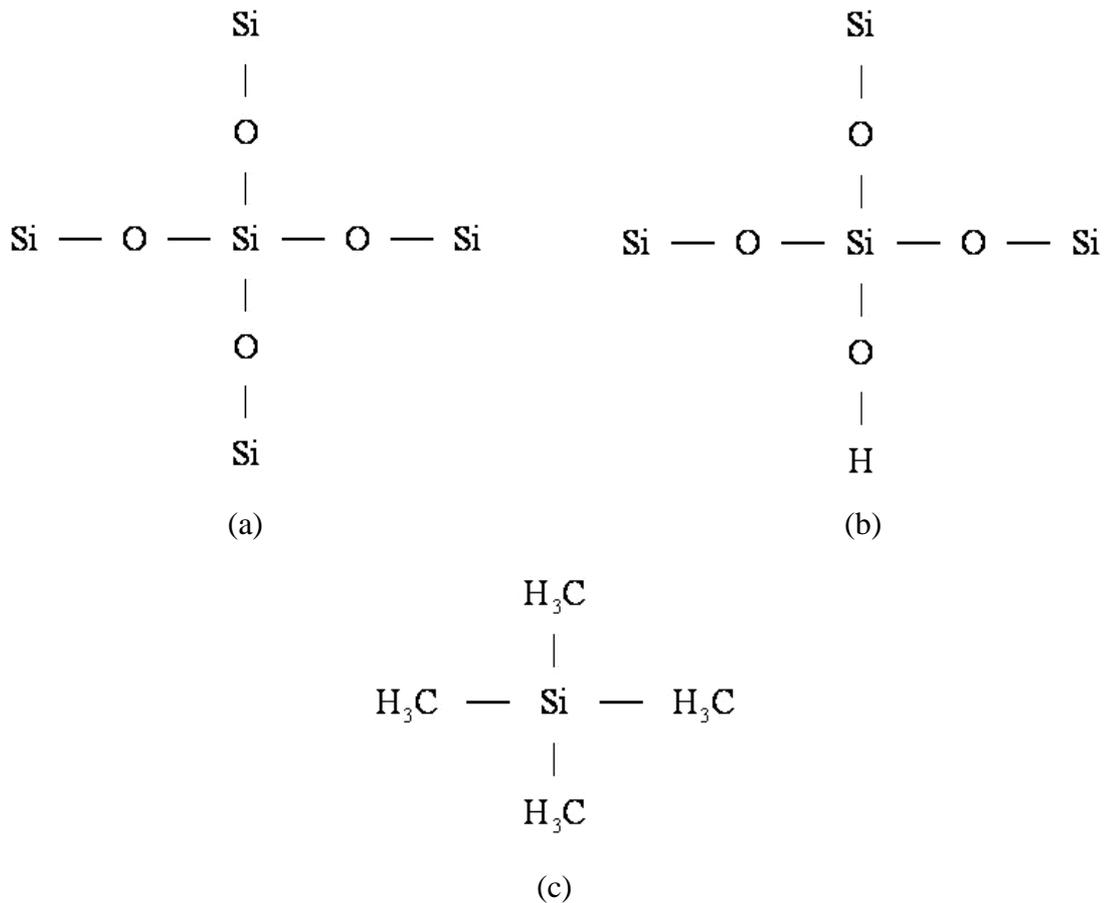


Figura 5: representação esquemática das ligações dos grupos siloxano e tetrametilsilano.

Monteiro et al. (2001) avaliaram a influência da severidade da deformação sofrida pela rocha na reação alcali-sílica. A investigação foi realizada com rochas quimicamente semelhantes, mas que sofreram processos de deformação de intensidade crescente e diferem em granulometria, estado de deformação e organização estrutural dos policristais. Os resultados de expansão em argamassas (ASTM C 1260), moldadas com os agregados testados, indicaram um aumento na expansão na seguinte ordem: granodiorito, milonito, filonito, e ultramilonito.

Os resultados sugerem uma correlação entre a reação álcali-sílica e a deformação sofrida pela rocha, aumentando com o desenvolvimento de foliação na textura.

Os ensaios laboratoriais desenvolvidos desde que a reação álcali-agregado foi descoberta (há 50 anos), são conduzidos de forma acelerada, tentando assegurar, em poucas semanas, se o agregado tem reatividade potencial ou não. A grande maioria dos ensaios laboratoriais consistem na avaliação do comportamento de "barras de argamassa" moldadas com os agregados que se pretende analisar. As condições de ensaio fixadas em diversas normas, como por exemplo, nas normas americanas ASTM C 227 (*standard test method for potential alkali-reactivity of cement-aggregate combination*), ASTM C 1260 (*standard test method for potencial alkali-reactive aggregates*), ASTM C 289 (*standard test method for potencial alkali-silica reactivity of aggregates - chemical method*), na norma africana NBRI, e nas normas canadenses, CSA A23.2-25A (*Test method for detection of alkali-silica reactive aggregate by accelerated expansion of mortar bars*), variam em relação à temperatura de ensaio, teor de álcalis por m³, dimensões dos corpo-de-prova e concentração e tipo de solução alcalina (NaOH e NaCl).

Muitos pesquisadores utilizam estes ensaios na avaliação do desempenho de agregados, cimentos e adições minerais. No entanto, encontram-se na literatura resultados contraditórios quando se avaliam o mesmo material (agregado) em diferentes condições de ensaio (temperatura e solução), como pode ser visto nos resultados obtidos por Bérubé e Frenet (1994), entre outros.

Além da possibilidade da utilização conjunta de diferentes técnicas analíticas e ensaios laboratoriais, alguns pesquisadores propõem também a consideração de parâmetros relacionados às circunstâncias na qual o agregado será utilizado em obra.

Integrando os ensaios laboratoriais a aspectos de obra, Rodrigues et al. (1997) propuseram um índice de reatividade potencial (IRP) para rochas granitóides e quartzíticas que, além dos parâmetros relacionados às características mineralógicas, considera os materiais a serem utilizados e o tipo de obra. Este índice é calculado conforme indica a Tabela 3.

Tabela 3: índice de reatividade Potencial (IRP) para rochas granitóides e quartzíticas.

PARÂMETRO (A)	CONDIÇÕES
NBR I - 12 dias	<0,11%(0) >0,11% (3)
NBR I - 28 dias	<0,20%(0) >0,20%(3)
Ângulo de extinção ondulante	<15°(0) 15°-25°(1) >25°(2)
Porcentagem de quartzo microgranular	<1% (0) 1-5% (1) 5-15%(2) >15% (3)
Granulometria da matriz	>1mm (0) 1-0,20mm(1) <0,20mm(2)
Microfissuramento	ausente a fraco (0) moderado (1) forte (2)
Teor de álcalis solúveis no cimento da obra	<0,4%(0) >0,4%(3)
ΣA	
Tipo de obra (B)	Não hidráulica (0,3) parcialmente (0,8) hidráulica (1)
Condições ambientais(C)	Árido(0,5) temperado ou frio (0,8) tropical (1,0)
$\Sigma(B+C)$	
$IRP = \Sigma A \times \Sigma(B+C)$	

O índice de reatividade potencial (IRP), sugerido pelos autores, é calculado através do somatório de pesos que são atribuídos dentro de cada parâmetro, podendo classificar o agregado como inerte (≤ 12), potencialmente reativo (12-20) e reativo (> 20).

Na literatura não existe um consenso sobre a determinação da suscetibilidade de agregados silicosos à reação álcali-agregado. Swamy (1997) ressalta que todos agregados são considerados intrinsecamente reativos quando usados em concreto. O fato é que existem muitos fatores influentes no desenvolvimento das reações álcali-sílica e álcali-silicato, tanto no que se refere à proporção agregado/cimento e tamanho das partículas de agregados, quanto à relação entre a presença de determinado mineral reativo e sua quantidade.

2.4.2 Álcalis e alcalinidade

Do grupo dos elementos alcalinos, apenas o sódio e o potássio estão presentes no cimento em quantidades significativas. O termo álcali utilizado na reação álcali-agregado refere-se à quantidade total de álcalis, expressa como teor de álcalis equivalente ou equivalente alcalino em sódio [$Na_2O \text{ eq.} = Na_2O (\%) + 0,658K_2O(\%)$].

Os álcalis (Na^+ e K^+) no cimento são provenientes da matéria-prima (calcário e argila) utilizada na fabricação do clínquer e podem variar entre 0,3% e 1,5% (WEST, 1996). Segundo a ASTM C-150/97, um cimento de baixo teor de álcalis deve apresentar o teor equivalente alcalino $\leq 0,6\%$. No entanto, Paulon (1981) ressalta que a causa fundamental do ataque aos agregados é a elevada concentração de íons de hidróxido nas soluções dos poros dos concretos executados com cimentos ricos em sódio e potássio, e não o teor de sódio e potássio do cimento propriamente dito.

Por este motivo, alguns pesquisadores (OBERHOLSTER, 1986; HOBBS, 1988; TAYLOR, 1997) sugerem que além da limitação do teor de álcalis do cimento seja limitado o teor de álcalis totais ou solúveis por m^3 de concreto. O conteúdo de álcalis do concreto pode ser expresso levando-se em consideração o consumo de cimento, através da massa por unidade de volume (kg/m^3).

Estudos realizados por Oberholster (1986), citado em Furnas (1997), mostram que a manifestação ou não de expansões depende do conteúdo de álcalis solúveis ou ativos e o consumo de cimento por metro cúbico de concreto. Geralmente faz-se referência aos álcalis em termos de equivalente alcalino. No entanto, deve-se considerar que só os álcalis solúveis em água, que correspondem a uma fração do total, estão disponíveis para reagir a partir da hidratação do cimento.

A Figura 6 apresenta graficamente as regiões limitadas por Oberholster (1986), extraído de Furnas (1997), que relacionam o teor de cimento no concreto (kg/m^3) e o teor de álcalis disponíveis no cimento por metro cúbico de concreto. As combinações entre teor de cimento e álcalis disponíveis dividem regiões que classificam os teores em inócuos, potencialmente deletérios e deletérios.

Hobbs (1988), testando diferentes combinações de consumo de cimento e agregados reativos, concluiu que, mesmo em misturas com cimento de elevado teor de álcalis e agregados reativos, as reações deletérias só ocorreram em concretos com teor de álcalis acima de $3 \text{ kg}/\text{m}^3$. O conteúdo de $4 \text{ kg}/\text{m}^3$ de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$, em concretos produzidos com agregados reativos, tem sido proposto, mais recentemente, como um teor limite para que não ocorra comportamento expansivo (TAYLOR, 1997).

O controle da quantidade de álcalis presente no cimento ou concreto, com a utilização de cimentos com baixo teor de álcalis ou redução no consumo de cimento, não exclui a ocorrência de reações expansivas quando os álcalis são oriundos de fontes externas como sais de degelo, água do mar, água de amassamento (alcalina), aditivos químicos (à base de cloretos) e pozolanas. Na literatura encontram-se diversos casos em que a reação tem sido constatada com o uso de cimentos de baixo teor de álcalis (SWAMY, 1999).

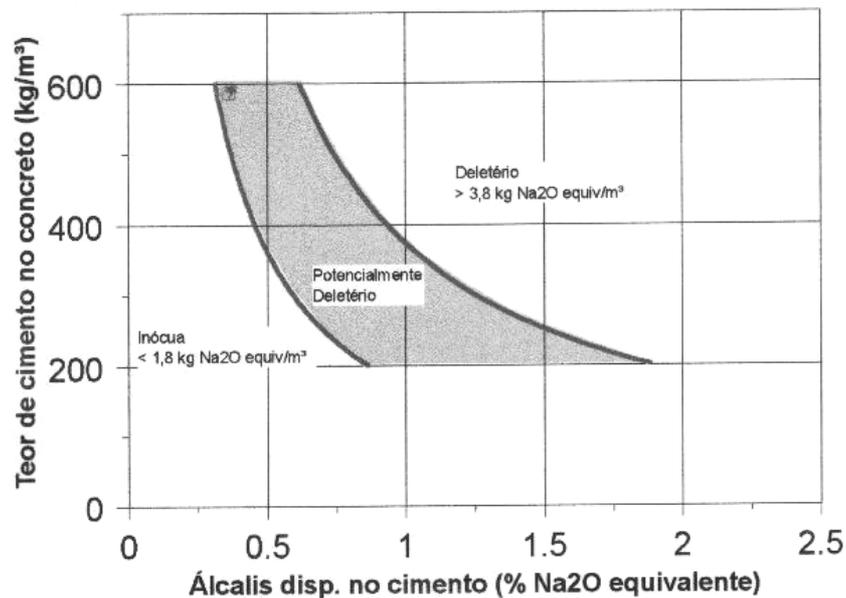


Figura 6: caracterização da reação em função do teor de álcalis disponíveis e do consumo de cimento por metro cúbico de concreto (fonte: FURNAS, 1997).

Também os agregados podem liberar álcalis na solução da água dos poros. Tasong e Lynsdale (1998) investigaram a interação agregado-cimento para diferentes tipos de agregados (basalto, quartzito, calcáreo e areia), originários da região de North Yorkshire, Inglaterra. Os autores constataram que o basalto liberou significativas quantidades de Na^+ e K^+ para a solução de cimento na qual foi suspenso. Aos 28 dias, a concentração de Na^+ determinada por ICP-AE (*Inductive coupled plasma-atomic emission*) chegou a 240 mg/l enquanto que para os outros agregados foram obtidas concentrações de até 150 mg/l.

Estudos feitos por Hobbs (1988), testando cimentos com baixos e altos teores de álcalis, mostraram que a RAA só ocorre com altos valores de pH da água dos poros, o qual está

correlacionado com o alto teor de álcalis do cimento. O pH da solução da água dos poros atinge valores entre 13,5 e 13,9 quando usado um cimento de alto teor de álcalis, e valores de 12,7 a 13,1 quando usado um cimento de baixo teor de álcalis. O aumento do teor de álcalis aumenta a concentração de íons OH^- cerca de 10 vezes (NEVILLE, 1997) e a alta alcalinidade da solução facilita a dissolução da sílica reativa presente nos agregados, favorecendo a formação de gel sílico-alcalino.

Vogelsberger et al. (1984), citado por Prezzi (1997), verificaram que a solubilidade da sílica aumenta continuamente com o pH variando de 5 a 11. Segundo os autores, estes dados podem ser relevantes quanto à RAA, uma vez que o pH da solução nos poros do concreto varia entre 12,5 a 13, pois uma tendência é estabelecida de aumento da solubilidade com o aumento do pH. A dissolução da sílica, no agregado de origem, é o passo inicial da reação álcali-agregado, pois apenas a sílica dissolvida está disponível para participar em tal reação.

2.4.3 Umidade e Temperatura

O aumento de volume do gel formado na reação é devido à absorção de água e depende da umidade do meio. Desta forma, as estruturas de concreto que se encontram em contato com ambientes úmidos, como as obras hidráulicas, estão mais suscetíveis à RAA.

Conforme Bulletin 79 (1991), em ambientes com umidade relativa abaixo de 80% os danos da RAA podem não ocorrer. No entanto, cabe ressaltar que não são necessários níveis continuamente altos de umidade para que ocorra a reação. A mesma se desenvolverá sempre que as condições estiverem acima de 80% (HASPARYK, 1999).

Segundo Wang (1990), quando a umidade decresce a certo nível, nenhuma expansão devido à RAA pode ocorrer, mas o teor de umidade "seguro" irá depender da temperatura.

De acordo com Kihara (1986), a solubilização e migração dos íons alcalinos na solução dos poros é intensificada com ciclos de molhagem e secagem, em ambientes com umidade relativa acima de 85%.

Jones e Poole (1986) examinaram a mudança na expansão com relação à umidade e temperatura de amostras extraídas de concretos estruturais que apresentaram reação álcali-sílica. Constataram que a expansão foi desprezível em qualquer temperatura quando a umidade relativa era de 75%. Em 85% de umidade relativa foram observadas expansões à temperatura ambiente ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$). As expansões máximas ocorreram com 100% de umidade relativa a 38°C .

A temperatura aumenta a cinética da RAA que, como as reações químicas em geral, é ativada por temperaturas elevadas. Na literatura, no entanto, a influência da temperatura na reação álcali-agregado é controvertida.

2.5 MECANISMOS DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

A reação álcali-agregado é um fenômeno complexo e vários dos seus aspectos ainda não foram completamente entendidos. A maioria dos pesquisadores, no entanto, concorda com as seguintes asserções (PREZZI et al., 1997):

- a) a reação ocorre entre certas formas (amorfas ou criptocristalinas) da sílica presente na rocha e os íons hidroxila (OH^-) da solução da água dos poros do concreto;
- b) a concentração de hidróxidos em solução é fortemente determinada pela quantidade de álcalis no cimento;
- c) o produto da reação é um gel que absorve água e incha gerando fissuras e deterioração do concreto.

Existem diferentes teorias propostas com o objetivo de explicar o mecanismo de expansão do gel originado na reação, entre as quais destacam-se a teoria da pressão osmótica, proposta por Hansen (1940), a teoria da absorção, sugerida por Vivian (1952), e mais recentemente Prezzi, et al. (1997) basearam-se no conceito da dupla camada elétrica para estabelecer uma correlação entre a intensidade da expansão e a composição química do gel.

Hansen (1940) atribuiu as expansões geradas no concreto pela RAA à pressão hidráulica gerada pela osmose ou pressão osmótica. Considerou que a pasta de cimento endurecida, cercada por agregados, atua como uma membrana impermeável que permite a passagem de água e íons alcalinos dos agregados reativos, mas impede a passagem de íons silicato (SiO_4^{4+}). Desta forma, o aumento da pressão daria origem à fissuração e expansão.

A teoria da pressão osmótica, no entanto, não conseguiu explicar inteiramente o mecanismo de reação, uma vez que Vivian (1952) observou que iniciada a fissuração a membrana impermeável romperia, dissipando a pressão de expansão bem como os produtos da reação ao longo das fissuras.

Na teoria da absorção, desenvolvida por Vivian (1952), a expansão dependerá da concentração volumétrica do gel, da sua taxa de crescimento e de suas propriedades físicas. Se a taxa de crescimento do gel é baixa, a pressão interna gerada pode ser dissipada pela migração do gel no concreto. Por outro lado, se a taxa de crescimento do gel é alta, a pressão interna gerada cresce a ponto de causar fissuração e grandes expansões.

Prezzi (1995) utilizou o modelo da dupla camada elétrica baseado na teoria de Gouy-Chapman, que descreve a distribuição de íons em interfaces sólido-líquido em soluções coloidais, para explicar as expansões ou variações volumétricas causadas pelos produtos da RAA. O modelo de Gouy-Chapman tem sido aplicado para explicar a floculação e defloculação de argilas, quando em contato com soluções eletrolíticas.

No modelo de Gouy-Chapman (MITCHEL, 1992), a superfície negativamente carregada das partículas de sílica e os cátions adsorvidos e atraídos são denominados dupla camada difusa. A dupla camada difusa é composta basicamente por íons sódio, potássio e cálcio. Os íons alcalinos são adsorvidos nos locais onde o oxigênio possui ligações incompletas na superfície da sílica através de forças eletrostáticas. A espessura da dupla camada varia em função da força elétrica que é criada pela combinação entre o excesso localizado de cátions e a deficiência de ânions, uma vez que as cargas negativas da partícula atraem os cátions e repelem os ânions, conforme ilustra a Figura 7.

A valência e a concentração dos íons é que irão determinar a espessura da dupla camada e as forças de repulsão. Para uma dada concentração, íons monovalentes (Na^+ e K^+) produzem

maiores espessuras na dupla camada e maiores forças de repulsão do que íons bivalentes (Ca^{2+}), ou seja, mantendo-se todos os outros fatores constantes, um gel rico em sódio possui uma maior capacidade de expansão quando comparado com um gel rico em cálcio.

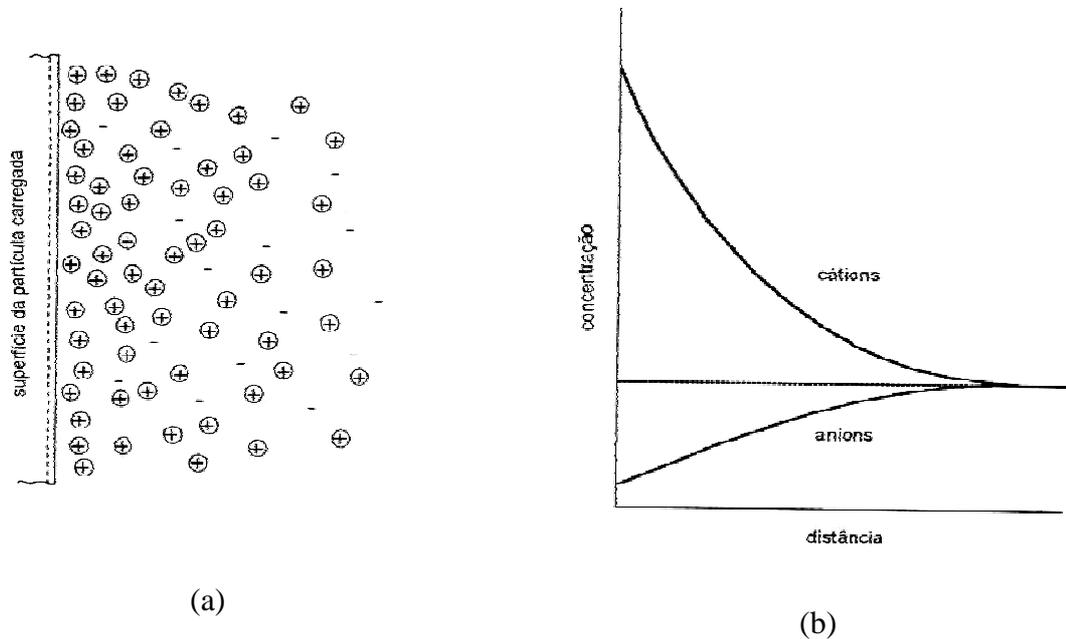


Figura 7: (a) distribuição dos íons adjacentes na superfície do sólido, segundo o conceito da dupla camada difusa; (b) distribuição da concentração de ânions e cátions em relação à superfície carregada. (fonte: MITCHEL, 1992)

Com base no conceito da dupla camada, onde as expansões requerem cátions monovalentes, e assumindo que a maioria dos cátions presentes no gel são substituíveis, pode-se dizer que existe uma correlação negativa entre a fração da carga dos cátions bivalentes no gel (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e o percentual de expansão. Esta fração (E_{biv}) pode ser calculada conforme a equação 8, proposta por Sposito (PREZZI et al., 1997):

$$E_{\text{biv}} = (\text{mol CaO} + \text{mol MgO}) / (\text{mol CaO} + \text{mol MgO} + \text{mol Na}_2\text{O} + \text{mol K}_2\text{O}) \quad (\text{equação 8})$$

Sendo: (1) mol igual ao número de moles de um componente óxido e (2) E_{biv} igual à fração de íons bivalentes atribuída ao Ca e Mg.

Para validar o modelo, Prezzi et al. (1997) analisaram o comportamento expansivo de argamassas submetidas a RAA usando o método de ensaio proposto pela ASTM C 1260, com diferentes aditivos químicos adicionados à água de amassamento em concentrações molares iniciais de 1 e 2. Através da análise por microscopia eletrônica de varredura e análise semiquantitativa do gel por EDS, de amostras coletadas após a expansão, os pesquisadores constataram que quanto maior a relação CaO/SiO do gel analisado, menores são as expansões obtidas. Os resultados estão de acordo com o modelo proposto da dupla camada difusa. Para uma dada concentração iônica, o modelo indica que expansões elevadas são esperadas quando cargas negativas das partículas de sílica são neutralizadas pela camada difusa dos íons monovalentes. Comparativamente, as pequenas expansões se desenvolvem quando a camada difusa é composta por outros íons de maior valência.

A composição química do gel tem influência sobre a maior ou menor capacidade de expansão do concreto submetido à reação. A composição química, a morfologia e a quantidade do gel formado, bem como a relação destes fatores com a intensidade da expansão, vem sendo investigados por diversos pesquisadores (KIHARA, 1993; PREZZI, 1995; THAULOW, 1996; KURTIS et al., 1998; HASPARYK, 1999; HASPARYK, 2005; entre outros).

O gel é facilmente identificável em um microscópio eletrônico de varredura. Na maioria dos trabalhos é encontrado na interface entre o agregado e a pasta de cimento, apresentando uma textura lisa ao longo das fissuras e nos poros. As análises quantitativas por EDS, apresentadas pelos autores anteriormente citados, mostram como principais elementos sílica, cálcio, sódio, potássio e relação CaO/SiO abaixo de 1,0.

Variações nos teores destes elementos são observadas, uma vez que a análise é realizada em um microvolume de material, que é muito fino e está situado nas proximidades tanto da pasta quanto do agregado. Em função disto, a excitação de uma área pode abranger outras (pêra de ionização) causando interferência na quantificação dos elementos.

Kurtis et al.(1998) empregaram microscopia de transmissão de raios-x mole (*Soft x-ray transmission microscopy*), no síncroton do Berkeley National Laboratorie (Califórnia, EUA), no estudo da morfologia do gel da RAA. Os autores examinaram as reações ocorridas em uma amostra de gel, oriundo da barragem de Furnas (Minas Gerais), em contato com diferentes

soluções: solução saturada de hidróxido de cálcio, solução 0,05M de NaOH e solução saturada de hidróxido de cálcio + 0,01M de NaOH. As amostras foram preparadas com alta relação solução/sólido, disponibilizando espaço para que os produtos formados se desenvolvessem com sua morfologia característica.

Através desta técnica a amostra (gel) pode ser observada em alta resolução (43 nm) no tempo em que as reações químicas procedem, pois, diferentemente de outras técnicas, não exige secagem da amostra, procedimento que inevitavelmente ocorre em técnicas em vácuo, como a MEV. Os autores examinaram as reações ocorridas na amostra de gel exposta em três diferentes soluções: solução saturada de hidróxido de cálcio, solução de hidróxido de sódio (0,05M) e solução saturada de hidróxido de cálcio + 0,10M de hidróxido de sódio e soluções combinadas de hidróxido de sódio e cálcio.

A técnica consiste basicamente em focar os raios-x sobre a amostra por um condensador. Após atravessarem a amostra, os raios-x são focados sobre uma câmera CCD e registrados ponto a ponto. As reações químicas ocorridas entre o gel e as soluções foram registradas em intervalos diversos desde 5 minutos a 2 semanas. As Figuras 8a ,8b ,8c e 8d ilustram algumas das imagens obtidas.

Através das imagens obtidas os autores constataram que a reação entre o gel e a solução de hidróxido de sódio provoca uma dissolução e repolimerização da sílica, que se inicia na periferia da partícula formando áreas de menor densidade. Comparada com a amostra seca, originalmente densa, a amostra torna-se menos densa provocando a desordenação do material, permitindo que os íons da solução permeiem mais livremente em direção ao silicato e produzindo um gel expansivo.

O contato com a solução de hidróxido de cálcio dá origem à formação de produtos com estruturas aciculares em aglomerados isolados semelhantes à morfologia "*feixe de trigo*". As partículas de gel se dissolveram completamente após a adição de hidróxido de cálcio e os produtos estruturados formaram-se livremente em função da alta relação solução/sólido. Esta estrutura foi comparada pelos autores como uma forma precursora do C-S-H, já que a formação dos produtos aciculares, ocorrida no contato do gel com solução de hidróxido de cálcio, é muito semelhante aos produtos resultantes da reação entre espécies de sílica e íons de

cálcio, já relatadas por outros pesquisadores, como ocorre similarmente em concretos contendo sílica ativa (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

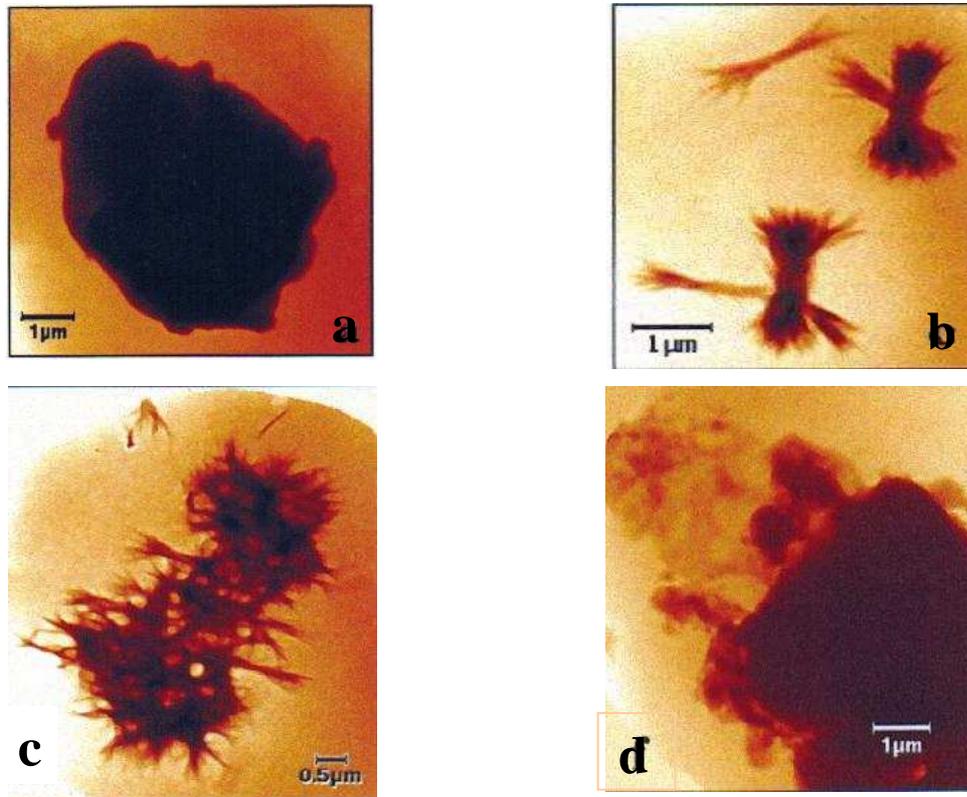


Figura 8: (a) imagem da amostra seca; (b) imagem do gel em Ca(OH)_2 por 30 minutos; (c) imagem do gel em Ca(OH)_2 após 2 horas e (d) imagem do gel em 0,05M NaOH após 1 hora.

(fonte: KURTIS et al., 1998).

Comparando os produtos formados no contato do gel com as soluções analisadas com a reação álcali-sílica, os autores concluem, de acordo com o mecanismo sugerido por Prezzi (1997), que os cátions estudados produzem gel expansivo enquanto que a reação da sílica com os íons cálcio não geram expansão.

Hasparyk (2005) realizou um amplo estudo do gel analisado por Kurtis et al. (1998) coletado na superfície do concreto deteriorado da barragem UHE Furnas. Com o emprego de técnicas como difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica (DTGA), espectroscopia no infravermelho (IR) e espectroscopia de ressonância nuclear magnética (RNM). O gel foi caracterizado como um silicato de potássio hidratado com grande

potencialidade expansiva. A partir principalmente da ressonância nuclear magnética (RNM), a autora verificou que o potássio faz parte da estrutura do gel enquanto que o sódio se apresenta combinado na forma de trona, um carbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), produto cristalizado que se encontra segregado na rede do silicato de potássio amorfo.

Os trabalhos anteriormente citados convergem no sentido de constatar que o gel silico-alcalino, resultante da reação, pode adquirir uma composição química variável e a sua mobilidade ou fluidez e expansão está relacionada diretamente a sua composição química.

2.6 O EFEITO DA ADIÇÃO DE POZOLANAS NA REDUÇÃO DA EXPANSÃO DEVIDO A REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

Conforme comentado anteriormente, a utilização de adições minerais têm influência benéfica sobre a durabilidade do concreto. Parte desta influência é favorecida pelos efeitos físicos associados com o tamanho das partículas, geralmente mais finas que as do cimento Portland, e, ainda, pelas reações pozolânicas e cimentíceas (MEHTA, 1983).

A ASTM C 618/78 e a NBR 12653/92 definem pozolana como um material que, por si só, possui pouca ou nenhuma atividade cimentícea, mas que, quando finamente dividido e na presença de água, reage com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades cimentantes. Essa reação é chamada de reação pozolânica.

Essas pozolanas podem ser originárias tanto de materiais naturais (tufos vulcânicos, terras diatomáceas, argilas calcinadas) como de subprodutos e resíduos industriais (cinza volante, sílica ativa e cinza da casca de arroz). O seu emprego pode ser feito de duas formas distintas: (1) como substituição de parte do cimento, visando a redução de custo e (2) como adição em percentuais variáveis em relação à massa de cimento, o que na atualidade consiste na forma mais empregada, geralmente com o uso concomitante de aditivos superplastificantes.

Desde os primeiros estudos sobre reação álcali-agregado se constatou que a incorporação de materiais silicosos finamente moídos, ou pozolanas, poderiam agir de forma benéfica na redução das expansões (VIVIAN, 1983; DIAMOND, 1983; HOBBS, 1988). Porém, logo se

descobriu que existem teores que inibem a expansão (teores ótimos) e outros que agem de forma contrária (teores péssimos).

Os mecanismos da reação pozolânica e da reação álcali-sílica são muito semelhantes. Urhan (1987) revisou estas duas reações e propôs o seguinte mecanismo:

Tanto na reação pozolânica como na reação álcali-sílica os íons Ca^{2+} , Na^+ , K^+ e OH^- são adsorvidos pela superfície da sílica nos primeiros minutos de hidratação. A adsorção do OH^- aumenta o número de coordenações dos átomos de silício na superfície da sílica e promove a sua dissolução. Como os íons Ca^{2+} são mais fortemente adsorvidos do que K^+ e Na^+ , eles reagem primeiro dissolvendo a sílica. Se a taxa de cristalização do C-S-H for superior à taxa de dissolução da sílica, C-S-H pode ser formado na superfície da sílica e a dissolução pára. Caso contrário, a dissolução continua a se processar e os íons K^+ e Na^+ podem penetrar no complexo sílica-cal para formar um gel silico-alcálico, causando conseqüentemente variações volumétricas.

Inadequadas adições de pozolana podem aumentar a expansão. Para um determinado conteúdo de álcalis do cimento, uma determinada quantidade de pozolana (teor ótimo) deve ser adicionada, produzindo uma quantidade máxima de C-S-H e uma quantidade mínima de gel. A Figura 9 ilustra este comportamento.

Diversas adições minerais, tais como cinza volante, sílica ativa, escória granulada de alto-forno, metacaulim, entre outras, tem se mostrado capazes de reduzir a expansão do concreto, inibindo a RAA. O Centro Tecnológico de Engenharia Civil de FURNAS Centrais Elétricas S.A., localizado em Goiânia (GO), tem analisado diferentes casos da reação no Brasil e no exterior. Na publicação da equipe de Furnas (1997) são apresentados resultados de ensaios laboratoriais envolvendo vários agregados reativos, utilizados na construção de diversas barragens do país, bem como o desempenho de diferentes adições minerais em substituição parcial do cimento para inibir a expansão causada pela reação.

O comportamento de concretos com adições frente a RAA ainda não foi completamente entendido. Vários mecanismos são propostos para explicar a contribuição da incorporação de materiais pozolânicos, como adição ou como material cimentante suplementar, na reação

álcali-sílica e álcali-silicato. Alguns pesquisadores, como Chatterji (1989), consideram a diminuição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como a maior contribuição no controle da expansão, enquanto que outros pesquisadores, como Diamond (1983) e Page (1987), sugerem que o maior benefício do emprego das adições minerais está na redução da alcalinidade e pH da solução da água dos poros.

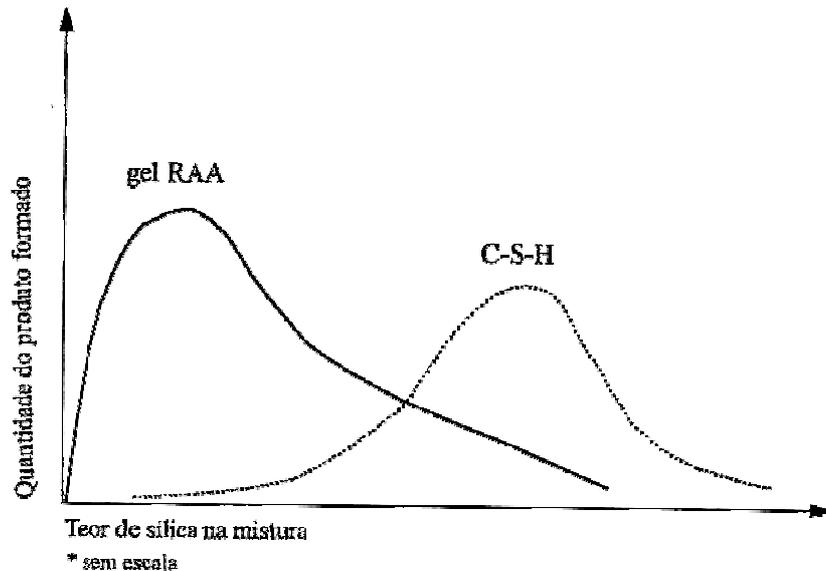


Figura 9: representação esquemática teórica da quantidade de C-S-H e gel formados em função do teor de sílica na mistura (fonte: URHAN, 1987).

Segundo Diamond (1983), as adições pozolânicas agem através de um mecanismo de reação de superfície, o qual reduz não só a concentração de álcalis, mas também a concentração de íons hidroxila, isto é, o pH da solução da água dos poros. A análise química da solução dos poros, extraída de pastas de cimento contendo sílica ativa, mostrou que ocorre um aumento inicial na concentração de álcalis e íons hidroxila, mas após um dia a concentração destes íons foi progressivamente reduzida a valores muito baixos.

Chatterji (1989) atribui a redução da expansão ao consumo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado durante a hidratação do cimento, sendo esta uma importante contribuição das adições minerais. De acordo com o referido autor, a presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é requisito para a reação álcali-sílica e expansão no sentido de que ela acelera a penetração de Na^+ , Ca^+ , OH^- e H_2O nos grãos

reativos de sílica, quebrando as ligações Si-O-Si ao mesmo tempo em que os íons de sílica tendem a se difundir. A taxa de migração da sílica é inversamente proporcional à concentração de Ca(OH)_2 , isto é, quanto mais alta a concentração de Ca^{2+} , mais baixa a taxa de difusão da sílica. As observações feitas por Chatterji (1989) baseiam-se, segundo Wang (1990), em investigações realizadas em rodovias afetadas pela contaminação sofrida com a utilização de sais de degelo. Chatterji (1989) constatou que, em certas condições, concretos com agregados reativos não sofreram reação álcali-sílica, mesmo contendo uma significativa quantidade de sal de degelo. Em concretos contendo Ca(OH)_2 livre, entretanto, ocorreram extensivas reações entre os agregados reativos e o sal de degelo.

Wang e Gillott (1991) concluem que duas funções são desenvolvidas pelo Ca(OH)_2 no mecanismo da reação álcali-sílica. Primeiro, ele age como um *buffer* mantendo o pH alto da solução da água dos poros, isto é, uma alta concentração de OH^- . Segundo, ele age como fonte de Ca^{2+} , cuja liberação pode produzir gel silico-alcálico expansivo.

Outro fator, segundo Prezzi (1995), que contribui para a diferença de comportamento dos hidróxidos alcalinos e do hidróxido de cálcio é o tamanho dos cátions hidratados, os quais tem influência no ataque aos agregados silicosos. Os íons alcalinos, Na^+ e K^+ , possuem um raio menor do que os íons de Ca^{2+} e grande habilidade em reagir.

Bhatty (1985), estudando o mecanismo das reações pozolânicas e o controle da reação álcali-agregado, conclui que as pozolanas reduzem a expansão causada pela reação pela produção de C-S-H e silicatos hidratados com baixa relação Ca/Si. Estes hidratos podem reter o álcali adicional, reduzindo a quantidade de álcalis disponível para a reação com os agregados reativos, eliminando o efeito deletério da expansão. Os resultados indicaram que a quantidade de álcalis retido aumentou com o aumento da adição de pozolanas.

Da mesma forma, Glasser (1995) chama a atenção para o fato de que a relação Ca/Si do C-S-H formado em uma pasta de cimento Portland é em torno de 1,8, e que o uso de cimentos com adições minerais (escória de alto forno, cinza volante e sílica ativa) diminui esta relação para 1,4-1,5, dependendo da proporção adição-cimento. Entretanto, baixas relações Ca/Si, em torno de 1,0, podem ser obtidas com a utilização de cinza volante (classe F) ou sílica ativa. Segundo Glasser (1995), quando a relação Ca/Si é alta, a carga na superfície do C-S-H é

positiva e ânions são absorvidos pelo C-S-H (enriquecendo a solução dos poros em Na^+ e K^+), e quando a relação Ca/Si é baixa (1,2-1,3), a carga na superfície do C-S-H torna-se negativa e os cátions são adsorvidos ao C-S-H.

Hobbs (1988) verificou que os efeitos da utilização de cinza volante e escória granulada de alto forno, como materiais suplementares ao cimento, em concretos e argamassas submetidos a RAA, são bastante variáveis. Na maioria dos resultados obtidos, a substituição de cimento por estes materiais diminuiu a expansão. Em alguns casos, nos quais as adições minerais continham altos teores de álcalis, a expansão aumentou. Diante destas constatações, propõe levar em consideração o conteúdo de álcalis das adições minerais, e sugere que constatada a falha em um teste de efetividade, se considere 1/6 do teor de álcalis da cinza volante e 1/2 do teor de álcalis da escória como álcalis disponíveis para a reação, e se calcule o conteúdo de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ incluindo estes valores.

Duchesne e Bérubé (1994a,b) analisaram o efeito de algumas adições minerais (sílica ativa, cinza volante e escória de alto forno) em reduzir a expansão devido à RAA. A contribuição das pozolanas, utilizadas como material suplementar ao cimento, foi avaliada através de dois parâmetros adicionais: consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e análise da solução de água dos poros em amostras submetidas ao teste canadense CAN/CSA A23.2-14 A. Concluíram que quanto mais alto o conteúdo de material suplementar (cimento substituído por pozolana), maior o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, determinado por termogravimetria. Não foi constatada nenhuma correlação entre o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a redução de expansão no concreto. Portanto, o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, observado nas misturas analisadas parece ser apenas uma consequência da reação pozolânica, em função da redução da alcalinidade na solução de água dos poros. A análise da água dos poros, extraída de corpos-de-prova mantidos em câmara úmida até 545 dias de cura, evidenciou que abaixo de 0,65M (correspondente a 30% de redução em relação à mistura controle), as misturas testadas apresentaram baixas expansões (< 0,04% depois de 2 anos). Os autores acreditam que as pozolanas testadas incorporam mais álcalis em hidratos secundários do que disponibilizam para a solução dos poros, contribuindo desta forma na diminuição da concentração de álcalis e do pH.

O teor de álcalis é um fator que desempenha significativa importância na reação. Nixon e Page (1987), em revisão sobre a influência deste fator na composição da água dos poros, concluíram que uma cinza volante fina, com baixo teor de álcalis, substituindo um cimento

com alto teor de álcalis seria muito mais efetiva. Enquanto que uma cinza volante grossa substituindo um cimento, com baixo teor de álcalis, poderia aumentar a concentração de íons hidroxila e agravar a reação.

Kollek et al. (1986), citados por Taylor (1997), realizaram estudos paralelos de expansão e composição da água dos poros de argamassas contendo cinza volante, escória granulada de alto forno e pozolanas naturais, agregado reativo (opala) e cimento com alto teor de álcalis ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,92\%$) e baixo teor de álcalis ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,68\%$). Nas misturas com cimento de alto teor de álcalis, as fissurações reduziram com a substituição de altos teores de cinza volante, escória e pozolana natural. Nas misturas com cimento de baixo teor de álcalis, não ocorreram fissurações, mas as mesmas foram constatadas em misturas com o mesmo cimento substituído por cinza volante, escória e a maioria das pozolanas naturais testadas. Os pesquisadores atribuíram o aparecimento de fissuras, ocorridas nas misturas com cimento de baixo teor de álcalis e cinza volante, à concentração de OH^- , maior que 0,3M aos 180 dias.

Além da redução da alcalinidade, a teoria da dupla camada proposta por Prezzi (1995) explica o efeito das adições minerais em reduzir a expansão causada pela RAA. As adições minerais reduzem o pH da solução de água dos poros do concreto, tornando-a menos agressiva e reduzem a carga negativa da superfície da sílica. Quanto menor a concentração iônica na superfície carregada da partícula, menores a pressão e as expansões que são desenvolvidas.

Resultados obtidos por Wang (1994) foram avaliados por Prezzi (1997) de acordo com a teoria da dupla camada. Usando o método acelerado ASTM C 1260, Wang constatou que nas amostras preparadas com 55% de substituição de escória não ocorreram expansões. No entanto, em amostras preparadas com 45% de substituição ou menos, expansões semelhantes àquelas apresentadas pelas amostras de referência foram observadas. A análise do gel por EDS, da amostra com 55% de escória, mostrou um baixo conteúdo de Na_2O equivalente ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) e alta relação $\text{Ca}/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$. O gel formado nas amostras de referência, sem adição, e que apresentou grande expansão, mostrou o maior conteúdo de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ e o menor relação $\text{Ca}/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$. Estes resultados são consistentes com a teoria da dupla camada, em que, para uma dada concentração iônica, pequenas expansões são geradas pelo gel contendo uma grande proporção de íons divalentes com respeito aos íons monovalentes da camada difusa.

Recentemente, Lane e Ozyldirim (1999) propuseram a utilização de misturas binárias e ternárias na redução da expansão provocada por um agregado altamente reativo responsável por expansões ocorridas em estruturas e rodovias no Canadá. Uma quantidade fixa de NaOH foi adicionada à água de amassamento, resultando em um conteúdo de álcalis de $4,7 \text{ kg/m}^3$ de concreto. A quantidade de pozolana variou em função do tipo de mistura (binária ou ternária). Foram utilizadas cinza volante classe F, escória granulada de alto-forno e sílica ativa como materiais em substituição ao cimento Portland. Os resultados das expansões, medidas até 750 dias, indicaram que a combinação de 15% de cinza volante e 35% de escória de alto forno são as mínimas quantidades requeridas, em misturas binárias, para reduzir de forma significativa a expansão.

O uso de adições minerais em concretos submetidos à reação álcali-agregado tem sido apontado como uma alternativa eficiente para se prevenir a reação expansiva, juntamente com o uso de agregados não reativos e a limitação dos teores de álcalis no cimento ou concreto. Na literatura encontram-se diversos trabalhos que descrevem o efeito benéfico da utilização de adições minerais na redução da reação álcali-agregado (DUCHESNE; BÉRUBÉ, 1994; GLASSER, 1995; XU, et al., 1995; THOMAS, 1996; BODDY, 2000; KORMAN et al., 2004). Alguns autores, como Hobbs (1988) e Urhan (1987), são mais cautelosos e ressaltam que se deve ter cuidado com o consumo ideal de pozolana, pois o excesso de material pode não ser efetivo e às vezes danoso. Resultados obtidos por diversos pesquisadores (BONEN; DIAMOND, 1992; PETERSON, 1992; GILLOT; WANG, 1992; SHAYAN, 1994; DIAMOND, 1997; JOENGER; OSTERTAG, 2004; DIAMOND et al., 2004) têm alertado para o efeito contrário da incorporação de sílica ativa na reação álcali-agregado. Tal comportamento é relacionado, na maioria dos trabalhos, às características físicas do material utilizado (elevado diâmetro médio) e à interação química com soluções alcalinas.

Bonen e Diamond (1992) apresentam resultados de micro-análise em pastas de cimento (baixo teor de álcalis) com 10% de adição de sílica ativa normalmente comercializada. A investigação da micro-estrutura, após 1 ano em câmara úmida, revelou que as partículas de sílica ativa apresentavam diâmetro variando entre 35 e $80 \mu\text{m}$. As análises por EDS (*linescan*) em algumas partículas, com tons de cinza diferenciados entre o centro e a borda, mostraram a formação de um produto de reação com relação Ca/Si mais alta (1,7-2,1) na periferia da partícula, diminuindo em direção ao centro da mesma (0,3-0,6). Os autores ressaltam que os

produtos encontrados poderiam estar relacionados com a reação álcali-sílica, embora as amostras não mostrassem tendências expansivas. A micro-análise do gel formado neste caso mostra composição distinta do C-S-H comumente encontrado na matriz de pasta de cimento.

Petterson (1992) descreve a fissuração de argamassas moldadas com 10% de sílica ativa ocorrida durante a realização de ensaios de corrosão em que foram imersas em solução de 1M NaCl a 20°C, saturada com Ca(OH)₂. As argamassas foram moldadas com sílica ativa na forma granulada e *slurried* sílica e cimento de baixo teor de álcalis. Após três meses de exposição, as amostras moldadas com sílica granulada apresentaram fissuração generalizada enquanto que as amostras de referência e com *slurried* sílica não apresentaram expansão. A autora constatou a existência de um produto de reação (gel) nos poros e fraturas da amostra com sílica granulada, na análise com microscópio eletrônico de varredura por elétrons retroespalhados, e notou também grãos visíveis de sílica não reagida e fissuras partindo destes pontos.

Shayan et al.(1994), citados por Diamond (1997), descreveram a ocorrência de fissuração em concretos com adição de sílica ativa e curados a vapor. Os autores relatam a ocorrência de grandes partículas de sílica densificada (40-100µm) nas peças de concreto que, na presença de álcalis, agiram como "agregados reativos", formando um gel de sílica.

Diamond (1997) apresenta alguns paradoxos existentes em diversos aspectos da reação álcali-agregado no que se refere ao efeito benéfico da utilização de sílica ativa na prevenção da reação. Menciona resultados obtidos por pesquisadores que encontraram relação entre a presença de partículas grandes de sílica não reagidas e a ocorrência de expansão e ressalta que o uso de sílica ativa nem sempre pode prevenir a fissuração, podendo em alguns casos induzi-la. A adição de partículas de sílica de diâmetro muito acima dos valores comercialmente utilizados pode apresentar comportamento semelhante a um agregado reativo, formando um gel semelhante ao da reação álcali-agregado na presença de altas concentrações de hidróxidos alcalinos.

Embora a sílica ativa seja usada frequentemente com aditivos superplastificantes, que agem de forma a aumentar a fluidez da mistura sem a adição de água, Diamond (1997) ressalta que os uso de superplastificantes do grupo sulfonado pode aumentar a concentração dos íons

hidroxila. Resultados apresentados por Shayan (1995), Langley et al. (1995) e Matsukawa (1991), citados por Diamond (1997), mostram que os álcalis derivados dos superplastificantes (grupo sulfonado) permanecem na solução dos poros do concreto quando as cadeias poliméricas são absorvidas pelos produtos de hidratação do cimento. Dependendo da dosagem, pode ocorrer um aumento considerável na concentração de OH^- , o que pode resultar em reação de qualquer agregado.

Diamond et al. (2004) avaliaram os produtos de reação de aglomerados de sílica ativa densificada em amostras de concreto. Esta forma de sílica ativa, chamada *densified sílica* (sílica densificada), é obtida por flotação da sílica no ar durante o processo de produção, e é bastante utilizada em alguns países. A sua utilização exige um processo de mistura adequado, pois estes materiais tendem a formar aglomerações que permanecem não dispersas em situações comuns de mistura.

Na Figura 10 pode ser observado o aspecto deste material, que apresenta características químicas semelhantes à sílica ativa não densificada (*undensified sílica fume*), porém com forma e dimensões diferenciadas (diâmetro variando de microns a milímetros).

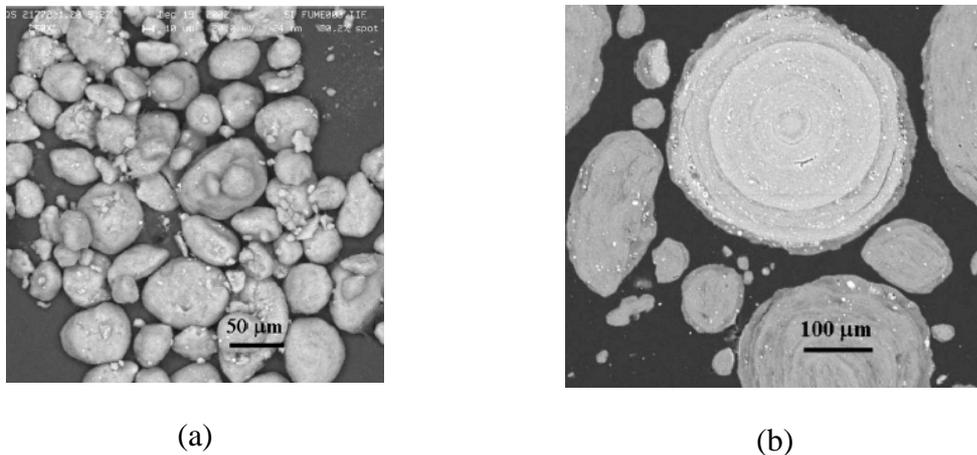


Figura 10: (a) imagem obtida em MEV por elétrons secundários de sílica ativa densificada;
(b) imagem obtida em MEV por elétrons retroespalhados de sílica ativa densificada.
(fonte: DIAMOND et al., 2004).

No referido trabalho, os autores obtiveram evidências de que os aglomerados de sílica ativa encontrados nas amostras de concreto, com alto teor de álcalis, não permaneceram inalterados na matriz de concreto mesmo após condições normais de cura. Foram constatados, através de análise da micro-estrutura em MEV por elétrons retroespalhados e EDS, dois tipos de produtos oriundos da reação: um gel de C-S-H com teor de cálcio inferior ($\text{Ca/Si} < 0,6$) ao encontrado normalmente ($\text{Ca/Si} > 1,5$) e produtos de reação semelhantes aos encontrados na reação álcali-agregado com baixa relação Ca/Si , mas consideráveis teores de álcalis. Os dois produtos foram encontrados em bordas de reação, sendo que o primeiro tipo apresentou efeitos não visíveis de mudança de volume e o segundo tipo mostrou evidências de instabilidade volumétrica, isto é, expansão, contração, fissuras e dissolução parcial. Esta constatação fica evidenciada observando-se as Figuras 11 e 12 obtidas pelos pesquisadores na análise da micro-estrutura por MEV e EDS.

Os resultados discutidos anteriormente em relação à utilização de pozolanas na redução da expansão provocada pela RAA indicam que vários mecanismos são propostos para explicar a contribuição da incorporação destes materiais, como adição ou como material cimentante suplementar, na reação álcali-sílica e álcali-silicato. Porém, vários resultados encontrados na literatura (PETTERSON, 1992; MITCHEL, 1998; SHEATA, 2002; DIAMOND 2004; TURANLI, 2005), alguns deles discutidos anteriormente, apontam que fatores como o teor de adição ou substituição, forma e tamanho das partículas e a utilização conjunta ou não de aditivos químicos podem agir de maneira contrária, maximizando a RAA ou gerando expansões provocadas pela formação de produtos semelhantes aos formados na RAA.

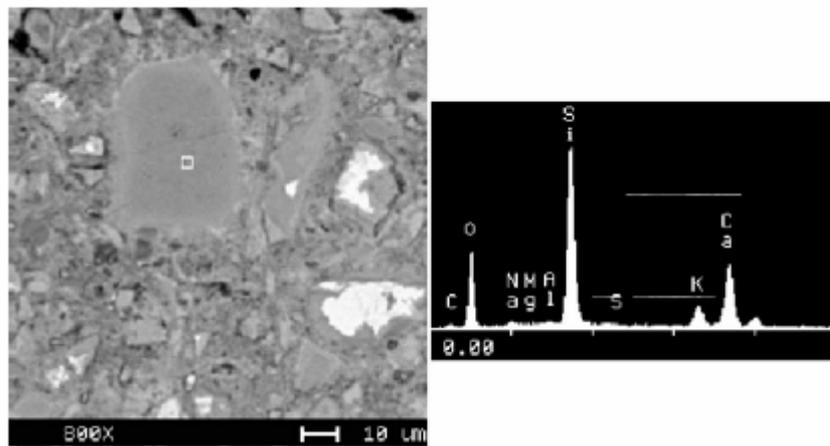


Figura 11: aparência de uma partícula de sílica ativa densificada apresentando produtos de reação semelhante ao C-S-H com baixo teor de cálcio (fonte: DIAMOND et al., 2004).

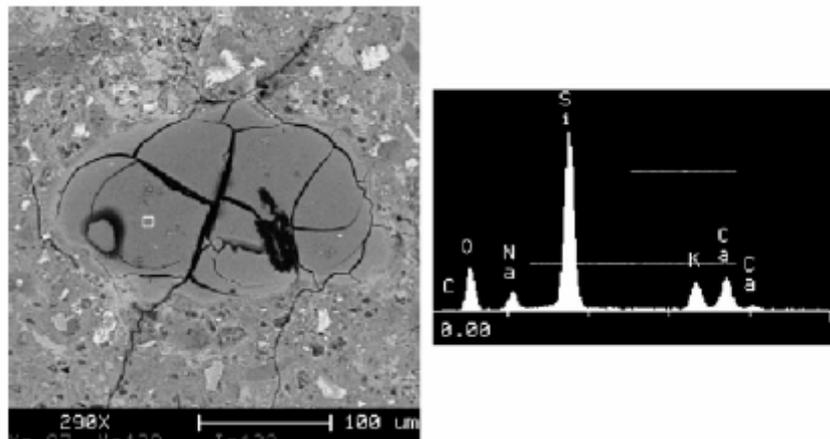


Figura 12: aparência de uma partícula de sílica ativa densificada apresentando produtos de reação semelhante ao gel da reação álcali-sílica e com presença de sódio e potássio (fonte: DIAMOND et al., 2004).

3 A CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO POZOLANA: CARACTERÍSTICAS E POSSIBILIDADES DE UTILIZAÇÃO

A cinza da casca de arroz, considerada por Mehta (1994) como uma pozolana altamente reativa, é o material resultante da combustão da casca de arroz, geralmente usada pelas indústrias beneficiadoras de arroz como fonte calorífica na geração de calor e vapor necessários aos processos de secagem e parboilização dos grãos.

A produção mundial de arroz está estimada em 500 milhões de toneladas por ano, sendo que o Brasil é o 8º produtor (cerca de 11 milhões de toneladas anuais) precedido em ordem crescente pelo Japão, Burma, Vietnã, Tailândia, Bangladesh, Indonésia, Índia e China. Nos países onde se produz arroz, geralmente se queima a casca, muitas vezes a céu aberto, na tentativa de solucionar o problema da disposição deste grande volume de material no ambiente.

O estado do Rio Grande do Sul é um dos maiores produtores nacionais de arroz (cerca de 50%) e, segundo dados do IBGE, a safra 2005/2006 foi estimada em 12,8 milhões de toneladas. Considerando-se que a casca equivale a 20% do peso do grão, e que após a sua combustão completa se obtém cerca de 20% de cinza, estima-se que 512 mil toneladas deste resíduo foram geradas no Rio Grande do Sul na safra 2005/2006, e no Brasil 1 milhão de toneladas.

Alguns centros de pesquisa como o *Institute of Technology* - Kampur, Índia, o *Asian Institute of Technology*, Bangkok, Tailândia, o *Institute of Applied Science and Technology*, Turkeyen, Guyana, onde se encontram as maiores produções de arroz, têm direcionado os seus trabalhos para o aproveitamento desse material como suplemento na fabricação de cimento e como matéria-prima de outros materiais de construção.

No Brasil, o aproveitamento da cinza de casca de arroz como material suplementar de cimentos e concretos tem despertado o interesse de vários pesquisadores, destacando-se os trabalhos de Alves e Goulart (1981), Cincotto (1988), Guedert (1989), Farias (1990), Isaia

(1995), Silveira (1996), Abreu (1997), Ferreira (1999), Sensale (2000), Souza et al. (2000), Santos (2006) e Pouey (2006).

O arroz é uma das plantas que contém grandes quantidades de sílica, principalmente na casca. A casca de arroz é uma capa lenhosa do grão, dura e altamente silicosa (HOUSTON, 1972; BARTHA; HUPPERTZ, 1974; MEHTA, 1992, entre outros) e na sua composição encontram-se 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica (base anidra). A sílica encontrada na casca é retirada do solo e transportada até o interior da planta, encontrando-se de forma dispersa por toda a sua estrutura celular. O silício contido na casca de arroz ocorre, aparentemente, em uma forma amorfa hidratada de sílica, com uma estrutura em estado similar ao vítreo (opalina) ou na forma de gel (HOUSTON, 1972). Quando sofre a combustão, cerca de 20% da casca é convertida em cinza, sendo que a lignina e a celulose podem ser removidas, permanecendo uma estrutura celular, porosa, com alta superfície específica (50 a 100 m²/g) e grande quantidade de sílica (85 a 95%).

A cinza pode apresentar colorações que variam entre o preto, o cinza e o branco-rosado. As mudanças de cor estão associadas com o processo de combustão da celulose e com as transformações estruturais que ocorrem no material frente à variação da temperatura. Quanto mais escura, maior o teor de carbono, ou seja, maior a quantidade de matéria orgânica não queimada. A cor branca é uma indicação de uma completa oxidação do carbono da cinza. Segundo Boateng e Skeete (1990), altas temperaturas e longos tempos de queima produzem cinzas de cor branco-rosada indicando a presença de sílica na forma de cristobalita e tridimita.

Avaliando a composição química de diversas cinzas de casca de arroz, de vários países do mundo, conclui-se que as variações dos elementos não são significativas e os teores de sílica geralmente encontram-se entre 90 e 95% chegando a 99%. Este fato é confirmado ao se comparar a composição química de cinzas distintas, utilizadas por diversos autores, conforme indica a Tabela 4.

Tabela 4: composição química da cinza da casca de arroz, segundo diversos autores.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)	Cook (1976)	Cincotto (1988)	Guedert (1989)	Sugita et al. (1992)	Isaia (1995)	Souza et al. (2000)
Temperatura de Queima	450°C	500 - 600°C	sem controle	600°C	(*)	Digestão com ácido
SiO ₂	93,15	94,7	93,11	90,0	78,60	99,69
Al ₂ O ₃	0,41	0,09	0,92	0,1	2,30	0,08
Fe ₂ O ₃	0,20	1,46	0,40	0,40	2,30	0,05
CaO	0,41	0,99	0,52	0,40	1,00	0,50
MgO	0,45	0,95	0,85	0,3	0,80	0,03
SO ₃	nd	0,21	nd	nd	0,04	ni
Na ₂ O	0,08	0,04	0,12	0,06	0,01	0,01
K ₂ O	2,31	1,75	1,12	2,41	0,56	0,10
Na ₂ eq.	1,48	1,19	0,85	1,65	0,38	0,08
Perda ao fogo	2,77	7,29	nd	4,2	11,80	ni
Res. Insolúvel	nd	nd	nd	nd	nd	ni

Obs: nd = não determinado

ni = não informado

(*) = 50 % à 650°C + 50% sem controle

Observa-se, de modo geral, que os resultados obtidos em cinzas de diferentes origens mostram-se semelhantes, independente do tipo de queima ao qual foi submetida a casca. Os teores de sílica variam, na maioria dos casos, entre 90 e 95%, os álcalis K₂O e Na₂O ocorrem como principais impurezas e geralmente os compostos CaO e MgO ocorrem em teores não superiores a 1%. Os teores mais elevados de álcalis podem ser provenientes da utilização de adubos químicos de base N, P e K.

As diferenças ocorrem ao se analisar a morfologia das cinzas obtidas em diferentes temperaturas de queima. Diversos trabalhos (MEHTA; PITT, 1977; COOK et al., 1976; DASS, 1983; JAMES; RAO, 1986; FERREIRA, 1997; entre outros) têm demonstrado que a estrutura da sílica contida na cinza é afetada pela temperatura e tempo de queima à qual é submetida a casca. Essas transformações estruturais conseqüentemente irão influenciar a reatividade ou a habilidade da cinza em se combinar com os produtos de hidratação do cimento.

A cinza de casca de arroz apresenta características peculiares que a torna uma superpozolana, quais sejam: o alto conteúdo de sílica, a forma angular, a estrutura altamente celular, área superficial elevada e o diâmetro médio (dependendo do grau de moagem), geralmente inferior a 45 μm . Essas características lhe conferem atributos importantes para o seu uso como adição em concretos.

A reatividade ou a habilidade da cinza em se combinar com o hidróxido de cálcio varia com as condições de queima da cinza (JAMES; RAO, 1986). Segundo Cook (1986), o tratamento térmico utilizado durante a combustão da casca resulta em transformações estruturais que influenciam as características da cinza como a finura, a atividade pozolânica e a sua capacidade de moagem. A maioria dos investigadores (MEHTA; PITT, 1976; DASS, 1983; AL-KHALAF e YOUSIFT, 1984) confirmam ser a temperatura de queima o ponto crítico na obtenção de uma cinza amorfa e reativa. Alguns trabalhos contestam que este fato seja primordial para a sua qualificação (ISAIA, 1995; GAVA, 1999).

Condições de temperatura e tempo de queima propiciam a formação de proporções relativas dos diferentes polimorfismos da sílica (quartzo, tridimita e cristobalita) e da sílica amorfa (vítrea). Segundo Subbarao et al. (1973), devido a sua alta viscosidade, a transformação da sílica em fases cristalinas pode ser evitada pelo resfriamento rápido. Porém, nas transformações de uma fase para outra, podem ocorrer mudanças nos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos, e sob aquecimento e resfriamento repetidos, ao passar pela temperatura de transição, podem ocorrer trincas em grande número que desestabilizam o material.

Nas transformações polimórficas, decorrentes de mudanças de temperatura, os átomos rompem as ligações existentes para formar um novo empacotamento atômico, dando origem a novas estruturas. Este processo normalmente é acompanhado por variações de volume e densidade. As transformações estruturais da sílica, em função da temperatura e pressão, ocorrem conforme ilustra a Figura 13.

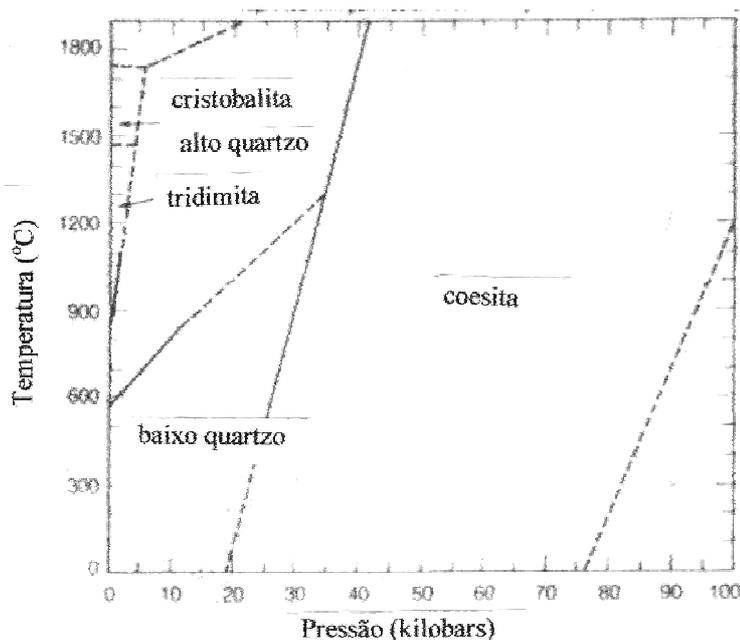


Figura 13: várias formas polimórficas do SiO₂. (fonte: KLEIN e HULBURT, 1999).

Diversos trabalhos (MEHTA; PITT, 1976; DASS, 1983; COOK, 1986; entre outros) afirmam que entre 400°C e 500°C, a sílica contida na cinza é ativa numa fase amorfa; acima de 600°C, em alguns casos, a formação de quartzo pode ser detectada. Com o aumento da temperatura, a conversão para outras formas cristalinas de sílica progride, primeiro com a formação de tridimita e, em seguida, a temperaturas mais altas, cristobalita. Acima de 800°C, a conversão para os polimorfos é completa.

A dependência entre a cristalinidade da sílica e a temperatura de queima ficou evidenciada por Mehta e Pitt (1977) que desenvolveram um processo de produção de cinza amorfa, o qual, posteriormente, foi patenteado. Em um forno com temperatura controlada, abaixo de 550°C, os pesquisadores obtiveram uma cinza com alto teor de sílica amorfa e altamente reativa. A partir destes primeiros estudos, outros pesquisadores começaram a investigar a influência da temperatura e tempo de queima na formação da sílica amorfa.

Bartha e Huppertz (1977) estudaram o efeito da incineração da casca de arroz sobre a estrutura da sílica resultante. Concluíram que a cristalização ocorre em torno de 725°C. Os resultados obtidos mostraram que, acima de 800°C, cerca de 30% da sílica permanece amorfa,

e 70% estão na forma de cristobalita. Na opinião dos referidos autores, as investigações sobre a temperatura e o tempo de queima na geração de uma sílica amorfa são extremamente necessárias, uma vez que elas formam a base da otimização do processo de combustão, o qual pode ser realizado em um forno industrial.

Al-Khalaf e Yousift (1984) estudaram cinzas obtidas em temperaturas de queima que variaram de 450°C a 700°C, em um tempo fixo de 2 horas. As amostras foram moídas em um moinho do tipo utilizado no ensaio de abrasão Los Angeles, por tempos que variaram de 1 a 6 horas. Na análise da difração de raios-x, os autores não detectaram o desenvolvimento de fases cristalinas de sílica nas temperaturas entre 450°C e 700°C, moídas por 3 e 4 horas. A cinza queimada a 700°C mostrou a presença de quartzo. O estudo revelou que a finura da cinza aumentou com o aumento do tempo de moagem, como pode ser visto na Figura 14. A cinza mais fina foi obtida em baixa temperatura e moída por 6 horas.

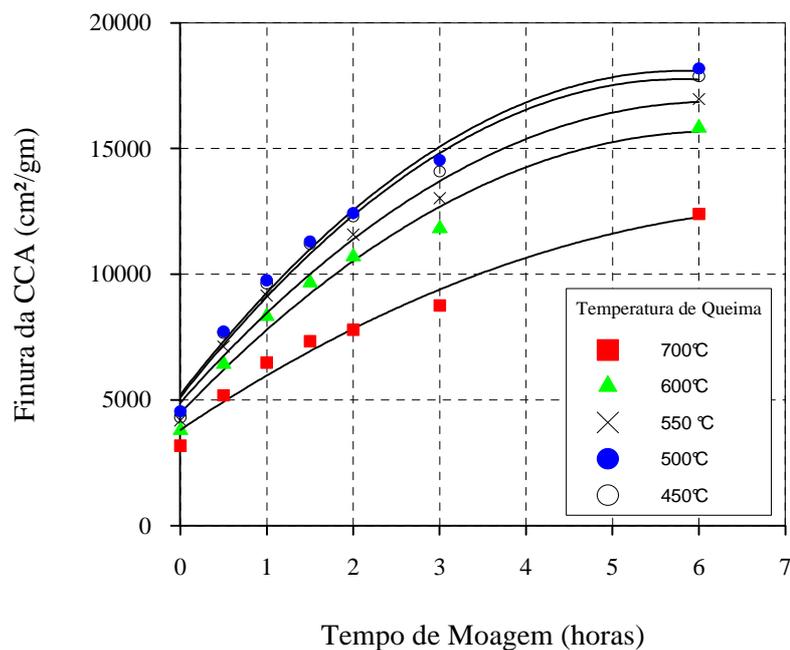


Figura 14: relação entre tempo de moagem e finura de cinza de casca de arroz, queimada a várias temperaturas por 2 horas (adaptado de: AL-KHALAF; YOUSIFT, 1984).

Com base neste teste prévio, foi investigada a atividade pozolânica com o cimento (ASTM C 311). Os resultados indicaram que a atividade pozolânica cresce com o aumento da superfície

específica e com a diminuição da temperatura de queima. Além disso, a atividade pozolânica mínima requerida pela ASTM C 618/78 pode ser obtida quando a superfície da CCA corresponde a $11,50 \text{ m}^2/\text{g}$, que corresponde a um tempo de moagem de 1 hora e 30 minutos.

O objetivo da combustão da casca é a remoção da celulose e da lignina, preservando a estrutura celular. No entanto, a microporosidade da cinza da casca de arroz depende dos parâmetros de combustão, como constataram alguns autores (BARTHA; HUPPERTZ, 1977; CINCOTTO, 1990; FERREIRA, 1997) através de micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura por elétrons secundários. Observa-se que as cinzas queimadas em temperaturas inferiores a 800°C apresentam uma estrutura porosa, enquanto que em temperaturas na faixa de 800 a 1100°C apresentam uma estrutura mais densa e compacta. A Figura 15 mostra que o aumento da temperatura de queima provoca uma aglomeração dos poros internos da CCA, reduzindo a microporosidade e a superfície específica.

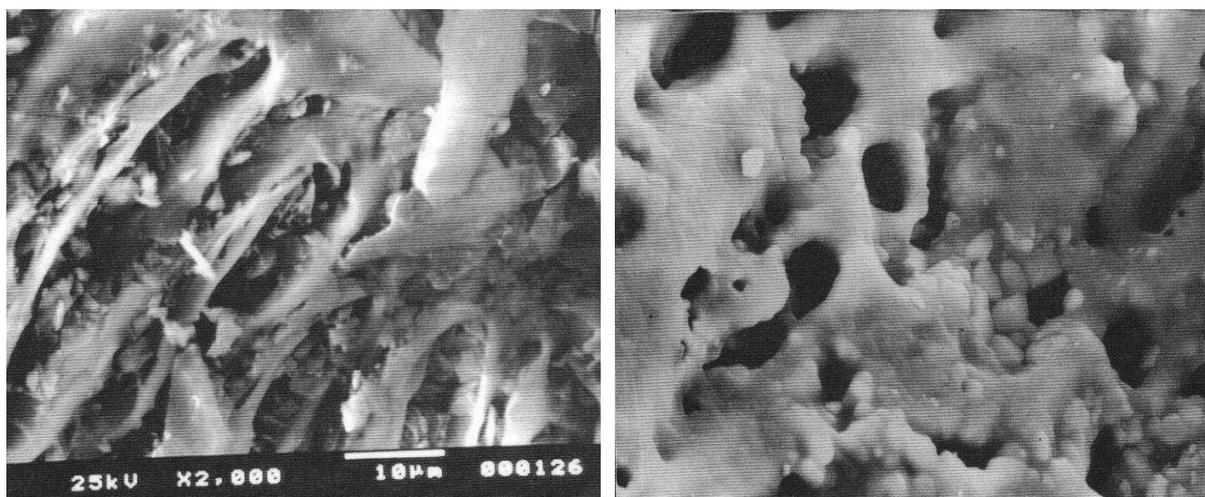


Figura 15: imagens obtidas através de microscópio eletrônica de varredura por elétrons secundários de cinza da casca de arroz: à esquerda, queimada a 560°C (fonte: SILVEIRA, 1996), e à direita, a 1100°C (fonte: FERREIRA, 1997).

Para a produção de uma CCA com alta superfície específica (BET) faz-se necessária a moagem. Porém, o tempo de moagem está relacionado com o tipo de forno utilizado na

queima da casca. Em fornos rotativos, a cinza resultante necessita de tempos de moagem menores, já nos processos de extração da sílica que realizam pré-tratamento químico, o material resultante não necessita de moagem (SOUZA et al., 2000).

Vários pesquisadores (HAMDAM et al. 1997; SOUZA et al., 2000; YALÇIN; SEVINÇ, 2001; KRISHNARAO et al., 2001) têm concentrado atenção no desenvolvimento de processos mais eficientes de obtenção da cinza de casca de arroz. O objetivo é realizar uma queima mais eficiente, gerando um produto com alto conteúdo de sílica amorfa, alta área superficial e diâmetro de alguns nanômetros, através da digestão prévia da casca em condições hidrotermais.

Yalçin e Sevinç (2001) mostraram que sílica pura e amorfa, com alta superfície específica ($321\text{m}^2/\text{g}$), pode ser obtida da casca de arroz. A queima realizada a 600°C foi precedida de um tratamento químico com HCl, H_2SO_4 e NaOH, que tem como objetivo a remoção de toda a matéria orgânica. Dos três tratamentos químicos avaliados, a imersão em HCl resultou no maior conteúdo de sílica amorfa (99,6%) e diâmetro variando de 0,15 a $0,45\ \mu\text{m}$.

Krishnarao et al. (2001) constataram que o tratamento químico com 3,0M de HCl evita a formação de partículas escuras, resultantes da calcinação a baixas temperaturas, gerando-se um produto com baixíssimo teor de carbono e de cor branca.

Souza et al. (2000) obtiveram sílica amorfa da casca do arroz com área superficial de $480\ \text{m}^2/\text{g}$, contendo 99% de SiO_2 e diâmetro variando de 2 a 6 nm. Os autores testaram três diferentes processos de tratamento da casca e posterior queima: (a) lavagem da casca em ácido sulfúrico (3%) a 150°C e queima a 500°C por duas horas; (b) tratamento com ácido hidrocloreídrico (20%) por 24 horas seguido por ácido sulfúrico (20%) e queima a 550°C por duas horas e (c) lavagem em ácido sulfúrico e extração da lignina em ácido acético seguido por lavagem em água e queima a 500°C por duas horas. As características das cinzas obtidas nos três diferentes tratamentos são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: características químicas e físicas obtidas em diferentes tratamentos.

TRATAMENTO	ÁREA (BET) (m ² /g)	DIÂMETRO MÉDIO (µm)	SiO ₂ (%)	CaO REAGIDO (%) - MÉTODO CHAPELLE
A	260	2,0	98,9	85
B	480	0,6	99,7	94
C	290	1,5	99,2	88

Os autores concluem que o tratamento ácido seguido de lavagem em água é a maneira mais eficiente para se obter uma sílica pura, de alta superfície específica e pequeno diâmetro médio. A redução da lignina, por tratamento com ácidos antes da queima, reduz o tempo e a temperatura necessários para a combustão da casca, melhorando a eficiência da queima da cinza.

Certamente, este "novo processo" de obtenção de sílica amorfa a partir da casca de arroz provocará profundas mudanças em relação à utilização deste material como adição mineral na fabricação de concretos. Vários trabalhos que avaliam diferentes métodos de pré-tratamento da casca são encontrados principalmente em periódicos da área de Engenharia de Materiais. Poucos trabalhos, no entanto, mostram resultados da aplicação deste "novo material" em concretos, até o presente momento.

No Brasil, a grande maioria dos trabalhos sobre o uso de cinzas de casca de arroz como material pozolânico foi realizada com cinzas residuais oriundas da queima da casca nas próprias beneficiadoras. Em alguns casos, quando as beneficiadoras possuíam queimadores de leito fluidizado, a temperatura de queima era controlada para evitar a formação de sílica cristalina. Nos demais, os estudos foram realizados com cinzas obtidas de queimas sem um controle efetivo do tempo e da temperatura de queima. Uma constatação importante e, até certo ponto, surpreendente nos trabalhos nacionais (ISAIA, 1995; FERREIRA, 1999; SANTOS, 1997; GAVA, 1999, POUHEY, 2006) é que esse desempenho foi satisfatório mesmo para cinzas que exibiam picos cristalinos, contrariando a opinião de muitos especialistas internacionais.

Mesmo com estes resultados satisfatórios, as cinzas resultantes da queima da casca de arroz não têm sido muito utilizadas para produção de concreto, tanto no Brasil quanto no exterior. Isso pode ser atribuído ao fato de que as cinzas de boa atividade pozolânica geralmente possuem teores elevados de carbono (acima de 5%), produzindo uma coloração cinza-escura no concreto, pouco aceita no mercado. Diante deste fato, Santos (2006) propôs o desenvolvimento de um forno rotativo semelhante aos utilizados para a produção do cimento Portland, capaz de colocar todo o material a ser queimado em contato com o ar e, dessa forma, produzir uma cinza homogênea, com baixo teor de carbono.

São poucos os trabalhos encontrados na literatura que abordam o efeito da cinza de casca de arroz na RAA. Mehta (1977), em uma publicação em que avalia o uso de cinza de casca de arroz na fabricação de cimentos compostos, comenta que o material se mostrou eficaz na redução da expansão provocada pela RAA. Enquanto que 25% (substituição em massa) de uma pozolana natural (*calcined shale*) foi necessária para a redução de 90% de expansão de argamassas testadas de acordo com a ASTM C 441, apenas 10% de cinza de casca de arroz altamente pozolânica foram suficientes para obter o mesmo resultado.

Andrade et al. (1993) realizaram ensaios de reatividade potencial pelo método acelerado da NBR 12651/92 para verificar a atuação de uma cinza de casca de arroz (82% de SiO_2) sobre a reação álcali-agregado. Os teores de cinza analisados foram de 20% e 30% de reposição do cimento de alto-forno com 35% de escória e 0,34% de equivalente alcalino, utilizando como agregado reativo um quartzito. A incorporação de 30% de CCA minimizou de maneira significativa a expansão média, conforme indica a Figura 16.

Mais recentemente, Hasparyk (1999) investigou o efeito da adição de diferentes teores de cinza de casca de arroz na RAA. O programa experimental envolveu dois tipos de agregados reativos (basalto e quartzito) e teores de 4%, 8%, 12% e 15% de adição de cinza de casca de arroz, obtida em condições controladas de temperatura de queima. Foram investigadas as taxas de expansões em barras submetidas ao ensaio acelerado ASTM C 1260/94, bem como foram feitas micrografias e micro-análises de amostras retiradas dos corpos-de-prova submetidos ao ensaio e a composição química do gel formado.

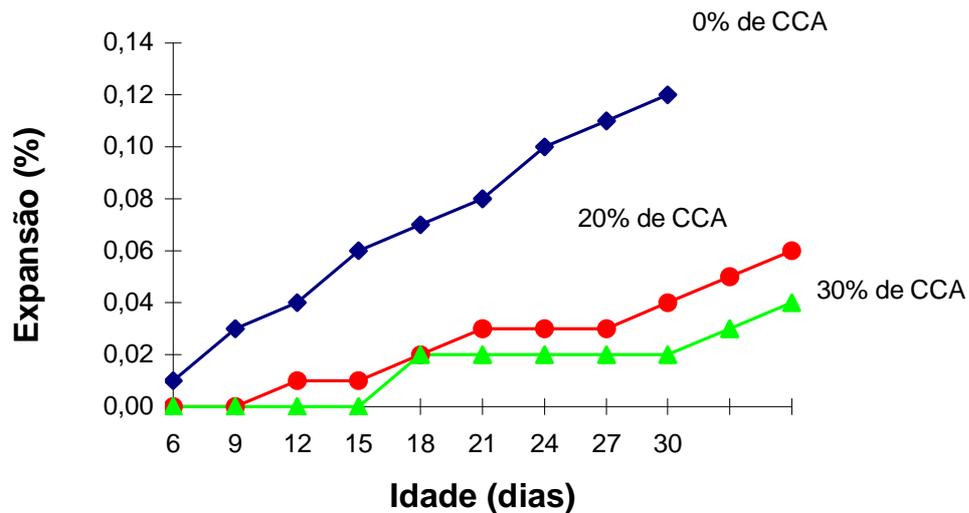


Figura 16: expansão média em função do tempo e da porcentagem de substituição de CCA (adaptado de: ANDRADE et al., 1993).

As Figuras 17 e 18 ilustram o comportamento da adição de CCA para os agregados investigados (quartzito e basalto).

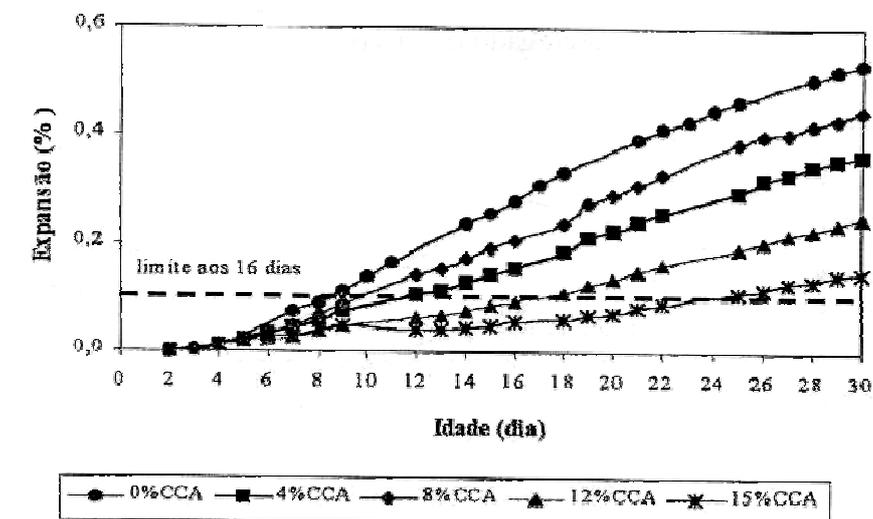


Figura 17: valores de expansão obtidos nas amostras com quartzito e diversos teores de adição de CCA (fonte: HASPARYK, 1999).

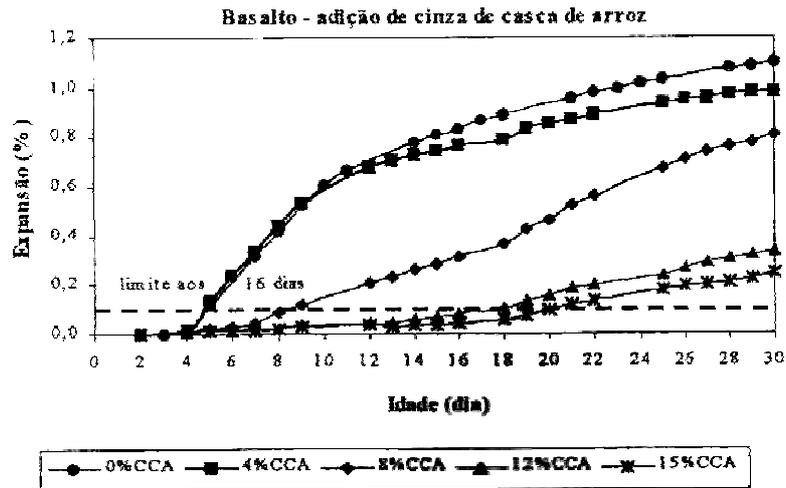


Figura 18: valores de expansão obtidos nas amostras com basalto e diversos teores de adição de CCA (fonte: HASPARYK, 1999).

Hasparyk (1999) constatou que a adição de 15% de CCA foi o teor ótimo, resultante da maior eficiência deste teor na redução das expansões, e 12% de adição foi o teor capaz de reduzir as expansões a níveis aceitáveis por norma (ASTM C 1260/94), abaixo de 0,10% aos 16 dias. Analisando o gel resultante da reação nas amostras que sofreram RAA, por micro-análise semiquantitativa (EDS), foi constatado que os teores de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ e SiO_2 dos géis reduziu o teor de CaO , bem como a relação CaO/SiO_2 aumentou com o aumento do teor de adições, tanto na presença de quartzito como na do basalto. O valor da taxa E_{biv} aumentou com o aumento do teor de adição pozolânica. A autora constatou também uma relação linear entre a taxa de expansão (aos 30 dias) e a relação CaO/SiO_2 , ou seja, quanto maior a relação menor a taxa de expansão, similarmente aos resultados obtidos por Prezzi et al. (1997). Segundo a autora, estima-se que em média, para relações C/S acima de 1,5, as expansões se anulam. Neste caso o gel formado aproxima-se do gel de C-S-H não expansivo.

A cinza de casca de arroz tem sido apontada por alguns pesquisadores como uma pozolana altamente reativa. Mehta (1977) comenta que uma importante característica das argamassas e concretos feitos com cimentos de cinza da casca de arroz é a sua superior durabilidade em ambientes ácidos. Isto se deve ao fato de que as pastas com cimento Portland contêm cerca de 60% a 65% de CaO , e seus produtos de hidratação geram cerca de 25% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que é responsável pela baixa resistência dos concretos expostos a ambientes ácidos. O cimento feito

com CCA contém de 20% a 40% de CaO e praticamente nenhum Ca(OH)_2 em seus produtos de hidratação.

Admitindo-se que a facilidade de ingresso e movimentação da água é o principal parâmetro a considerar na intensidade dos processos de degradação do concreto, a redução da permeabilidade pelo refinamento dos poros através da incorporação de materiais cimentícios e/ou pozolânicos, mostra-se positiva para incrementar a durabilidade de concretos. Mehta e Malhotra (1994) mostraram que pastas de cimento contendo 10% a 30% de cinza de casca de arroz são quase impermeáveis.

Como uma pozolana altamente reativa, o efeito da incorporação de CCA está relacionado não só com o tamanho das partículas, que promovem o refinamento dos poros, mas também com a atividade pozolânica do material, ou seja, com consumo quase que completo do hidróxido de cálcio presente na pasta de cimento. Conforme já discutido anteriormente, o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 é requisito para a reação álcali-sílica e expansão no sentido de que ela acelera a penetração de Na^+ , Ca^+ , OH^- e H_2O nos grãos reativos de sílica.

Salas (1986) afirma que das características mineralógicas e cristalográficas da sílica dependerá a maior ou menor habilidade para combinar-se com a cal e formar silicatos cálcicos hidratados em meio aquoso, com capacidade de desenvolver propriedades cimentícias.

Resumindo, a atividade pozolânica da CCA é influenciada pelas condições de formação da cinza (tempo e temperatura de queima), pela proporção de cinza/cal ou cimento, e pelas suas características mineralógicas (teor de SiO_2 amorfa) e físicas (finura).

Como a sílica é o componente principal das pozolanas, Luxan e Vazquez (1975) avaliaram a influência do tratamento térmico sobre a estrutura da sílica e sobre a atividade pozolânica. Através de espectroscopia de absorção do infravermelho de amostras tratadas termicamente (105°C a 150°C , 260°C a 485°C e 985°C), constataram que, com o incremento da temperatura, ocorre uma progressiva polimerização dos tetraedros SiO_4 , o que indica o aparecimento sucessivo de uma ordenação estrutural e, portanto, de cristalinidade. Avaliando a atividade pozolânica¹ das amostras em distintas idades (7, 28 e 90 dias), os autores observaram, de

¹ Concentração de íons nas fases líquidas em contato com as amostras (semelhante ao ensaio de Fratini).

forma geral, o decréscimo da atividade pozolânica com o aumento da temperatura de queima. A ação pozolânica ou a absorção de cal pelo gel de sílica está diretamente relacionada ao tratamento térmico e ao tempo de permanência com a solução saturada de cal. Para os referidos autores, os efeitos que o tratamento térmico provoca na atividade pozolânica são reflexos de uma redução de reatividade das amostras, a ponto da amostra queimada a 985°C apresentar, aos 28 dias, a mesma atividade pozolânica constatada aos 7 dias.

Utilizando o método de Fratini (NBR 5753/92), Cincotto (1988) e Isaia (1995) avaliaram a atividade pozolânica de cinzas de casca de arroz queimadas em diferentes temperaturas. Este ensaio é empregado na avaliação de cimentos pozolânicos, e baseia-se na comparação entre uma solução saturada de hidróxido de cálcio em que se adiciona cimento Portland e pozolana, e outra solução apenas com cimento Portland. Enquanto que a solução que banha o cimento Portland comum ou clínquer (sem adição de pozolana) apresenta-se supersaturada de Ca(OH)_2 , aquela onde se utilizou a pozolana exibe, em decorrência da fixação da cal pela pozolana, uma concentração de Ca(OH)_2 inferior ao limite de saturação. Dessa forma, a concentração do hidróxido de cálcio pode servir como indicador da eficiência da pozolana. Os resultados obtidos pelos autores, e os obtidos por Mohanty (1974), estão representados na Figura 19.

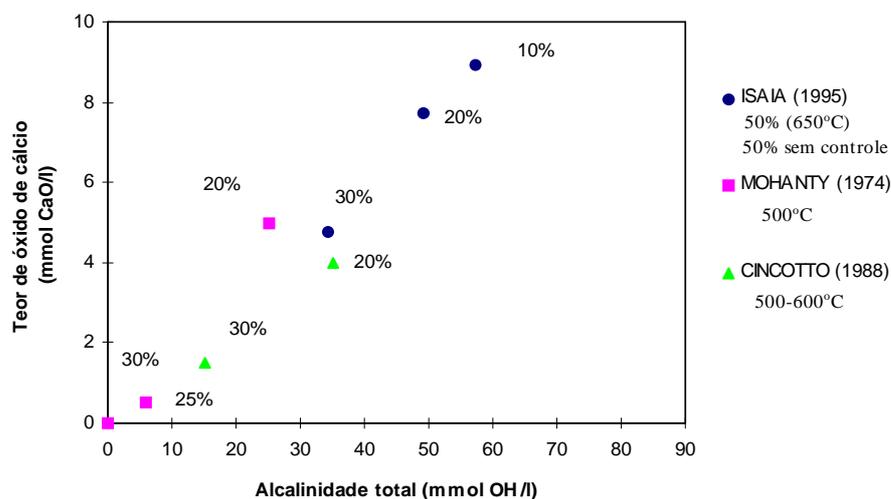
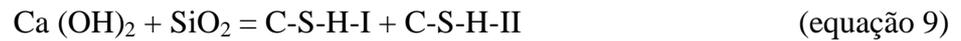
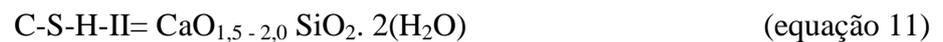
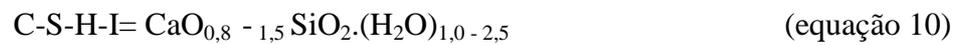


Figura 19: atividade pozolânica da cinza da casca de arroz com o cimento de acordo com a NBR 5753

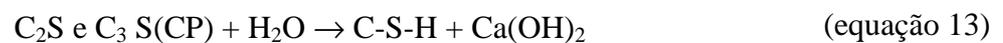
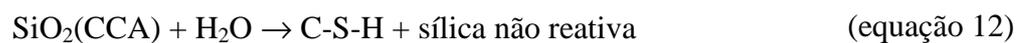
De acordo com James e Rao (1986), os silicatos formados pela reação da CCA com o hidróxido de cálcio são do tipo C-S-H-I e C-S-H-II, componentes do cimento primariamente responsáveis pela resistência, e segundo Cook (1986), de baixa cristalinidade e relação C/S inferior a 1,3. A reação pode ser ilustrada como:



Onde:



Como a resistência do cimento é atribuída aos componentes C-S-H I e II, a conversão de cal liberada em C-S-H confere também ganho de resistência à mistura de cimento e CCA. A equação 14 pode explicar o processo de endurecimento que conduz tanto ao desenvolvimento da resistência quanto ao seu incremento (JAMES; RAO, 1986):



A cinza da casca de arroz reage relativamente rápido e, segundo Khan et al. (1985), cerca de 52% da sílica é consumida em 28 dias. Os resultados de termogravimetria mostram que o conteúdo de hidróxido de cálcio nunca excedeu a 3%. Além disso, os autores constataram

também, por difração de raios-x, que o produto resultante da reação entre a CCA e o Ca(OH)_2 é um C-S-H de baixa cristalinidade.

Boateng e Skeete (1990) colocam que, no caso da mistura da cinza de casca de arroz com o cimento Portland, a reação envolve a sílica amorfa contida na CCA com a cal extra do cimento Portland, a qual pode alcançar teores de 60%.

Mehta (1990) salienta que a taxa de reação da CCA com o hidróxido de cálcio é um pouco mais alta que a da sílica ativa, devido, talvez, à alta área superficial que a CCA apresenta comparada com a densa textura superficial da sílica ativa, mas ambas são capazes de desenvolver elevadas resistências finais.

Segundo Isaia (1995), a reatividade da cinza da casca de arroz é similar ou até superior à da sílica ativa. Isto se deve ao fato de que a maioria das pozolanas é obtida por resfriamento rápido de gotas fundidas a elevadas temperaturas que conferem maior impermeabilidade à superfície dos grãos, necessitando um período de indução maior para que a sílica amorfa seja atacada pelos compostos alcalinos. A cinza da casca de arroz, por ser formada em baixas temperaturas tem a superfície microporosa, não sendo necessário período de indução para que ocorram as reações superficiais para a formação de C-S-H e de sílica hidratada.

Na literatura existem ainda muitos questionamentos sobre a efetividade de adições minerais para a redução da expansão devido a RAA. Vários fatores contribuem para isto, como o tipo de cimento (baixo ou alto teor de álcalis), o teor de substituição ou adição da pozolana, a reatividade do agregado, consumo de Ca(OH)_2 e a redução da alcalinidade, e a reatividade e granulometria da pozolana.

Todos os aspectos abordados anteriormente e a possibilidade da utilização da cinza da casca de arroz como adição mineral ou como material suplementar ao cimento, visando a produção de concretos mais duráveis, justificam o grande interesse no estudo do comportamento do material frente à reação álcali-sílica.

4 PROGRAMA DE PESQUISA

O presente capítulo apresenta ao leitor uma visão geral do programa de pesquisa desenvolvido no presente trabalho, abordando aspectos relacionados ao seu planejamento, estratégia adotada, variáveis investigadas e desenvolvimento, tais como a descrição dos materiais investigados e os procedimentos experimentais empregados.

4.1 ESTRATÉGIA ADOTADA

Existem diferentes métodos de avaliação da reação álcali-agregado. Hasparyk (1999) apresenta uma descrição detalhada dos métodos laboratoriais e investigações de campo mais utilizados na investigação da RAA.

Analisando o conjunto de ensaios apresentados pela referida autora e considerando que existem controvérsias em relação aos parâmetros utilizados nos diferentes ensaios (como granulometria, forma do agregado, temperatura de ensaio, teor de álcalis do cimento e concentração das soluções), pode-se considerar que o objetivo destes ensaios consiste basicamente na análise da potencialidade reativa do agregado e da diminuição das expansões através de misturas aglomerante/agregado. Desta forma, o programa de pesquisa desenvolvido no presente trabalho foi montado tendo como objetivo principal a investigação do efeito da incorporação de cinza de casca de arroz (CCA) na expansão de concretos submetidos à reação álcali-sílica. Este efeito foi investigado avaliando-se aspectos relacionados ao tipo ou mineralogia do agregado utilizado e ao teor de substituição de cimento por CCA.

O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa foram realizados ensaios preliminares de expansão acelerada (ASTM C 1260/94) em barras de argamassa com um tipo de agregado, um basalto proveniente de Estância Velha-RS, já utilizado por Dotto (2000), e diferentes teores de substituição de cimento por cinza de casca de arroz. Cabe salientar que parte destes ensaios foram realizados na Universidade de Sheffield, Inglaterra, sob orientação

do Prof. Narayan Swamy. Sendo assim, foram investigados alguns aspectos através dos ensaios de porosimetria e calorimetria, que na ocasião se faziam necessários para a definição da segunda etapa do trabalho.

A segunda etapa foi realizada parte na Universidade Católica de Pelotas e parte na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e consistiu, basicamente, na repetição do ensaio acelerado em barras de argamassa (ASTM C 1260/94) com outros três tipos de agregados: um basalto proveniente de Goiânia, GO, um granito proveniente de Pelotas, RS e um riódacito proveniente de Veranópolis, RS. Da mesma forma, repetiram-se os teores de substituição de dois tipos de CCA (CCA-B e CCA-E) já utilizados na primeira etapa, com exceção do teor de 37,5%. Nesta etapa também foi realizada a investigação da micro-estrutura das barras de argamassa submetidas ao ensaio acelerado, com o objetivo de analisar a morfologia e composição química dos produtos da reação, bem como elucidar alguns aspectos relacionados ao mecanismo de reação ocorrido pela incorporação da CCA. Paralelamente, foram analisadas amostras do gel exsudado, investigado também por Hasparyk (2005), proveniente da reação álcali-agregado, coletado nas galerias da UHE Furnas, situada em Alpinópolis, MG, e uma amostra de opala/pasta cedida pelo Prof. Paulo José Melaragno Monteiro, da Universidade de Berkeley.

Nas Figuras 20 e 21 apresenta-se um panorama geral das etapas do programa de pesquisa, onde se pode observar os ensaios realizados bem como as variáveis investigadas.

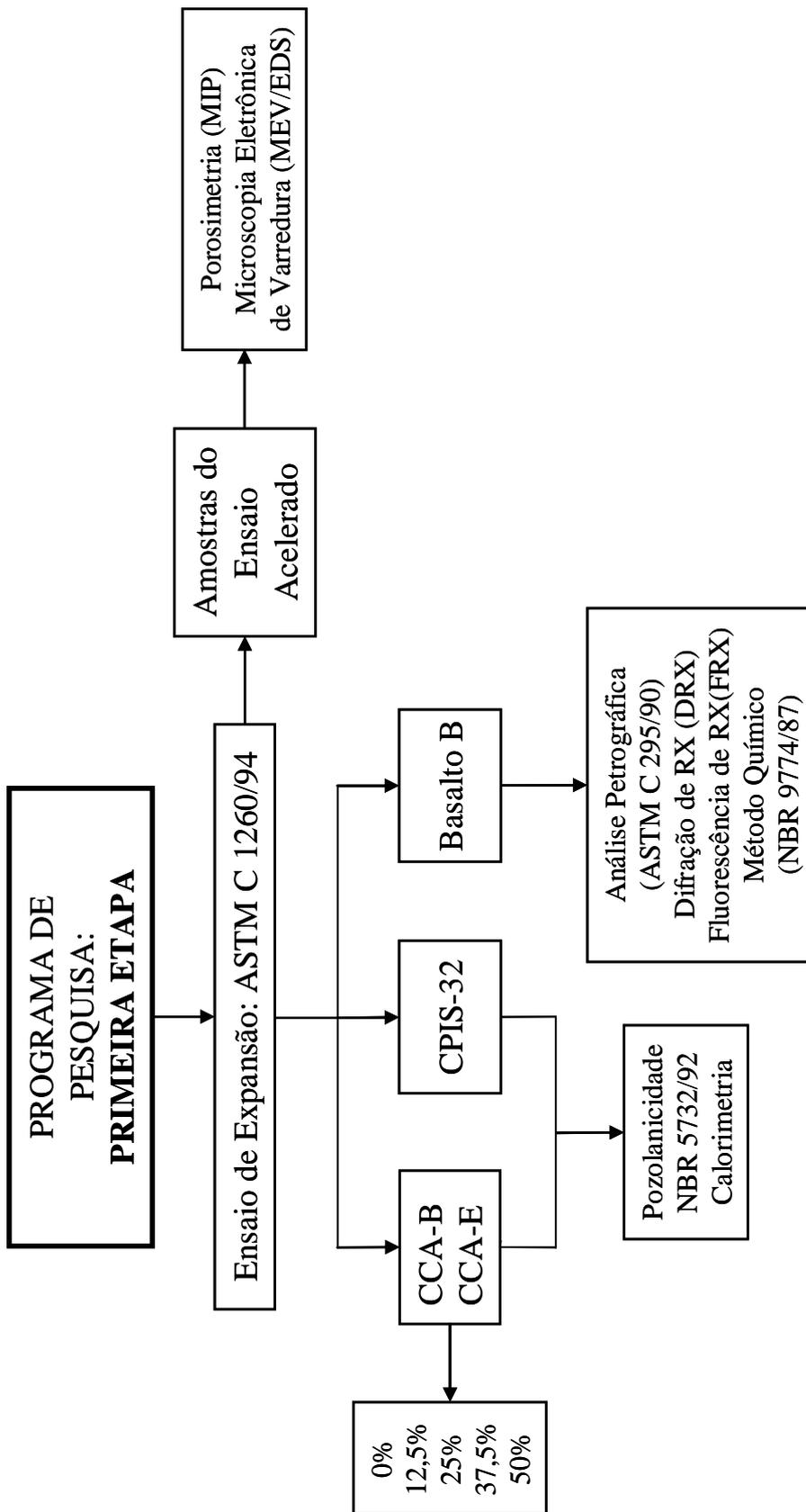


Figura 20: fluxograma da primeira etapa do programa de pesquisa.

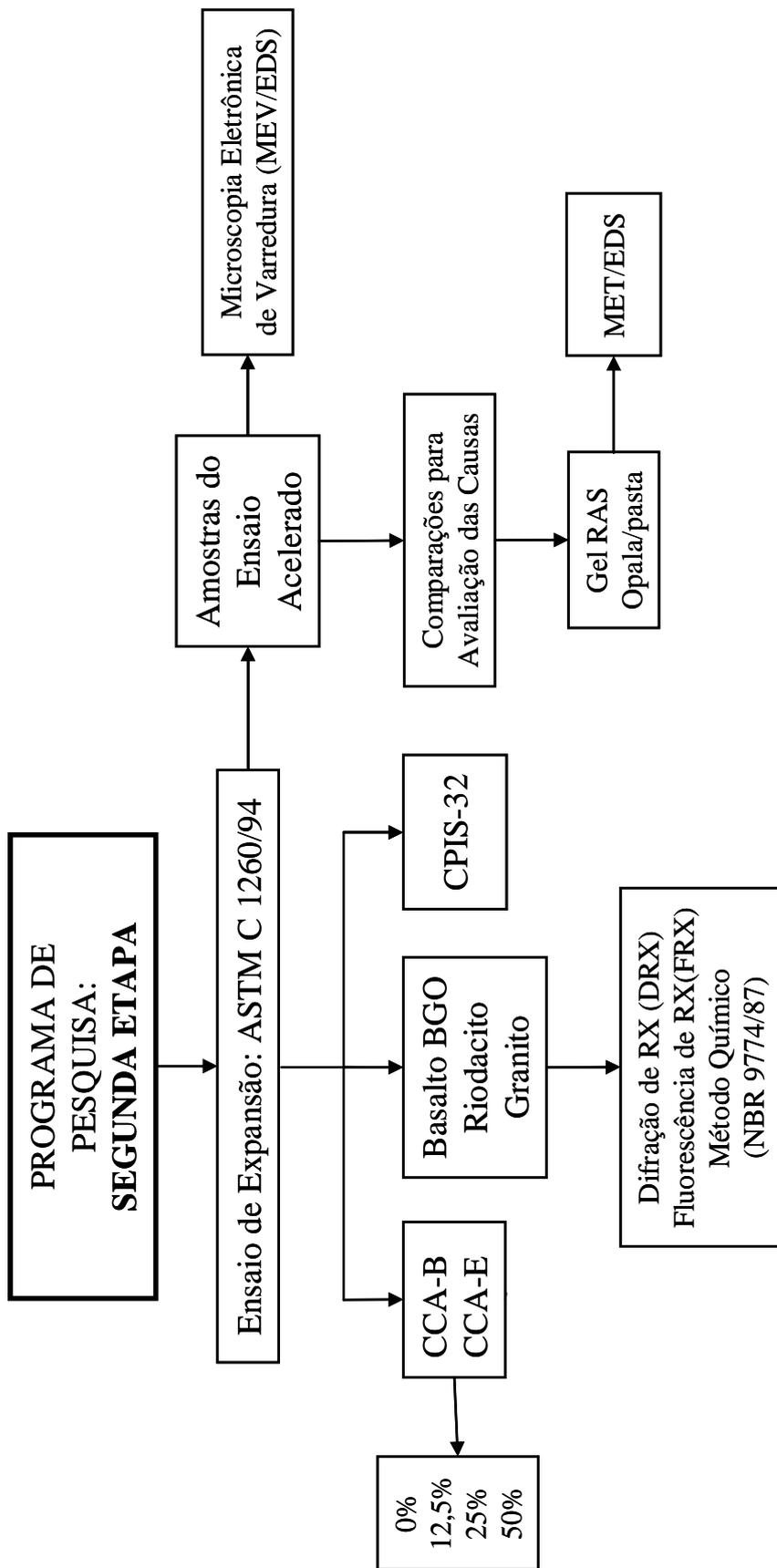


Figura 21: fluxograma da segunda etapa do programa de pesquisa.

4.2 DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS INVESTIGADAS

A partir dos resultados obtidos nos ensaios preliminares, definiram-se, então, as variáveis investigadas na segunda etapa do programa experimental.

Para avaliar o efeito da incorporação da cinza de casca de arroz frente à reação álcali-agregado, foram investigados os efeitos das seguintes variáveis principais, bem como de suas interações:

- tipo de agregado: dois basaltos, um riódacito e um granito;
- teor de substituição de cinza de casca de arroz em relação a massa de cimento: 0; 12,5; 25 e 50%;
- tipo de cinza de casca de arroz: obtida a 850°C (CCA-B) e 650°C (CCA-E).

4.3 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados na confecção dos corpos-de-prova são descritos nos itens a seguir.

4.3.1 Cimento Portland e Cinza de Casca de Arroz

O cimento escolhido para a realização dos ensaios de expansão foi o Portland Comum (CP I S-32), de fabricação nacional. A composição física e química é apresentada na Tabela 6.

As cinzas utilizadas, em substituição parcial do cimento, são procedentes de dois tipos distintos de queima. A CCA-B, fornecida por uma beneficiadora de arroz situada na cidade de Pelotas, RS, foi obtida em um forno do tipo leito fluidizado com temperatura de queima variando entre 750°C e 850°C. A cinza CCA-E, fornecida pela empresa norte-americana “Powell Group”, foi queimada em um forno com sistema de suspensão com temperatura variando entre 650°C e 700°C. A moagem foi executada a seco em um moinho giratório de porcelana de diâmetro igual a 20 cm, carregado com 5 kg de esferas de alumina. Os

parâmetros de carregamento, velocidade do moinho e tempo de moagem foram determinados em trabalho anterior (SILVEIRA; ABREU, 2000), onde se constatou que num período correspondente a 180 minutos a finura média desejada, próxima a do cimento Portland, seria obtida para ambas as cinzas. As curvas granulométricas da CCA-B e CCA-E são mostradas na Figura 22. Os diâmetros médios obtidos correspondem a 13,08 μm para a CCA-B e 12,54 μm para a CCA-E.

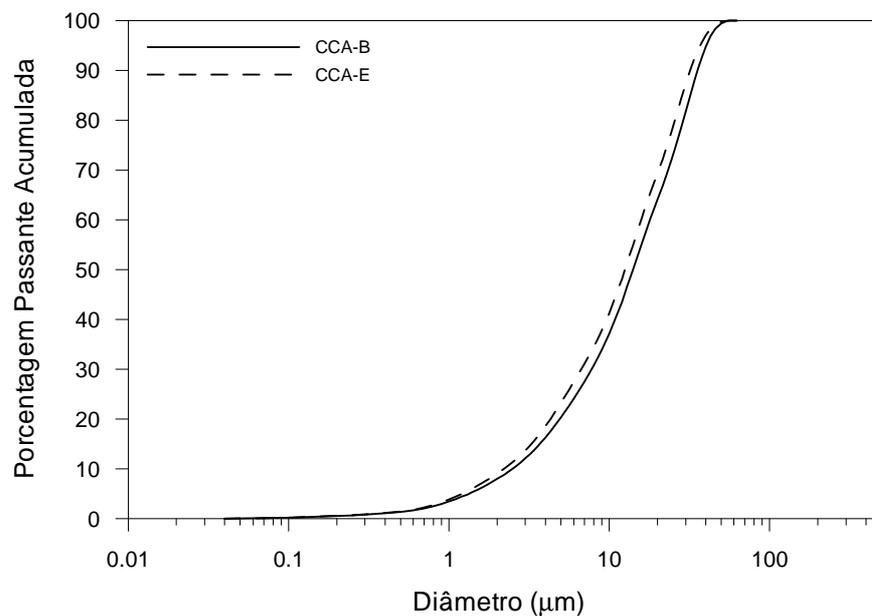


Figura 22: curvas granulométricas das cinzas estudadas.

A caracterização mineralógica das cinzas foi obtida através da técnica da difração de raios-x, apresentada nas Figuras 23 e 24. Observa-se que a CCA-E é predominantemente amorfa e a CCA-B apresenta fases cristalinas identificadas como cristobalita (C) e quartzo (Q).

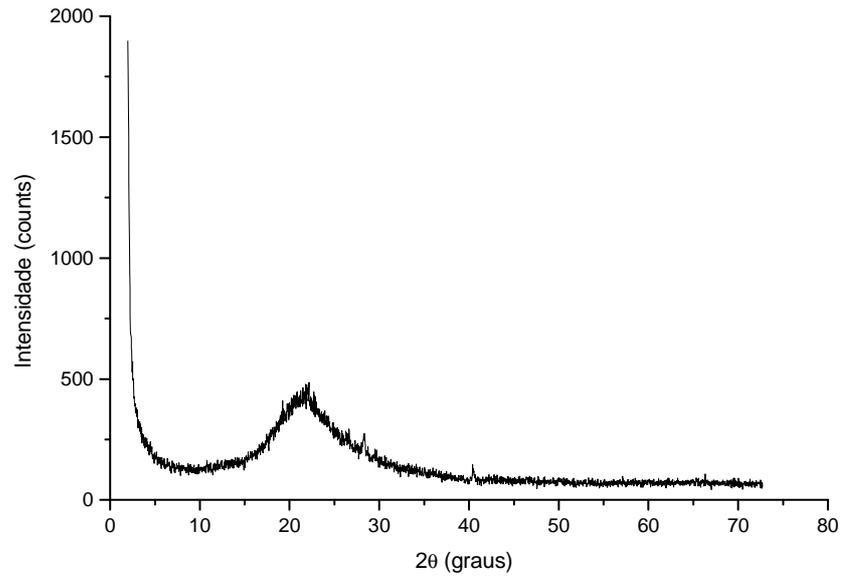


Figura 23: difratograma de raios-x da cinza CCA-E.

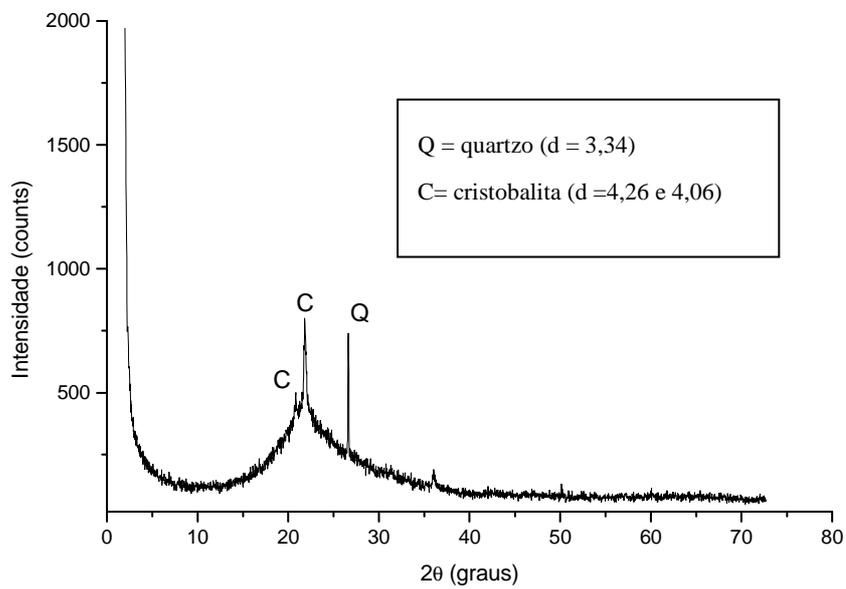


Figura 24: difratograma de raios-x da cinza CCA-B.

A Tabela 6 apresenta a composição química das cinzas de casca de arroz, e do cimento Portland utilizados determinados por Espectrometria de Fluorescência de Raios-x (FRX), realizada no Instituto de Geociências/UFRGS. A Tabela 7 apresenta as características físicas e mecânicas do cimento e das cinzas determinadas por diferentes técnicas.

Tabela 6: composição química das cinzas de casca de arroz e do cimento Portland.

ELEMENTO OU PROPRIEDADE	CIMENTO PORTLAND COMUM (CP I S 32)	CCA-B	CCA-E
SiO ₂ (%)	18,77	93,70	87,10
Al ₂ O ₃ (%)	4,46	0,10	0,10
Fe ₂ O ₃ (%)	2,76	0,10	0,10
MnO (%)	ND	0,170	0,215
CaO (%)	60,71	0,40	0,60
MgO (%)	4,66	0,30	0,30
SO ₃ (%)	2,77	0,04	0,02
Na ₂ O (%)	ND	0,19	0,86
P ₂ O ₅ (%)	ND	0,52	1,13
K ₂ O (%)	ND	1,57	2,18
TiO ₂ (%)	ND	0,01	0,01
Perda ao fogo	3,28	3,40	8,10
Equivalente Alcalino (Na ₂ O eq)	0,62	1,22	2,23

OBS.: ND – não determinado

Tabela 7: características físicas e mecânicas das cinzas de casca de arroz e do cimento Portland.

CARACTERÍSTICA DETERMINADA	CCA-B	CCA-E	CP I S 32
Diâmetro médio (μm) (Granulometria a laser)	13,08	12,54	10,00
Massa específica (g/cm^3) (NBR 6474/84)	2,24	2,63	3,11
Superfície específica (m^2/g) (BET/Blaine)	10,57	31,25	32,27
Resíduo na peneira # 325($45\mu\text{m}$) (NBR 9202/85)	ND	0,80	8,77
Índice de atividade pozolânica com o cimento (%) (NBR 5752/92)	85	110	-
Resistência à compressão do cimento (MPa): 1 dia 3 dias 28 dias (NBR 7215/91)		13,60 28,00 42,90	
Início de pega do cimento (horas) Fim de pega do cimento (horas) NBR (11581/91)		2h30 min 6h15min	

OBS.: ND – não determinado

Os tempos de início e fim de pega foram determinados, para as misturas cimento-CCA estudadas, de acordo com a NBR 11581/91. Os resultados, apresentados na Tabela 8, demonstram que à medida que se substitui cimento Portland por CCA os tempos de início e fim de pega são alterados.

Tabela 8: tempos de início e fim de pega para as misturas cimento-CCA de acordo com a NBR 11581/91

MISTURA (cimento/CCA)	ÁGUA DE CONSISTÊNCIA (g)*	RELAÇÃO a/c	TEMPOS DE PEGA Início – Fim (h:min)	LIMITES DA NBR 11581/91
Cimento CPI-S32	140	0,28	2h30 - 6h15	Início: ≥1 h Fim: ≤10h
25% CCA-B	166	0,33	3h15 - 6h15	
50% CCA-B	207	0,41	3h30 - 6h00	
25% CCA-E	172	0,34	5h15 - 7h00	
50% CCA-E	214	0,43	7h30 - 10h30	

* Determinada de acordo com a NBR 11580/91

4.3.2 Agregados

Nos itens subseqüentes são apresentados os principais aspectos relacionados aos agregados utilizados no presente trabalho.

4.3.2.1 Localização das Jazidas

Foram analisadas no presente trabalho 4 amostras de rochas ígneas. Duas provenientes de jazidas localizadas em Veranópolis e Pelotas, no Estado do Rio Grande do Sul, e uma amostra proveniente de uma jazida situada em Goiânia, Goiás, utilizada por Hasparyk (1999) e que apresentou potencialidade reativa. Além destas amostras foi utilizado, também, nos ensaios preliminares, um basalto proveniente de uma jazida localizada em Estância Velha, região metropolitana de Porto Alegre, RS. A escolha destas amostras de agregado graúdo está relacionada ao fato destes materiais serem utilizados na fabricação de concretos produzidos no Estado. As amostras locais foram coletadas diretamente nas jazidas após o seu

beneficiamento ou desdobramento. Desta forma, não foi possível controlar a heterogeneidade existente nos maciços rochosos e nem determinar a profundidade de coleta das amostras. As Figuras 25, 26 e 27 ilustram a localização das jazidas de onde foram retiradas as amostras de riodacito (R), granito (GRA) e basalto (B) utilizadas na pesquisa. O basalto de Goiânia (BGO) foi cedido pelo Laboratório de Tecnologia de FURNAS.

4.3.2.2 Composição Química

A composição química dos agregados, realizada no Instituto de Geociências da UFRGS, foi determinada por Espectrometria por Fluorescência de raios-x e é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9: composição química dos agregados.

ELEMENTO	TEOR (%)			
	BASALTO B	BASALTO BGO	RIODACITO	GRANITO
SiO ₂	61,84	49,65	63,30	67,90
Al ₂ O ₃	11,88	11,00	12,32	15,20
Fe ₂ O ₃	10,68	15,19	8,02	3,51
MnO	0,15	ND	0,12	0,07
CaO	4,17	8,50	3,87	2,73
MgO	1,51	5,21	1,67	1,10
SO ₃	0,03	ND	0,02	0,07
Na ₂ O	2,81	1,84	2,91	3,64
P ₂ O ₅	0,25	ND	0,25	0,12
K ₂ O	3,62	1,34	3,56	4,48
TiO ₂	1,39	ND	1,08	0,49
Perda ao fogo	1,00	1,80	2,30	0,70

OBS.: ND – não determinado



Figura 25: visão geral da jazida de granito na localidade de Monte Bonito, Pelotas/RS.



Figura 26: visão geral da jazida de basalto B no município de Estância Velha/RS.

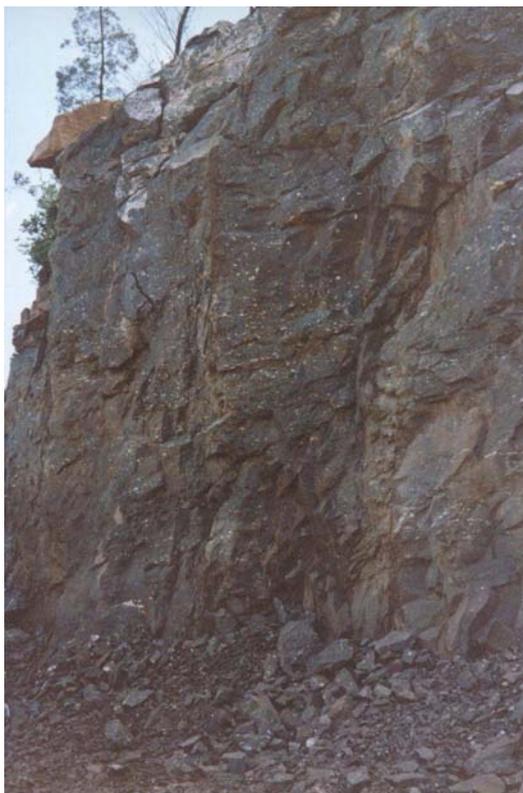


Figura 27: visão geral da jazida de Riodacito no município de Veranópolis/RS.

4.3.3 Água e Solução Alcalina

Para a moldagem dos corpos-de-prova utilizou-se água proveniente da rede de abastecimento local. Para a preparação da solução alcalina utilizou-se água deionizada.

A solução agressiva foi preparada com hidróxido de sódio anidro (NaOH) em escamas, em concentração de 1M. As características do hidróxido de sódio utilizado, fornecidas pelo fabricante, estão relacionadas na Tabela 10.

Tabela 10: características químicas e físicas do hidróxido de sódio.

PARÂMETRO DETERMINADO	VALOR
Peso Molecular	40,00
Ponto de Fusão	318°
Ponto de Ebulição	1390°
Peso Específico	2,13 g/cm ³
Solubilidade em água	109 g/100g
Alcalinidade Total	95,5% m/mNaOH

4.4 MÉTODOS DE ENSAIO E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Devido ao caráter deletério da RAA, e ao fato de que múltiplos fatores podem influenciar neste comportamento, os ensaios adotados no presente trabalho tiveram como objetivo a investigação: dos agregados; das adições minerais (CCA-B e CCA-E); e das barras de concreto moldadas com os agregados e as adições minerais investigados, incluindo a análise da microestrutura.

Na descrição da investigação da microestrutura foi necessário evidenciar alguns aspectos relacionados ao princípio de funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), bem como algumas características e limitações destas técnicas analíticas.

4.4.1 Investigação dos Agregados e Adições Minerais

Nos itens subseqüentes são descritos os procedimentos e ensaios relacionados aos agregados e adições minerais utilizados no presente trabalho.

4.4.1.1 Análise Petrográfica dos Agregados

A análise petrográfica é uma das formas de investigação da potencialidade reativa de um agregado. Esta análise envolve observações através de microscópio estereoscópico e ótico. Através desta análise são observadas várias características indicativas da reatividade, como a descrição mineralógica da rocha, a identificação dos minerais deletérios, a identificação textural e estrutural e a classificação petrográfica.

Como existem alguns componentes que são facilmente reconhecidos e evidentemente deletérios, como por exemplo, o quartzo microcristalino, e outros que são facilmente reconhecidos, mas deletérios em algumas situações e inócuos em outras, como, por exemplo, o quartzo com extinção ondulante, é preciso que a análise petrográfica seja aliada a outras formas de investigação para a definição da potencialidade reativa da rocha. Alguns autores, como Paulon (1981) e Hasparyk (1999), salientam que é importante que a análise petrográfica, para a identificação dos minerais que possam causar uma reação deletéria, seja realizada por alguém com conhecimento do fenômeno da RAA.

As amostras dos agregados passaram por um processo de preparação que envolveu corte, impregnação com resina e polimento.

Retirada uma lâmina da amostra na serra diamantada, a mesma foi colocada em um recipiente metálico e submetida, em um dessecador, por 20 minutos à um vácuo de aproximadamente 200 mbar. Após a aplicação do vácuo, derramou-se uma resina (Epofix) de forma que a impregnação se processasse da parte inferior da amostra para a parte superior até o

recobrimento total sob vácuo de aproximadamente 200 mbar, em sessões de quinze minutos, duas vezes alternadamente, durante trinta minutos.

Depois da impregnação total, a amostra permaneceu por mais 15 minutos no dessecador e posteriormente, em temperatura ambiente sobre papel-acetinado, por aproximadamente oito horas até a secagem total.

Após a secagem da resina, as amostras foram preparadas em forma de lâminas delgadas de 30 μ m de espessura, de acordo com a ASTM C 295/90.

Para a realização das análises petrográficas foi utilizado um microscópio ótico com a possibilidade de efetuar observações em luz transmitida e em luz refletida (polarizada). As imagens foram adquiridas através de uma câmera fotográfica acoplada ao microscópio.

A análise petrográfica foi realizada com o auxílio de pesquisadores do Instituto de Geociências da UFRGS. Os resultados obtidos são apresentados no capítulo 5.

4.4.1.2 Reatividade Potencial dos Agregados pelo Método Químico

Este método, normalizado pelas ASTM C-289/94 e NBR 9774/87, permite avaliar a reatividade potencial álcali-sílica de um agregado através da relação entre a quantidade de sílica dissolvida (milimoles/litro) e a redução da alcalinidade (milimoles/litro). O método só é aplicado em rochas que são formadas basicamente por sílica, sendo inapropriado o seu uso em rochas carbonáticas.

Neste método, o agregado graduado passante na peneira 0,30mm e retido na 0,15mm é imerso em solução de hidróxido de sódio a 1N, à temperatura de 80°C, por 24 horas. Após este período, determina-se, por fotometria, a sílica dissolvida, bem com a redução da alcalinidade da solução de NaOH.

Com base nos resultados obtidos pode-se classificar o agregado estudado em deletério, potencialmente deletério ou inócuo. Como limite entre os materiais considerados potencialmente deletérios, deletérios e inócuos é adotada uma curva correspondente à relação sílica dissolvida versus redução da alcalinidade, apresentada no capítulo 5. Este ensaio foi

realizado no Laboratório de Análises Inorgânicas da Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul (CIENTEC).

4.4.1.3 Difração de Raios-x (DRX)

A difração de raios-x é uma técnica que revela a estrutura cristalina das fases que compõem um material.

Quando um feixe de raios-x atinge um conjunto de átomos (por exemplo, em uma estrutura cristalina de uma amostra), os raios-x são difratados em função dos planos atômicos e íons presentes no cristal, sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). As difrações resultantes, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, constituem uma propriedade física fundamental de uma substância, servindo não só à identificação como também ao estudo de sua estrutura (FORMOSO et al., 1984).

Esta técnica analítica foi utilizada na caracterização das fases minerais dos agregados a serem testados e na identificação de fases cristalinas das adições minerais (CCA-B e CCA-E). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Difração de Raios-x do Instituto de Geociências da UFRGS, em um difratômetro Siemens/Kristalloflex D 5000, usando radiação Cu K α , corrente de 30mA, voltagem de 40kv, varredura com passo 0,026 e tempo de coleta de 1,5 segundos por passo.

As amostras de CCA foram pulverizadas em um almofariz de ágata, a fim de reduzir sua granulometria, peneiradas na peneira com abertura de 53 μ m e preparadas para serem analisadas pelo método do pó.

As amostras dos agregados também foram reduzidas, pulverizadas em almofariz de ágata e peneiradas, porém foram preparadas para serem analisadas pelo método orientado com o intuito de determinar a presença de argilominerais expansivos. O método orientado consiste na separação da fração fina da amostra, através de dispersão, defloculação e centrifugação do agregado moído. A fração menor que 2 μ m é retirada da suspensão e, então, analisada de três maneiras:

- a) natural: a amostra sobrenadante da suspensão é seca sobre uma lâmina de vidro e levada ao difratômetro;
- b) glicolada: a amostra é colocada em contato com etilenoglicol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$) para testar sua expansibilidade, que é constatada pelo deslocamento de alguns picos de difração;
- c) calcinada: a amostra sobrenadante em suspensão é calcinada a 500°C por 2 horas e submetida aos raios-x.

De acordo com Formoso (1984), uma das grandes aplicações da DRX consiste na identificação e estudo de argilominerais. A peculiaridade destes minerais inicia-se por sua baixa cristalinidade. Alguns deles são bem cristalizados, outros apresentam periodicidade no plano com desordenação no empilhamento dos planos. Esse caráter desordenado reflete-se no difratograma pelo alargamento dos picos e o aparecimento de bandas, como é o caso de alguns minerais do grupo das esmectitas (montmorilonitas). Existem grupos de argilominerais que exibem propriedades expansivas. A adição de água ou outros líquidos polares, como o glicol e a glicerina, causam expansão por sua entrada nos espaços interlamelares, que é refletida no difratograma pelo deslocamento dos picos característicos.

O método orientado foi utilizado nas amostras de basalto B e riodacito R, uma vez que na análise petrográfica ficou evidenciada a presença de argilominerais. Por não ter sido observada na análise petrográfica a presença de argilominerais, a amostra de granito GRA foi analisada apenas pelo método do pó.

4.4.1.4. Espectrometria por Fluorescência de Raios-x (FRX)

A Espectrometria por Fluorescência de Raios-x é uma técnica analítica relativamente simples, e, em geral, não destrutiva usada na determinação qualitativa e quantitativa de elementos que compõem uma amostra (SIBILLA, 1988).

A técnica de Espectrometria por Fluorescência de Raios-x está baseada no princípio de que se um átomo é bombardeado com raios-x, emanados por um tubo operado em condições de alta voltagem, alguns dos seus elétrons são ejetados. Quando isto acontece, ocorre uma mudança

de nível ou decaimento e outros elétrons preenchem os espaços deixados pelos elétrons ejetados. A energia de decaimento depende do número atômico (Z) de cada elemento e é uma característica particular de cada átomo, ou seja, cada elemento tem suas linhas características de emissão de raio x. Uma vez que a técnica possui um limite de sensibilidade baixo (da ordem de traços por milhão) e ampla capacidade de detecção (cobrindo um número considerável de elementos) com boa reprodutibilidade, a mesma foi utilizada na detecção de elementos maiores, menores e traços nas amostras dos agregados. O ensaio também foi utilizado na determinação da composição química do cimento e da CCA. A quantificação foi feita utilizando-se as medidas de intensidade das linhas do característico dos elementos procurados e do relacionamento dessas intensidades com suas concentrações, por meio de curvas estabelecidas com padrões. Como a intensidade de uma linha analítica não depende apenas da concentração do elemento que a emitiu, mas também da matriz onde ele se encontra disperso, foi necessário fazer uma preparação das amostras a fim de assegurar a não interferência do efeito matriz (número atômico médio, bordas de absorção, fluorescência secundária influenciada por um elemento mais pesado).

O ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UFRGS, em um espectrômetro de fluorescência de raios-x, Rigaku RIX 2000, com tubo de Rh (Ródio) de 60 KV.

As amostras dos agregados foram analisadas através de pastilhas de 30mm de diâmetro. As pastilhas foram confeccionadas com uma mistura das amostras em pó (passante na peneira #200) e auxiliar de prensagem. Utilizou-se na preparação das pastilhas 10g de amostra com adição de 0,5g de um auxiliar de prensagem (cera), as quais foram então prensadas a uma carga de 40 ton. Para eliminar o efeito matriz, as amostras foram diluídas. A diluição foi feita através da fusão em um cadinho de platina das amostras em pó (passante na peneira #200) com tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) na proporção 7:1.

A preparação por diluição e confecção de pastilhas foi utilizada em todas as amostras analisadas.

4.4.1.5 Ensaio de reatividade com o vidro pyrex - ASTM C 441/96

A fim de avaliar a eficiência da CCA em evitar a reação álcali-agregado foi realizado, no Centro de Engenharia Civil de Furnas, GO, o ensaio preconizado pela ASTM C 441/96. Neste ensaio avalia-se a capacidade do material pozolânico em diminuir a expansão de corpos-de-prova moldados com vidro pyrex (81% SiO₂, 13% B₂O₅, 4% Na₂O e 2% Al₂O₃), de granulometria variável (4,75mm a 300µm), e cimento de elevado teor de álcalis.

A mistura controle é formada por 400g de cimento e 900g de vidro pyrex e água que produza um índice de consistência de 225±5mm. Na mistura com material pozolânico, o cimento é substituído pela quantidade em massa de CCA, correspondente ao volume absoluto de 100g de cimento.

O cimento utilizado apresentou um teor total de Na₂O_{eq} de 0,86 e Na₂O solúvel em água de 0,60. Após a desmoldagem, os corpos-de-prova eram mantidos a 38°C por 14 dias, procedendo-se, então, as medidas de variação de comprimento. A redução da expansão é calculada pela diferença na variação de comprimento dos corpos-de-prova com material pozolânico em relação ao de referência.

4.4.1.6 Ensaio de Calorimetria

O ensaio de calorimetria fornece informações valiosas sobre as reações que ocorrem nas primeiras horas de hidratação do cimento. Vários pesquisadores têm utilizado este ensaio na identificação da influência de adições minerais no processo de hidratação (BLAND, 1991; HILL, 1999).

Como o processo de hidratação do cimento é uma reação exotérmica, a informação mais direta obtida no ensaio é o calor total liberado (w/kg). Entretanto, o formato das curvas e outras características observadas nos gráficos obtidos no ensaio podem oferecer informações adicionais, como as reações que ocorrem em cimentos com adições pozolânicas, por exemplo.

Na Figura 28 é apresentado um gráfico típico de hidratação para pasta de cimento.

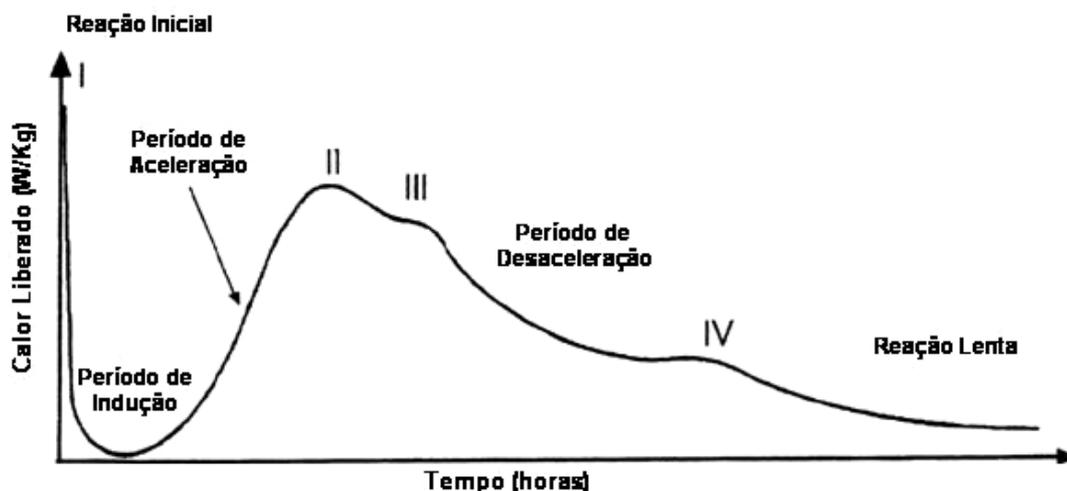


Figura 28: modelo de hidratação típica da pasta de cimento a 20°C.

(adaptado de: TAYLOR, 1997).

O processo de hidratação de uma pasta de cimento pode ser dividido em quatro etapas. O pico inicial (I) observado no gráfico da Figura 28 é atribuído às interações iniciais entre as partículas de cimento e a água no primeiro estágio da reação, e, segundo Taylor (1997), isto se deve ao C_3A (fase AFt). Após este pico ocorre um período de indução, durante o qual uma pequena quantidade de calor é envolvida no processo. Este período é seguido por uma aceleração do calor na qual a pasta de cimento inicia a pega. O pico II ocorre após este período de aceleração e alguns autores, como Lea (1970) e Taylor (1997), o relacionam com a hidratação do C_3S e geração do $Ca(OH)_2$ e C-S-H. Segundo Neville (1997), o surgimento do pico II é influenciado pela presença de álcalis, pela finura das partículas e pelo aumento da temperatura.

Os outros dois períodos que aparecem são chamados por Taylor (1997) de período de desaceleração e período de reações lentas. Durante o período de desaceleração, aparece o pico III que ocorre próximo às 16h após o início do ensaio, e, em alguns cimentos, este pico aparece como um ombro do pico II. Há uma discordância em relação à formação do pico III. Segundo o referido autor este pico é associado à substituição do AFt ($Al_2O_3-Fe_2O_3$ -tri) por AFm ($Al_2O_3-Fe_2O_3$ -mono), porém, através da análise da microestrutura fica evidenciado que o pico III deve estar associado ao reaparecimento do C_3A .

Na última fase, chamada fase de reação lenta, após 50 horas, aparece o pico IV que pode estar associado, segundo Taylor (1999), ao aparecimento da fase ferrita ou a conversão do AFt em AFm.

Os ensaios de calorimetria foram realizados com o intuito de avaliar o comportamento das misturas cimento-CCA-B e cimento-CCA-E, nas primeiras 24 horas de hidratação. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Sheffield (Sheffield, Inglaterra). O equipamento utilizado foi um JAF calorimeter (Wexham Developments) e a temperatura de ensaio foi de $21\pm 1^\circ\text{C}$.

Em função dos valores de expansões superiores ao limite estabelecido pela ASTM C 1260/94 aos 16 dias, obtidos na primeira etapa do programa experimental com a amostra de basalto B, foram analisadas apenas as misturas cimento-CCA-B e cimento-CCA-E, nos teores de 25 e 50%. Para a moldagem das pastas submetidas ao ensaio foi utilizada uma relação água/aglomerante de 0,47, a mesma utilizada no ensaio de expansão. Optou-se em realizar o ensaio para o período de 24 horas, uma vez que este é o tempo de cura utilizado no ensaio de expansão (ASTMC 1269/94), antes de submeter as barras ao ensaio acelerado.

As quantidades de cimento-CCA ($15\pm 0,1\text{g}$) e água foram misturadas manualmente até a obtenção de uma pasta homogênea (± 1 minuto), e acondicionadas em um saco plástico selado. Posteriormente, a mistura foi colocada no interior de uma cápsula de alumínio contendo óleo no seu interior. O conjunto foi colocado sobre sensores localizados no interior da célula. A célula foi fechada e colocada no banho de água, a $21\pm 1^\circ\text{C}$, por 24 horas. Após 24 horas obteve-se, por aquisição de dados, os resultados de calor total liberado e taxa de calor total liberado, lidos a cada 4 minutos. As Figuras 29a e 29b ilustram o equipamento utilizado no ensaio.

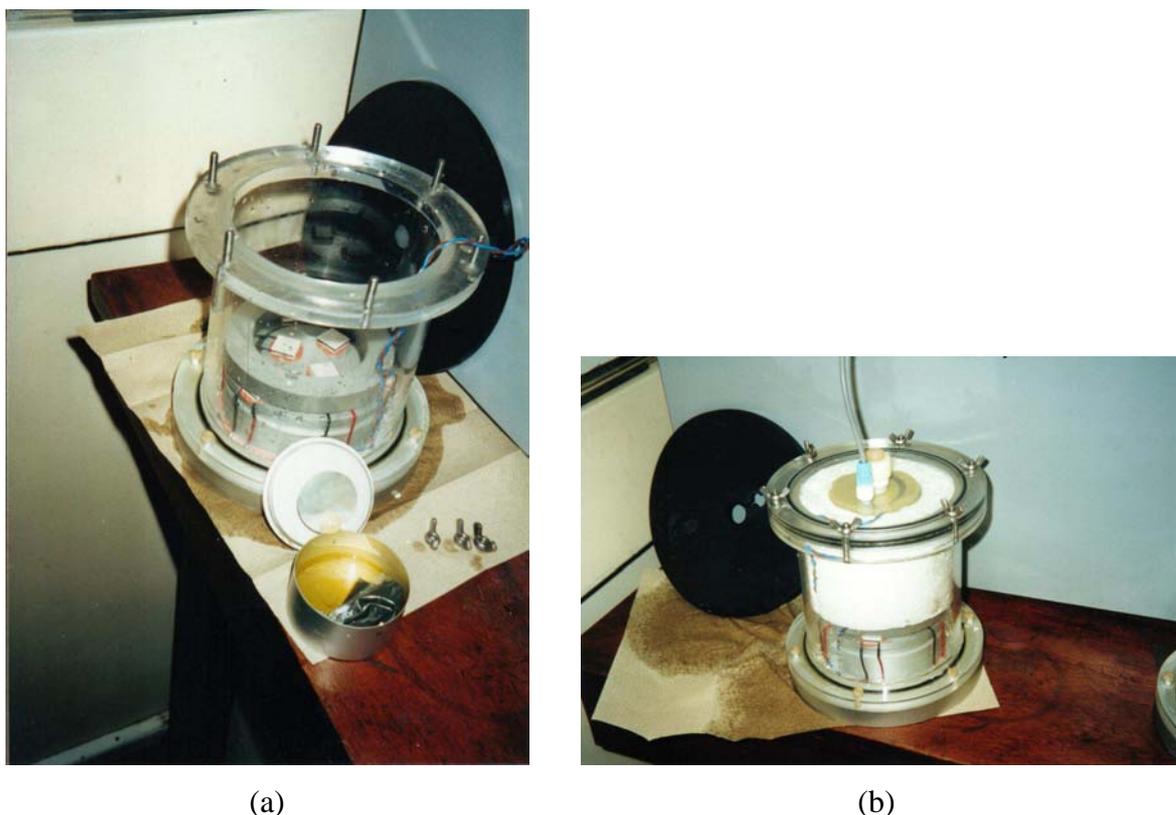


Figura 29: aspecto da montagem da célula e colocação da amostra: (a) montagem da célula com a amostra introduzida na cápsula; (b) célula fechada e ajustada para a colocação no equipamento.

4.4.1.7 Reatividade Pozolânica da Cinza de Casca de Arroz pelo Método Químico

A atividade pozolânica das cinzas de casca de arroz também foi verificada através da realização do ensaio prescrito pela NBR 5753/92. As amostras de cinza foram misturadas nos teores pré-estabelecidos (12,5%; 25% e 50%) em substituição parcial ao cimento Portland CPI S-32.

No ensaio, a atividade pozolânica é avaliada comparando-se a quantidade de hidróxido de cálcio presente na fase líquida em contato com o cimento hidratado, com a quantidade de

hidróxido de sódio que poderia saturar um meio de mesma alcalinidade. Segundo a NBR 5753/92, o cimento ensaiado é considerado pozolânico se o ponto representativo estiver situado abaixo da isoterma de solubilidade, conforme pode ser observado na Figura 30. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Absorção Atômica do Instituto de Geociências da UFRGS.

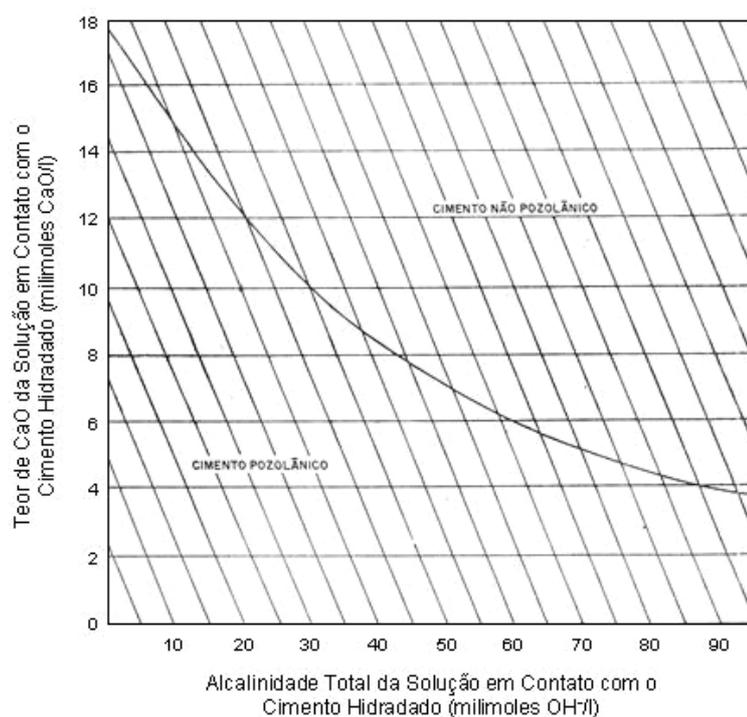


Figura 30: solubilidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em presença de álcalis a 40°C
(fonte: NBR 5753/92).

4.4.2 Investigação da Incorporação de Cinza de Casca de Arroz em Corpos-Prova Submetidos à Reação Álcali-Agregado em Ensaio Acelerado

Nos itens subseqüentes são descritos os procedimentos experimentais relacionados à investigação, em ensaios acelerados, do efeito da incorporação de cinza de casca de arroz em concretos submetidos à reação álcali-agregado.

4.4.2.1 Expansibilidade Acelerada de Barras Submetidas à Reação Álcali-Agregado

Este método permite uma avaliação rápida do comportamento de um agregado frente à reação álcali-sílica. Baseado no método acelerado NBR I, desenvolvido por Oberholster e Davies (1986), é normalizado pela ASTM C-1260.

O método é bastante controvertido, por se tratar de um método acelerado, porém o mesmo tem sido empregado por diversos pesquisadores (WANG, 1990; PREZZI, 1995; HASPARYK, 1999, TIECHER 2006), mostrando-se eficiente na investigação da RAA, principalmente em função da possibilidade de se testar combinações de várias adições minerais ou diferentes tipos de cimento.

Consiste basicamente em submeter corpos-de-prova prismáticos (25 mm x 25 mm x 285 mm), confeccionados com cimento e agregado, num traço fixo 1:2,25, a uma solução de hidróxido de sódio a 80°C. A mistura é preparada com o agregado em teores e frações granulométricas estabelecidas pela norma, conforme ilustra a Tabela 11, e relação água/cimento fixa de 0,47 (em massa).

Tabela 11: frações granulométricas e teores do agregado de acordo com a ASTM C 1260/94.

PASSANTE NA PENEIRA (mm)	RETIDO NA PENEIRA (mm)	% EM MASSA UTILIZADA NA CONFECCÃO DAS BARRAS
4,75	2,35	10
2,35	1,18	25
1,18	0,60	25
0,60	0,30	25
0,30	0,15	15

Para atender as frações granulométricas exigidas pela norma, todos os agregados testados no presente trabalho foram moídos em um britador de rolos do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental da UFRGS. Após a britagem, os agregados foram peneirados, lavados, secos e separados nas frações granulométricas estabelecidas.

Em função da granulometria utilizada, e pelo fato de que a mistura é composta por aglomerante e agregado, muitos autores se referem aos corpos-de-prova utilizados neste ensaio como "barras de argamassa". Esta terminologia também será utilizada no presente trabalho.

Após a moldagem, as barras de argamassa foram estocadas em câmara úmida por 24 horas. Posteriormente, foram desmoldadas e imersas em água a 80°C por mais 24 horas.

Na seqüência, após 24 horas de cura submersa em água, foi feita a leitura inicial (L_0) do comprimento das barras, as quais, em seguida, foram submersas em solução de 1M de hidróxido de sódio (NaOH) a uma temperatura de 80°C, onde permaneceram por até 28 dias.

Os valores de expansão são obtidos através de medidas intermediárias, nas datas estabelecidas pela norma, da variação do comprimento das barras, em relação à leitura L_0 . Os resultados são expressos em porcentagem de expansão (média de três determinações).

Nas Figuras 31 e 32 são mostradas algumas etapas realizadas na moldagem e determinação das expansões.

A ASTM C 1260/94 estabelece que expansões inferiores a 0,1% aos 16 dias indicam um comportamento inócuo, enquanto expansões superiores a 0,20% aos 16 dias indicam expansão potencialmente deletéria. As expansões ocorridas entre estes dois limites indicam a possibilidade de um comportamento inócuo ou deletério. Neste caso, a ASTM C 1260/94 indica que o ensaio deve ser levado até 28 dias e feitas investigações adicionais para confirmar se a expansão é devida à reação álcali-sílica. Em algumas combinações agregado-cimento-CCA foi possível a realização de medidas até 28 dias e em outras não, devido ao avançado estágio de deterioração das barras.

Os ensaios de expansão acelerada foram realizados parte no Laboratório de Materiais de Construção do NORIE-UFRGS e parte no Laboratório de Resistência dos Materiais da Universidade Católica de Pelotas. Devido ao caráter extremamente deletério observado em

algumas barras, foram moldados 6 corpos-de-prova para determinações de expansão para cada combinação CCA-cimento-agregado, totalizando 144 corpos-de-prova.



Figura 31: aspecto geral das barras moldadas.



(a)



(b)

Figura 32: detalhe da imersão das barras e medidas de expansão: (a) detalhe das barras imersas em solução no banho térmico; (b) medida de uma barra no comparador mecânico de base fixa horizontal.

4.4.2.2 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio (*Mercury Intrusion Porosimetry-MIP*) foram realizados com o objetivo de avaliar a distribuição e tamanho de poros contidos nas amostras das misturas com 25% e 50% de CCA-B e CCA-E em relação à amostra de referência (0% de CCA) de argamassas moldadas com o basalto B utilizado na primeira etapa do programa experimental. A razão pela qual utilizou-se apenas a amostra de basalto B deve-se ao fato que na época em que o ensaio foi realizado na Universidade de Sheffield, apenas esta amostra de agregado havia sido testada no ensaio acelerado.

Os ensaios de porosimetria foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Sheffield (Sheffield, Inglaterra). O equipamento utilizado foi um PoreSizer 9320 (Micrometrics), cujos detalhes podem ser observados nas Figuras 33 e 34. Os parâmetros utilizados no ensaio estão apresentados na Tabela 12.

Segundo Kulakowski (2002), os poros e a estrutura de poros da matriz de cimento do concreto são fatores determinantes na sua qualidade. Os poros do concreto podem ser classificados tanto em relação ao seu tamanho quanto em relação a sua capacidade de impedir a percolação de fluidos, genericamente denominada permeabilidade. O tamanho de poros pode variar de milímetros a dimensões inferiores ao nanômetro e, em ordem crescente, são classificados como poros de gel, poros capilares e macroporos, estes últimos oriundos da incorporação de ar.

Mehta e Monteiro (1994) apontam que a distribuição do tamanho dos poros é o melhor critério para avaliar a influência dos poros na capacidade do concreto em resistir à penetração de agentes agressivos. Além disto os referidos autores ressaltam que o tamanho e a continuidade dos poros é que irão determinar a facilidade com que um fluido penetra e se movimenta no interior de um sólido.

As adições minerais como a CCA, por causa da sua finura, podem, quando adicionadas ao concreto, preencher os vazios existentes entre as partículas de cimento, resultando em um efeito bloqueador dos poros.

Através da intrusão de mercúrio sob pressão, pode-se obter informações sobre a distribuição e tamanho dos poros existentes na pasta ou argamassa de cimento. Embora a técnica seja bastante criticada, vários pesquisadores (BENTZ, 1994; LEONG, 1998; PANDEY, 2000) a tem utilizado em pastas ou argamassas na avaliação da influência de diferentes variáveis como a relação água-cimento, idade e adição de pozolanas na distribuição dos poros e conseqüente influência na resistência e permeabilidade destes materiais.

Tabela 12: parâmetros adotados no ensaio de porosimetria.

PARÂMETRO	VALORES ADOTADOS
Ângulo de contato	130 °
Densidade do Mercúrio	13,54 g/cm ³
Volume do penetrômetro	16.000 ml
Pressão de preenchimento	19 psi (0,13MPa)
Pressão aplicada na primeira etapa	até 25 psi (0,17MPa)
Pressão máxima aplicada no final do ensaio	29.954,96psi (206 MPa)

Os valores apresentados na Tabela 12 foram utilizados no cálculo do diâmetro do poro, assumindo que os poros tem formato esférico e tensão superficial do mercúrio igual a 0,485 N/mm².

As amostras ensaiadas no porosímetro foram retiradas das barras de argamassa submetidas ao ensaio acelerado após 16 dias, bem como das barras de argamassa submetidas à imersão em água. As amostras retiradas das barras submetidas ao ensaio acelerado foram retiradas, com auxílio de uma serra, da parte interna das barras, uma vez que as mesmas encontravam-se bastante danificadas na parte externa.

Antes de serem submetidas ao ensaio de porosimetria, as amostras foram colocadas em álcool isopropanol p.a. por 24 horas e então secas em estufa a 105°C até constância de massa.

Os resultados do ensaio de porosimetria, apresentados no capítulo 5 são expressos em termos de volume de intrusão de mercúrio por grama de amostra.



Figura 33: detalhe do penetrômetro antes da sua colocação na câmara de intrusão.



Figura 34: detalhe do penetrômetro com a amostra a ser ensaiada.

4.4.3 Investigação da Microestrutura através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão, incluindo a preparação de amostras, foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada também nos corpos-de-prova submetidos a RAA com o objetivo de analisar a morfologia dos produtos de reação e a sua composição química. Os danos provocados pela RAA são identificados nos agregados através de bordas de reação (*reaction rim*), exsudações de gel, descoloração periférica dos agregados e formação de gel nos poros. Esta técnica tem sido utilizada por diversos pesquisadores na avaliação da deterioração do concreto e do gel formado (KIHARA, 1988; SARKAR, 1994; VIEIRA, 1997; PREZZI, 1995; HAASPARYK, 1999; VALDUGA, 2002; TIECHER, 2006).

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em conjunto com a microanálise por EDS foi utilizada na caracterização da CCA-B. Embora existam poucos trabalhos de MET em amostras como pastas e argamassas, realizou-se algumas observações em interface de amostra pasta de cimento/opala cedidas pelo Prof. Paulo José Melaragno Monteiro da Universidade de Berkley, Califórnia, EUA. Analisou-se, também, utilizando a mesma técnica, uma amostra de gel proveniente da reação álcali-agregado coletado nas galerias da UHE Furnas, situada em Alpinópolis, MG, e investigado também por Hasparyk (2005). Estas análises complementares foram realizadas com o objetivo de identificar os produtos formados pela reação álcali-sílica, auxiliando na interpretação dos resultados obtidos e na compreensão do mecanismo da reação.

Inicialmente é feita uma breve descrição de algumas características das duas técnicas utilizadas, necessária ao entendimento da técnica e para delimitar a validade das análises.

4.4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise por EDS

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução limitada pelo diâmetro do feixe de elétrons e o microvolume de interação com a amostra.

As imagens obtidas no MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da quantidade de elétrons provenientes da amostra. A interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra resulta na emissão de elétrons e de raios-x, que tem um certo espectro de distribuição de energia. Quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra ocorre uma série de interações que podem ser divididas em vários tipos de emissão: de elétrons (retro-espalhados, secundários e Auger), raios-x característicos e catodoluminescência. Esta interação é ilustrada na Figura 35.

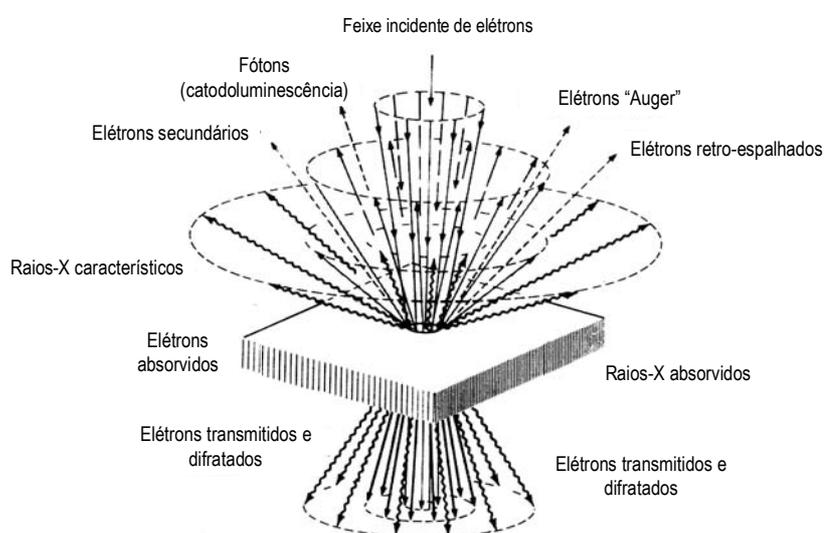


Figura 35: interações que ocorrem quando um feixe de elétrons encontra um sólido (adaptado de: MURR, 1991).

Os elétrons secundários (SE) são provenientes do espalhamento não elástico em que há perda de energia dos elétrons com a amostra. Englobam todos os elétrons de energia inferior a 50eV. A imagem obtida por elétrons secundários (SE) fornece detalhes da topografia da

superfície analisada. Os tons de cinza mais claros representam as faces do material orientadas para o detector, defeitos da metalização (carregamento elétrico) e bordas da amostra.

Os elétrons retro-espalhados (BSE) são obtidos pelo espalhamento elástico dos elétrons cuja trajetória foi desviada em mais de 90° em relação à direção do feixe incidente. Sua intensidade mostra dependência com o número atômico. No modo de operação por elétrons retro-espalhados (BSE), os elétrons coletados também formam imagens em tons de cinza. Porém, neste caso, os tons de cinza gerados são resultantes de diferenças na composição da amostra. Os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com número atômico médio maior do que aquelas com tons mais escuros, com número atômico médio menor.

Utilizou-se, juntamente com a obtenção da imagem, a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da análise do espectro de raios-x característicos, utilizando um espectrômetro por dispersão em energia (*Energy Dispersive Spectroscopy-EDS*). Em silicatos, a determinação da composição química pode ser feita com resolução menor que 5 μm .

Raios-x característicos são gerados quando os elétrons incidentes tem energia superior à energia crítica de excitação desta linha particular (E_c). Para se gerar uma intensidade razoável de raios-x característicos, a energia do feixe incidente deve ser pelo menos duas vezes superior à energia crítica de excitação. A profundidade da geração dos raios-x característicos (pera de ionização) é dependente da energia do feixe incidente, da energia crítica de excitação e da densidade do material em análise, sendo diferente para cada elemento presente na amostra, conforme ilustra a Figura 36.

Quando um feixe de elétrons energéticos incide sobre um material, poderá ocorrer a ionização interna dos átomos. Esse estado ionizado é instável, ocasionando o decaimento com emissão de elétrons Auger e raios-x característicos. Estes possuem uma quantidade de energia que é característica dos elementos que os produzem, isto é, o valor de energia do pico analisado é a diferença entre a energia do elétron arrancado e a do elétron que o substitui. Como essas energias são bem definidas, caracterizam bem os elementos químicos.

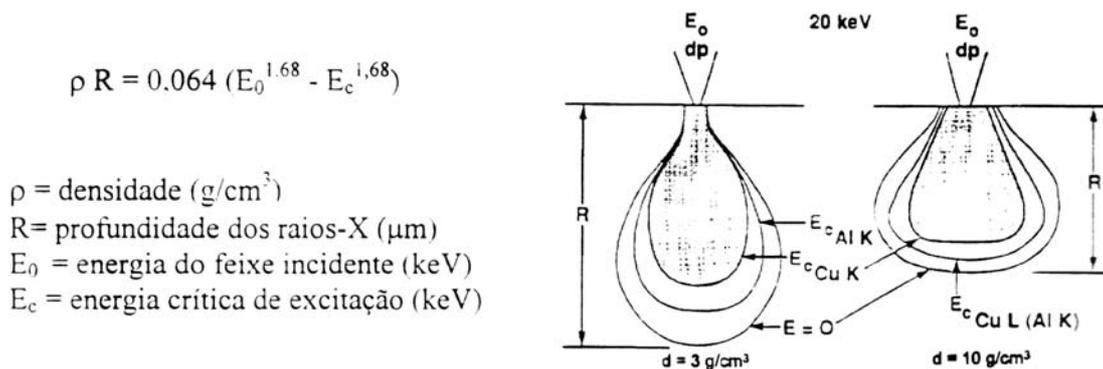


Figura 36: volume de interação dos elétrons em amostras de diferentes densidades (adaptado de: GOLDSTEIN, 1992).

As condicionantes para a determinação de uma micro-análise por EDS são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13: condicionantes na determinação de uma análise por EDS
(fonte: GOODHEW, 1992).

CONDICIONANTE	VALOR
Elementos Detectáveis	$Z > 10$ (janela de berílio)
Limite de detecção	0,1%
Volume mínimo da amostra	10^8 nm^3
Massa mínima da amostra	10^{-18} g
Resolução espectral	150 eV
Precisão quantitativa relativa	1 – 10% (utilizando ZAF*)
Diâmetro usual do feixe	5nm

*ZAF-correção do efeito matriz

As imagens deste trabalho foram obtidas com o equipamento Jeol – JSM 5800 Scanning Microscope, do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME). As seguintes condições analíticas foram utilizadas para as análises: feixe de elétrons com resolução nominal de 3,5 nm, tensões de 15 ou 20 kV; vácuo de 10^{-4} Pa. O tempo de contagem do EDS foi de 100s por análise (*livetime*), regulando a intensidade do feixe para obter 25% de tempo morto (*deadtime*).

As amostras foram desidratadas, fixadas no porta-amostra, para então serem metalizadas (com carbono ou ouro) e analisadas.

Para a avaliação por elétrons secundários e elétrons retro-espalhados, as amostras foram preparadas de três formas: amostras em forma de pó, amostras fraturadas e amostras polidas.

As amostras em pó foram preparadas por secagem em estufa, coladas nos porta-amostras de alumínio e metalizadas com ouro.

Após o ensaio acelerado, foi serrada uma parte do centro do corpo-de-prova ($\pm 2,5$ cm) e colocada em álcool isopropílico p.a. por 30 minutos. Desta amostra foi serrada uma parte (± 10 mm) para preparação da amostra polida e o restante para a amostra fraturada. As amostras fraturadas foram metalizadas com ouro.

As amostras polidas foram serradas em serra diamantada refrigerada por álcool isopropílico p.a., a fim de que não houvesse alteração dos produtos de hidratação. A desidratação posterior foi realizada submergindo a amostra em acetona para a substituição da água existente na amostra. A acetona foi removida por secagem e posteriormente as amostras foram impregnadas a vácuo por resina epóxi, na proporção 6:1 (cola:endurecedor). Depois de embutidas as amostras foram polidas em uma politriz automática, utilizando-se lixas de carbetto de silício e panos de polimento com diamante. Após o polimento, as amostras foram imersas em álcool isopropílico p.a. e levadas ao ultrassom para a limpeza das superfícies.

Coladas em um porta-amostra de alumínio, as amostras foram, então, submetidas à metalização com carbono.

4.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão com Análise por EDS

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica utilizada para o estudo da estrutura interna de amostras finas e morfologias de superfícies pelo exame das intensidades de elétrons transmitidos. Vários materiais sólidos podem ser estudados no MET, porém devido a restrições técnicas, as amostras são limitadas a não mais que 3mm de diâmetro e menos que 0,2 μm de espessura, de forma a se obter uma amostra transparente ao feixe de elétrons. Amostras na forma de pó podem ser dispersas em telas com filme de carbono, possibilitando a análise.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é pouco utilizada para estudos na área da micro-estrutura do concreto em amostras *bulk*. Tal fato deve-se a dificuldade na preparação da amostra, que envolve etapas de desbastamento e lixamento até a obtenção de espessuras reduzidas que podem danificar a sua microestrutura e produzir artefatos. Outro problema do MET é a pouca representatividade das regiões amostradas, já que a região transparente é extremamente pequena. Porém, diversos pesquisadores (GROVES, 2000; GOMES; FRANÇOIS, 2000; RICHARDSON, 2004) têm utilizado a técnica na identificação das fases contidas em adições minerais no estudo da nano-estrutura do cimento, como por exemplo, na identificação da estrutura e composição do C-S-H.

No MET, um feixe de elétrons de alta energia (100-400keV), liberado por um filamento de tungstênio ou hexaboreto de lantânio (LaB_6), aquecido a 1500°C, é colimado por um conjunto de lentes eletromagnéticas e atravessa a amostra em alto vácuo (FICHTNER, 2000).

A imagem é formada e magnificada por um sistema de projeção num plano abaixo da amostra em uma tela fluorescente (*fluorescent screen*). O sistema de projeção do MET pode trabalhar de duas formas: no modo imagem ou no modo difração.

No modo imagem (*brightfield* e *darkfield*) podem ser geradas imagens em alta magnificação (até 1.300.000 x) e no modo difração (*diffraction mode*) podem ser obtidos pontos de difração provenientes de uma área selecionada da amostra. Em ambos os casos as informações são gravadas em um negativo de filme fotográfico, que posteriormente são revelados e digitalizados.

O modo difração é extremamente útil na obtenção de informações sobre a estrutura cristalina e sua orientação. Neste modo de operação, os planos cristalográficos da amostra difratam os elétrons e são observados em difratogramas semelhantes a DRX de Laue. Dependendo da estrutura da amostra (cristalina ou amorfa), diferentes arranjos podem resultar, conforme ilustra a Figura 37.

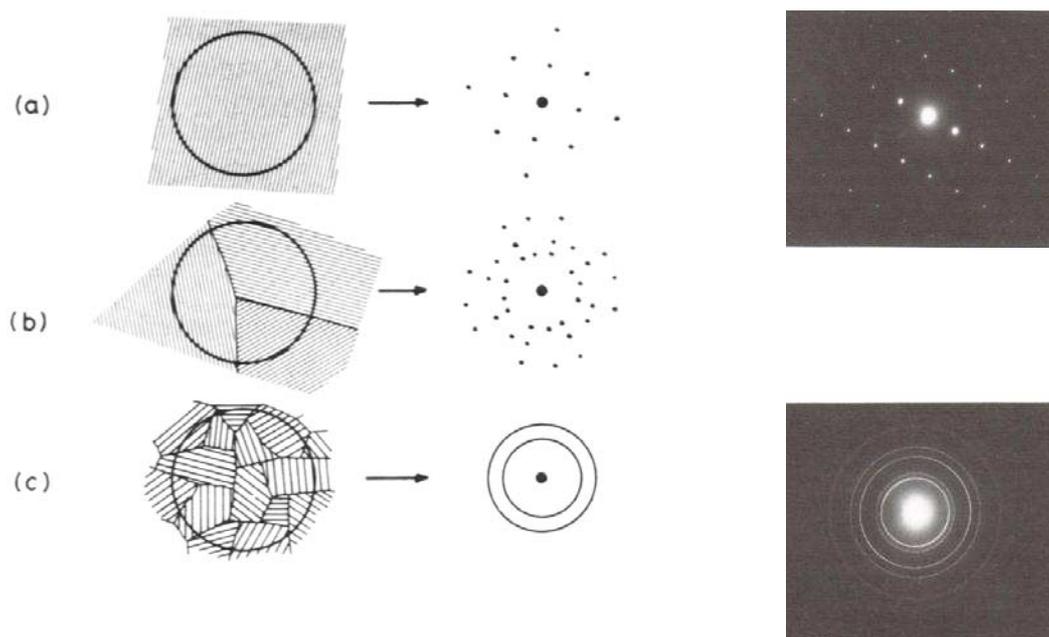


Figura 37: tipos de difração obtidos em amostras de diferentes microestruturas: a) um monocristal perfeito; b) região com uma pequena quantidade de grãos; c) amostra com um grande número de grãos orientados aleatoriamente (fonte: GOODHEW, 1992).

A preparação da amostra para o MET exige uma seqüência de procedimentos que tem como objetivo reduzir a espessura da amostra de tal forma que o feixe de elétrons atravesse a amostra. Os procedimentos para preparação da amostra opala-pasta seguiu os seguintes passos:

- a) corte inicial da amostra na serra de diamante obtendo uma lâmina de $\pm 0,5$ mm de espessura e lixamento na politriz automática até a espessura de $100\mu\text{m}$;

- b) retirada de um disco da amostra por meio de ultra-som com diâmetro de 3mm;
- c) polimento na politriz utilizando as lixas #600, 1000 e 2000 e panos de diamante #9 μm , 3 μm e 1 μm ;
- d) desbastamento no *dimpler* para que a amostra ficasse transparente a elétrons;
- e) eletropolimento no desbastador iônico até que se obtivesse a espessura de 0,1 μm na região central da amostra;
- f) colocação da amostra em dois anéis de cobre e fixação no *holder* (porta-amostra) para observação.

Na Figura 38 são mostrados alguns dos equipamentos utilizados na preparação das amostras analisadas.

As amostras de CCA-B e gel foram apenas moídas em gral de ágata, sob acetona, sendo a fração fina coletada com uma tela de cobre com filme de carbono para a análise, conforme ilustra a Figura 39.

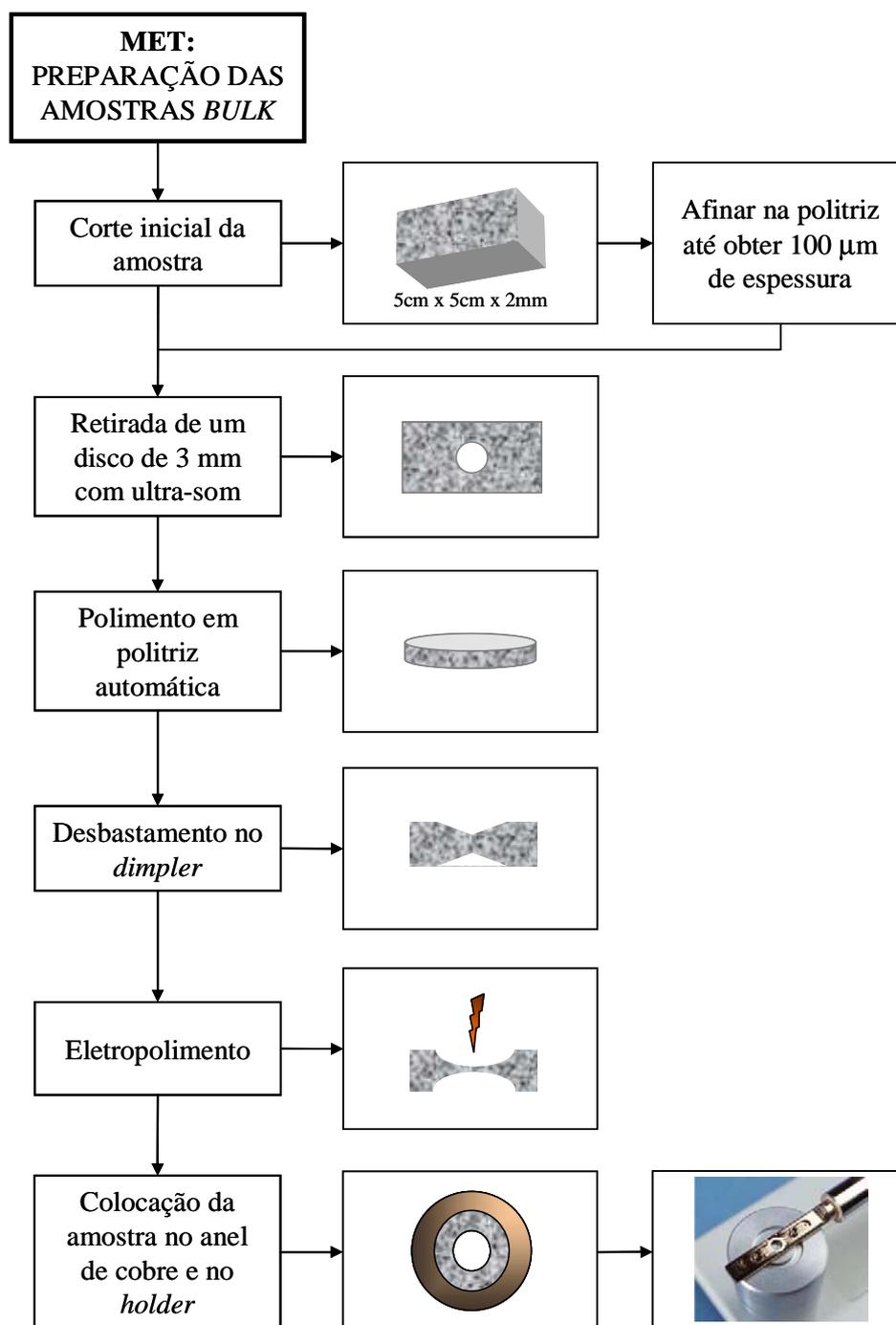


Figura 38: seqüência de preparação das amostras *bulk* para a microscopia eletrônica de transmissão.

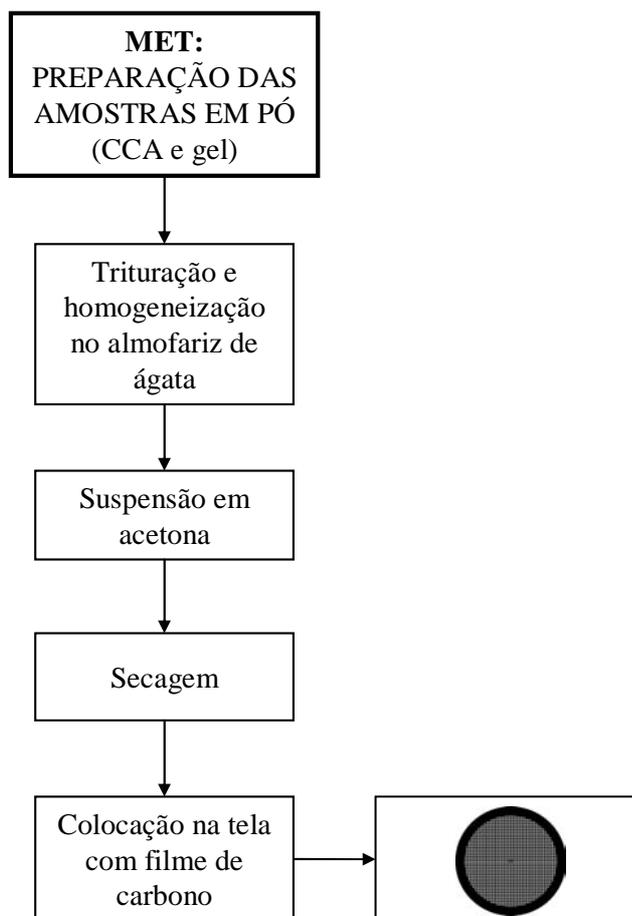


Figura 39: seqüência de preparação das amostras em pó para a microscopia eletrônica de transmissão.

5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos nos ensaios executados no programa de pesquisa, descritos no capítulo 4. A apresentação dos itens que constituem este capítulo é feita sob a forma de tabelas e gráficos, para cada ensaio, seguidos de uma análise comparativa com os resultados encontrados na revisão bibliográfica.

5.1 INVESTIGAÇÃO DOS AGREGADOS

Nos itens subseqüentes são apresentados e analisados os resultados obtidos no programa de investigação da reatividade dos agregados. Os resultados incluem a análise petrográfica, difrações de raios x e determinação da reatividade potencial pelo método químico.

5.1.1 Análise Petrográfica

O objetivo da petrografia é a classificação petrográfica e a descrição mineralógica dos agregados estudados com vistas a sua potencialidade reativa. Características como granulção, textura, alterações e deformações da rocha podem indicar a suscetibilidade da mesma a reações químicas.

Nas Figuras 40 a 44 são descritas as análises petrográficas das rochas estudadas no presente trabalho.

5.1.1.1 Amostra de Basalto Proveniente de Estância Velha, RS

No exame macroscópico a amostra apresentou coloração cinza escuro e estrutura maciça. No exame microscópico a matriz é constituída basicamente de plagioclásio e piroxênio com tamanhos de 0,1 até 0,5 mm. O plagioclásio é, em geral, euédrico e subédrico e com

incipiente alteração para argilominerais, que ocorre principalmente nas bordas de grãos e nos planos de clivagem, conforme pode ser observado na Figura 40. O piroxênio é anédrico e subédrico e apresenta uma alteração mais intensa que os plagioclásios, especialmente com a formação de óxidos de ferro nos contatos dos grãos e nas fraturas, e, secundariamente, argilominerais. Espaços irregulares entre plagioclásios são ocupados por massas irregulares de resíduo da cristalização magmática (mesóstase), apresentando cor castanho pardo à verde. A mesóstase nos interstícios dos grãos da matriz é constituída de material microcristalino de composição quartzo-feldspática. Associado a esta mesóstase ocorre argilominerais nos espaços intersticiais, como pode ser observado na Figura 41, por vezes bem desenvolvidos, formando "agregados" lamelares de cor verde (conhecido como clorofeíta). Os argilominerais ocorrem também, secundariamente, como produtos de alteração de piroxênios e plagioclásios. Os minerais opacos são comuns e distribuem-se por toda rocha. As proporções modais estimadas do basalto são: matriz = 80-85% e mesóstase = 10 a 15% (destes, 3 a 6% são argilominerais).

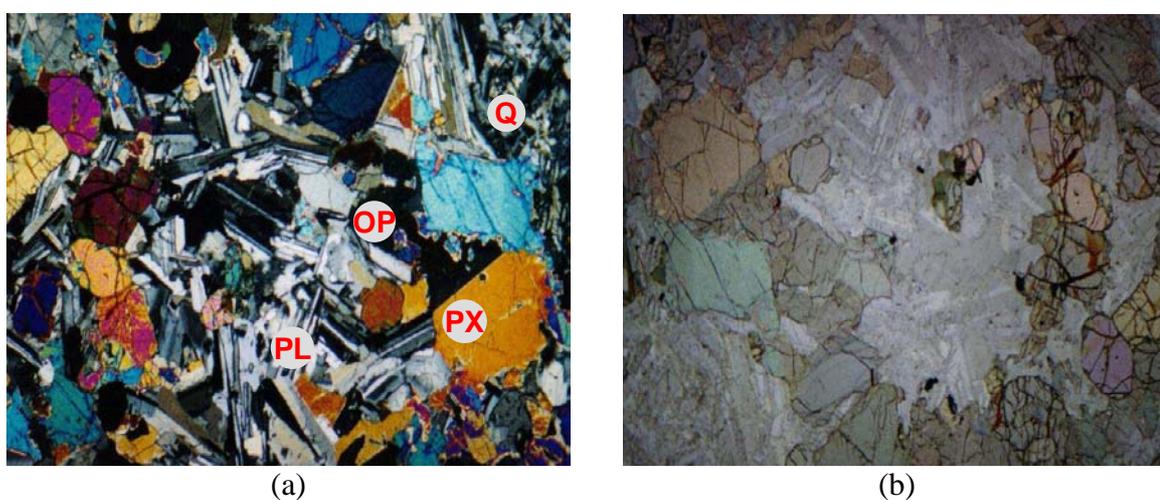


Figura 40: aspecto microscópico do Basalto constituído por plagioclásio (PL), piroxênio (PX), opacos (OP) e quartzo microcristalino (Q). Ampliação aproximada de 100x. (a) polarizador cruzado; (b) polarizador paralelo.

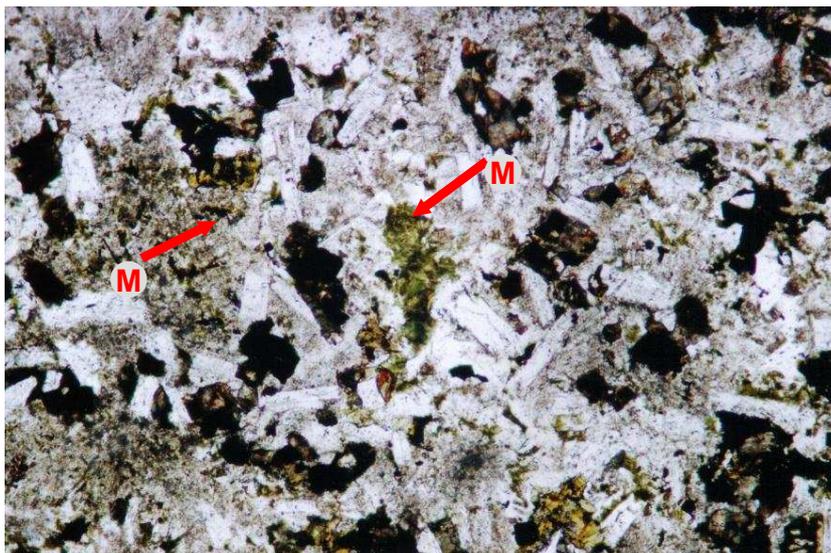


Figura 41: detalhe das regiões com presença de massas irregulares contendo argilominerais (mesóstase). Polarizador cruzado, ampliação aproximada 100x.

5.1.1.2 Amostra de Basalto Proveniente de Goiânia, GO

No exame macroscópico a amostra apresentou coloração cinza claro e estrutura maciça. Através das investigações microscópicas a composição mineralógica estimada foi: plagioclásio, 45% a 50%; piroxênio, 35 a 40%; minerais opacos, 5 a 10%; clorofeita, 5 a 8% e vidro, menor que 5 %.

A amostra, conforme ilustra a Figura 42, apresenta textura predominantemente intergranular, com porções de textura intersticial caracterizada pela presença de clorofeita e vidro em massas irregulares distribuídas entre as ripas de feldspato. A rocha é essencialmente constituída por finas ripas de plagioclásio e piroxênio granular (augita) sob forma de cristais irregulares. São observados alguns fenocristais de plagioclásio, os quais atingem até quatro vezes o tamanho médio as ripas mais comuns (0,20mm). Espaços irregulares entre as ripas de plagioclásio são ocupados por clorofeita sob a forma de material pardo a castanho, às vezes verde com núcleos claros e preenchendo cavidades. Os minerais opacos são comuns, tais como a magnetita (óxido de ferro) e a ilmenita (óxido de ferro e titânio), e distribuem-se por

toda a rocha; às vezes ocorrem alterados e com coloração avermelhada (minério de ferro) originada da oxidação dos minerais ferrosos.

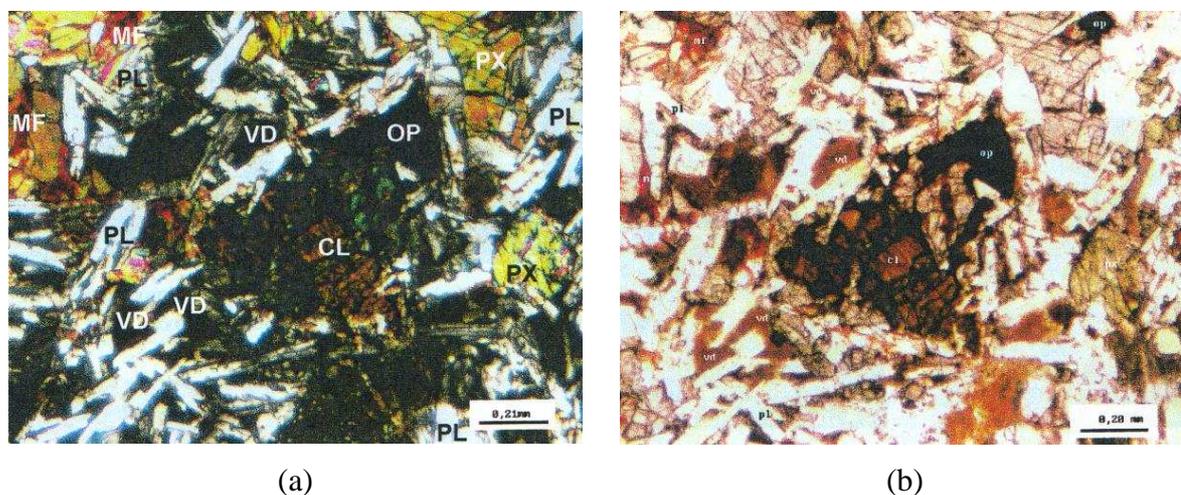


Figura 42: aspecto microscópico do Basalto BGO (Goiânia, GO) constituído por ripas de feldspato plagioclásio (PL), piroxênio (PX), opacos (OP), massas irregulares de clorofeita (CL), vidro (VD) e minério de ferro (MF). Ampliação aproximada 25x. (a) polarizador cruzado; (b) polarizador paralelo (fonte: HASPARYK, 1999).

5.1.1.3 Amostra de Riodacito Proveniente de Veranópolis, RS

Em amostra de mão, a rocha é holocristalina, com textura fanerítica fina e cor cinza. Ocorrem esferulitos quartzo-feldspáticos que marcam pontos esbranquiçados na rocha, comuns em granófiros. A rocha não apresenta estruturas preferenciais. A trama cristalina sob observação microscópica não possui uma orientação preferencial. A mineralogia primária da amostra é constituída por plagioclásio, K-feldspato, clinopiroxênio, quartzo e minerais opacos. Estes são envolvidos uma matriz microcristalina a criptocristalina quartzo-feldspática de cor castanha à luz natural.

A investigação dos aspectos microscópicos de cada fase mineral, conforme mostra a Figura 43, resulta que os fenocristais de plagioclásio podem ser classificados oticamente como andesina. Os grãos possuem um hábito tabular alongado, euédrico a subédrico, sendo

comum a macla da albita. Comumente, possui as bordas límpidas e contatos retos entre os grãos, com dimensões que variam de 0,2 a 1mm. Quando na condição criptocristalino a microcristalino ocorre acompanhado de quartzo.

O K-feldspato possui forma euédrica a subédrica, com dimensões que variam de 0,3 a 0,8 mm. Ocorrem como cristais ripidiformes, límpidos e com macla carlsbad.

O clinopiroxênio é oticamente compatível com o grupo da augita, apresenta à luz natural, uma cor castanha. Os grãos são subédricos, em geral sub-arredondados, ocorrem esparsos e possuem em geral dimensões entre 0,2 mm e 0,9 mm. A alteração é pouco pronunciada e quando presente concentra-se ao longo das microfaturas, clivagens e bordas, sendo marcada pela neoformação de argilominerais e oxidados de ferro (hematita + goethita).

O quartzo ocorre em duas formas texturais. Uma população possui forma anédrica e dimensões que variam de 0,1 a 0,6 mm, comumente com inclusões de feldspatos. A segunda população forma agregados criptocristalinos a microcristalinos acompanhado de feldspatos formando a textura micrográfica.

Os minerais opacos primários ocorrem em uma percentagem baixa em relação às demais fases cristalinas. São subédricos a euédricos com dimensões em geral da ordem de 0,2 mm. Minerais opacos ocorrem também como produto secundário da modificação do clinopiroxênio, concentrando-se neste caso, nas bordas destes ou ao longo de microfaturas.

Os produtos secundários são representados por argilominerais originados da transformação do resíduo de cristalização e dos clinopiroxênios além da transformação incipiente de plagioclásio. Associa-se a este produto oxidados de ferro decorrentes da alteração de minerais opacos primários e dos clinopiroxênios. Estes provavelmente estão representados por magnetita de baixa temperatura, além de uma associação de hematita e goethita. Observa-se também a presença de filossilicatos, possivelmente do grupo das esmecititas, ao longo de micro-irregularidades de alguns grãos de clinopiroxênios.

A composição mineralógica por estimativa visual é: plagioclásio 30%, K-feldspato 28%, quartzo 20%, clinopiroxênio 15%, minerais opacos 5% e argilominerais 2%.

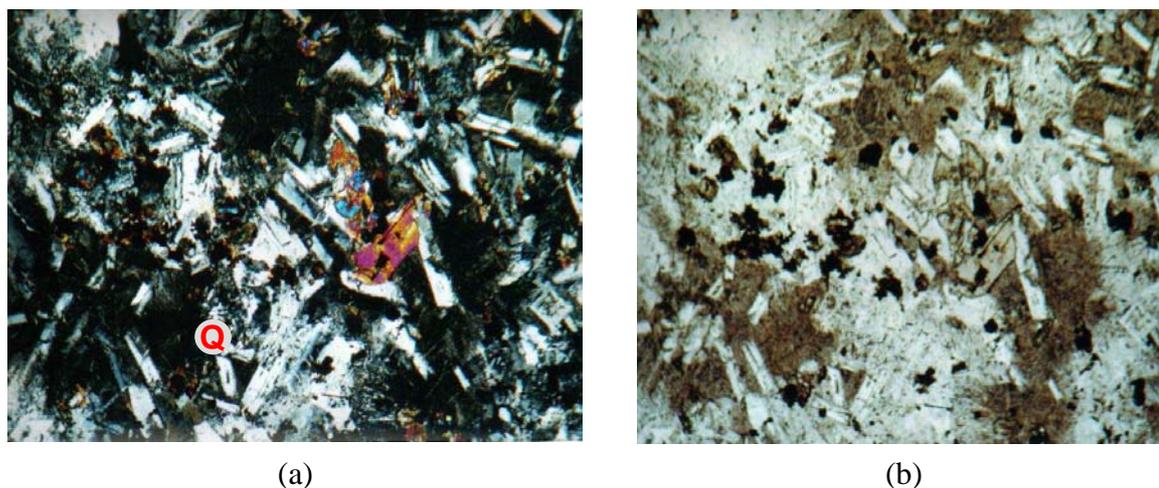


Figura 43: aspecto microscópico do Riodacito (Veranópolis, RS) evidenciando regiões com 30 a 40% de quartzo cristalino e microcristalino (Q). Ampliação aproximada 100x (a) polarizador cruzado, (b) polarizador paralelo.

As amostras de rochas ígneas (basalto B, basalto BGO, riodacito R) caracterizaram-se pela presença de argilominerais, mesóstases vítreas amorfas, plagioclásio, feldspato, piroxênios e minerais opacos. Foram observadas também, a presença de quartzo cristalino e microcristalino (basalto B e riodacito R).

A formação de mesóstase presente no basalto B, nas amostras de basalto BGO e riodacito R, além do quartzo microcristalino e da presença de argilominerais, são indicativos da potencialidade reativa das amostras.

5.1.1.4 Amostra de Granito Proveniente de Pelotas, RS

Macroscopicamente a rocha é holocristalina, com textura inequigranular média a grossa e cor predominantemente cinza. A trama cristalina possui uma orientação preferencial incipiente, demarcada pela orientação incipiente da biotita. A amostra é petrograficamente uma biotita monzogranito, possuindo textura inequigranular.

A mineralogia essencial é constituída por K-feldspato, quartzo e plagioclásio, possuindo como varietais anfibólio e biotita e como acessórios: zircão, alanita, titanita, apatita e opacos. O material de alteração é dominado por micas brancas, epidoto e clorita. A trama cristalina possui uma orientação preferencial incipiente, demarcada pela orientação incipiente da biotita.

O K-feldspato possui um hábito prismático e forma subédrica a anédrica, com dimensões que variam de 1 mm a 8 mm, com contatos lobados, localizadamente serrilhados, e forte extinção ondulante. A textura poiquilítica é evidenciada por inclusões de biotita com dimensão média de 0,3 mm e apatita euédrica com dimensão média de 0,1 mm. O plagioclásio, oticamente compatível com oligoclásio, possui forma subédrica e hábito tabular alongado, com dimensões que variam de 1 a 8,4 mm. Os contatos são predominantemente lobados, com forte extinção ondulante, sendo comum a macla da albita. As maclas muitas vezes ocorrem encurvadas (*kink bands*). Possui subgrãos com limites irregulares com dimensões que variam de 3 a 4 mm. Esse tipo de limite de subgrão sugere temperaturas de deformação da ordem de 600°C, que ativam diversos sistemas de deslizamento no plagioclásio. A textura poiquilítica é definida por inclusões de biotita subédrica com dimensão média de 0,5 mm e apatita euédrica com dimensão média de 0,2 mm e alanita subédrica com dimensão média de 0,1 mm.

O quartzo ocorre em duas formas texturais. Uma população com forma alongada e dimensões de 0,5 mm até 2 mm, com limites lobados e forte extinção ondulante. Possui subgrãos com limites retos, e dimensão média de 0,1 mm. A segunda população ocorre como grãos recristalizados nas bordas dos grãos da primeira população, com uma dimensão média de 0,1 mm e textura granoblástica lobada e localmente poligonal.

A biotita ocorre como agregados por vezes substituindo por pseudomorfose o anfibólio, preservando o hábito prismático. Possui forma subédrica a euédrica, com dimensões que variam de 0,5 a 4 mm. A textura poiquilítica é definida por inclusões de apatita euédrica com dimensão média de 0,2 mm, zircão anédrico, localizadamente euédrico, com dimensão média de 0,1 mm e titanita subédrica a anédrica com dimensão média de 0,1 mm.

O anfibólio ocorre como “restos” com dimensões muito reduzidas (< 0,05 mm) sendo transformado para biotita, esta transformação se dá por pseudomorfose, mantendo o hábito prismático do anfibólio. A ocorrência de epidoto, associado com esses restos de anfibólio,

sugere que o Ca liberado na transformação anfibólio/biotita esteja sendo usado para estabilizar o epidoto.

A alanita ocorre como cristais subédricos, com dimensão média de 0,1 mm, comumente acompanhado de uma orla de epidoto secundário.

A titanita ocorre em duas formas texturais. Uma população com forma subédricos a euédrica, intensamente fraturados, com dimensões que variam de 2 a 4 mm. Comumente, apresenta inclusões de apatita euédrica com dimensão média de 0,1 mm, zircão subédrico com dimensão média de 0,2 mm e minerais opacos com forma subédrica e dimensão média de 0,2 mm. A segunda população ocorre inclusas ou acompanhadas de lamelas de biotita, como cristais subédricos a anédricos, intensamente fraturados e dimensão média de 0,1 mm.

A apatita ocorre como cristais euédricos, com seções prismáticas laterais alongadas que variam de 0,2 a 0,5 mm e seções basais hexagonais com dimensões que variam de 0,1 a 0,4 mm.

O zircão ocorre como cristais anédricos, localizadamente euédricos, com dimensão média de 0,2 mm, aparecendo como inclusões nos outros minerais.

Os minerais opacos possuem dimensões que variam de 0,1 a 0,5 mm e por vezes estão associados aos agregados de biotita.

A clorita ocorre como alteração das biotitas, formando lamelas subédricas a anédricas com dimensões de 0,1 até 1 mm.

O epidoto possui forma anédrica, dimensões que variam de 0,05 a 0,4 mm. Ocorre como alteração marginal das alanitas e como cristais associados a biotita e núcleos residuais de anfibólio.

As micas brancas ocorrem como alteração do plagioclásio e do K-feldspato na forma de agregados muito finos ($< 0,01$ mm).

A composição mineralógica por estimativa visual é: plagioclásio 35%, K-feldspato 25%, quartzo 20%, biotita 12%, titanita 5%, alanita+zircão+apatita 1%, produtos de alteração 2% e traços de anfibólio (hornblenda).

A amostra de granito é constituída basicamente por quartzo e feldspato (feldspato alcalino e plagioclásio), observados na Figura 44. Foram observadas também a presença de biotita e titanita. Dentre os minerais observados o quartzo é o único constituído somente de sílica, e portanto suscetível ao ataque dos álcalis. O quartzo mostrou-se bastante deformado possuindo extinção ondulante chegando a formar subgrãos, o que pode ser notado na Figura 44b.

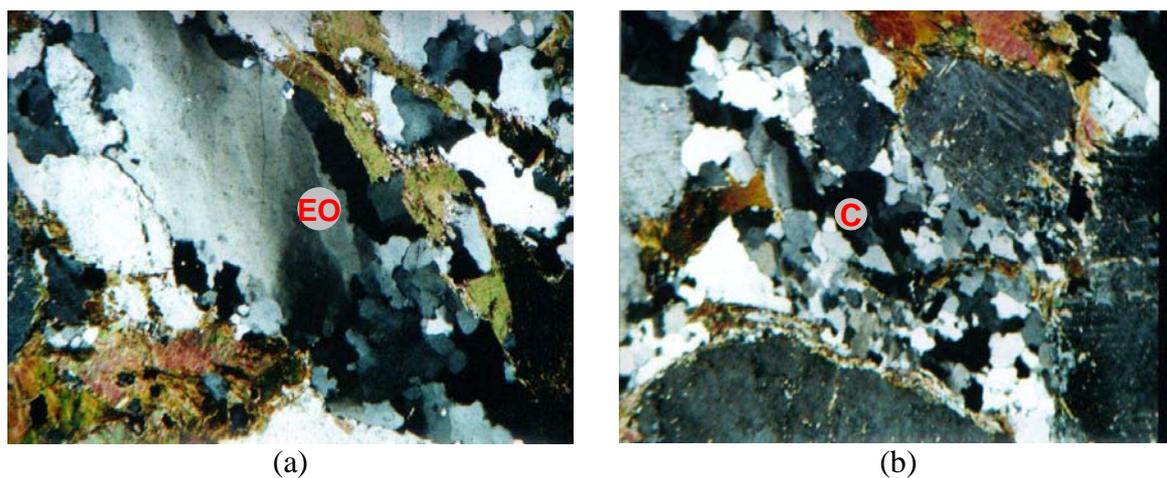


Figura 44: aspecto microscópico do granito (Pelotas, RS) mostrando quartzo com extinção ondulante (EO). (a) com minerais já cristalizados (C), polarizador cruzado; (b) ampliação da Figura (a) em 50x, polarizador cruzado.

5.1.2 Difração de Raios x (DRX)

As Figuras 45 a 48 apresentam os difratogramas das amostras basalto B, riódacito e granito. Conforme descrito nos itens 5.1.1.1 e 5.1.1.3, as amostras basalto B e riódacito apresentaram na análise petrográfica a presença de mesóstases vítreas amorfas e argilas de coloração verde e marrom, materiais indicativos da potencialidade reativa da amostra. Como existem grupos de argilominerais (como as esmectitas) que exibem propriedades expansivas, utilizou-se o Método Orientado na DRX destas amostras para a avaliação da expansibilidade destes argilominerais.

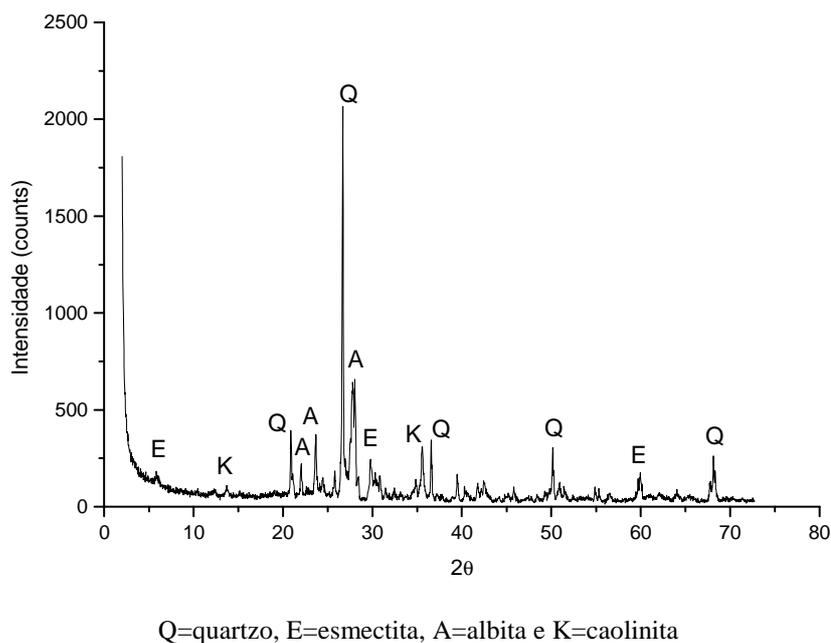


Figura 45: difratograma de raios x do basalto B, amostra em pó.

Através dos difratogramas da amostra basalto B (Figuras 45 e 46), identificou-se a presença de argilomineral do grupo das esmectitas. A natureza expansiva deste argilomineral é identificada na Figura 46 onde se observa o deslocamento da distância interplanar $14,95\text{\AA}$, na amostra natural, para $16,41\text{\AA}$ na amostra glicolada. Na amostra glicolada, a adição do glicol, causa expansão por sua entrada nos espaços interlamemalares, e isto se reflete no difratograma pelo deslocamento dos picos característicos, o que pode ser observado na Figura 46.

Através dos difratogramas da amostra riodacito, identificou-se a presença de esmectita, que é um argilomineral. A natureza expansiva deste argilomineral é identificada na Figura 47 onde se observa o deslocamento da distância interplanar 14\AA , na amostra natural, para 17\AA na amostra glicolada.

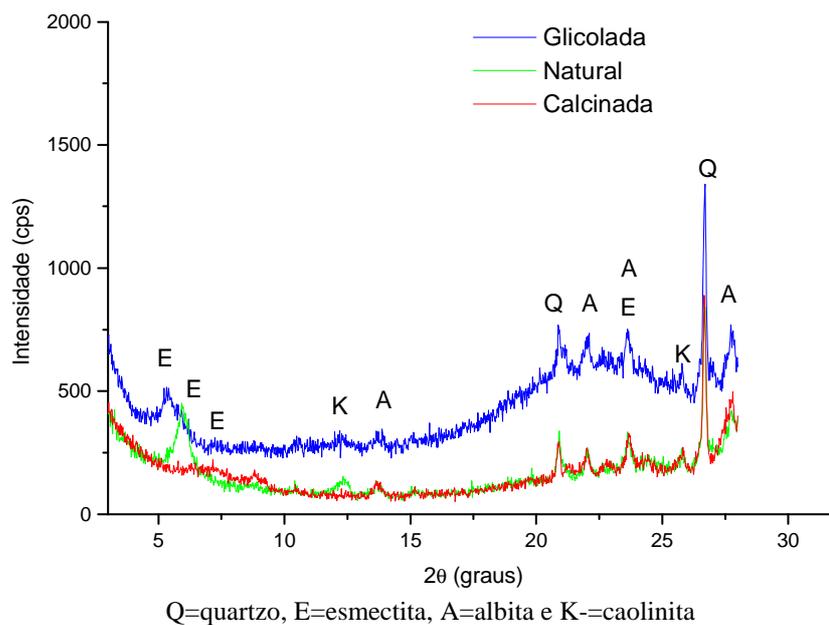


Figura 46: difratograma de raios x do basalto B, amostras natural, glicolada e calcinada.

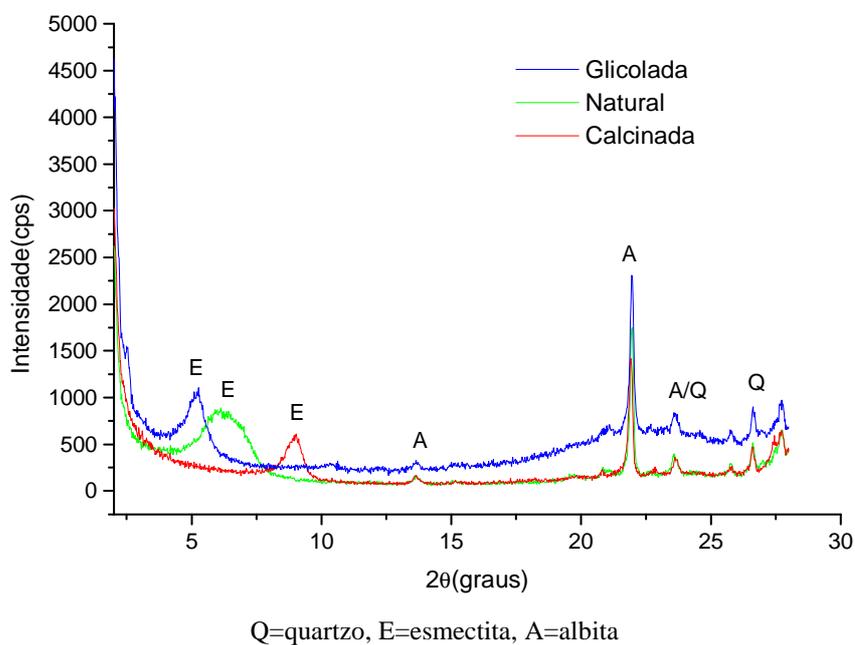
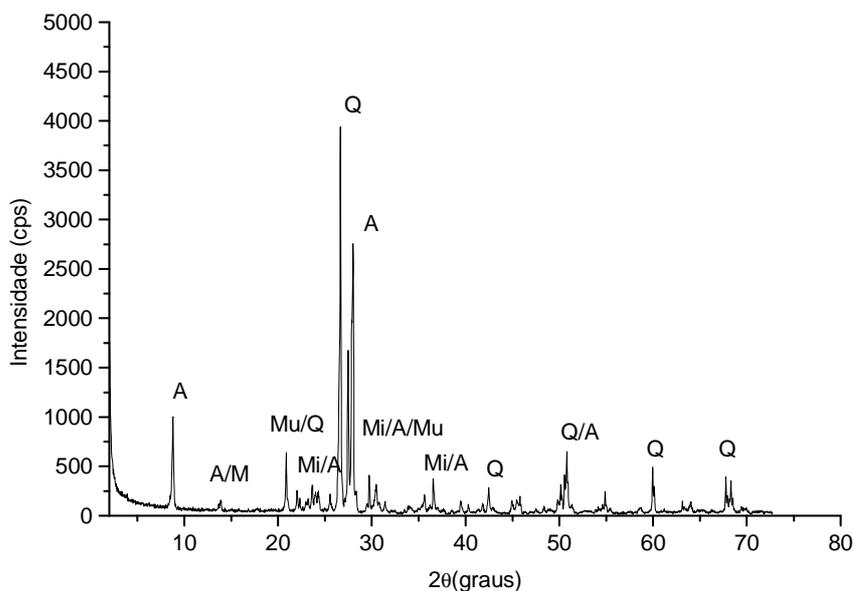


Figura 47: difratograma de raios x da amostra riodacito.

Na Figura 48, observa-se o difratograma de raios x da amostra de granito, apresentado destacadamente a presença de quartzo (Q).



Q=quartzo, Mu=moscovita, A=albita e Mi=microcline

Figura 48: difratograma de raios x da amostra granito, amostra em pó.

Os resultados das difrações de raios x confirmam a presença dos minerais observados na petrografia. Nas amostras que apresentaram argilominerais basalto B, e riodacito pode-se observar, através do Método Orientado, o deslocamento das distâncias interplanares das amostras natural e glicolada, denotando o comportamento expansivo destes argilominerais.

5.1.3 Reatividade Potencial dos Agregados pelo Método Químico

As amostras dos agregados analisados também foram submetidas à verificação da reatividade potencial pelo método químico de acordo com as prescrições da NBR 9774/86. Este método avalia a reatividade potencial álcali-sílica de um agregado, através da relação entre a concentração de sílica dissolvida e a redução da alcalinidade. Embora este ensaio seja relativamente simples e rápido, diversos trabalhos (WIGUM, 1997, SWAMY, 1997,

HASPARYK, 1999) apontam no sentido de que este método não é muito confiável, sugerindo que na classificação da potencialidade reativa de um agregado os resultados obtidos devem ser analisados em conjunto com outros métodos.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 14 e ilustrados na Figura 49.

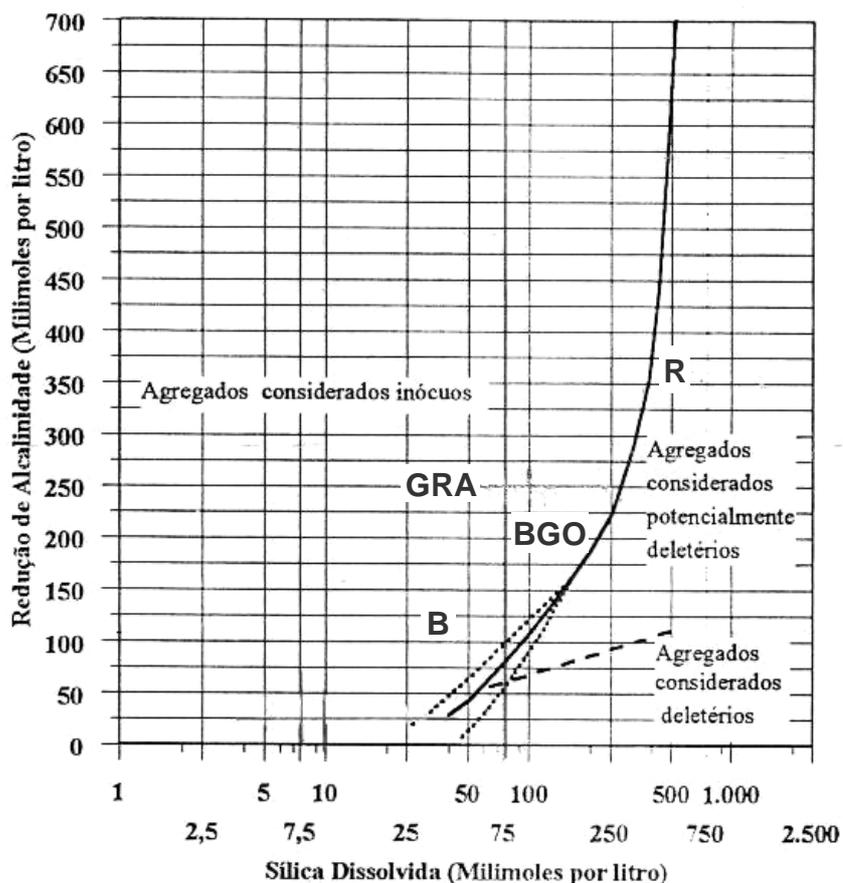
Tabela 14: resultados obtidos na verificação da reatividade potencial pelo método químico.

RESULTADOS	BASALTO (B)	RIODACITO (R)	GRANITO (GRA)	BASALTO (BGO)
Redução da alcalinidade mmoles/L	109	364	267	243,9
Sílica dissolvida mmoles/L	36	777	42	216,1

De acordo com os resultados obtidos neste ensaio, e conforme se observa na Figura 49, o basalto (B), o basalto (BGO) e o granito (GRA) foram considerados agregados inertes (lado esquerdo da curva). Somente a amostra de riodacito (R), foi caracterizada como potencialmente reativo (lado direito da curva).

Os resultados obtidos pelo método químico são contraditórios em relação à análise petrográfica, apresentada no item 5.1.1. Na análise petrográfica, todos os agregados mostraram a sua predisposição à reação, seja pela presença de quartzo microcristalino, quartzo com extinção ondulante, ou mesóstase.

Cabe salientar que este é um método acelerado que determina a quantidade de sílica dissolvida em uma solução alcalina à 80°C de uma fração da amostra (retida na peneira 0,15mm). Sorrentino et al. (1989) constataram que a presença de materiais silicosos extremamente finos tem um efeito significativo sobre os resultados do ensaio, e a remoção da fração fina pode modificar substancialmente a potencialidade reativa do material.



(B) basalto, (R) Riodacito, (GRA) Granito, (BGO) basalto Goiânia

Figura 49: reatividade potencial dos agregados de acordo com a NBR 9774/87.

Outra observação que deve ser feita é que segundo a norma ASTM C 289/94 o teste não consegue prever a reatividade mais lenta que ocorre em rochas que tem a presença de quartzo deformado e quartzo microcristalino, os quais foram constatados nas amostras B, BGO e GRA.

5.2 INVESTIGAÇÃO DAS ADIÇÕES MINERAIS

Nos itens subseqüentes são apresentados e analisados os resultados obtidos no programa de investigação das adições minerais e os seus efeitos sobre a reatividade de misturas de concreto submetidas à reação álcali-agregado.

5.2.1 Ensaio de reatividade com o vidro pyrex - ASTM C 441/96

A fim de avaliar a eficiência da CCA, em evitar a reação álcali-agregado foi realizado, no Centro de Engenharia Civil de Furnas, GO, o ensaio preconizado pela ASTM C 441/96. Neste ensaio avalia-se a capacidade do material pozolânico em diminuir a expansão de corpos-de-prova moldados com vidro pyrex e cimento de elevado equivalente alcalino. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: valores de redução de expansão obtidos segundo ASTM C 411/96.

MATERIAL POZOLÂNICO	REDUÇÃO AOS 14 DIAS(%)
CCA-B	90,9
CCA-E	89,5

Os resultados apresentados na Tabela 14 indicam uma redução na expansão dos corpos-de-prova confeccionados com as duas cinzas (CCA-B e CCA-E) após 14 dias de ensaio. Através dos resultados obtidos neste ensaio, os dois materiais poderiam ser considerados eficientes na redução da expansão provocada pela reação álcali-sílica. No entanto algumas considerações críticas devem ser feitas em relação a este ensaio. Em primeiro lugar o vidro pyrex, que é utilizado como agregado reativo padrão na realização de ensaios de reatividade, não retrata a cinética da reação que ocorre entre a solução alcalina e os minerais silicosos presentes no agregados. Isto se deve ao fato de que o vidro pyrex não é poroso e contém uma grande quantidade de álcalis em sua composição que é liberada na solução interferindo na reação. Em segundo lugar cabe salientar também que o ensaio é realizado com um teor fixo de adição pozolânica quantidade em massa de CCA, correspondente ao volume absoluto de 100g de cimento. Alguns pesquisadores como Hobbs (1988) salientam que os resultados obtidos neste ensaio só podem ser aplicáveis em concretos em que o pyrex é utilizado como agregado ou parte dele.

5.2.2 Ensaio de Calorimetria

No processo de hidratação os compostos do cimento reagem com a água para atingir estados estáveis de baixa energia e o processo é acompanhado pela liberação de energia na forma de calor. A quantidade de calor total liberado pela hidratação e as taxas de liberação de calor podem ser usadas como índices de reatividade pozolânica em misturas de cimento-pozolana.

Os ensaios de calorimetria forneceram informações valiosas sobre o período inicial das reações de hidratação do cimento com a presença do material pozolânico. A principal informação obtida, como citado anteriormente, é a quantidade de calor máximo (Q) liberado nas misturas dos diferentes teores de CCA e cimento, mas a forma das curvas bem como o tempo em que ocorre o calor máximo são dados que estão relacionados com a velocidade de hidratação e formação dos produtos de hidratação. Nas Figuras 50 a 52 apresentam-se os resultados obtidos no ensaio de calorimetria

A taxa de evolução do calor representa o gradiente da curva de calor total, mostrada na Figura 50. De uma forma geral observando-se a Figura 50, constata-se que a substituição de cimento por CCA provocou uma diminuição na taxa de evolução do calor à medida que aumentou o teor de substituição e à medida que se utiliza uma CCA com maior superfície específica e maior fração amorfa (CCA-E).

Na fase inicial, correspondente ao pico I, as misturas apresentaram comportamento semelhante. Nesta fase ocorre uma rápida evolução do calor em poucos minutos, representado o calor de dissolução dos aluminatos e sulfatos. Esta fase termina rapidamente, ramo descendente da curva, em função da solubilidade dos aluminatos ser reduzida na presença de sulfatos em solução.

Na fase de indução, entre o pico I e II, as misturas apresentaram comportamentos diferenciados em relação ao caráter exotérmico e velocidade de reação. Esta fase é associada à formação de C-S-H (I e II) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, onde a máxima taxa de evolução de calor (Q) é atingida e a fase de início de pega é consolidada. Nas amostras CCA-E constatou-se um retardamento no período de indução, ou seja, um deslocamento das curvas para a direita,

fazendo com que o pico da máxima taxa de evolução do calor liberado fosse menor e ocorresse mais tardiamente.

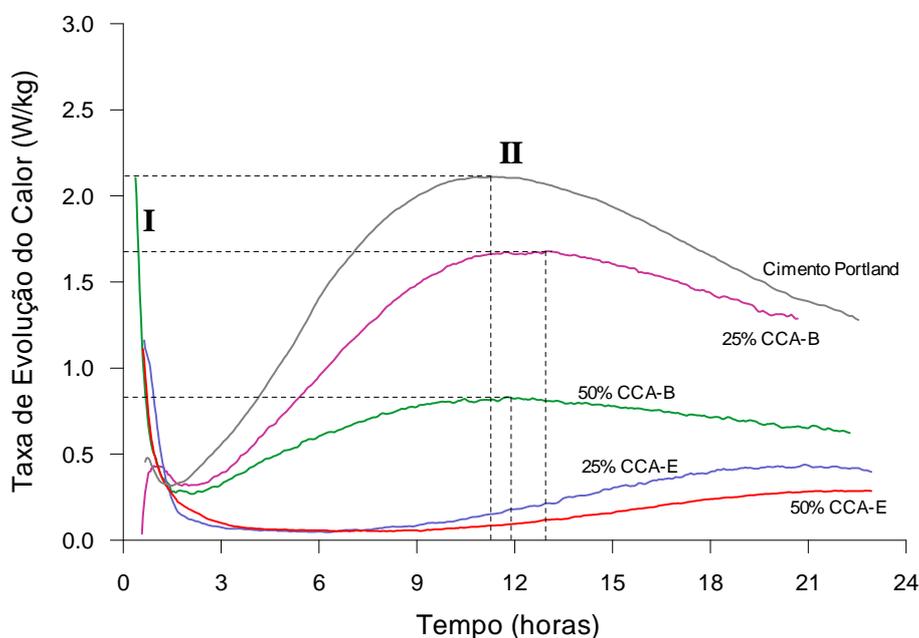


Figura 50: taxa de evolução de calor (w/kg) para as misturas de cimento Portland e cinza de casca de arroz num período de 24 horas.

Em função da dificuldade em se obter o valor de calor máximo liberado pelas misturas 25%CCA-E e 50% CCA-E se repetiu o ensaio para estas duas amostras até 72 horas. A Figura 51 mostra as curvas obtidas para as duas misturas.

Na Figura 51 pode-se observar de forma mais clara que o pico de indução, entre o trecho I e II, apresenta um sensível deslocamento para a direita em ambos os teores de 25% e 50% de CCA-E. Este retardamento no período de indução foi observado durante a moldagem dos corpo-de-prova que seriam submetidos ao ensaio acelerado, onde se observou uma grande dificuldade na desmoldagem principalmente nos teores de 50% de substituição de cimento por CCA.

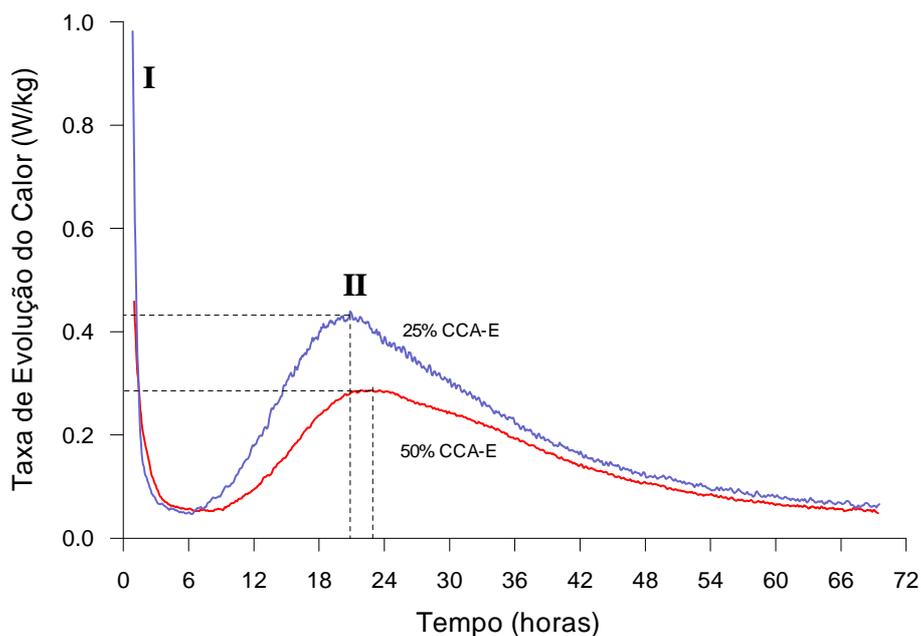


Figura 51: taxa devolução de calor (W/kg) para as misturas de cimento Portland e CCA-E num período de 72 horas.

Os valores de calor máximo (Q), bem como, os tempos correspondentes (t) estão apresentados na Tabela 16. O calor total liberado, no processo de hidratação pode ser observado na Figura 51.

Tabela 16: valores de máximo calor liberado para as misturas analisadas.

MISTURA (Cimento/CCA)	TEMPO (Horas)	MÁXIMA TAXA DE EVOLUÇÃO (W/KG)	CALOR TOTAL APÓS 24 HORAS (KJ/KG)	CALOR TOTAL APÓS 72 HORAS (KJ/KG)
Cimento CPI-S 32	11,25	2,13	119,0 (23 h)	--
25% CCA-B	12,90	1,68	118,2 (21,1 h)	--
50% CCA-B	11,90	0,83	50,8 (22,7 h)	--
25% CCA-E	21,00	0,43	28,7 (24,0 h)	55,9 (70,5 h)
50% CCA-E	22,80	0,29	15,7 (24,0 h)	38,5 (72,1 h)

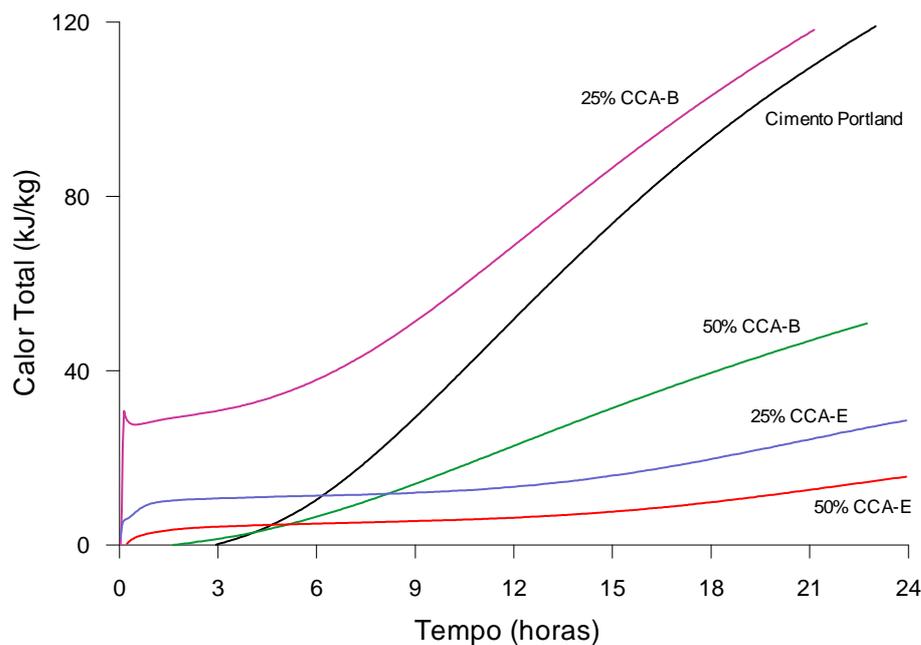


Figura 52: calor total liberado (kJ/kg) para as misturas de cimento Portland e cinza de casca de arroz num período de 24 horas.

Diferentes autores (MEHTA, 1983; CINCOTTO, 1988; ISAIA, 1995; LEONG, 1998) relatam que a produção de C-S-H-II, chamada de reação pozolânica, pode iniciar em poucos dias ou levar meses. Isto ocorre devido ao fato da taxa de reação dos produtos silicosos e aluminosos, provenientes das pozolanas, com o Ca(OH)_2 ser extremamente lenta.

Nas misturas analisadas quanto maior a quantidade de CCA incorporada, menor a taxa de calor liberado, e mais tardiamente se tem o pico correspondente à formação de produtos hidratados. No entanto a área superficial, o grau de amorfismo, o teor e a forma da CCA parece ter uma influência significativa na velocidade da hidratação e na formação de produtos hidratados.

5.2.3 Pozolanicidade da Cinza de Casca de Arroz pelo Método Químico

A atividade pozolânica das cinzas de casca de arroz também foi verificada através da realização do ensaio prescrito pela NBR 5753/92. As amostras de cinza foram misturadas nos teores pré-estabelecidos (12,5%; 25% e 50%) em substituição parcial ao cimento Portland CPI S-32. A Figura 53 ilustra os resultados obtidos.

O objetivo deste ensaio foi analisar a atividade pozolânica da mistura cimento-CCA. Segundo a NBR 5753/92, o cimento ensaiado é considerado pozolânico se o ponto representativo que expressa a alcalinidade total, e o teor de óxido de cálcio, estiver situado abaixo da isoterma de solubilidade. Nota-se no gráfico da Figura 53 que à medida que se substitui cimento Portland CPI S 32 por cinza de casca de arroz, os pontos correspondentes às respectivas misturas (12,5%, 25% e 50%) aproximam-se do ponto de origem do gráfico, abaixo da isoterma. Ou seja, todos os teores de CCA-B e CCA-E analisados mostram um comportamento de cimento pozolânico. De acordo com Isaia (1995) o índice de atividade pozolânica (IAP) pode ser determinado pelo inverso da distância do ponto encontrado na curva em relação à mistura analisada multiplicado por cem. Os valores de IAP para as misturas cimento-CCA analisadas estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: valores de IAP para as misturas analisadas

TEOR E TIPO DE CCA	IAP (%)
12,5 % CCA-B	16
25% CCA-B	23
50% CCA-B	33
12,5 % CCA-E	20
25% CCA-E	25
50% CCA-E	53

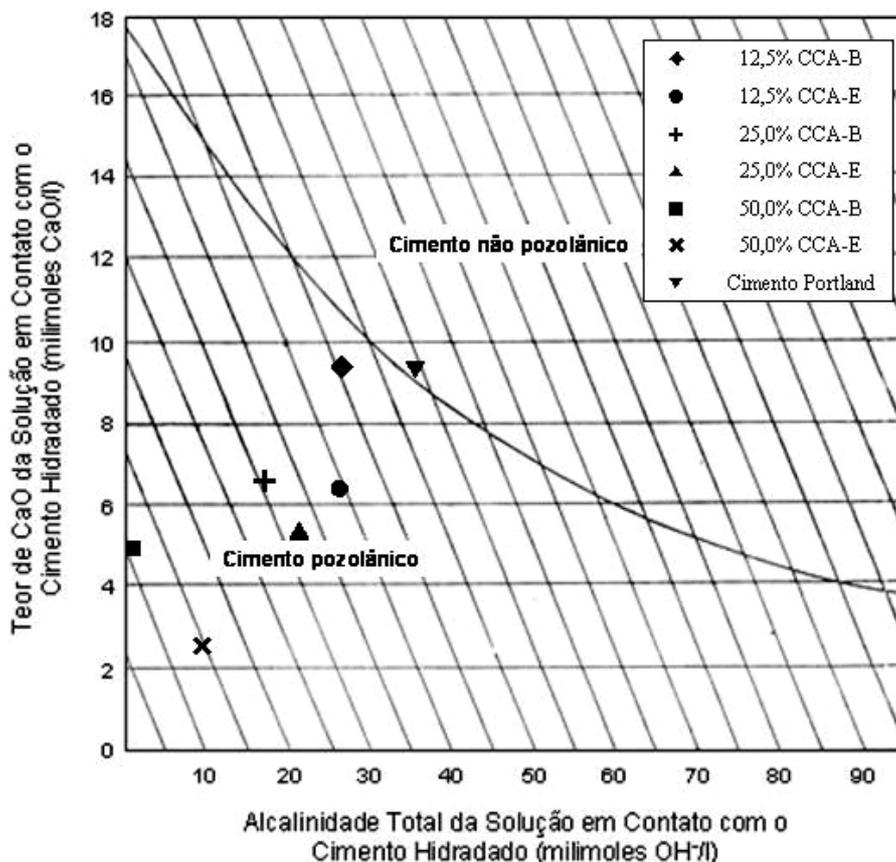


Figura 53: atividade pozolânica das diversas combinações cimento-CCA.

Observa-se que o IAP entre os teores de 12,5% e 25% de CCA-B e CCA-E não apresentou diferenças significativas, o que já não é constatado quando comparamos estes valores com os teores de 50% de CCA-B e CCA-E.

Na Figura 54 observa-se a redução da alcalinidade da solução e a redução do teor de CaO, na medida em que se aumenta o teor de substituição de CCA por cimento. Os teores de 50% de CCA-B e CCA-E, foram os teores que apresentaram os maiores valores de índice de atividade pozolânica. O valor de 53% de IAP obtido com a CCA-E pode estar associado a sua área superficial elevada o que a torna altamente reativa, uma vez que o diâmetro médio da CCA-B e da CCA-E apresentaram a mesma ordem de grandeza.

Pouey (2006), avaliando a pozolanicidade de diferentes CCA obtidas por variados processos de queima, tratamentos químicos e moagem, constatou que o percentual de substituição é o fator mais importante na pozolanicidade. Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com obtidos por Pouey (2006), Isaia (1995) e Cincotto (1988).

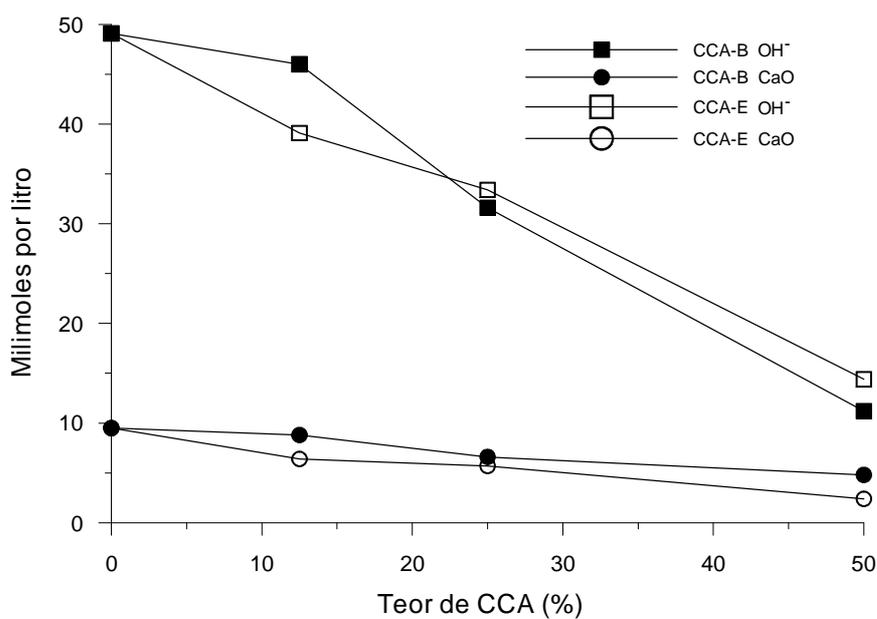


Figura 54: concentração de OH^- e CaO (mm/l) em relação ao teor de substituição de cimento por CCA-B e CCA-E

5.3 INVESTIGAÇÃO DAS BARRAS DE ARGAMASSA SUBMETIDAS À REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

Conforme descrito no capítulo 4 o ensaio acelerado em barras de argamassa foi realizado para os quatro tipos de agregados (basalto B, basalto BGO, Riodacito R e Granito GRA), em combinação com quatro teores dos dois tipos de CCA, 0%; 12,5%; 25% e 50%.

Os resultados obtidos na determinação da expansão, das barras de argamassa, de acordo com o ensaio ASTM C 1260/94, são apresentadas nas Figuras 55 a 66. As expansões expressas em porcentagem, foram calculadas em relação à leitura inicial (referência), após 24 horas de imersão em água, quando os corpos-de-prova ainda não tinham sido submersos em solução de NaOH.

Os resultados de expansão são valores médios de seis corpos-de-prova, com exceção da expansão das misturas de 25% de CCA-B nas quais, em função da elevada degradação apresentada pelas barras, só foi possível obter valores médios de três corpos-de-prova.

No ensaio prescrito pela ASTM C 1260/94 as amostras são classificadas segundo a sua potencialidade aos 16 dias em:

- a) reativas: expansões superiores a 0,20%,
- b) potencialmente reativas: expansões iguais ou menores que 0,10% e iguais ou menores que 0,20%,
- c) inócuas: expansões inferiores a 0,10%.

A ASTM C 1260/94 sugere que se as amostras apresentarem expansões iguais ou inferiores a 0,20% aos 16 dias o ensaio deve ser conduzido até 28 dias afim de que se possa avaliar comportamentos expansivos tardios. Em função da grande expansão ocorrida nas amostras com CCA, não foi possível, em alguns casos, conduzir o ensaio até os 28 dias.

Na Tabela 18 estão apresentados os valores de expansão obtidos aos 16 dias de ensaio, e a classificação das amostras como reativas, potencialmente reativas e inócuas.

Tabela 18: valores de expansão e classificação dos agregados segundo a potencialidade reativa.

TIPO DE AGREGADO	TIPO DE ADIÇÃO	TEOR DE ADIÇÃO (%)	EXPANSÃO AOS 16 DIAS (%)	REATIVIDADE ⁽¹⁾ (ASTM C 1260/94)		
				R	PR	I
BASALTO B	SEM ADIÇÃO	0,0	0,189		,	
	CCA-B	12,5	0,690	,		
		25,0	1,818	,		
		37,5	1,205	,		
		50,0	0,305	,		
	CCA-E	12,5	0,494	,		
		25,0	0,770	,		
		37,5	0,384	,		
		50,0	0,101		,	
	BASALTO BGO	SEM ADIÇÃO	0,0	0,855	,	
CCA-B		12,5	2,489	,		
		25,0	⁽²⁾	,		
		50,0	0,116		,	
CCA-E		12,5	1,869	,		
		25,0	2,207	,		
		50,0	-0,017			,
GRANITO	SEM ADIÇÃO	0,0	0,058			,
	CCA-B	12,5	1,970	,		
		25,0	⁽²⁾	,		
		50,0	0,179		,	
	CCA-E	12,5	1,193	,		
		25,0	2,362	,		
50,0		0,030			,	
RIODACITO	SEM ADIÇÃO	0,0	0,666	,		
	CCA-B	12,5	1,843	,		
		25,0	1,507	,		
		50,0	-0,006			,
	CCA-E	12,5	0,581	,		
		25,0	0,362	,		
50,0		-0,014			,	

OBS.: (1) R – Reativo (> 0,2%); PR – Potencialmente Reativo (0,1-0,2%); I – Inócuo (<0,1%)

(2) Os corpos-de-prova romperam antes dos 16 dias

As Figuras 55 e 56 mostram os valores de expansão ocorridos com a amostra de basalto B. Os maiores valores de expansão ocorreram com os teores de 25% de CCA-B e CCA-E. A expansão ocorrida nas misturas com 25% de substituição de CCA por cimento chegou a valores de 1,8% para a CCA-B e 0,8% para a CCA-E. Observa-se uma redução na expansão com o acréscimo de CCA, porém todos os teores ultrapassaram o limite de 0,10% estabelecido na ASTM C 1260/94 como limite de expansão aos 16 dias.

A amostra basalto B foi a primeira amostra a ser ensaiada na primeira etapa da pesquisa, descrita no capítulo 4. Por isso, ela apresenta o teor de 37,5% de substituição de cimento por CCA, que posteriormente foi retirado, como variável a ser analisada, do programa de pesquisa.

Na Figura 57 observa-se a excessiva deformação apresentada pelo corpos-de-prova com 25% de CCA-B, onde os valores de expansão foram elevados não permitindo leituras posteriores aos 16 dias. A barra identificada como CCA-B 25% foi retirada do ensaio aos 6 dias de idade, em função da excessiva deformação.

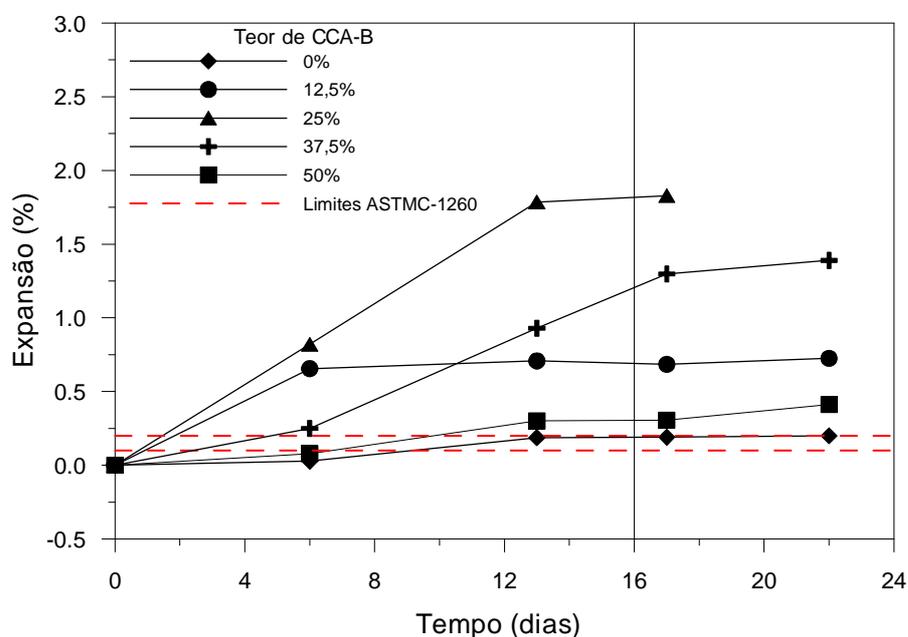


Figura 55: expansão das barras de argamassa moldadas com basalto B e CCA-B.

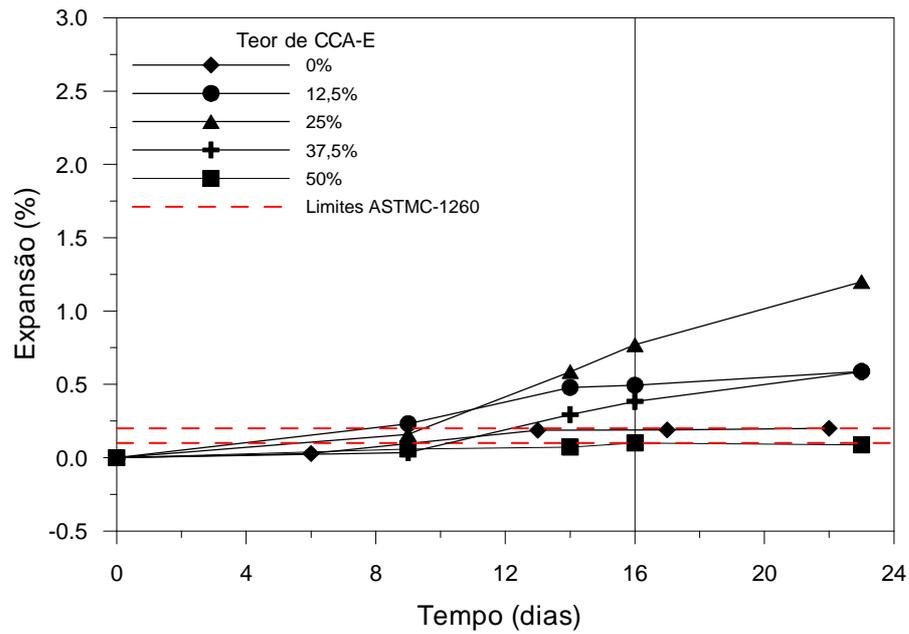


Figura 56: expansão das barras de argamassa moldadas com basalto B e CCA-E.

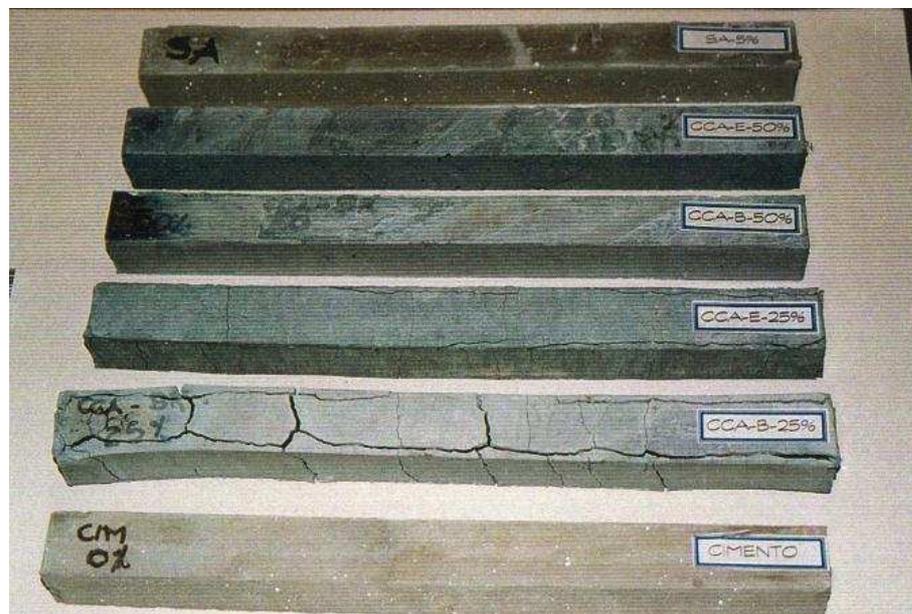


Figura 57: aspecto dos corpos-de-prova com basalto B e diferentes teores de CCA-B e CCA-E após o ensaio acelerado.

As Figuras 58 e 59 mostram os valores de expansão ocorridos com a amostra de basalto BGO. Os maiores valores de expansão ocorreram com os teores de 25% de CCA-B e CCA-E. Na amostra com 25% de CCA-B devido à deformação excessiva dos corpos-de-prova não foi possível conduzir o ensaio após 7 dias. Observou-se elevada expansão também nas misturas com 12,5% de substituição de CCA por cimento chegando a valores de 2,48% para a CCA-B e 1,8% para a CCA-E.

As expansões reduziram com o acréscimo de CCA, porém todos os teores, com exceção de 50% CCA-E, ultrapassaram o limite de 0,10% estabelecido na ASTM C 1260/94 como limite de expansão aos 16 dias.

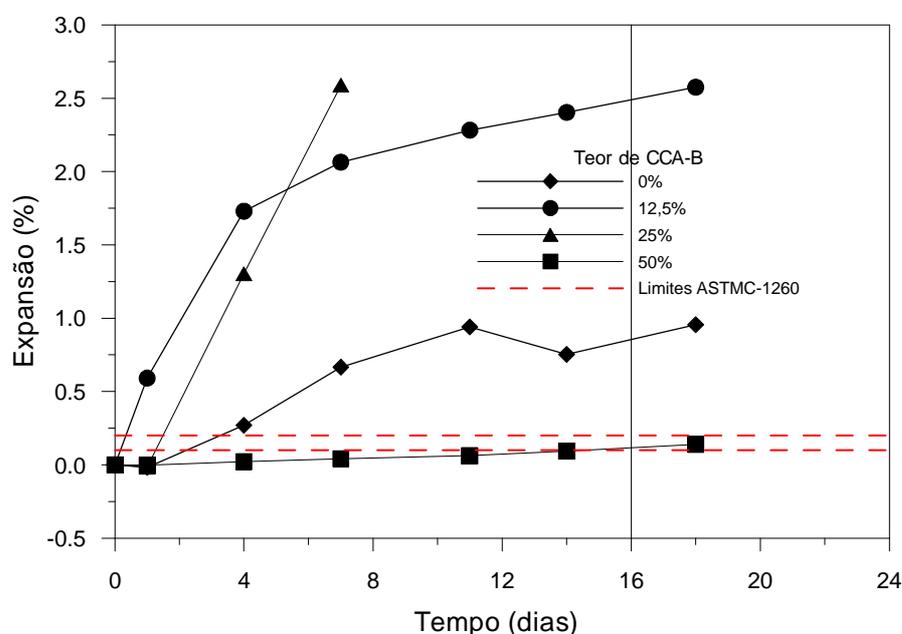


Figura 58: expansão das barras de argamassa moldadas com basalto BGO e CCA-B.

Mesmo apresentando valores elevados de expansão, as amostras com 12,5% de CCA-B e CCA-E, respectivamente, puderam ser avaliadas até os 18 dias.

A Figura 60 mostra a deformação excessiva ocorrida nos corpos-de-prova com 25% de CCA-B e CCA-E, evidenciando a elevada flexão dos corpos-de-prova.

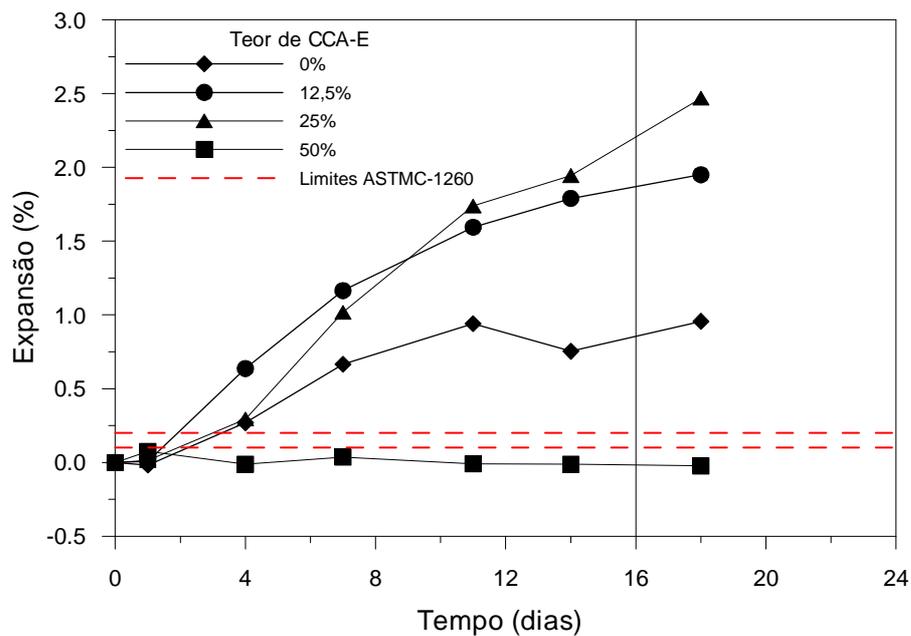


Figura 59: expansão das barras de argamassa moldadas com basalto BGO e CCA-E.

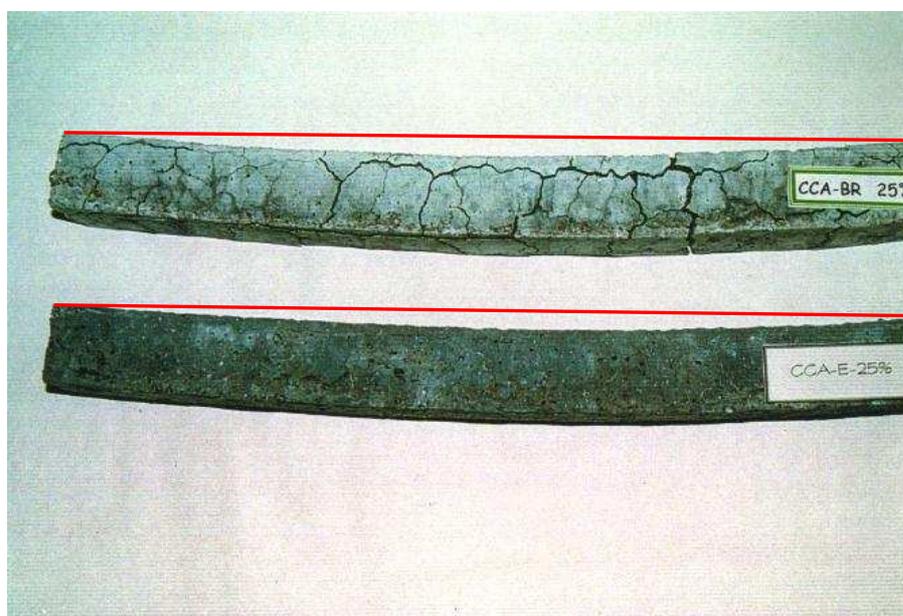


Figura 60: aspecto dos corpos-de-prova 25% CCA-B e 25% CCA-E, com o basalto BGO, evidenciando acentuada deformação ao final do ensaio acelerado.

As Figuras 61 e 62 mostram os valores de expansão ocorridos nas amostras com granito. Novamente observou-se que os maiores valores de expansão ocorreram com os teores de 12,5% e 25% de CCA-B e CCA-E. Na amostra com 25% de CCA-B observou-se uma severa deformação nos corpos-de-prova, não sendo possível determinar mais do que três medidas de variação de comprimento.

Nas Figuras 63 e 64 observa-se o aspecto dos corpos-de-prova com 25% de CCA que apresentaram elevada deformação, e a realização da determinação da expansão. A leitura era realizada rapidamente (15 segundos) uma vez que à medida que a superfície externa do corpo-de-prova começava a secar ocorria uma retração da barra alterando a leitura. Este fato foi observado em todas as barras com teores de 25% de CCA para todos os agregados analisados.

Observou-se elevada expansão também nas misturas com 12,5% de substituição de CCA por cimento que chegou a valores de 1,9% para a CCA-B e 1,2% para a CCA-E. Apesar dos valores elevados de expansão o ensaio pode ser conduzido até 21 dias.

As expansões reduziram com o acréscimo de CCA, porém todos os teores ultrapassaram o limite de 0,10% estabelecido na ASTM C 1260/94 como limite de expansão aos 16 dias, com exceção da amostra 50% CCA-E. Observou-se que a mistura 0% de CCA, mostrou um comportamento inócuo aos 16 dias.

As Figuras 65 e 66 mostram os valores de expansão ocorridos com a amostra de riódacito. Novamente observou-se que os maiores valores de expansão ocorreram com os teores de 12,5% e 25% de CCA-B. As barras com 12,5% e 25% de CCA-E apresentaram expansões superiores ao 0,10% aos 16 dias estabelecidos pela ASTM C 1260/94, porém inferiores as observadas nas misturas com CCA-B.

Na Figura 67 observa-se o aspecto dos corpos-de-prova com 25% e 50% de CCA-E que apresentaram elevados valores de expansão, porém os corpos-de-prova não apresentaram excessivas deformações, possibilitando inclusive que o ensaio fosse conduzido até 28 dias.

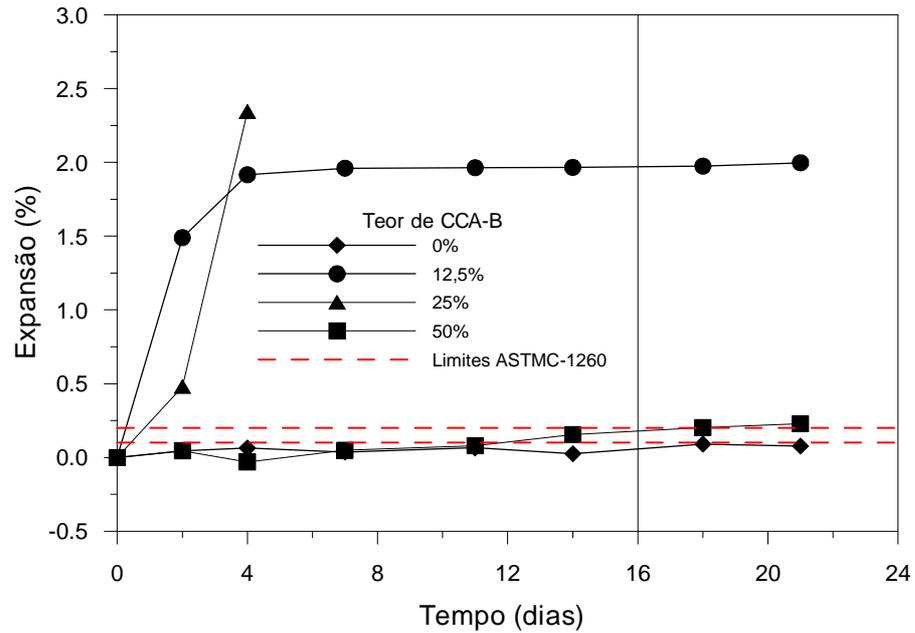


Figura 61: expansão das barras de argamassa moldadas com granito GRA e CCA-B.

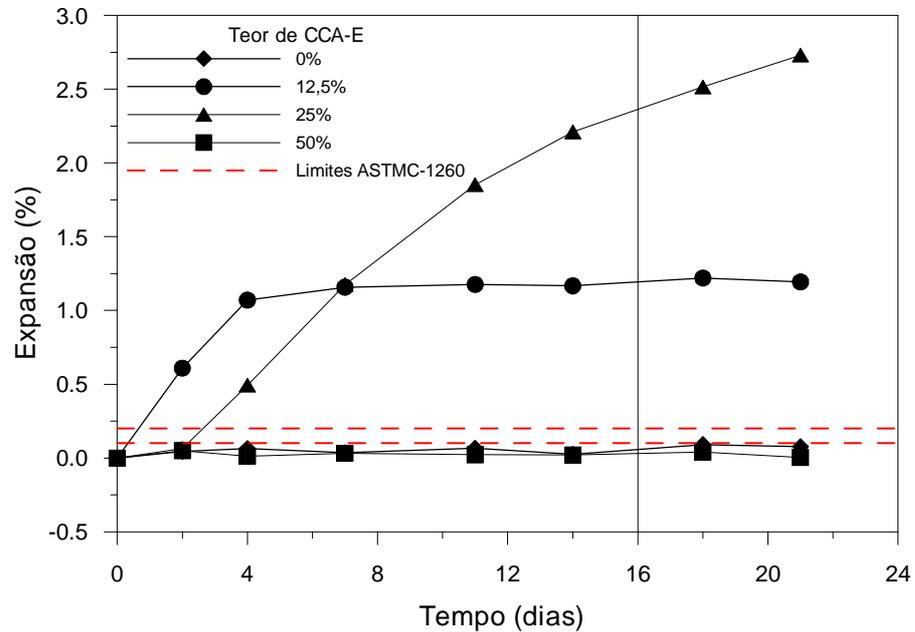


Figura 62: expansão das barras de argamassa moldadas com granito GRA e CCA-E.



Figura 63: aspecto dos corpos-de-prova com granito GRA após o ensaio acelerado, destacando-se a acentuada flexão dos corpos-de-prova com 25% de CCA-B e CCA-E.



Figura 64: aspecto de uma barra com 25% de CCA-B e granito durante a medida de expansão.

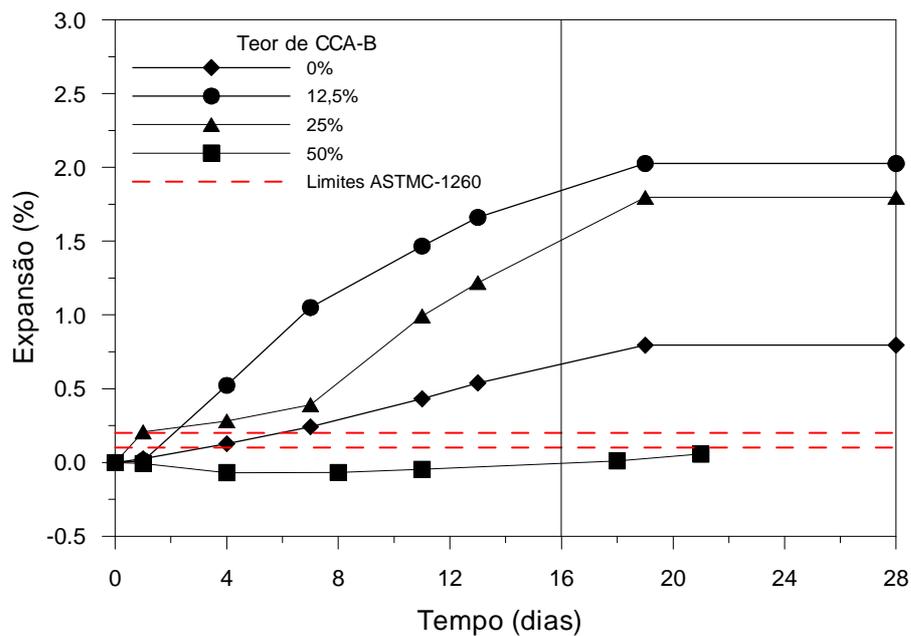


Figura 65: expansão das barras de argamassa moldadas com riodacito R e CCA-B.

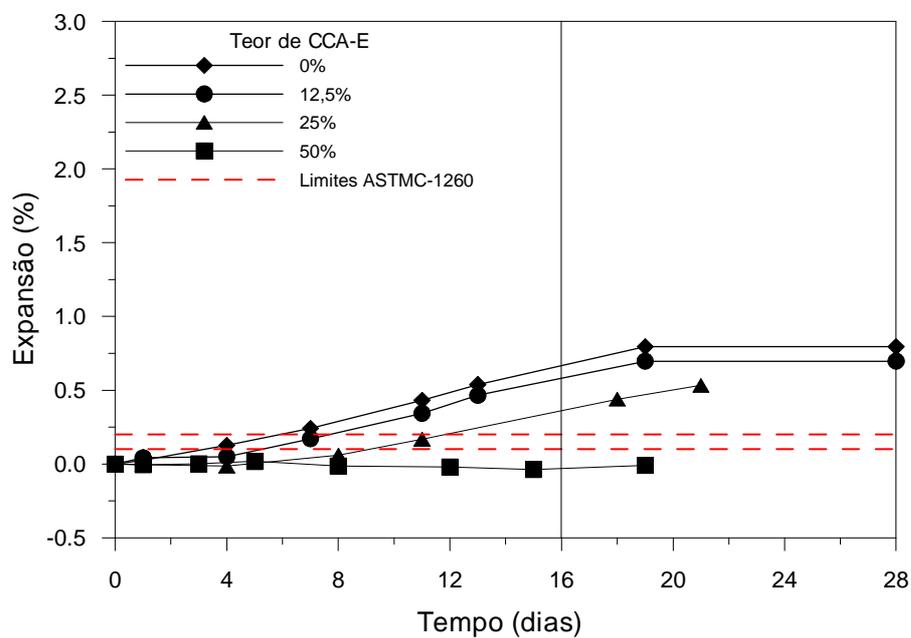


Figura 66: expansão das barras de argamassa moldadas com riodacito R e CCA-E.



Figura 67: aspecto dos corpos-de-prova com riodacito R com diferentes teores de CCA-B ao final do ensaio acelerado.

5.3.1 Comparação entre os Agregados Analisados e os Diversos Teores de Cinza de Casca de Arroz

As Figuras 68 a 71 e 73 a 75 mostram os resultados de expansão separados por teores de CCA para todos os agregados investigados

Nas misturas sem CCA, observa-se que dos quatro agregados investigados três apresentaram comportamento reativo (basalto B, basalto BGO e riodacito R) e um comportamento potencialmente reativo (granito GRA). Dentre os agregados avaliados o basalto BGO foi o que apresentou maior expansão aos 16 dias (0,855%), conforme ilustra a Figura 68. Este resultado está de acordo com o trabalho de Hasparyk (1999) que utilizou o mesmo basalto na avaliação da RAA.

Tiecher (2006), em recente trabalho, em que avalia 40 amostras oriundas da região sul do país, detectou a potencialidade reativa de todas as amostras na análise petrográfica e que foi confirmada no ensaio acelerado (ASTMC 1260/01).

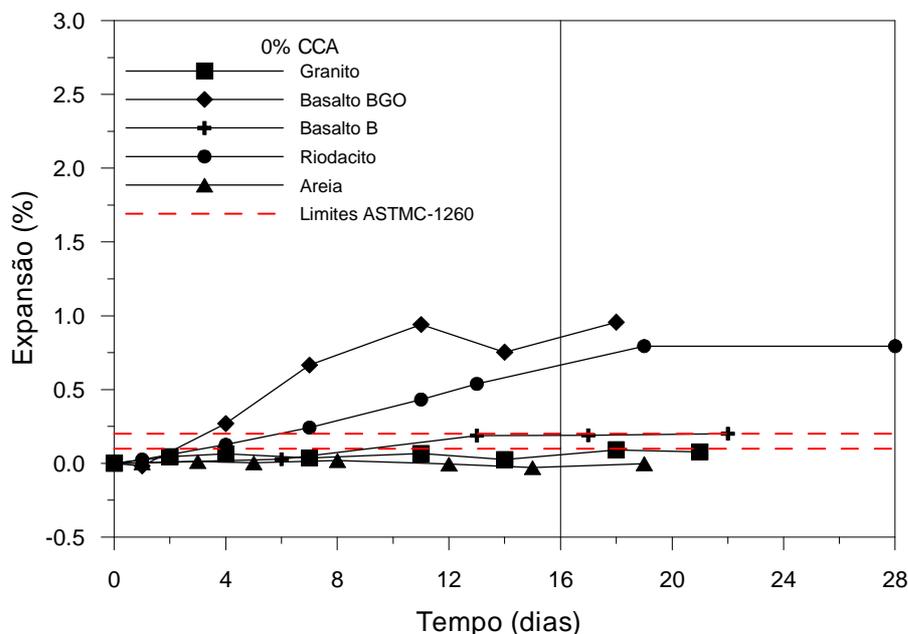


Figura 68: expansão das barras moldadas sem substituição de cimento por CCA com todos os agregados investigados.

Quanto à utilização de CCA, observa-se nas Figuras 69 a 75, que existe uma interação entre o teor de CCA, tipo de CCA e tipo de agregado.

Conforme discutido no capítulo 3, existem resultados muito contraditórios em relação ao efeito positivo ou negativo do teor e tipo de adição utilizada na diminuição de expansão provocada pela RAA. Diversos autores (PAULON, 1981; FURNAS, 1997; HASPARYK, 1999; entre outros) apontam para o efeito benéfico de diversas adições, mas também alertam para a questão do “teor péssimo”.

Para um determinado conteúdo de álcalis do cimento, uma determinada quantidade de pozolana (teor ótimo), deve ser adicionada, produzindo uma quantidade máxima de C-S-H e uma quantidade mínima de gel expansivo resultante da RAA. Ou seja, existem teores, nos

quais a eficiência da pozolana no sentido de diminuir a expansão, não ocorre mais e isto se deve a formação de uma grande quantidade de gel expansivo e com baixa relação CaO/SiO_2 .

Hasparyk (1999), avaliando o mesmo basalto BGO utilizado no presente trabalho, constatou que a adição de 15% de CCA foi o teor ótimo, resultante da maior eficiência deste teor na redução das expansões, e 12% de adição foi o teor capaz de reduzir as expansões a níveis aceitáveis por norma (ASTM C 1260), abaixo de 0,10% aos 16 dias. No entanto deve-se ressaltar que a CCA usada pela referida autora apresentou características químicas, físicas e mineralógicas distintas da utilizada neste trabalho.

Analisando os resultados obtidos por diversos pesquisadores, principalmente no que diz respeito à formação de géis (devido a RAA ou similar a RAA) percebe-se que existe para determinados teores e tipos de adição uma formação de gel não expansivo (semelhante ao C-S-H) em função da redução do CaO e aumento da relação CaO/SiO . No entanto esta formação de *C-S-H gel like* ainda não está completamente compreendida.

O efeito positivo ou negativo, na expansão, dos teores de CCA utilizados podem ser analisados nas Figuras 69 a 75. O teor péssimo e o teor ótimo podem ser visualizados principalmente quando se compara a utilização de 25% de CCA com os teores de 12,5% e 50%.

As Figuras 74 e 75 apresentam os resultados de expansão obtidos com 50% de CCA-B e CCA-E. Observa-se uma sensível diminuição nos valores de expansão quando se substitui 50% de cimento por CCA-B ou CCA-E. Os resultados de expansão para os agregados avaliados com este teor situaram-se nas faixas de inócuo e potencialmente reativo (0,10 a 0,20%), com exceção do basalto B que apresentou expansão superior.

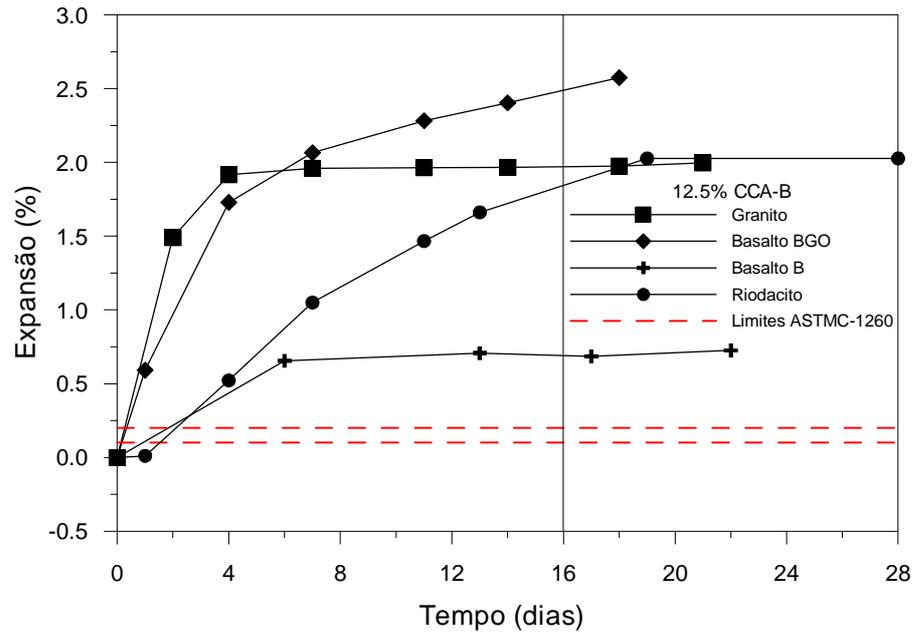


Figura 69: expansão das barras moldadas com substituição de cimento por 12,5% de CCA-B com todos os agregados investigados.

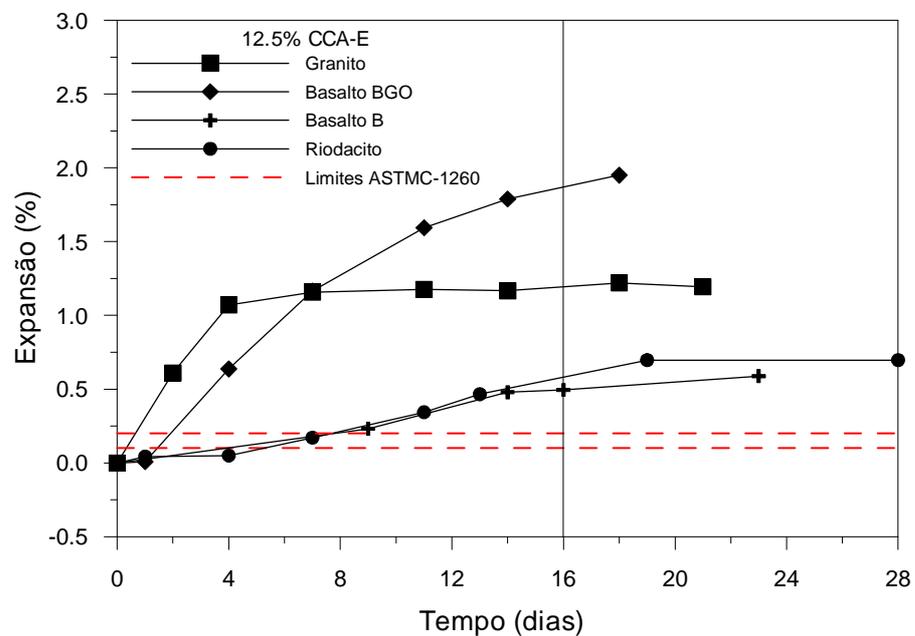


Figura 70: expansão das barras moldadas com substituição de cimento por 12,5% de CCA-E com todos os agregados investigados.

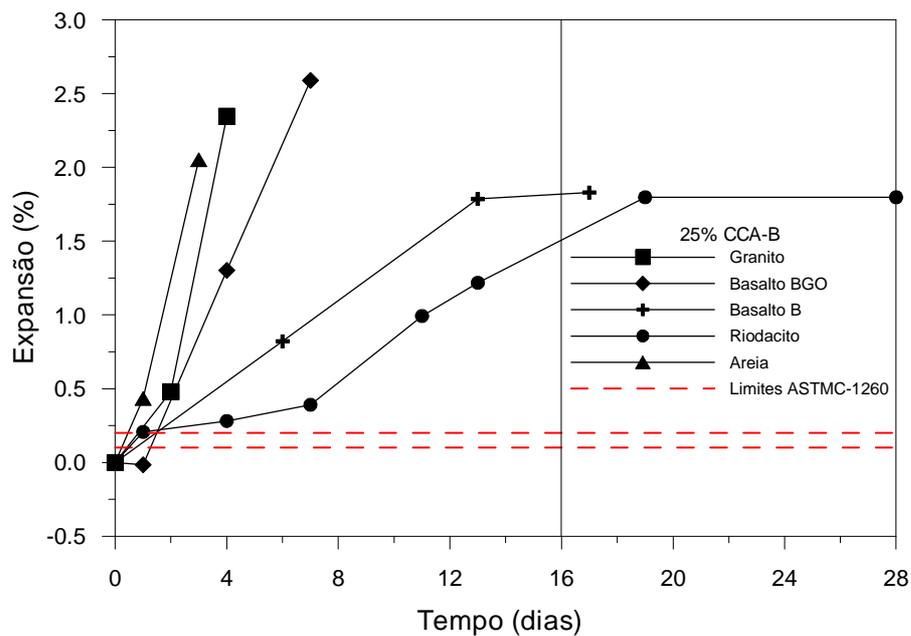


Figura 71: expansão das barras moldadas com substituição de cimento por 25% de CCA-B com todos os agregados investigados.

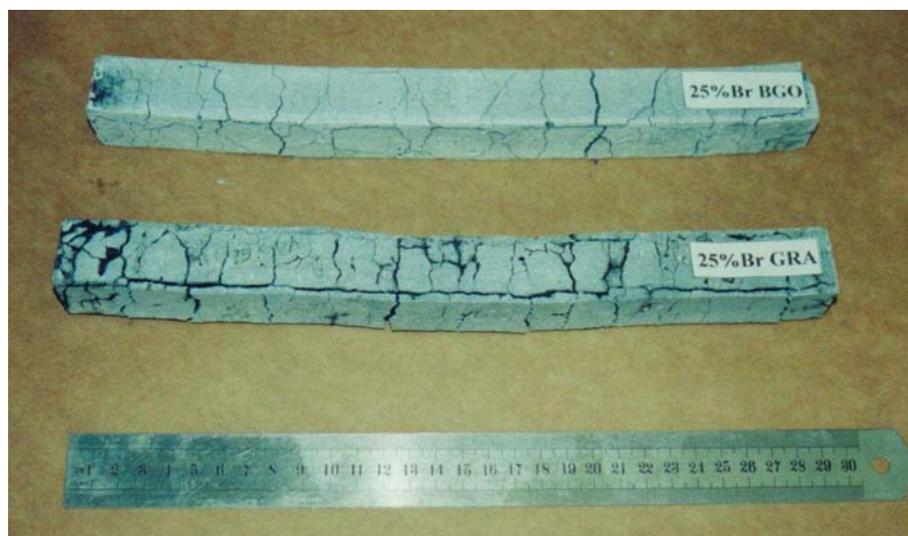


Figura 72: aspecto das barras de argamassa com 25% de CCA-B com granito GRA e basalto BGO ao final do ensaio acelerado.

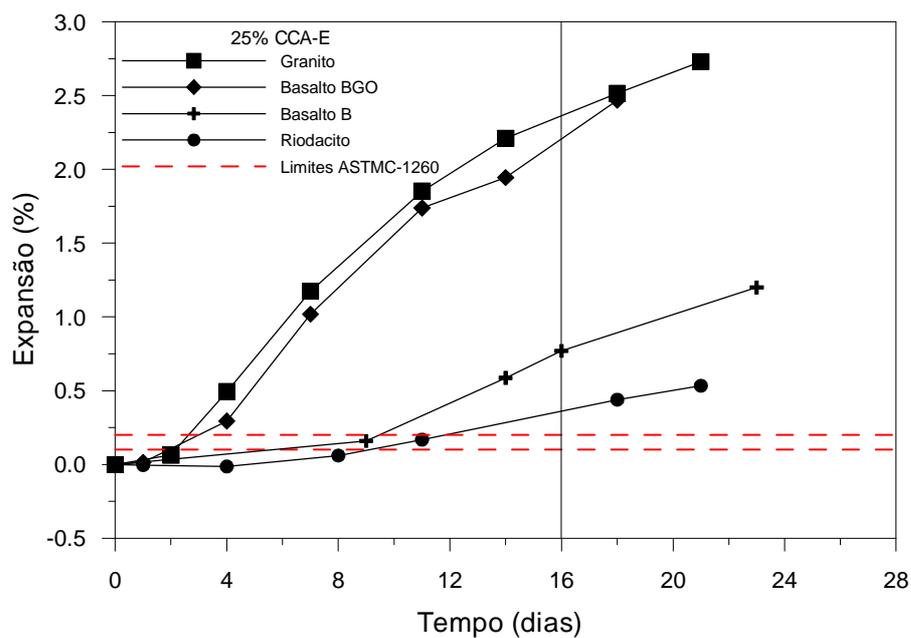


Figura 73: expansão das barras moldadas com substituição de cimento por 25% de CCA-E com todos os agregados investigados.

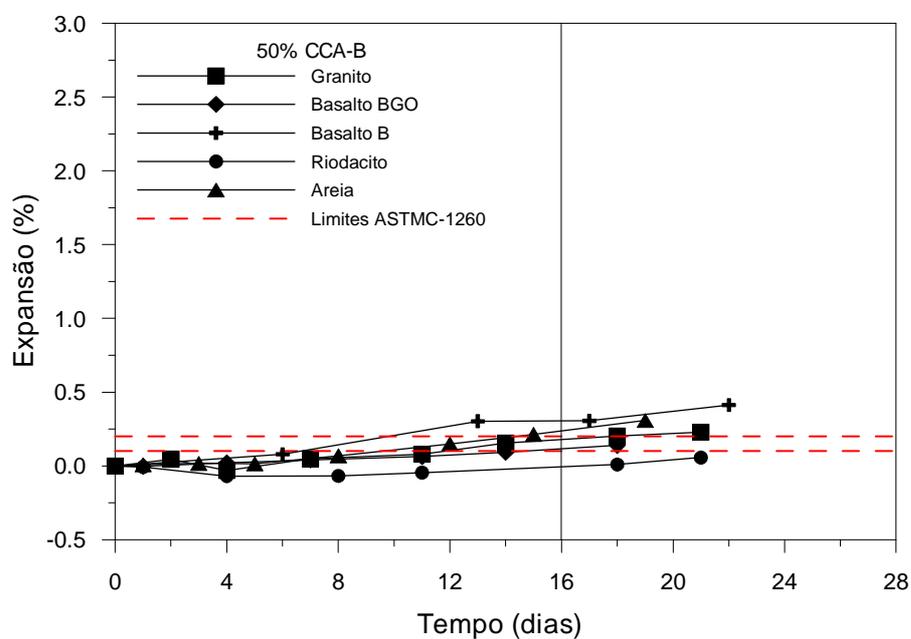


Figura 74: expansão das barras moldadas com substituição de cimento por 50% de CCA-B com todos os agregados investigados.

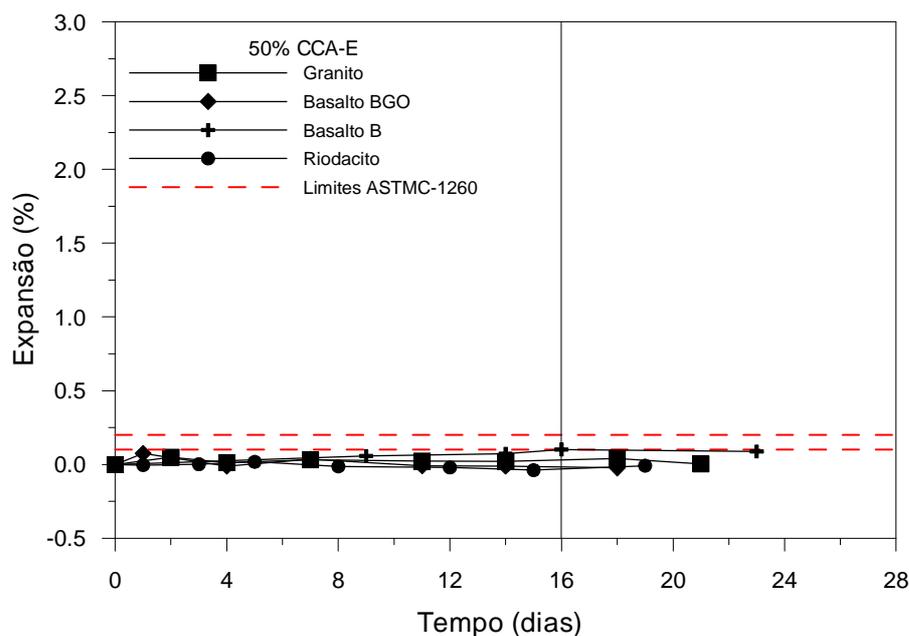


Figura 75: expansão das barras moldadas com substituição de cimento por 50% de CCA-E com todos os agregados investigados.

Apesar do ensaio acelerado da ASTM C 1260/94 ser bastante contestado em função da severidade das condições, principalmente da concentração da solução de NaOH e da temperatura, ele é bastante utilizado na investigação da potencialidade reativa de agregados e na eficiência das adições. Como todos os agregados e misturas cimento-CCA foram submetidos às mesmas condições, através da adoção deste ensaio, comparações diretas podem ser realizadas.

Foi realizada uma análise de variância, a fim de comprovar estatisticamente a influência das variáveis investigadas (teor de substituição de cimento por CCA, tipo de CCA, idade e tipo de agregado) sobre a expansão dos corpos-de-prova de argamassa submetidos ao ensaio acelerado, bem como a existência de possíveis interações entre estes fatores.

A técnica da análise de variância permite comparar grupos de observações através da comparação da variabilidade das médias entre os diferentes grupos com a variabilidade das observações dentro de cada grupo.

A significância estatística da variabilidade das médias entre grupos, isto é, o efeito de um determinado fator sobre uma variável de resposta, é determinada através de um teste que consiste na comparação entre os valores calculado e tabelado (para um determinado nível de significância) de uma estatística de teste cuja distribuição de probabilidades é a distribuição F (distribuição de Fischer). Se $F_{\text{calculado}}$ é maior do que F_{tabelado} , a hipótese de que o efeito do fator considerado não seja significativo é rejeitada. O valor de $F_{\text{calculado}}$ é determinado, para cada fator, pelo quociente entre a média quadrada (variância) correspondente ao fator e a média quadrada do termo de erro, ou seja, $F_{\text{calculado}} = MQ_{\text{fator}}/MQ_{\text{erro}}$. O valor de F_{tabelado} é função do nível de significância adotado e dos graus de liberdade (GDL) do termo de erro e do fator analisado. O nível de significância adotado no presente trabalho para os testes estatísticos foi de 5%. Para a análise de variância (ANOVA) utilizou-se o programa Minitab®, versão 14. Os parâmetros utilizados na ANOVA, bem como informações adicionais, são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: parâmetros utilizados e resultados obtidos na análise de variância (ANOVA) dos resultados de expansão.

FATORES PRINCIPAIS E INTERAÇÕES	GDL	SQ	MQ	$F_{\text{calculado}}$	VALOR P	SIGNIFICÂNCIA
Tipo de agregado (A)	3	13,10	4,37	297,28	0,00	S
Tipo de CCA (B)	1	7,84	7,84	533,33	0,00	S
Teor de CCA (C)	3	48,31	16,10	1095,23	0,00	S
Tempo (D)	1	10,27	10,27	698,63	0,00	S
AxB	3	0,26	0,08	5,44	0,00	S
AxC	9	16,06	1,78	121,09	0,00	S
AxD	3	1,85	0,62	42,17	0,00	S
BxC	3	6,91	2,30	156,46	0,00	S
BxD	1	0,0046	0,0046	0,31	0,58	NS
CxD	3	5,72	1,91	129,9	0,00	S
Erro	128	1,88	0,0147			
Total	191	118,21				

Onde: MQ = média quadrada; SQ = soma quadrada; GDL = grau de liberdade; NS = efeito não significativo; S = efeito significativo; e $F_{\text{calculado}}$ = valor calculado de F.

Para o nível de significância adotado (0,05%) todos os efeitos principais se mostraram significativos, bem como as interações de segunda ordem, isto é, entre dois fatores, com exceção da interação entre os fatores tipo de CCA e tempo (BxD). Esta conclusão é corroborada pela abordagem do valor P, cujos valores são apresentados na Tabela 19 e que indicam os menores níveis de significância que conduziriam à rejeição da hipótese de que os efeitos dos fatores ou interações investigados não são estatisticamente significativos.

Os resultados obtidos na análise de variância podem ser visualizados nas Figuras 76 e 77, onde se observa a significância dos fatores principais bem como das interações apresentados na Tabela 19.

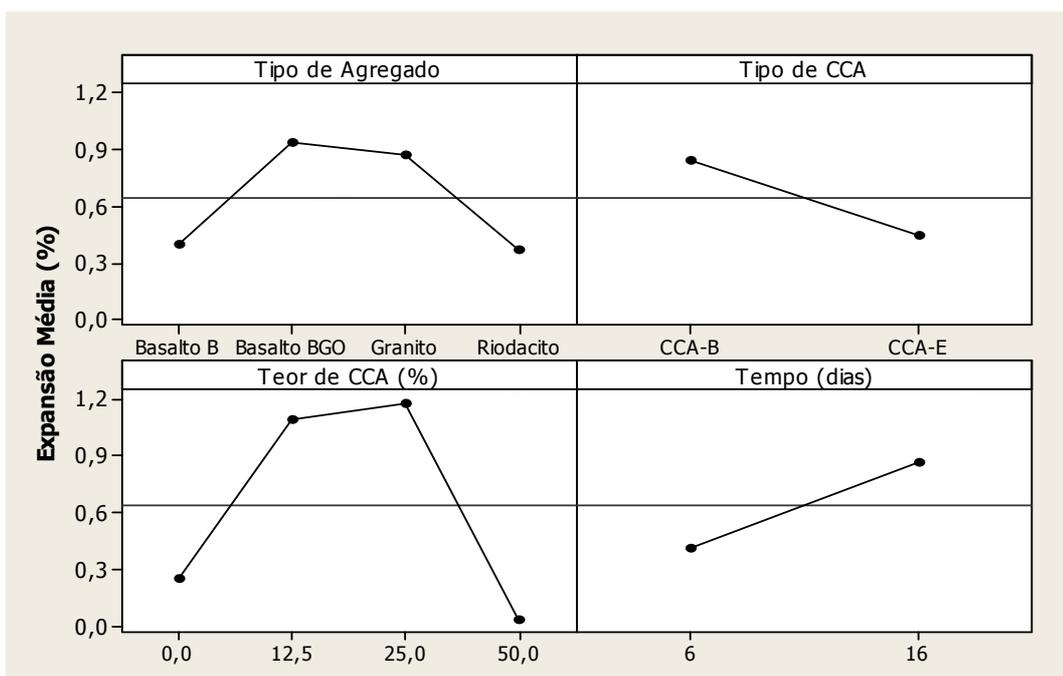


Figura 76: efeitos principais das variáveis investigadas.

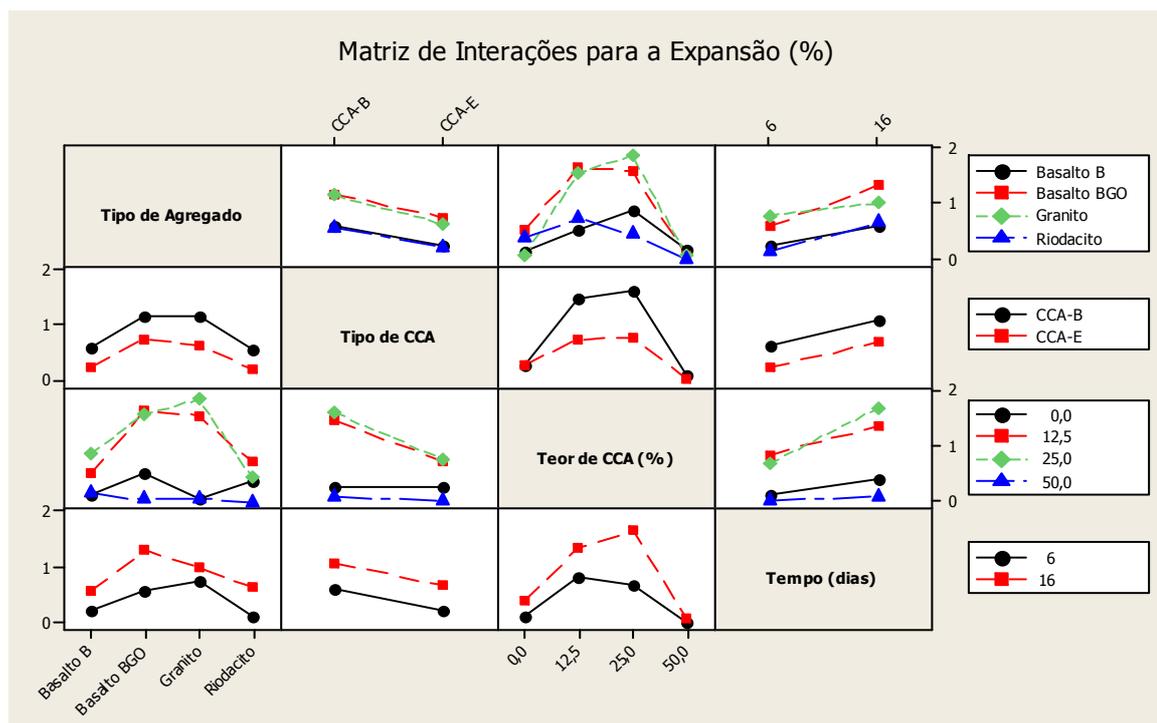


Figura 77: matriz de interações entre todas as variáveis investigadas.

Através da análise de variância constatou-se que todos os fatores principais: tipo de agregado (A), o tipo de CCA (B), o teor de CCA (C) e a idade de ensaio (D) apresentaram efeitos significativos sobre a expansão medida nos corpos-de-prova submetidos ao ensaio acelerado ASTM C 1260/94. No entanto, dentre os fatores principais, observa-se que o teor de CCA (C) foi a variável mais significativa conforme valores apresentados na Tabela 19. Na Figura 76, pode ser verificada esta influência. Tais resultados corroboram o que é consenso na literatura de que existe um teor ótimo de substituição a fim de se obter uma redução na expansão (DUCHESNE; BÉRUBÉ, 1994; HASPARYK, 1999; entre outros). Com os resultados obtidos através da ANOVA, fica evidenciado que o teor péssimo de substituição de cimento por CCA é de 25%, embora se identifique uma interação entre este teor (C) e o tipo de agregado (A) nos resultados de expansão. Da mesma forma o teor ótimo de substituição de cimento por CCA é de 50%, embora se constate também uma interação entre teor e tipo.

Embora todos os agregados avaliados apresentaram expansões superiores a 0,10% aos 16 dias, o tipo de agregado (A) foi o segundo fator principal mais significativo, conforme pode ser observado na Tabela 19. Na Figura 76 observa-se que em relação aos outros agregados avaliados as argamassas moldadas com o basalto BGO apresentaram os maiores valores de

expansão. Da mesma forma observa-se que os menores valores foram obtidos nas argamassas moldadas com basalto B e riódacito.

Na matriz de interações apresentada na Figura 77, observa-se o efeito das interações de segunda ordem avaliadas sobre a expansão das argamassas ensaiadas. Das interações de segunda ordem a mais significativa confirmada na Tabela 19, ocorreu entre o tipo de agregado (A) e o teor de CCA (C). As expansões foram significativamente reduzidas com a utilização de 50% de CCA, para todos os agregados avaliados.

No entanto, algumas observações foram realizadas durante a moldagem dos corpos-de-prova e durante a realização do ensaio acelerado. Observou-se durante a moldagem, uma vez que foi fixada a relação água-cimento, que as misturas com 50% de CCA, dependendo do tipo de agregado, eram bastante secas dificultando o adensamento. A dificuldade encontrada na moldagem pode ter ocasionado a incorporação de vazios nos corpos-de-prova moldados e a formação de “aglomerados” de cinza não dispersos, que posteriormente foram identificados na análise micro-estrutural por MEV.

Outra observação realizada durante o ensaio acelerado foi a constatação, principalmente nas barras com 25% de CCA-B, de exsudação de um material esbranquiçado sobre as amostras e na solução, o que pode ser um indicativo de lixiviação dos produtos resultantes da reação.

As amostras com 25% CCA-B apresentaram fissurações tão severas, que em alguns casos não era possível fazer a determinação dos valores de expansão. No entanto observando-se a seção transversal das amostras, verificou-se que apesar da severa fissuração externa a parte interna da barra, conforme ilustra a Figura 78, não apresentava alterações macroscópicas significativas.



Figura 78: seção transversal de uma barra com 25% de CCA-B, basalto B, após o ensaio de expansão; ressaltando a parte externa mais clara e a parte interna compacta e escura.

A formação de produtos expansivos da RAA é um processo que ocorre em função da facilidade de ingresso da substância agressiva, entre outros fatores, e do espaço disponível para a formação destes produtos, ou seja, da porosidade interna do material. A manutenção da mesma relação água/cimento fixada pela ASTM C 1260/94 para os corpos-de-prova com 25% de CCA e 50% de CCA, conforme discutido anteriormente pode ter influenciado na acomodação dos produtos expansivos gerados na RAA. A partir do momento em que os espaços vazios são preenchidos pelos produtos expansivos, surgem tensões de tração que provocam a fissuração. Se não existem espaços vazios para acomodar estes produtos qualquer tensão provocada pelo efeito expansivo das reações é suficiente para que ocorra a fissuração, caso contrário se existe a possibilidade de acomodação dos produtos expansivos nos poros, a fissuração não ocorrerá ou irá ocorrer mais tardiamente.

5.3.2 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio nas Amostras de Basalto B

Cabe ressaltar, conforme apresentado no capítulo 4, que o ensaio foi realizado apenas nas barras moldadas com o basalto B no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Sheffield (Sheffield, Inglaterra). Em função do comportamento expansivo, constatado nas misturas com CCA-B e CCA-E e basalto B, realizou-se o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) com o objetivo de avaliar dois aspectos: se existiu refinamento dos poros capilares pela adição de CCA em diferentes teores e se a distribuição destes poros e a porosidade total é modificada quando o material fica submetido a uma solução alcalina de NaOH.

Portanto a análise dos gráficos resultantes, apresentados nas Figuras 79 a 80, foi feita sobre o intervalo de tamanho de poros, correspondente aos poros capilares, que vai de $0,01\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$ (UCHIKAWA, 1992; MEHTA; MONTEIRO, 1994) onde as pozolanas atuam. Cabe salientar também que os poros com diâmetros compreendidos entre maiores que $100\mu\text{m}$ foram desprezados na análise por tratar-se de um volume que é injetado sob baixa pressão e está relacionado a fissuras pré-existentes e a vazios formados por ar incorporado.

Os valores obtidos de incremento de mercúrio (ml/g) em função do diâmetro, são apresentados nas Figuras 79 e 80. Na Tabela 20 são apresentados para cada mistura os dados de porosidade (%), densidade da amostra e diâmetro médio dos poros obtidos ao final do ensaio. Nas Figuras 81 a 85 são apresentados os valores acumulados de mercúrio intrudido (ml/g) para todas as amostras analisadas

O ensaio foi realizado sem repetição, com uma quantidade relativa de material para cada amostra retirada do centro da barra. Com base nos resultados obtidos por Collins (2001), em ensaios de MIP em amostras fissuradas, desprezou-se a parte externa mais danificada no ensaio acelerado, conforme pode ser observado na Figura 78 do item 5.3.1.

Nas Figuras 79 e 80 observa-se para as duas condições de imersão (em água e em solução de NaOH) o comportamento de todas as misturas de CCA-B e CCA-E.

Tabela 20: valores obtidos ao final do ensaio de porosimetria (MIP).

AMOSTRA	SOLUÇÃO DE IMERSÃO	DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS (μm)	POROSIDADE (%)	VOLUME TOTAL DE INTRUSÃO (ml/g)	MASSA TOTAL DA AMOSTRA (g)	DENSIDADE DA AMOSTRA (g/cm^3)
0% CCA	NaOH	0,03	14,52	0,07	8,02	2,06
	Água	0,03	15,62	0,08	6,67	2,02
25% CCA-B	NaOH	0,02	16,95	0,08	7,45	1,90
	Água	0,03	18,57	0,09	6,88	1,88
50% CCA-B	NaOH	0,02	18,12	0,09	5,77	1,87
	Água	0,02	18,27	0,09	6,36	1,91
25% CCA-E	NaOH	0,02	16,65	0,08	6,56	1,90
	Água	0,02	22,81	0,09	6,32	2,32
50% CCA-E	NaOH	0,02	18,88	0,10	5,89	1,79
	Água	0,02	17,97	0,12	6,12	1,55

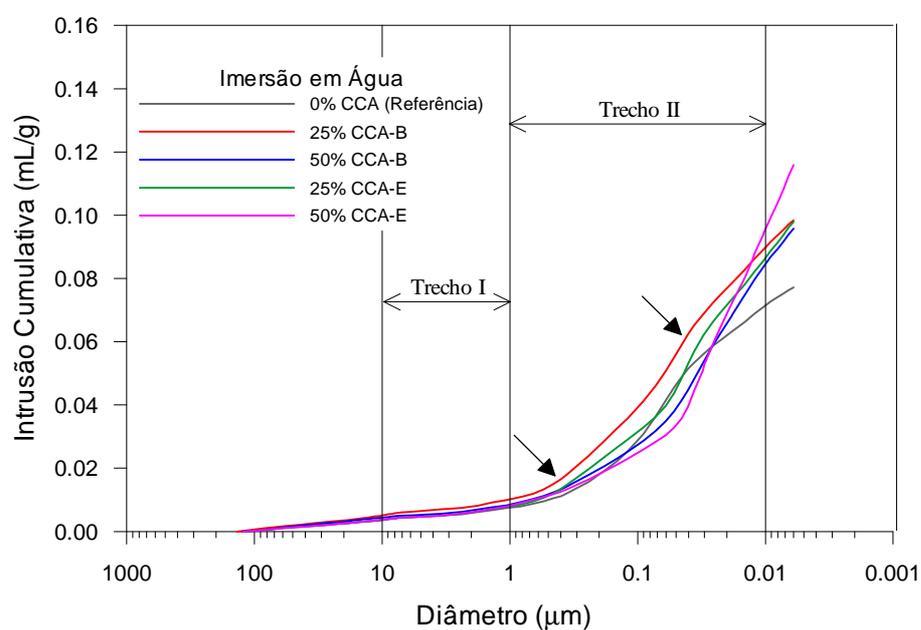


Figura 79: volume de mercúrio intrudido acumulado para todas as amostras imersas em água em função do diâmetro dos poros.

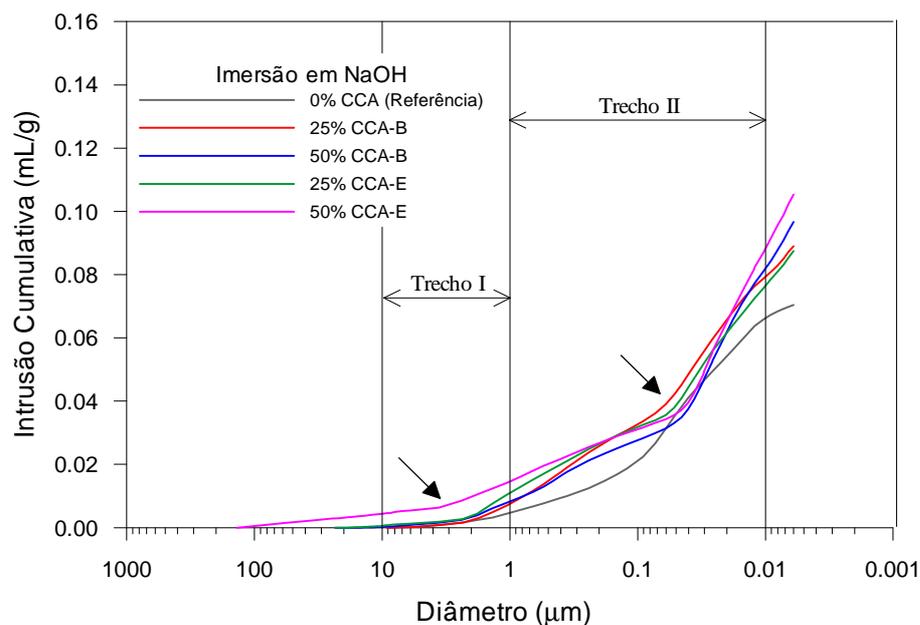


Figura 80: volume de mercúrio intrudido acumulado para todas as amostras imersas em solução a 80°C em função do diâmetro dos poros.

De acordo com a Tabela 20 a porosidade total não foi alterada, mas pequenas diferenças podem ser observadas quando se analisa as curvas de diâmetro dos poros x intrusão cumulativa. Para facilitar a análise dividiu-se a curva em dois trechos (I e II) que mostram taxas de incremento de mercúrio diferenciadas e onde ocorre uma mudança na direção da curva. No trecho I, as misturas nas duas condições apresentaram incrementos pequenos de intrusão entre 10 e 1 μm uma descontinuidade dos poros.

Segundo alguns autores, entre eles, Neto (2002) e Kulakowski (2002), a verticalização da curva obtida neste tipo de ensaio pode indicar uma maior comunicação entre os poros, e as mudanças de direção da curva, podem indicar uma ruptura na comunicação para determinada faixa de diâmetro. Neste mesmo sentido Sato (1998) define o diâmetro limite como a menor dimensão do poro acima da qual se estabelece uma trajetória de poros conectados de uma extremidade a outra da amostra, determinado pela inflexão da curva de porosidade acumulada. O diâmetro limite é freqüentemente citado como parâmetro de durabilidade, pois a conectividade dos poros influencia a entrada de agentes agressivos em concretos e

argamassas, portanto um diâmetro limite menor significa maior dificuldade na entrada de agentes agressivos.

O ponto de inflexão para as amostras imersas em água, conforme indicado no gráfico, é bastante próximo comparando-se a mistura de referência com as misturas com CCA e situa-se entre 0,5 e 1 μ m. Nestes sentido todas as misturas apresentam uma facilidade de ingresso de agentes agressivos.

Quando se compara o comportamento das misturas imersas em água com as misturas imersas em solução, no trecho II, observa-se que a verticalização é mais próxima para as misturas imersas em água apontando uma provável comunicação entre os poros, com algumas diferenças em relação ao teor de CCA incorporado.

Nas amostras imersas em solução observa-se uma quebra na verticalização das curvas (conforme indica a seta) denotando uma provável descontinuidade nos poros entre 0,04 e 0,07 μ m, trecho II, nas misturas com CCA. Para as misturas com CCA observou-se uma descontinuidade das curvas, na faixa entre 0,04 μ m e 10 μ m. Como os corpos-de-prova com CCA, principalmente os teores de 25% apresentaram grande fissuração, e às vezes a exsudação de um produto esbranquiçado semelhante a um “gel”, tal fato pode estar associado a formação de produtos expansivos não só na interface agregado/pasta como também nos poros capilares impedindo, de certa forma o ingresso da substância agressiva. Ressalta-se que se faz necessário um estudo mais aprofundado no sentido de elucidar a influência da formação destes produtos, originários das reações de expansão, na distribuição dos poros das amostras.

Nas Figuras 81 a 85 são apresentados os gráficos de intrusão incremental de mercúrio em função do diâmetro dos poros. Novamente observa-se uma faixa maior de incremento de mercúrio na região de poros capilares entre 0,01 e 0,4 μ m.

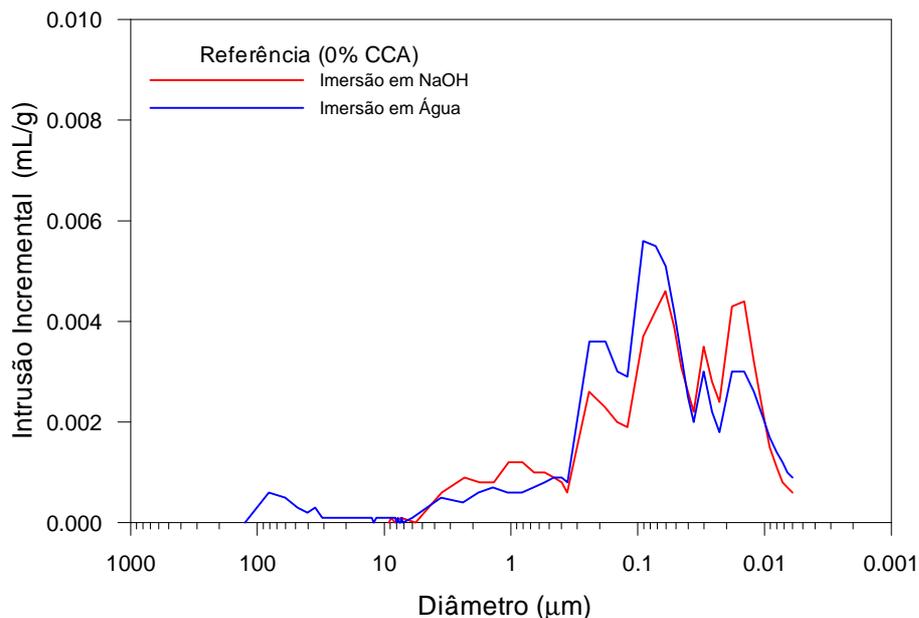


Figura 81: evolução do incremento de mercúrio para as amostras sem CCA imersas em água e solução a 80°C em função do diâmetro dos poros.

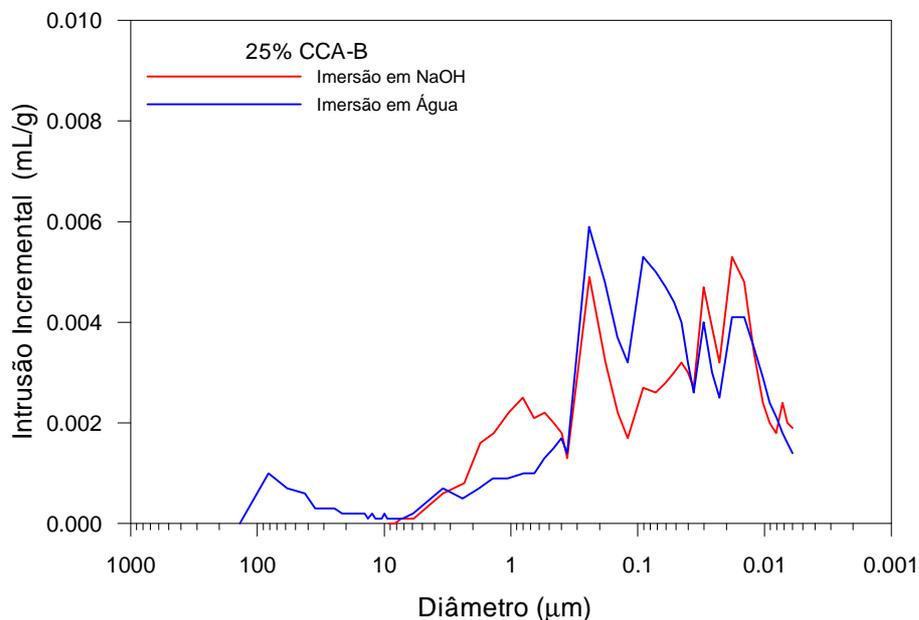


Figura 82: evolução do incremento da porosidade para as amostras com 25% de CCA-B imersas em água e solução a 80°C em função do diâmetro dos poros.

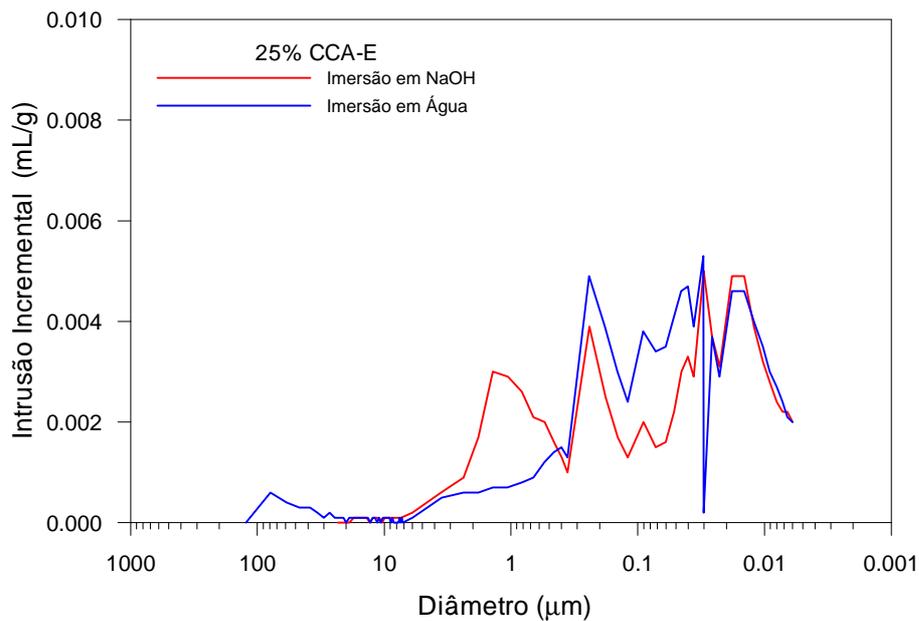


Figura 83: evolução do incremento da porosidade para as amostras com 25% de CCA-E imersas em água e solução a 80°C em função do diâmetro dos poros.

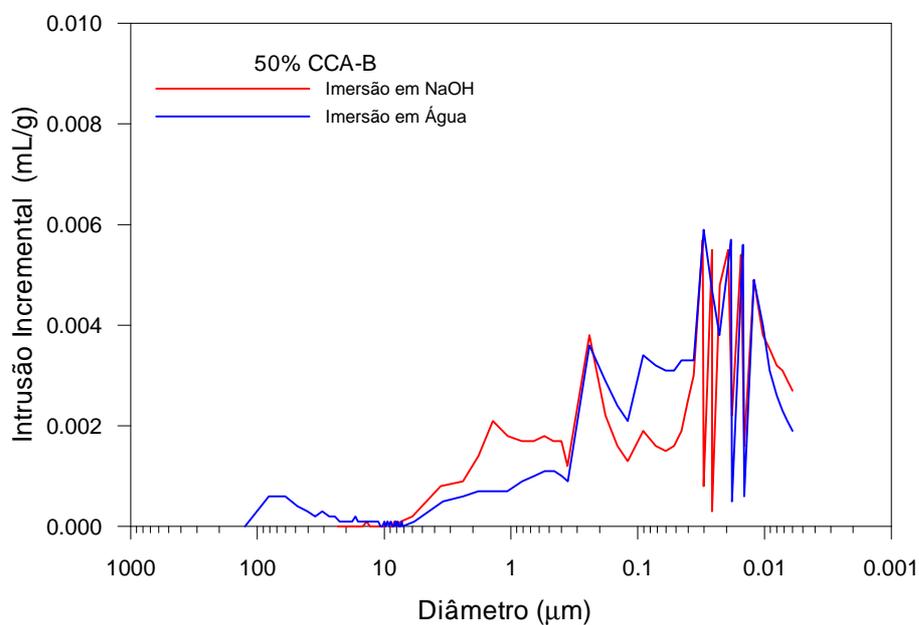


Figura 84: evolução do incremento da porosidade para as amostras com 50% de CCA-B imersas em água e solução a 80°C em função do diâmetro dos poros.

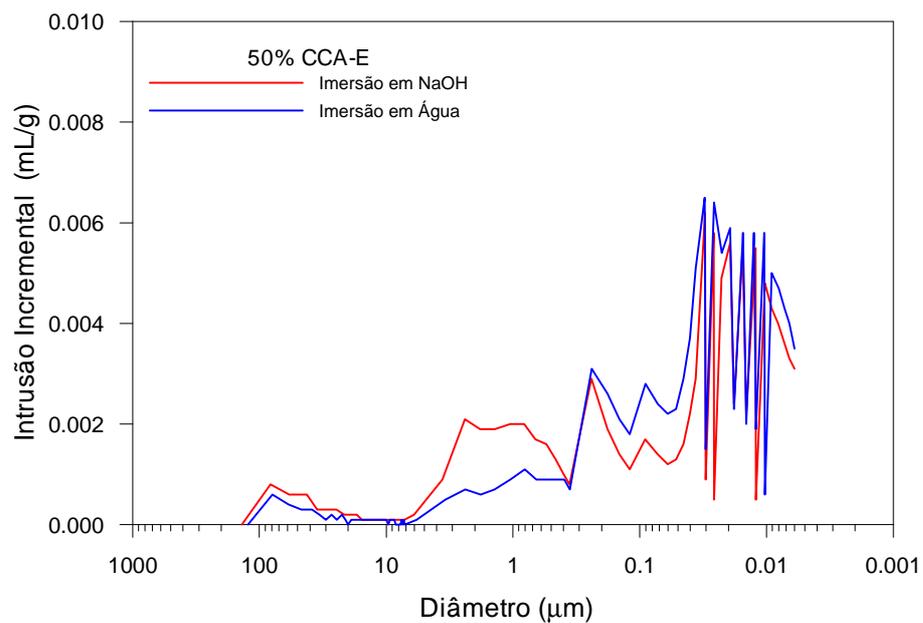


Figura 85: evolução do incremento da porosidade para as amostras com 50% de CCA-E imersas em água e solução a 80°C em função do diâmetro dos poros.

5.4 INVESTIGAÇÃO DA MICROESTRUTURA ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DE TRANSMISSÃO (MET)

Em função dos resultados apresentados pelas misturas com 25% e 50% de CCA-B e CCA-E obtidos no ensaio acelerado, foi estabelecido um programa de investigação microscópica com o objetivo de analisar dois aspectos: a microestrutura da CCA-B e a microestrutura de amostras provenientes das barras submetidas ao ensaio acelerado com 25% e 50% de CCA-B e CCA-E.

A análise microestrutural da CCA teve como objetivo avaliar as características morfológicas do material bem como detectar as causas da provável “reação deletéria”. A análise microestrutural dos corpos-de-prova extraídos das barras teve como objetivo a identificação da formação de gel silico-alcálico, nas bordas de interface pasta-agregado, bem como a sua composição química, principalmente a relação CaO/SiO_2 e a identificação de outras reações no entorno das partículas de CCA.

Considerando-se a dificuldade de preparar uma pequena região específica como área eletrons-transparente (para esse fim necessita-se de um FIB-*focus ion beam*) a análise do gel na interface pasta/agregado foi feita em uma amostra opala/pasta e um gel resultante da RAS proveniente da barragem de Furnas, M.G. Conforme apresentado no capítulo 4, utilizou-se como análise complementar, a MET na caracterização do gel.

Serão apresentados nos itens subseqüentes as imagens e espectros EDS mais representativos em relação a cada tópico abordado.

5.4.1 Análise da Microestrutura da Cinza de Casca de Arroz por MEV e MET

A microestrutura das cinzas foi observada através das imagens obtidas no MEV por elétrons secundários. Observa-se, na Figura 86, partículas de CCA-B e CCA-E de diversos tamanhos.

Na imagem da amostra CCA-B observa-se partículas de diversos tamanhos, enquanto que na CCA-E escolheu-se um grão maior para mostrar a diferença de empacotamento dos subgrãos. Os fragmentos menores também ocorrem na CCA-E. As partículas de CCA-B possuem dimensões variadas formando aglomerados fechados, mais densos e com textura lisa, enquanto que as partículas de CCA-E se aglomeram em flocos menos densos.

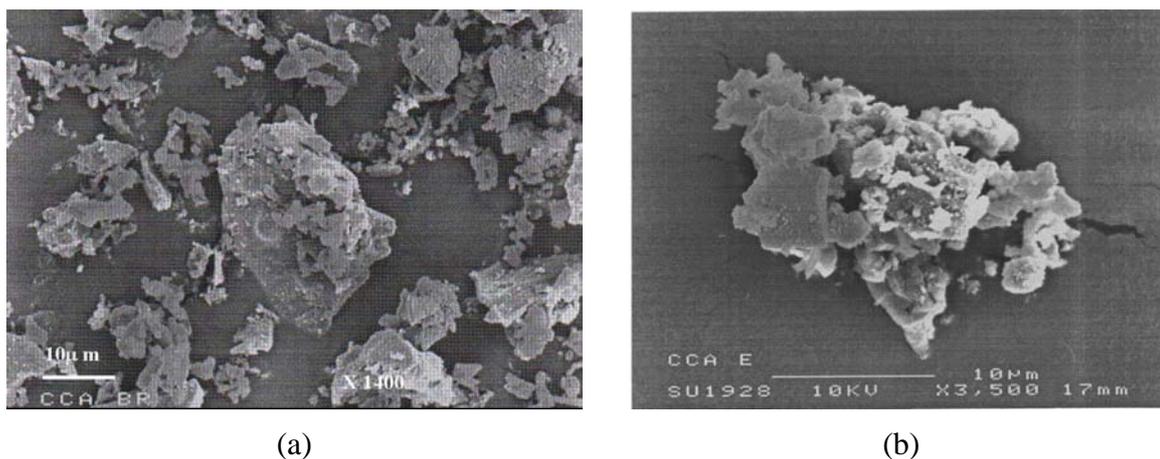


Figura 86: aspecto da morfologia das cinzas de casca de arroz estudadas, imagem obtida no MEV por elétrons secundários: a) CCA-B; b) CCA-E.

Apenas a amostra CCA-B que se mostrou ineficaz na redução da expansão, para alguns teores e tipos de agregado, foi preparada para investigação por microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando-se a preparação de amostras em pó descrita no capítulo 4.

No MET é possível fazer micro-análise com resolução nanométrica distinguindo subgrãos de sílica em vários pontos da partícula. No modo difração é possível distinguir o grau de cristalinidade da amostra. Diferentes arranjos de policristalinos a amorfos mostram difratogramas característicos, como foi detalhado no capítulo 4. No caso da amostra analisada na Figura 87 as regiões claras apresentaram difratogramas com anéis difusos, característicos de materiais amorfos, e as regiões escuras difratogramas característicos de materiais policristalinos.

Esta variação no arranjo atômico da amostra confirma a cristalinidade parcial do material, com uma matriz amorfa em torno de partículas cristalinas o que provavelmente explica a sua reatividade como pozolana.

Diversos autores têm relatado a ocorrência de reações expansivas semelhantes a RAA, mais especificamente RAS na presença de materiais pozolânicos e cimentantes como a cinza volante, a sílica ativa densificada e não densificada e a escória granulada de alto-forno, quando na presença de substâncias alcalinas. Ferret et al. (1999), Livingston et al. (1999), Arjunam (2001) e Malvar (2005) relatam os efeitos da ativação por álcalis na sílica ativa e cinza volante. Esta ativação é também chamada de zeolificação, termo que se refere ao mineral zeolita, pois através da ativação destes materiais com álcalis gera-se uma zeolita sintética.

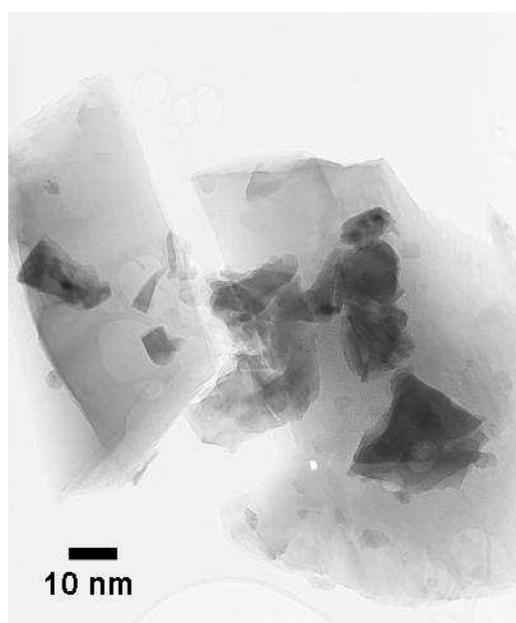


Figura 87: aspecto da microestrutura da CCA-B obtida no MET, modo imagem (60000x)

Ferret et al. (1999) comentam que a zeolita consiste basicamente de alumino-silicatos que possuem um estrutura cristalina tridimensional composta de tetraedros do tipo TO_4 (T= Si, Al, Fe, P) ligados por átomos de oxigênio. Segundo os autores esta estrutura, da zeolita, faz com que o material apresente alta estabilidade quando desidratada, alta condutividade elétrica,

baixa densidade, alto nível de hidratação, entre outras características extremamente atrativas para a sua aplicação em diferentes setores industriais.

As adições minerais consistem basicamente de alumino-silicatos e podem ser utilizadas na produção de zeolitas sintéticas. As cinzas volantes, por exemplo, que são compostas basicamente de alumino-silicatos do grupo 1A (Na e K) e do grupo 1B (Ca e Mg) e relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,1$; podem ser tratadas por métodos químicos, ou ativadas com NaOH; de forma a alterar a sua estrutura cristalina e transformá-las em zeolita.

Ferret et. al, (1999), apresenta resultados da formação de *hydroxisodalita* (H-zeolita) e *philipsita* (p-zeolita), quando uma cinza volante foi colocada em contato com uma solução de NaOH (3,5N) em diferentes temperaturas que variaram em (40, 60 e 100 °C), durante 12 dias.

Os autores avaliaram os produtos oriundos da ativação por DRX e MEV. Na DRX foi constatada a formação de quartzo, mulita, hematita e faujasita, após o tratamento com NaOH. As imagens obtidas em MEV mostram que ocorreu a nucleação de novos minerais sobre a cinza volante modificando a microestrutura da amostra, conforme pode ser visto na Figura 88.

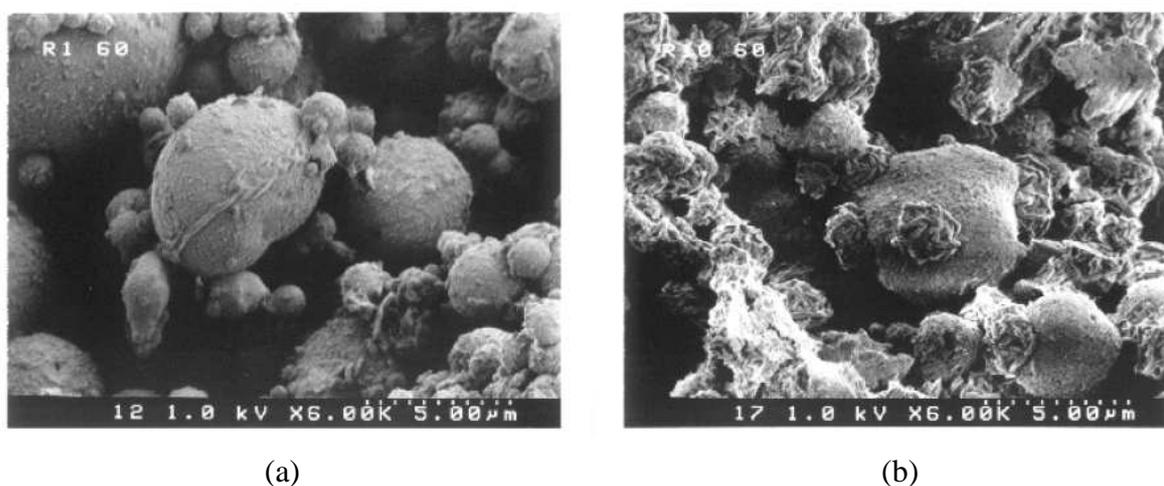


Figura 88: imagem em MEV por elétrons secundários de uma cinza volante tratada com NaOH a 60°C: (a) após 1 dia e (b) após 12 dias (fonte: FERRET et al., 1999).

Para avaliar a possível ativação da CCA-B pela presença do NaOH, colocou-se a CCA-B em contato com uma solução de 1M de NaOH, durante 24 horas a 21°C.

Após 24 horas a amostra foi seca em estufa, homogeneizada e metalizada para observação no MEV. A Figura 89 mostra a imagem obtida da CCA-B após contato com a solução.

Comparando-se a Figura 88 com a Figura 89, observa-se que a CCA-B, após contato com a solução de NaOH, apresentou modificações na sua microestrutura. Observou-se, como na cinza volante da Figura 88, a deposição de cristalitos provocando, uma alteração na textura da sua superfície (região em destaque) e fissuras. Estas alterações texturais podem aumentar a sua superfície de reação, tornando a cinza mais reativa.

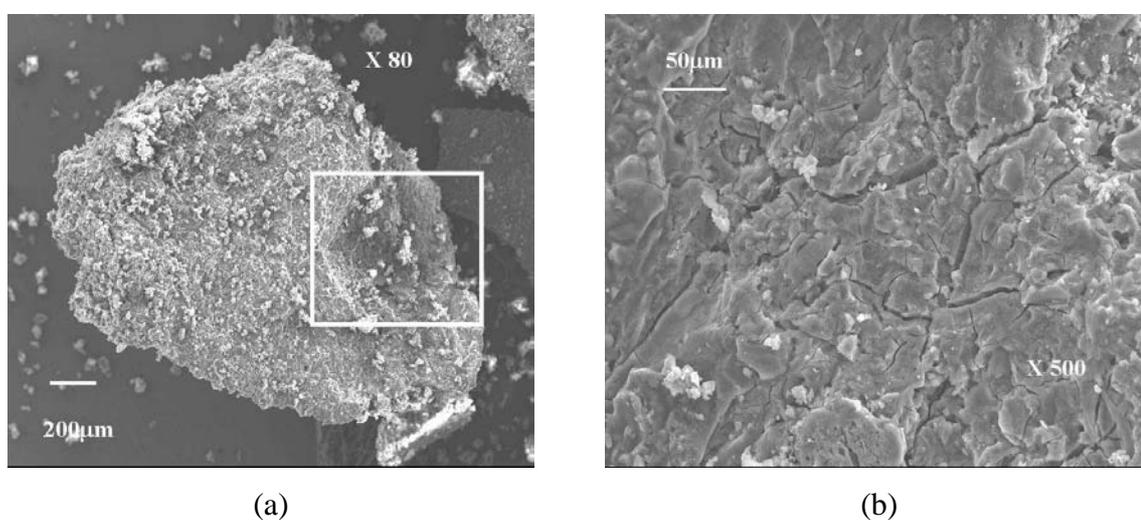


Figura 89: aspecto da CCA-B em MEV por elétrons secundários: a) aspecto da partícula de CCA-B após 24 horas de imersão em solução de 1M NaOH (80x); b) região da amostra ampliada indicando alteração na superfície da partícula de CCA-B (500x).

Faz-se necessário um estudo direcionado à identificação dos produtos cristalizados, à influência da temperatura da solução alcalina na formação destes produtos, e às possíveis interações como outras soluções alcalinas.

5.4.2 Análise da Microestrutura das Barras Submetidas ao Ensaio Acelerado

A análise da microestrutura das barras submetidas ao ensaio acelerado, foi realizada em amostras fraturadas e em amostras embutidas. Nas amostras fraturadas obtiveram-se informações morfológicas dos produtos de reação, com algumas análises EDS, que auxiliaram na identificação destes produtos. Nas amostras embutidas e polidas foi possível a realização de análise por EDS de forma semi-quantitativa, principalmente nos locais onde se constatou a presença de gel ou produtos de reação nas bordas de reação, vazios, e produtos de reação. A análise da microestrutura foi realizada segundo um plano de amostragem, o qual denominou-se de “ocorrência”. Neste tipo de análise, com coordenadas definidas em diferentes pontos no espaço, não é possível aplicar tratamentos estatísticos convencionais utilizados em dados univariados.

5.4.2.1. Análise das Amostras Fraturadas

Na investigação das amostras fraturadas, por elétrons secundários, apresentando fissuras de secagem, observou-se a presença de material com textura lisa e em alguns poros uma cristalização. Este material foi identificado como gel resultante da reação RAS e apresentou morfologias variadas nas amostras, Figuras 90 e 91. Diversos autores têm constatado produtos de semelhante morfologia (LOUARN et al., 1993; HASPARYK, 1999). Estas formações foram observadas tanto nas amostras com CCA (25% e 50%) como nas amostras sem CCA (0%), e em todos os agregados analisados.

5.4.2.2. Análise das Amostras Polidas

Na investigação das amostras polidas por elétrons retro-espalhados, pode-se observar a diferença na intensidade de fissuração ocorrida nas amostras 0%, 25% CCA-B e 50% CCA-B para todos os agregados investigados. As observações concentraram-se principalmente na

identificação de partículas de CCA-B, de material equivalente ao gel da RAS, de materiais constituintes da pasta.

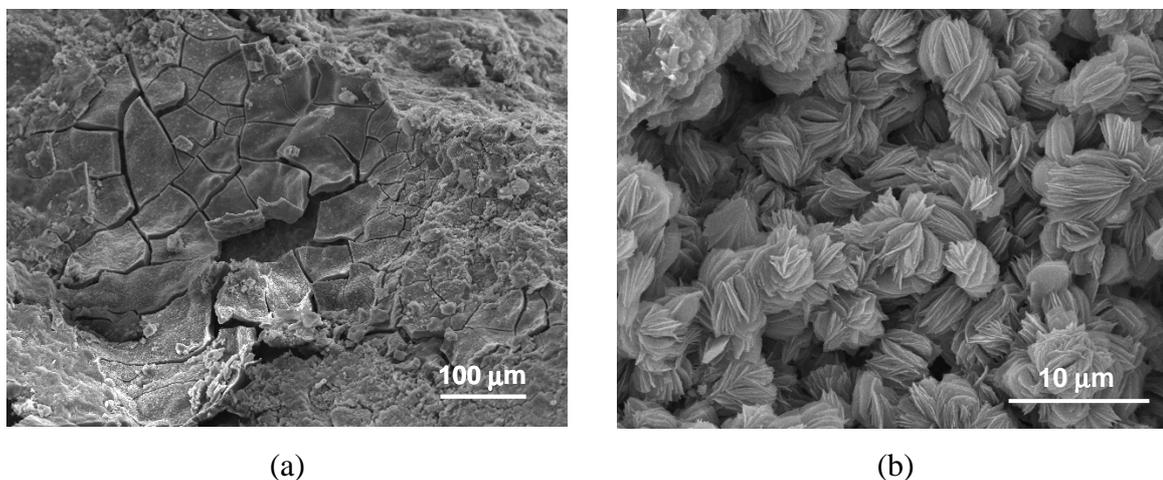


Figura 90: Imagem em MEV por elétrons secundários da amostra com 25% de CCA-B e basalto B: a) apresentando gel maciço gretado sobre o agregado (x 200); b) apresentando produtos cristalizados nos poros (3000x).

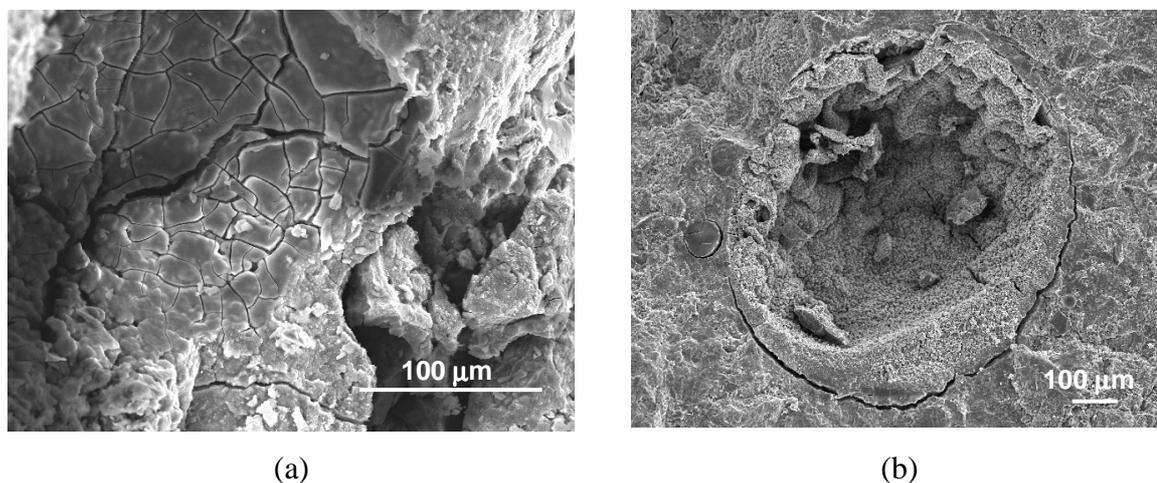


Figura 91: imagem em MEV por elétrons secundários de amostra com 50% CCA-B: a) apresentando detalhe de gel gretado sobre agregado (400x); b) apresentando gel gretado dentro de um poro (90x).

5.4.2.2.1 Ocorrências em Amostras sem Cinza de Casca de Arroz

As amostras com 0% de CCA e diversos tipos de agregados (basalto B, basalto BGO, granito GRA e riódacito R) foram polidas e observadas no modo elétrons retro-espalhados no MEV. Pode-se observar que o agregado (A) apresenta uma textura maciça em diversos tons de cinza, enquanto que a pasta aparenta ser mais porosa de tom cinza claro (P). As partículas brancas (CA) foram identificadas por EDS como grãos de cimento anidro (não hidratado). As partículas de cinza de casca de arroz (CCA) em tom cinza claro foram identificadas por EDS. Sem adição de CCA, as maiores expansões ocorreram com o granito, o basalto B, o riódacito e o basalto BGO, embora todos os valores tenham ultrapassado os limites estabelecidos pela ASTM C 1260/94 aos 16 dias. Na Figura 92 observa-se uma microfissuração generalizada na matriz cimentícia, e fissuras nas bordas dos agregados (d) ou atravessando o agregado (a).

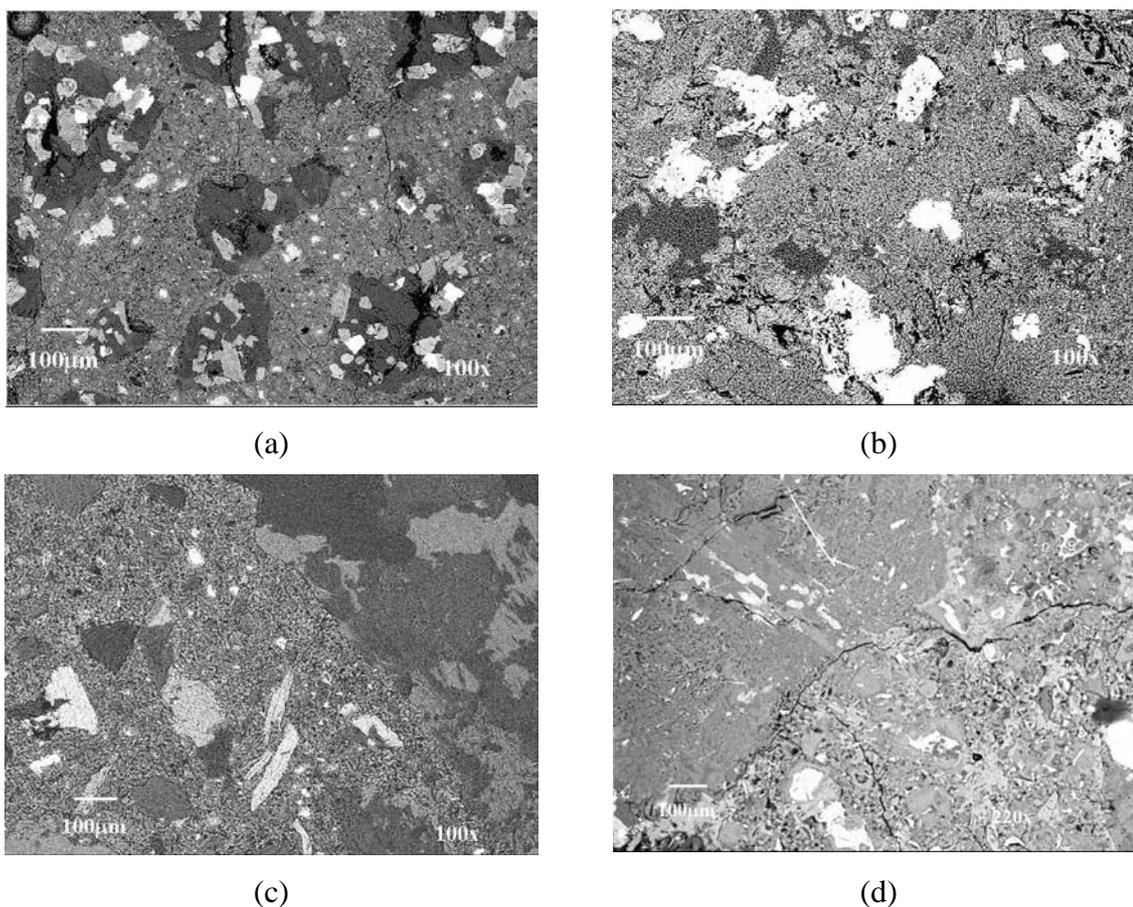


Figura 92: a) imagem em MEV-BSE das amostras após ensaio acelerado e sem adição de CCA: a) basalto BGO; b) riódacito; c) granito; d) basalto B.

Para a observação de produtos de reação, procurou-se identificar estes produtos nas bordas de contato pasta/agregado (*reaction rim*), nos poros da amostra, e ao longo de fraturas.

O aspecto do gel silico-alcalino proveniente da RAA pode ser visto na Figura 93, onde se observa um vazio preenchido por um produto, que apresentou no EDS uma baixa relação C/S (ICa/ISi), indicando ser um gel proveniente da RAS e expansivo.

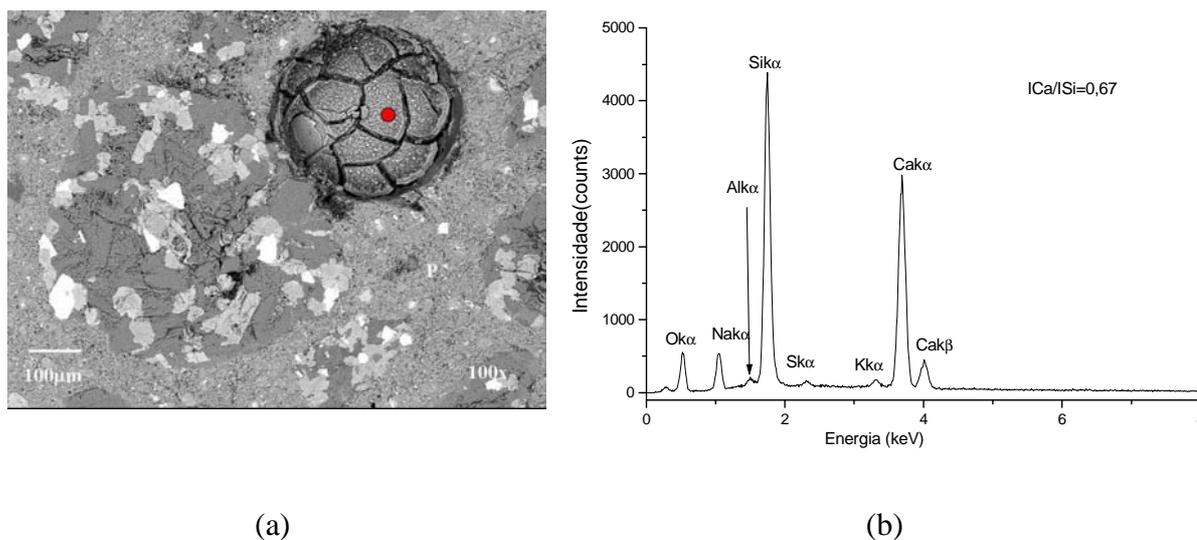


Figura 93: imagem em MEV da amostra BGO e sem adição de CCA: a) detalhe do gel inserido em um vazio da matriz; b) espectro EDS indicando a formação de gel de baixa relação C/S

Thomas e Bleszynski (1998) verificaram que em concretos sem adição mineral, submetidos a RAA, normalmente detecta-se a presença de gel em poros e preenchendo fissuras, normalmente perpendiculares à interface pasta/agregado atravessando a pasta e se conectando com outras fissuras. Este tipo de formação foi constatado nas amostras R, GRA, BGO e B sem adição de CCA. Nas amostras com 25% e 50% de CCA, não se localizou a presença de gel, com baixa relação Ca/Si no interior de vazios, e nem em regiões microfissuradas. Na Figura 94, observa-se a presença de um produto de reação, similar ao observado na Figura 93, porém os espectros de EDS mostraram uma variação na relação C/S ao longo do produto.

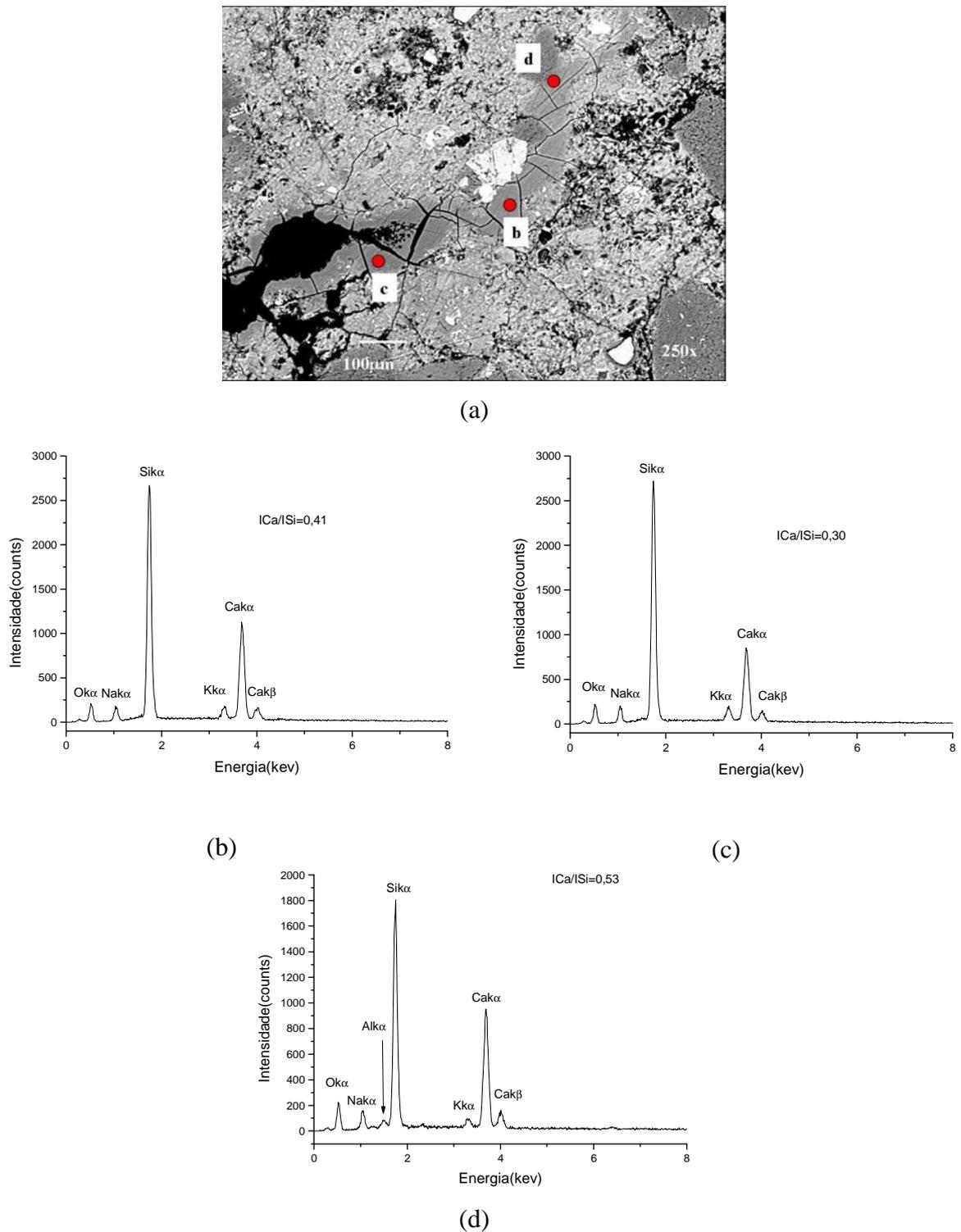
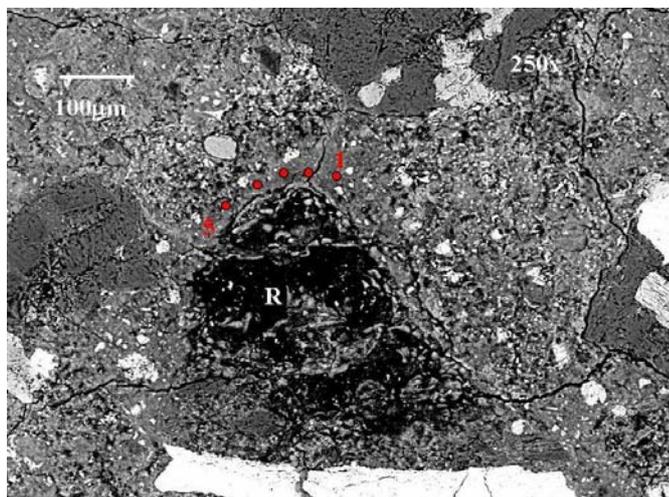
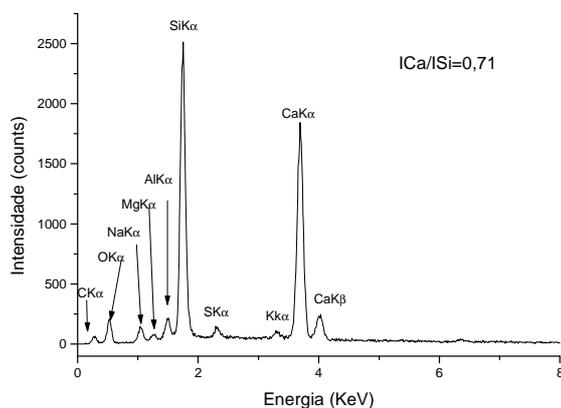


Figura 94: imagem em MEV da amostra com agregado riódacito e sem adição de CCA: a) detalhe do gel ao longo de uma microfissura; b), c) e d) espectros EDS indicando a variação da relação C/S ao longo da microfissura.

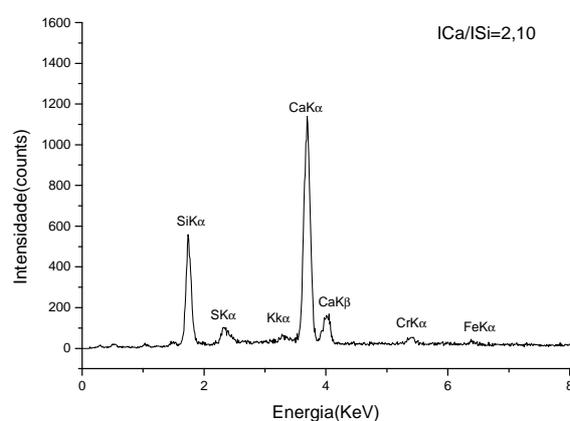
Na Figura 95 observa-se outra formação de gel encontrada em uma amostra sem CCA e basalto BGO. Nos espectros apresentados na Figura 95 e 96 constata-se a variação da relação C/S ao longo de uma região escura (provavelmente um vazio com resina R).



(a)



(b)



(c)

Figura 95: imagem em MEV da amostra BGO sem adição de CCA: a) detalhe do gel ao longo de uma microfissura; b) e c) espectros EDS indicando a variação da relação C/S ao longo da microfissura, sentido anti-horário de 1 a 5.

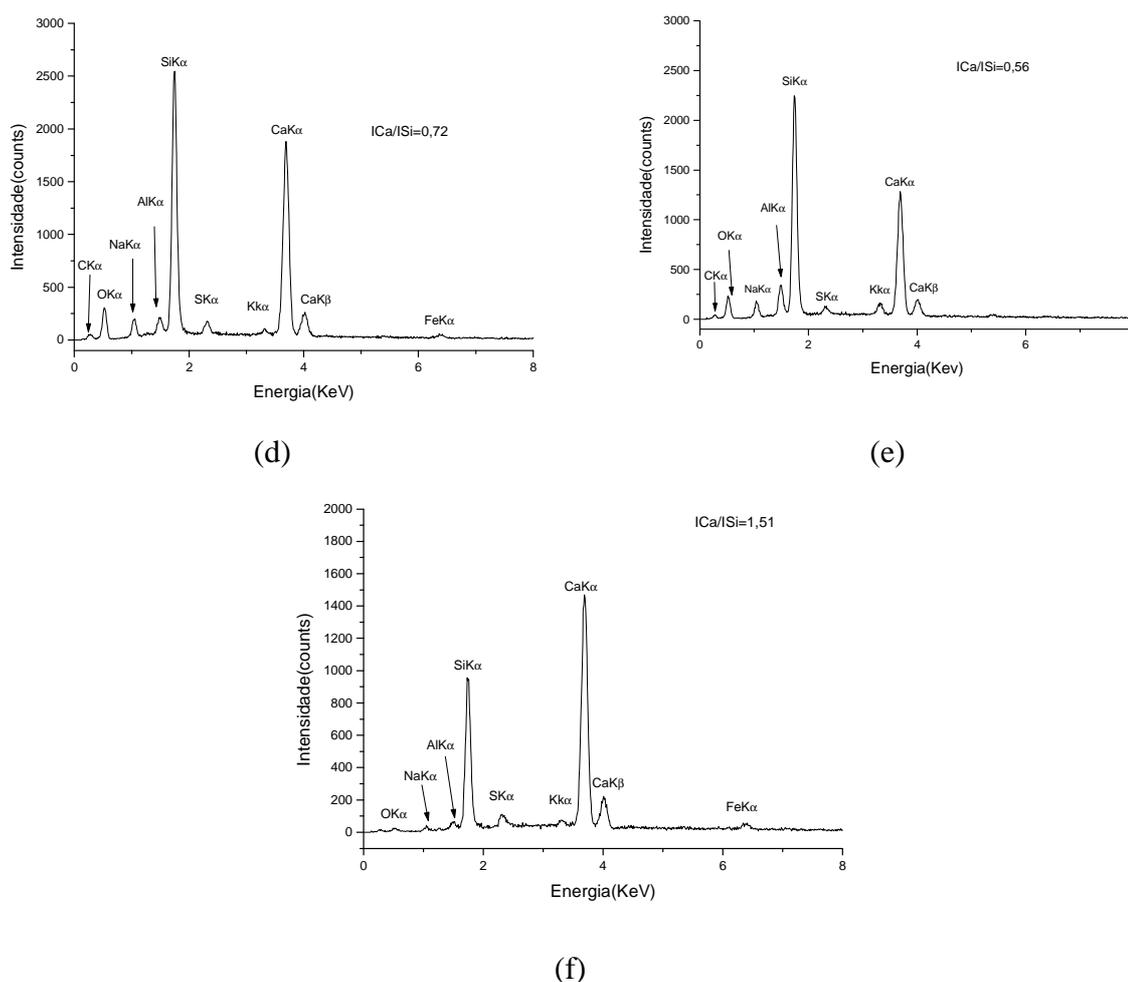


Figura 96: imagem em MEV da amostra BGO sem adição de CCA: d), e) e f) espectros EDS indicando a variação da relação C/S ao longo da microfissura (continuação da Figura 95).

Observa-se nas Figuras 94 a 95, que a formação de gel com baixa relação C/S é variável, assim como a presença de Na e K, nas bordas de reação e em vazios presentes na matriz cimentícia.

5.4.2.2.2 Ocorrências em amostras com Cinza de Casca de Arroz

Nas Figuras 97 a 106 são apresentadas as imagens obtidas de amostras com CCA polidas, no modo por elétrons retro-espalhados. As observações concentraram-se principalmente na identificação de partículas de CCA-B, de material equivalente ao gel da RAS, e materiais

constituintes da pasta. O gel proveniente da reação que deveria se localizar na interface pasta/agregado, não foi facilmente identificado nestas amostras, comparativamente as amostras sem adição de CCA.

Dois aspectos podem ser constatados ao se observar as amostras com CCA: a diferença na intensidade de fissuração ocorrida nas amostras 25% CCA-B e 50% CCA-B; a fácil identificação de aglomerações de partículas de CCA constatadas por EDS, principalmente nas amostras com 50% (Figura 100) e microfissurações pontuais ocorridas em partículas de CCA e ao seu redor principalmente nas amostras com o teor de 25% (Figuras 102 à 106).

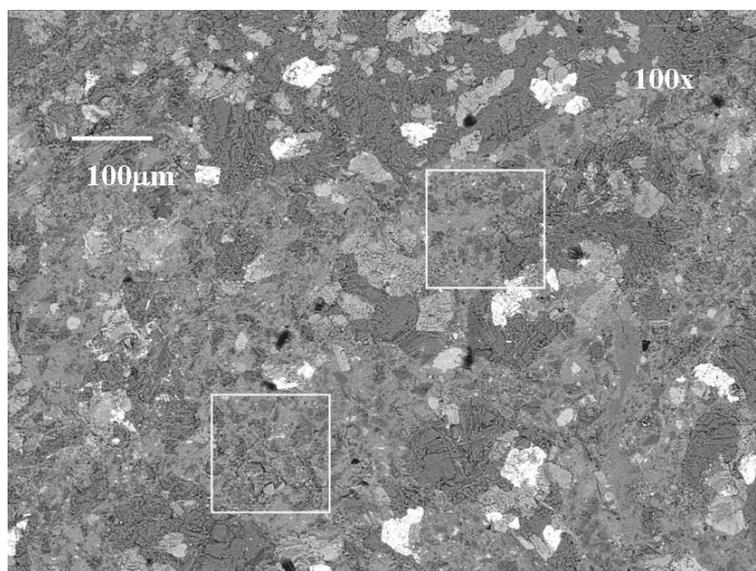


Figura 97: imagem da amostra 50% CCA-B e BGO, em detalhe aglomerações de CCA.

Na Figura 98 observa-se a matriz da amostra 25% CCA-B, com basalto B, completamente fissurada, o que justifica os valores altos obtidos na expansão. A Figura 99 mostra uma ampliação da região destacada na Figura 98, uma partícula de CCA.

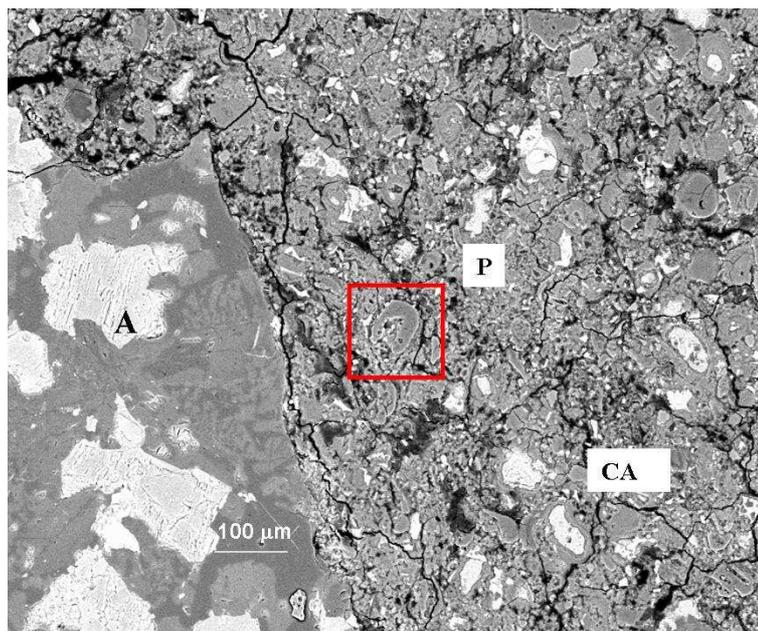


Figura 98: imagem da amostra contendo basalto B, com 25% de CCA. À esquerda agregado maciço e à direita a pasta fissurada. No detalhe uma partícula de CCA.

Foi realizada um perfil microanalítico por EDS (*linescan*) da partícula de CCA identificada nas Figuras 98 e 99. A microanálise foi realizada com aquisição de 60 pontos com um tempo de aquisição de 10 segundos para cada ponto. O resultados obtidos são apresentados na Figura 100.

Através do perfil de distribuição, mostrado na Figura 100, consegue-se identificar as regiões distintas correspondentes à pasta e à CCA. No trecho IV percebe-se a grande quantidade de sílica, em comparação ao trecho I e III. Chama a atenção a região que antecede o trecho I, em que aparece grande quantidade de sódio (Na) e alta relação C/S como também a região após o trecho III.

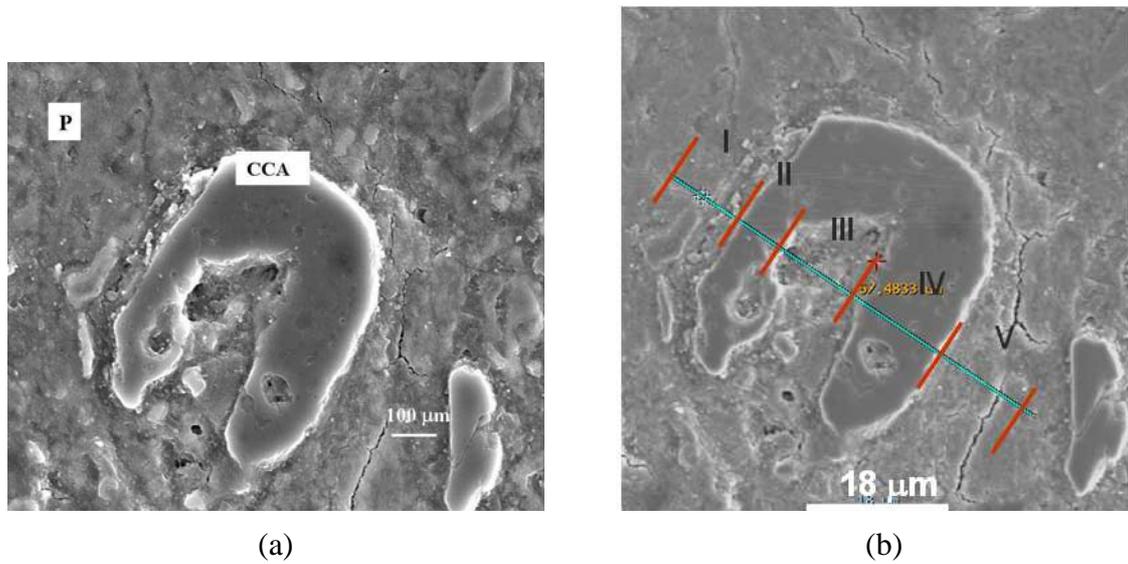


Figura 99: detalhe de uma partícula de CCA-B, basalto B: a) visão geral (1600x); b) microanálise em linha realizada na partícula (1600x).

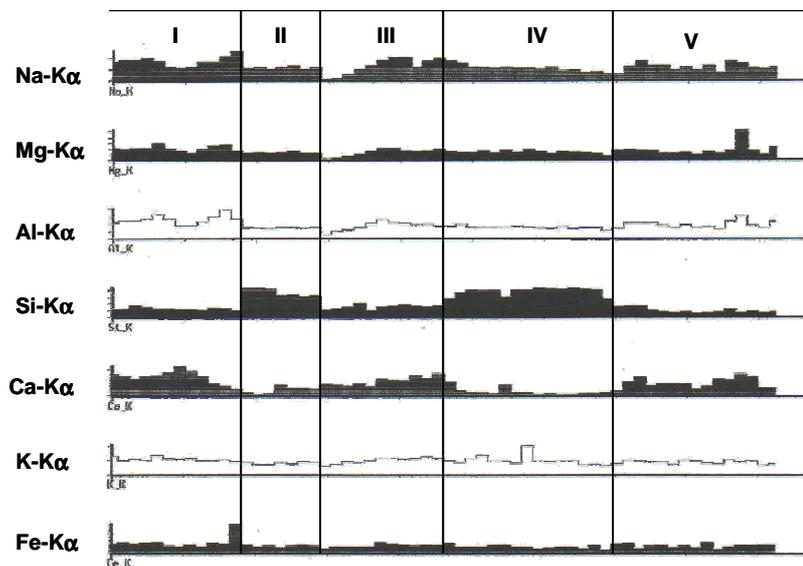


Figura 100: perfil de distribuição de alguns elementos (Na, Mg, Al, Si, Ca, K, Fe) realizado na partícula de CCA-B na matriz cimentícia.

Outra ocorrência semelhante foi encontrada em outra região da mesma amostra, Figura 101. Foram realizadas micro-análises por EDS em diferentes pontos ao redor das partículas de CCA. Os pontos analisados estão destacados na Figura 101. Os resultados da microanálise bem como das relações C/S são apresentados na Tabela 21.

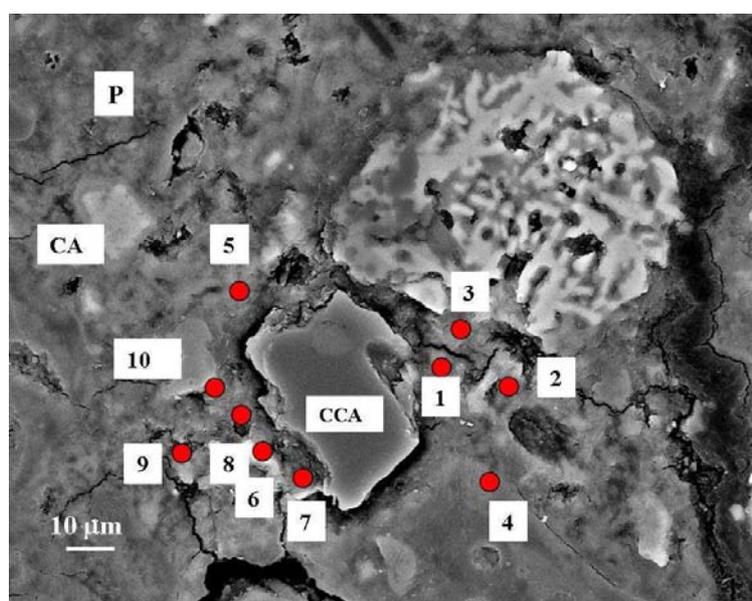


Figura 101: detalhe de uma partícula de CCA de uma amostra 25% de CCA-B e basalto B e os pontos analisados por EDS (1500x).

Tabela 21: resultados obtidos na microanálise dos pontos identificados na Figura 101.

PONTO	SiO ₂	CaO	CaO/SiO ₂
1	15,33	45,11	2,94
2	15,22	41,93	2,75
3	12,40	43,91	3,54
4	14,53	45,21	3,11
5	45,78	16,61	0,36
6	35,79	22,87	0,63
7	43,39	17,13	0,39
8	43,52	17,40	0,40
9	11,72	41,06	3,50
10	25,86	34,57	1,34

Na Figura 102 observa-se o aspecto da amostra com 50% CCA-B e basalto B. A fissuração não ocorreu de forma tão intensa quanto a observada na amostra 25% CCA-B. Foram analisados por EDS alguns pontos ao redor de partículas identificadas como CCA (99% SiO₂) apresentadas na Figura 102 e Tabela 22. A falta de nitidez na imagem 102b está associada a sua preparação.

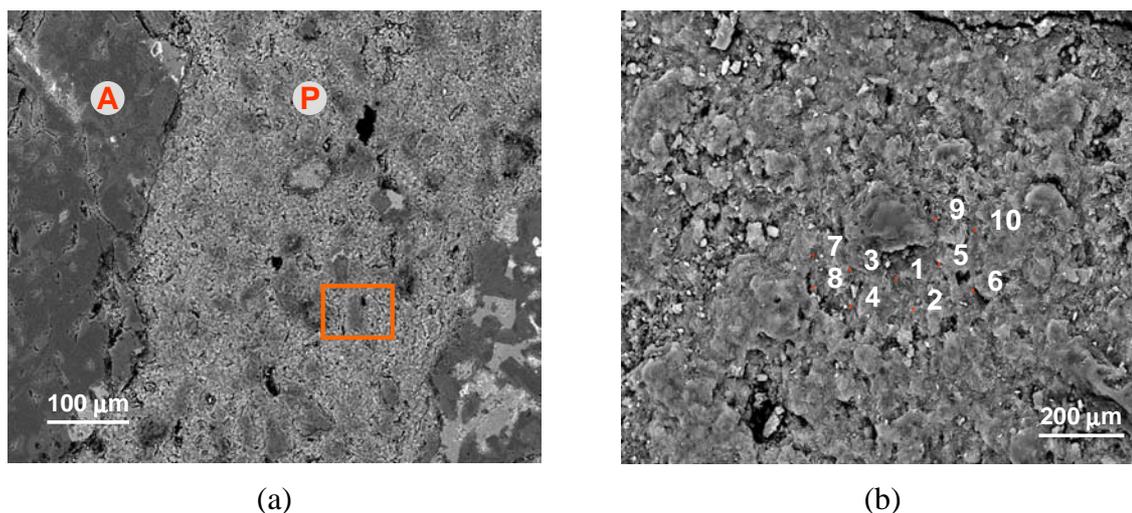


Figura 102: amostra 50% CCA-B e basalto B: a) visão geral (170x);
(b) detalhe dos pontos da microanálise por EDS (850x).

Tabela 22: resultados obtidos na microanálise por EDS dos pontos identificados na Figura 102

PONTO	SiO ₂	CaO	CaO/SiO ₂
1	25,43	36,62	1,44
2	35,46	23,88	0,43
3	54,39	8,78	0,16
4	11,54	50,73	4,39
5	9,18	47,98	5,23
6	34,55	27,78	0,80
7	55,53	8,90	0,16
8	15,15	45,50	3,0
9	34,35	24,98	0,73
10	12,54	45,65	3,64

Os valores encontrados na literatura da relação C/S para o C-S-H situam-se em 1,5 e 2,0. Sendo assim quanto maior a relação C/S, mais semelhante ao C-S-H (ou de um gel não expansivo) é o produto formado. Os pontos onde foram realizadas as micro-análises mostraram relações C/S variadas. De acordo com os resultados obtidos por Prezzi (1995) e Hasparyk (1999), quanto menor a relação C/S maiores as expansões resultantes evidenciando a formação de gel expansivo. À medida que a relação C/S aumenta, observam-se expansões reduzidas e gel de composição semelhante ao C-S-H.

Conforme comentado capítulo 3, vários são os fatores que influenciam a formação do gel da RAS. Em concretos com adições pozolânicas o mecanismo da formação do gel pelo qual as pozolanas restringem a expansão não é totalmente conhecido. Na maioria dos trabalhos se verifica que as pozolanas podem atuar de duas formas: na redução da alcalinidade da solução de água dos poros, na redução do cálcio disponível, e no refinamento da estrutura dos poros reduzindo a mobilidade iônica e a permeabilidade. Na situação em que é realizado o ensaio, em uma severa solução alcalina, a alcalinidade da água dos poros não chega a ser alterada. O refinamento da estrutura dos poros, nas misturas com 25% e 50% de CCA-B e CCA-E foi observado no ensaio de porosimetria. Nos ensaio de atividade pozolânica todos os teores de CCA-B e CCA-E ficaram abaixo da isoterma de solubilidade e nota-se uma grande diferença no índice de atividade pozolânica (IAP) nos teores de 50% de CCA-B e CCA-E.

A severa fissuração e conseqüente expansão observadas nas misturas com 25% de CCA-B e CCA-E pode estar relacionada ao seguinte fato: com 25% de CCA em substituição parcial do cimento o C-S-H secundário, da reação pozolânica, precipitou nos vazios capilares, fechando a porosidade capilar. Quando em contato com a solução alcalina os produtos formados pela reação álcali-agregado não encontraram espaço na pasta para se depositarem originando então a expansão.

Nas misturas com 50% de CCA, em função do elevado de teor de pozolana, formou-se pouco C-S-H secundário e restaram muitos grãos de CCA sem reagir. Conforme se observou na investigação da microestrutura houve fissuração da matriz, mas não o suficiente para gerar expansões, pois os produtos originados pela reação álcali-sílica encontraram espaço na matriz para se depositarem.

Cabe salientar que as misturas com 25% e 50% de CCA foram moldadas com a mesma relação água/cimento das misturas sem CCA, que é um parâmetro fixo da norma. Observou-se durante as moldagens uma dificuldade no adensamento das argamassas. Esta constatação também foi feita quando se variava o agregado, pois a forma e textura dos grãos influenciam também na trabalhabilidade da mistura. Valduga (2005), avaliou a influência da forma do agregado, da relação água-cimento e da consistência das argamassas no ensaio acelerado. Os resultados mostraram que quando a relação água-cimento é fixa, dependendo da forma do agregado, utilizado para a confecção das barras, as expansões podem ser alteradas.

Além da fissuração generalizada ocorrida nas amostras com 25% e 50%, observou-se também fissurações internas às partículas de CCA. Na Figura 103 e 104 estão mostrados uma imagem MEV e espectros por EDS dos pontos indicados em uma partícula de CCA em amostra com 25% de CCA-B com agregado GRA. A fissuração ocorreu de forma intensa, e observou-se a presença de vazios e alterações superficiais, que podem ter sido introduzidos na preparação da amostra ou ocorridos por lixiviação dos produtos da reação.

Na microanálise realizada nos pontos destacados, observou-se pequenas quantidades de Na e K e uma baixa relação C/S próxima a 1,0; indicando a formação de produtos não expansivos.

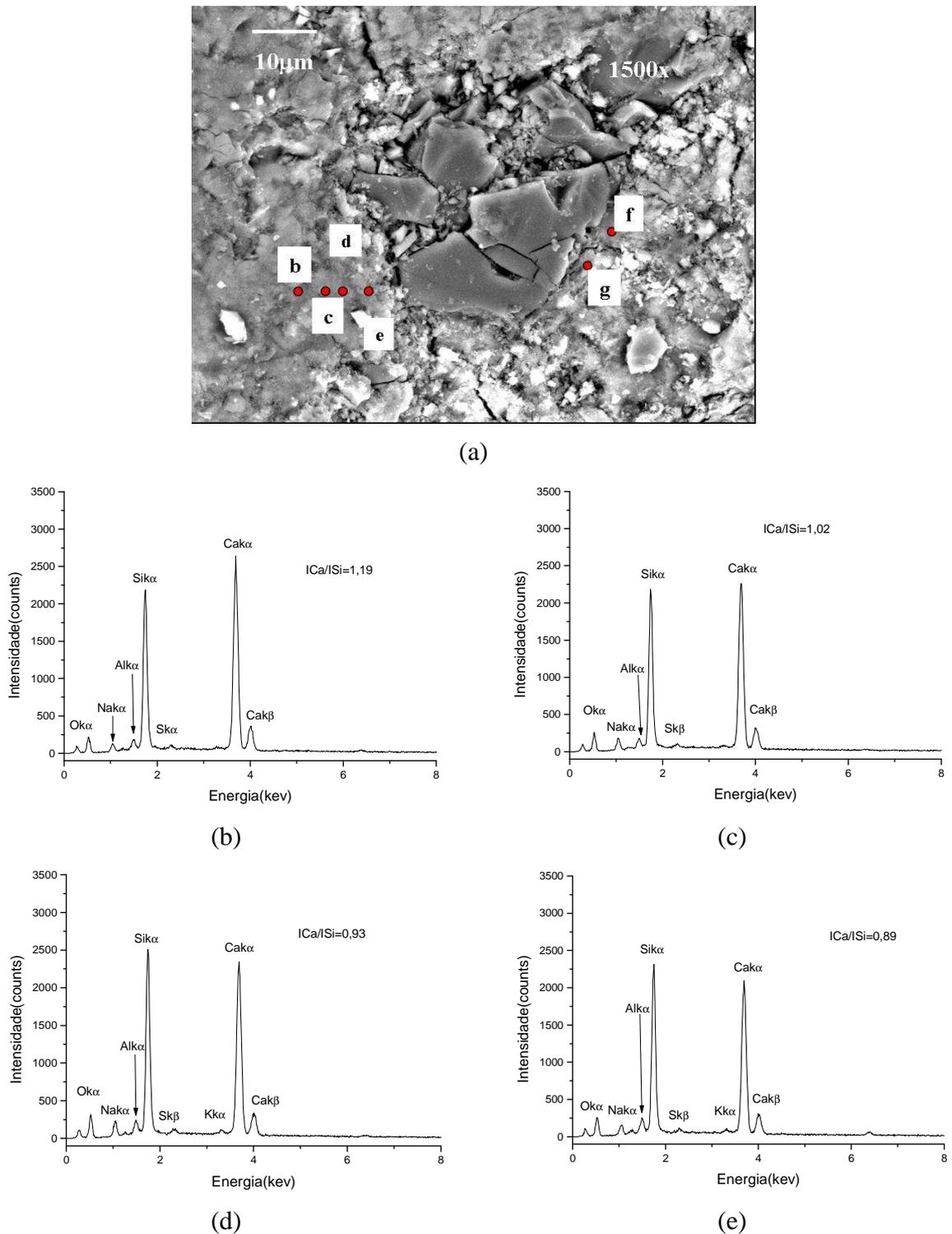


Figura 103: imagem da amostra 25% CCA-B: a) detalhe dos pontos de micro-análise por EDS; (b), (c), (d), (e) espectros de EDS correspondente aos pontos analisados.

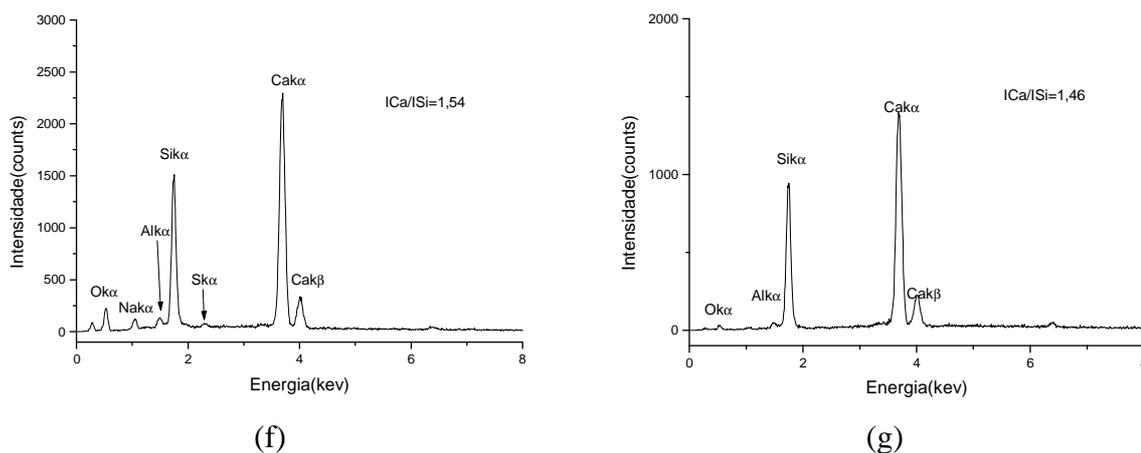


Figura 104: continuação da figura 103, espectros de EDS dos pontos (f) e (g)

As Figuras 105 e 106 mostram outra ocorrência identificada em algumas amostras com 50% de CCA. As partículas de CCA (em tom cinza escuro), apresentaram fissuração interna, evidenciando uma alteração volumétrica. Na interface da CCA com a pasta um vazio extenso pode indicar a remoção de material solúvel (corrosão).

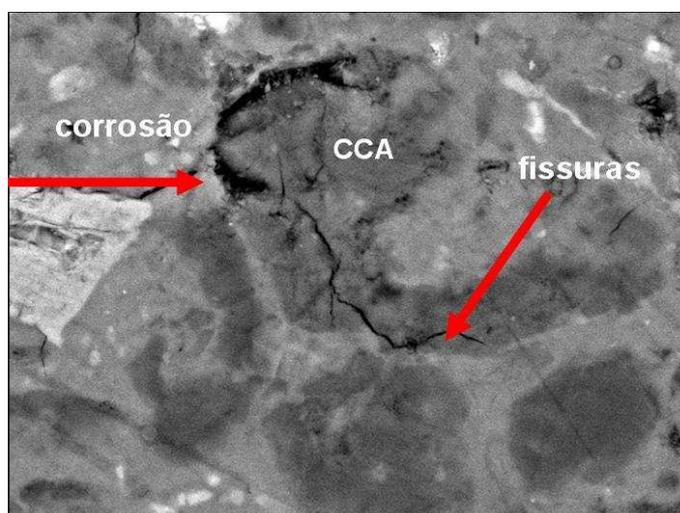


Figura 105: imagem da amostra 50% CCA-B, GRA onde se observa fissuração interna da partícula de CCA.

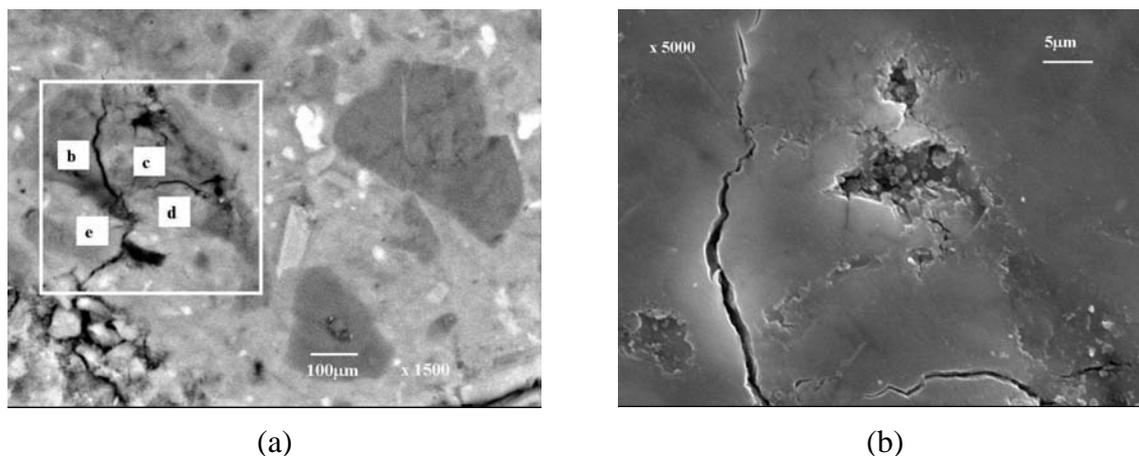


Figura 106: imagem de outro ponto da amostra 50% CCA-B, GRA onde se observa fissuração interna da partícula de CCA: a) imagem em BSE; b) detalhe da partícula de CCA destacada em (a) em SE

Vários autores têm constatado a formação de gel sílico-alcálico, semelhante ao da RAA, em concretos com sílica ativa não densificada, as quais estariam atuando como um “agregado reativo”.

Diamond (2004) constatou a formação de um gel com baixo teor de cálcio e a presença de sódio e potássio, em quantidades superiores ao normalmente encontrado, em concretos com sílica ativa densificada. O referido autor ressalta que esta reação localizada se diferencia da RAA convencional pela presença de alterações físicas, como fissuras perpendiculares às partículas de sílica e que se estendem em direção à pasta, depois da formação dos produtos. O autor ressalta que a presença de fissuras denota uma expansão da sílica ativa e uma aparente dissolução dos grãos, comum neste tipo de reação. A aparência da sílica ativa atacada é muito semelhante a que ocorre em opala em contato com a pasta quando submetida a RAA.

Na figura 106, constata-se uma reação semelhante à relatada por Diamond (2004), e os espectros de EDS, apresentados na Figura 107, correspondentes aos pontos (b), (c), (d) e (e), mostram uma baixa relação Ca/Si e a presença de Na e K. Esta ocorrência também foi encontrada em amostras com 25% de CCA, como pode ser observado nas Figuras 99 e 103.

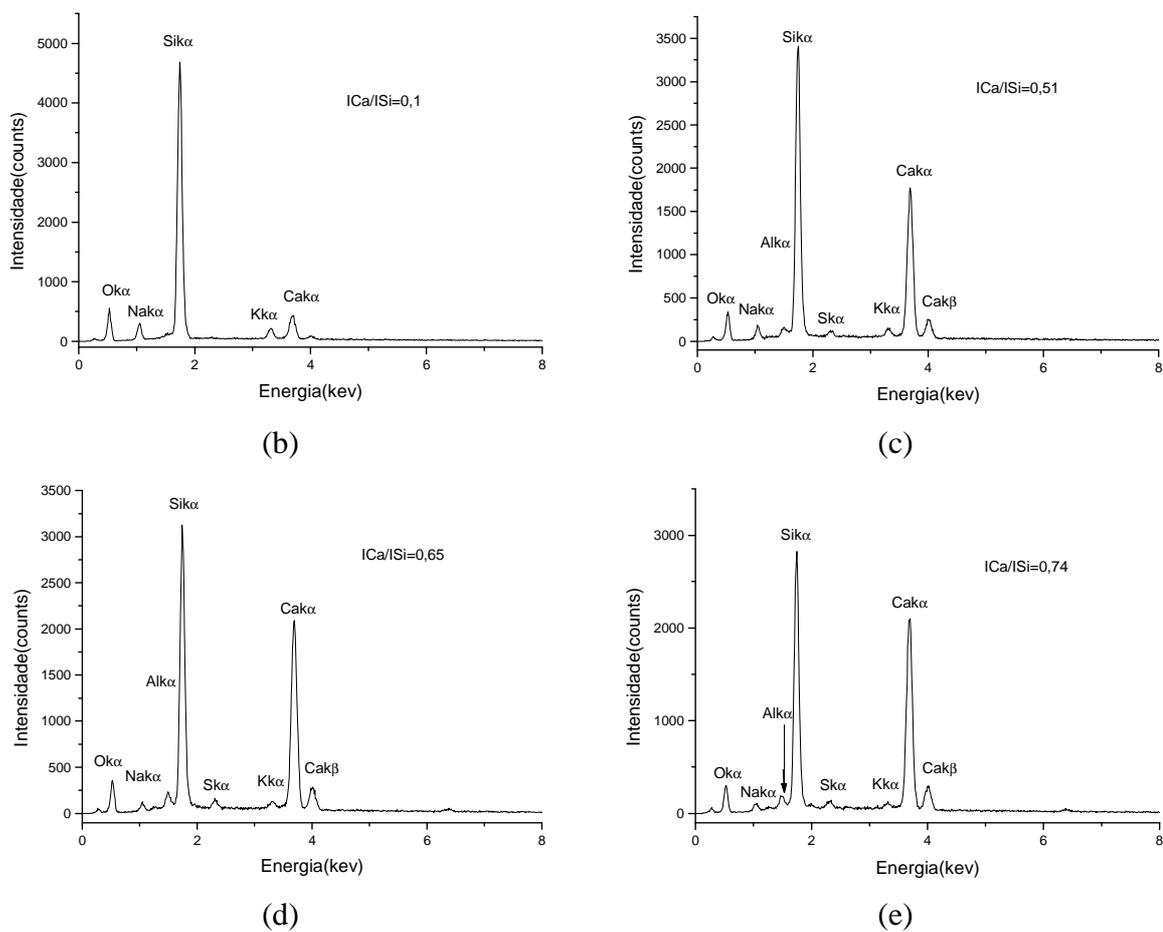


Figura 107: espectros de EDS correspondentes aos pontos b), c), d) e e) identificados na Figura 106.

5.4.3 Análise da Interface Pasta/Opala e de um Gel da Reação Álcali-Agregado

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é pouco utilizada para estudos na área da microestrutura do concreto devido a diferença na escala de homogeneidade do concreto e da resolução típica do MET. Acrescentando a isto a preparação de amostra trabalhosa e a exigência de ultra-alto vácuo, não surpreende que só recentemente alguns pesquisadores (GROVES, 2000; GOMES, 2000; RICHARDSON, 2004) têm utilizado a técnica no estudo da nanoestrutura do cimento, como por exemplo, na identificação da estrutura e composição do C-S-H.

O C-S-H é difícil de ser caracterizado quanto a sua morfologia e nanoestrutura, pois o seu desenvolvimento é afetado por muitos fatores, incluindo a composição do cimento, a relação água/cimento, a temperatura de cura, o grau de hidratação e a presença de adições minerais e químicas.

Richardson e Brough (2004), em análise de pastas de cimento com escória granulada de alto forno, identificaram a formação de dois tipos de C-S-H através do MET. O *inner product* e o *outer product*. O primeiro é um C-S-H na região ocupada por grãos de cimento ou escória (Figura 108a) e apresenta uma trama entrelaçada. O segundo é formado em locais onde inicialmente havia água (Figura 108b), apresentando agregados aciculares radiais. Estas morfologias diferentes conduzem ao preenchimento diferenciado dos poros e conseqüentemente a propriedades diferentes da pasta.

Richardson (2004) utilizou a combinação do MET em conjunto com a ressonância magnética nuclear na identificação da composição e morfologia do C-S-H em diferentes sistemas cimentícios.

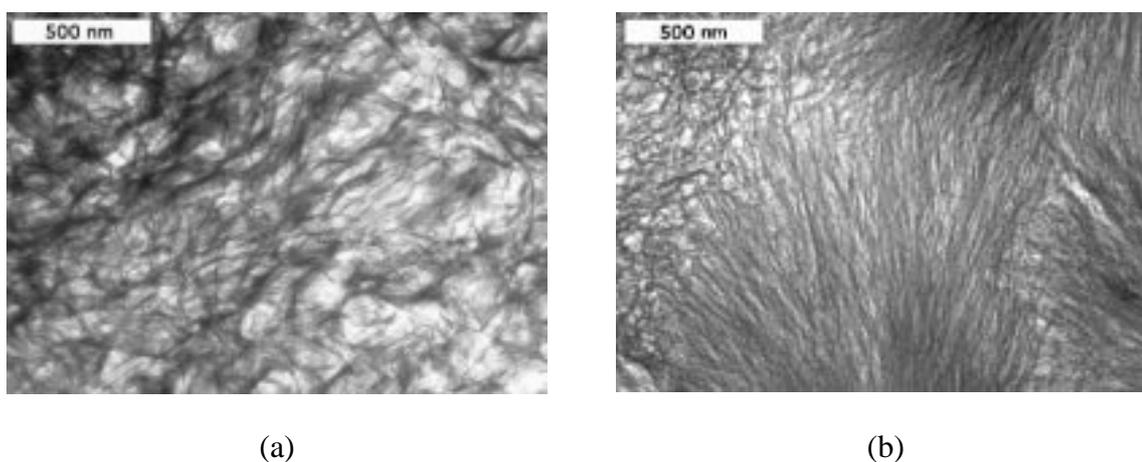


Figura 108: diferentes morfologias apresentadas pelo C-S-H: a) morfologia do C-S-H *inner*; b) morfologia do C-S-H *outer*

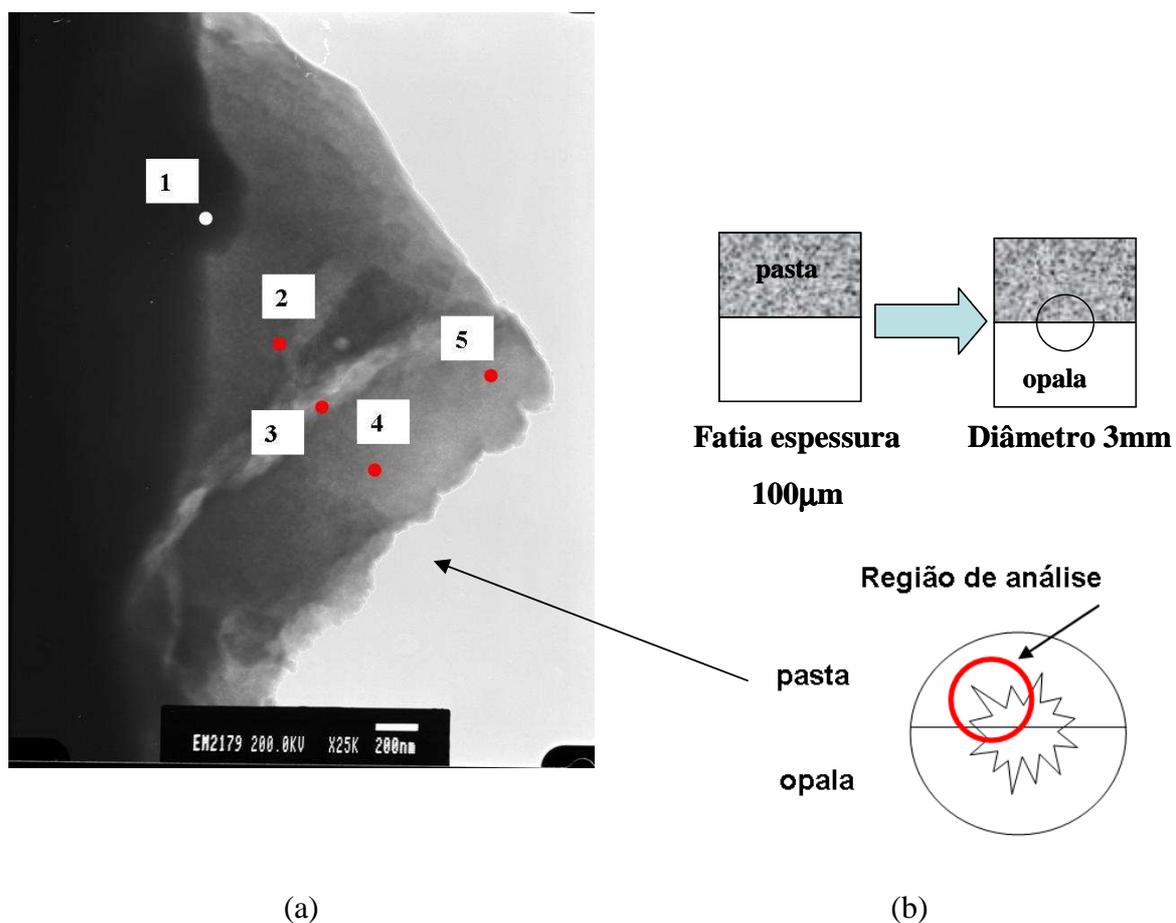
(Fonte: <http://www.leeds.ac.uk/civil/staffpages/igrichardson.html>).

A utilização do MET é ainda muito incipiente na área do concreto, e referências de resultados obtidos em diferentes sistemas cimentícios são difíceis de serem encontradas. De forma análoga à análise por MEV, a análise por MET registrou algumas “ocorrências” com o objetivo de identificar características do gel que pudessem ser correlacionadas com os resultados obtidos nas amostras ensaiadas.

Devido à dificuldade de preparar para a observação no MET as microrregiões com gel das amostras submetidas ao ensaio acelerado, optou-se por analisar uma interface reativa opala-pasta (em condições normais de cura por um ano), e um gel comprovadamente originado pela RAA, proveniente da barragem UHE Furnas, Minas Gerais.

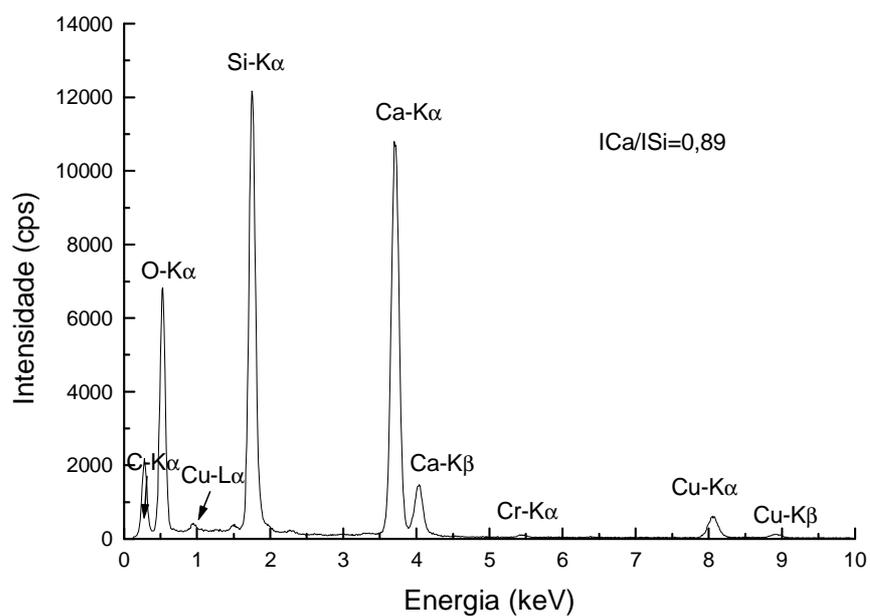
As amostras foram preparadas seguindo as etapas de preparação descritas no capítulo 4, para amostra bulk (opala/pasta) e para amostra em grãos (gel).

Nas Figuras 109 a 116, são apresentadas as imagens de MET obtidas na amostra opala/pasta e nas Figuras 116 e 117 são apresentadas às imagens obtidas com a amostra do gel de FURNAS.

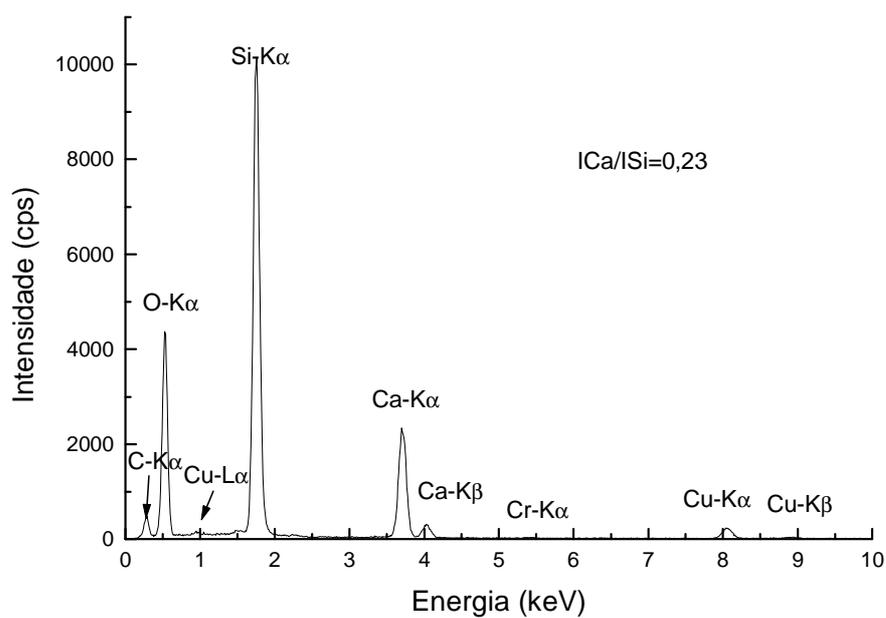


(a) (b)
 Figura 109: imagem obtida por MET, na interface opala/pasta: a) indicação dos pontos onde foram realizados os EDS; b) seqüência de retirada da amostra.

As Figuras 110 a 112 apresentam os resultados obtidos nos cinco pontos analisados por EDS. Através dos resultados obtidos no EDS, identificou-se a parte escura como sendo pasta e a parte clara como sendo a interface para opala, cujo espectro aparece no ponto 5.

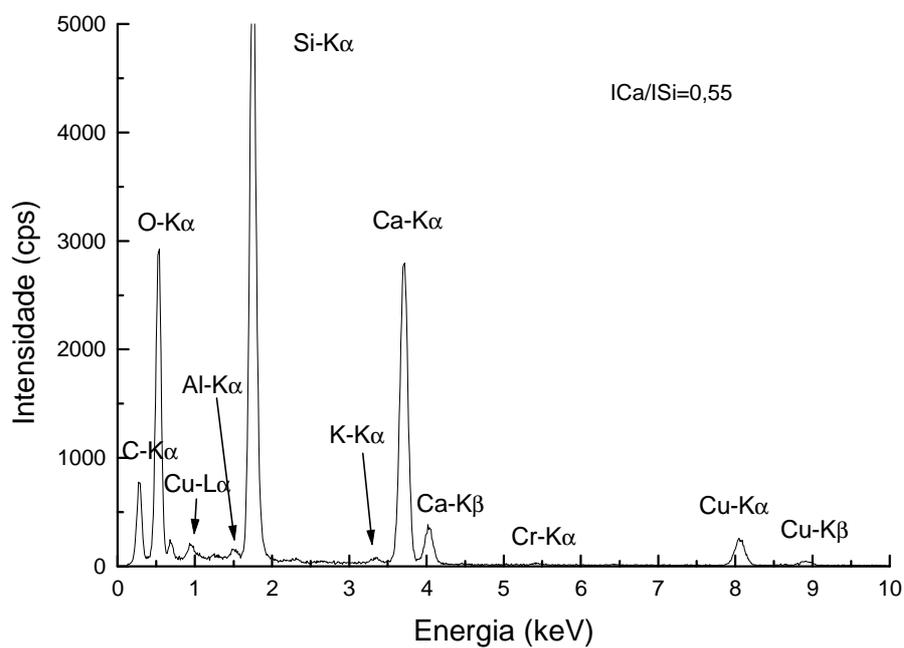


(a)

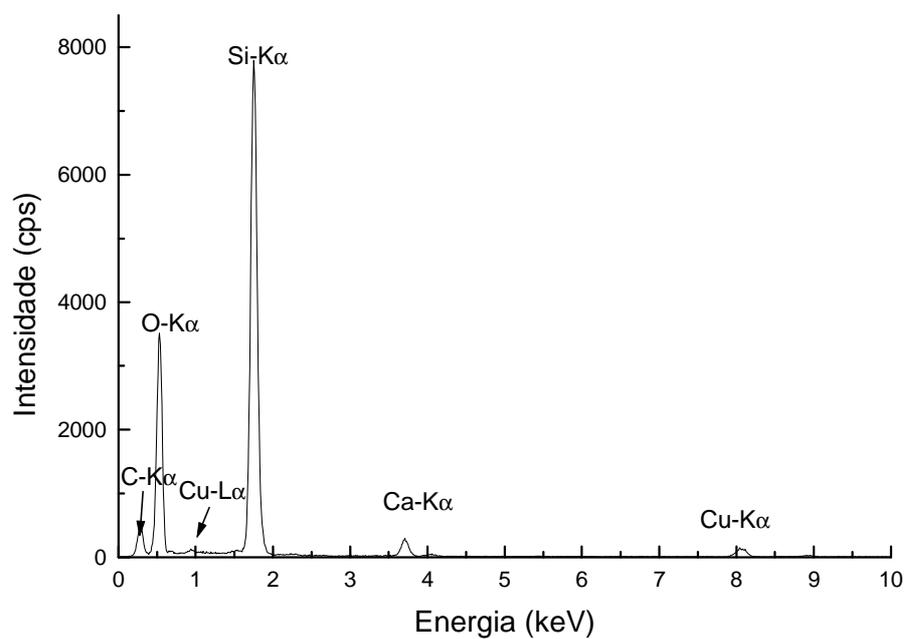


(b)

Figura 110: espectros de EDS obtidos na Figura 109: a) ponto 1; b) ponto 2.



(a)



(b)

Figura 111: espectros de EDS obtidos na Figura 109: a) ponto 3; b) ponto 4

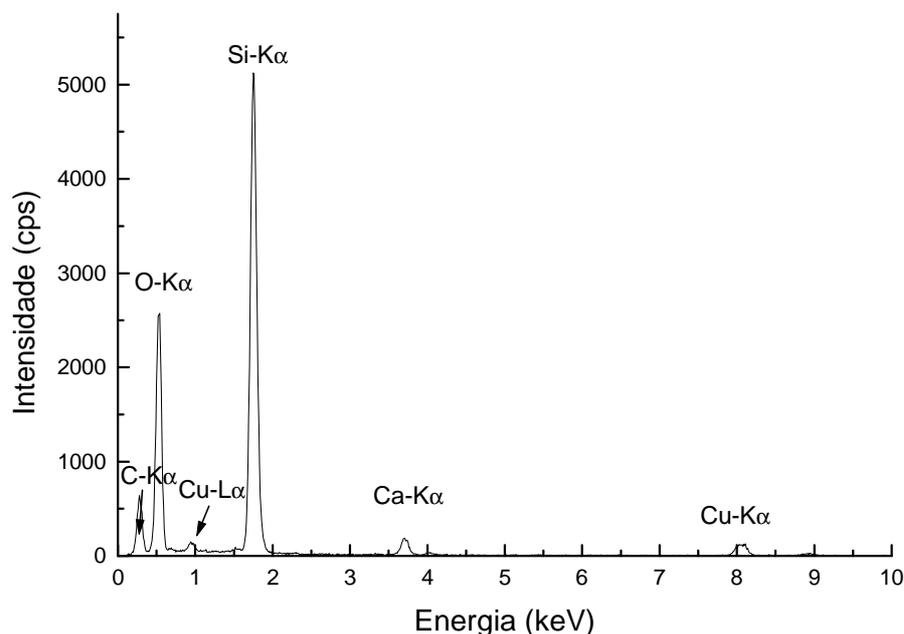


Figura 112: espectros de EDS obtidos na Figura 109, ponto 5.

Analisando-se os espectros de EDS obtidos nos pontos indicados na Figura 109, observa-se que a relação C/S diminui da esquerda para a direita, indicando a presença de gel entre a pasta e a opala.

Na Figura 113 apresenta-se, em alta magnificação (25.000x) outra região de interface opala-pasta analisada sobre a mesma amostra. A região A mostra diferente composição química em relação a região B. A região A (mais escura) foi identificada por EDS como pasta e a região B (mais clara) como opala, regiões mostradas em detalhe nas Figuras 114 e 115.

A Figura 114, apresenta a região A magnificada 500.000 vezes, mostrando uma estrutura celular. Os anéis de difração são difusos, com alguns pontos, (*spots*), indicando uma matriz amorfa com núcleos cristalinos. A composição por EDS indica a presença de Si e Ca, significativas quantidades de K e Na e traços de Al, Mg, Cl, S, Zn, Fe, Cr, C e Cu. A presença de Cu deve-se ao porta amostra e C à metalização.

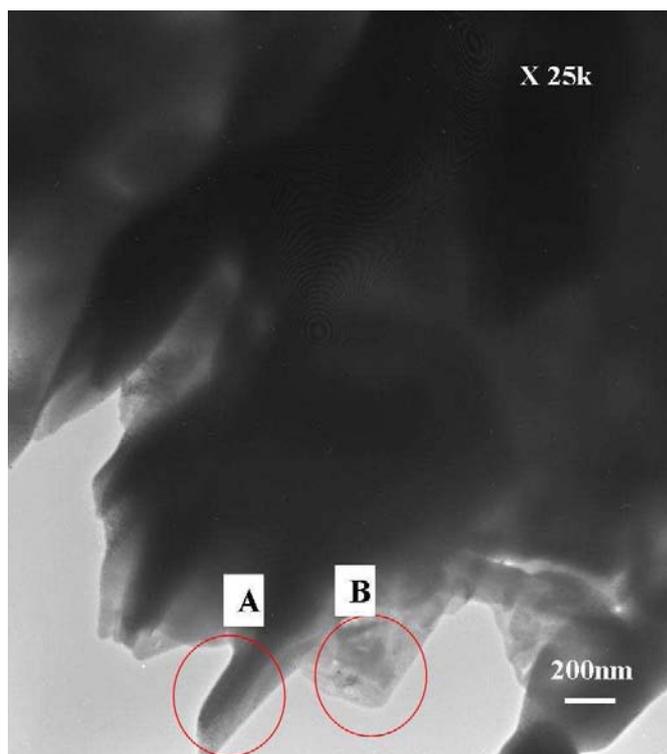


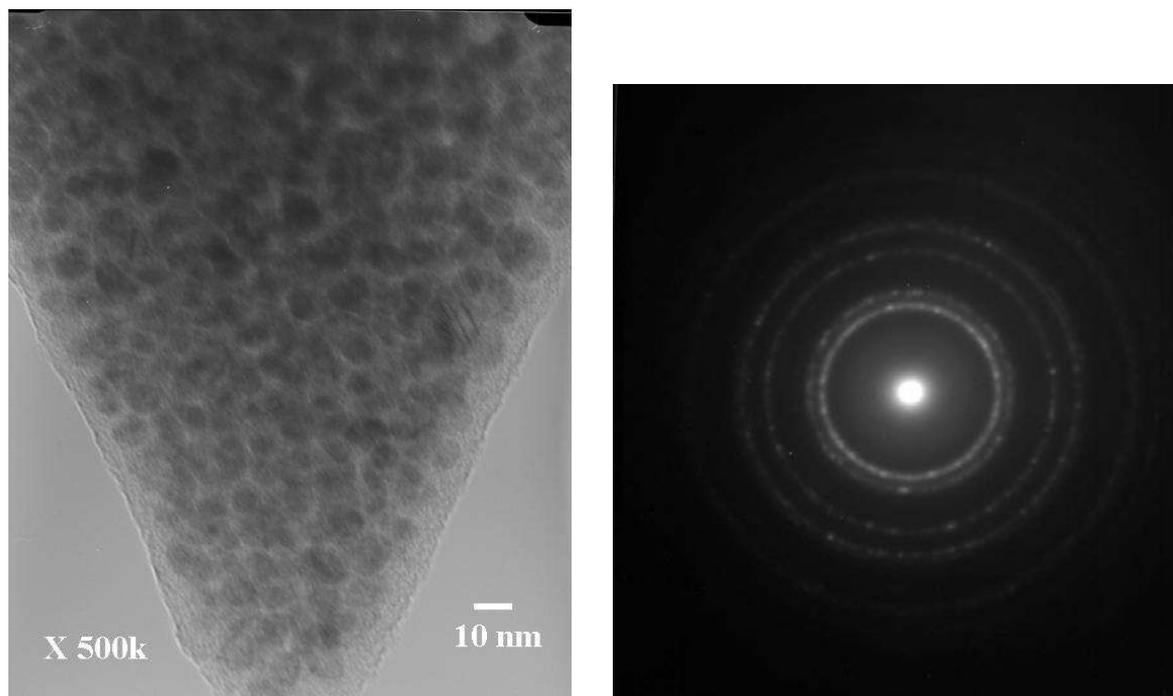
Figura 113: imagem obtida por MET, na interface opala/pasta indicando a presença de duas regiões de composição química distinta (A e B).

Na Figura 115, é mostrada a região B da Figura 113, em alta magnificação (150.000x). Observa-se uma microestrutura rica em sílica com aspecto fibroso, lembrando uma trama, de fibras entrelaçadas.

Na análise por EDS, a intensidade dos picos de Si-K α e Ca-K α mostram uma baixa relação C/S, apontando para a formação de um produto semelhante ao C-S-H gel, proveniente da reação álcali-sílica.

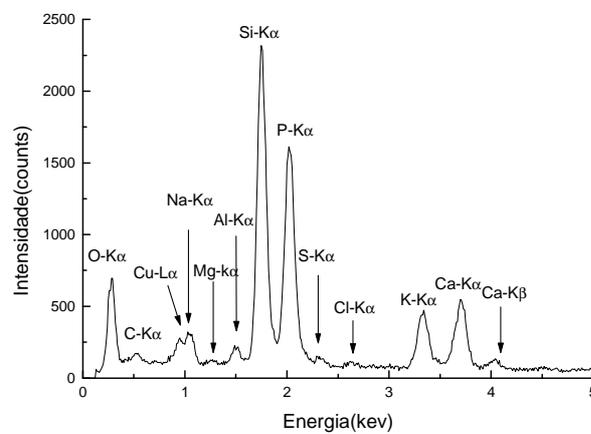
Esta estrutura fibrosa do C-S-H, indicando um tipo de transição entre um material cristalino e não cristalino é bastante comum em outros tipos de materiais, como nos carbonos vítreos, por exemplo. No entanto não foi encontrada referência deste tipo de estrutura na literatura revisada sobre os produtos da reação.

Nas Figuras 116 e 117 observa-se o aspecto de uma amostra de gel proveniente da RAS em alta magnificação e a respectiva micro-análise por EDS.



(a)

(b)



(c)

Figura 114: imagem obtida por MET, na interface opala/pasta: a) detalhe da região A em alta magnificação; b) anéis de difração obtidas na região; c) espectro de EDS correspondente a região A.

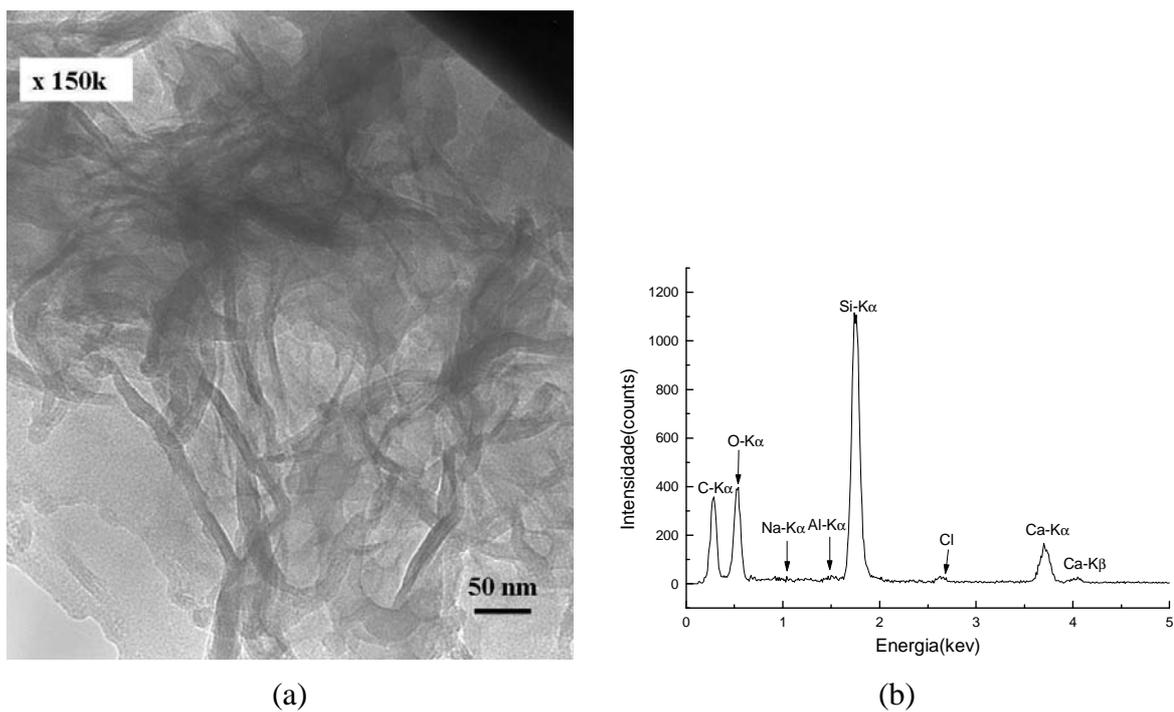


Figura 115: imagem obtida por MET, na interface opala/pasta: a) detalhe da região B em alta magnificação; b) espectro de EDS correspondente à região B.

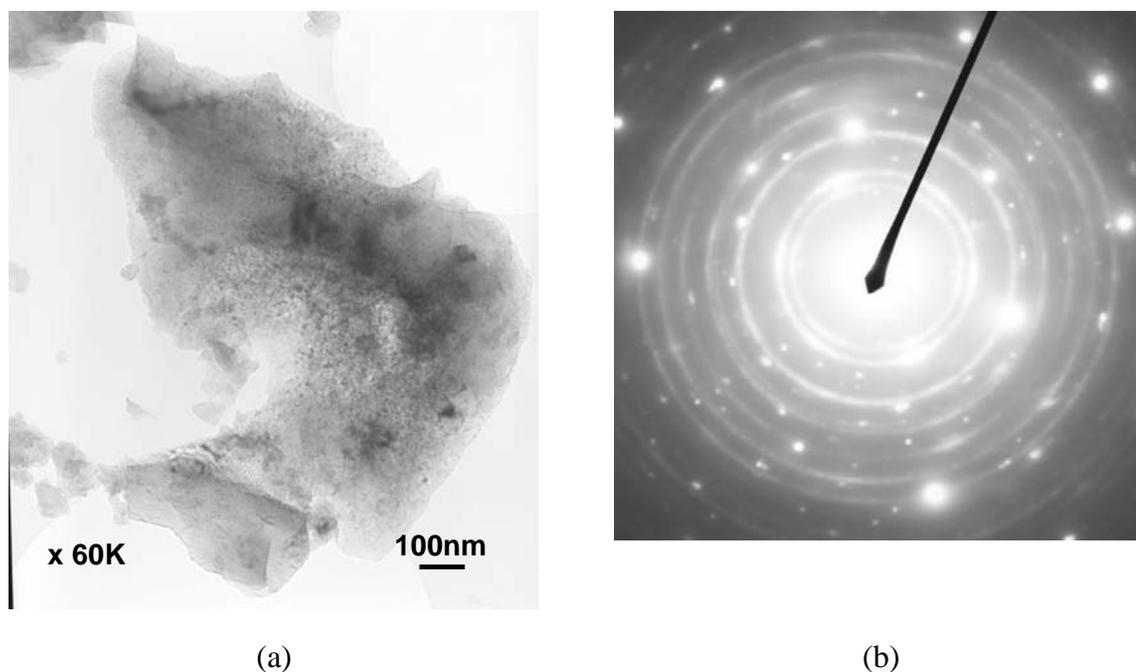


Figura 116: imagem obtida por MET, da amostra do gel de FURNAS: a) visão geral do gel com cristálitos; b) anéis e *spots* de difração de elétrons (SADIF= 120cm)

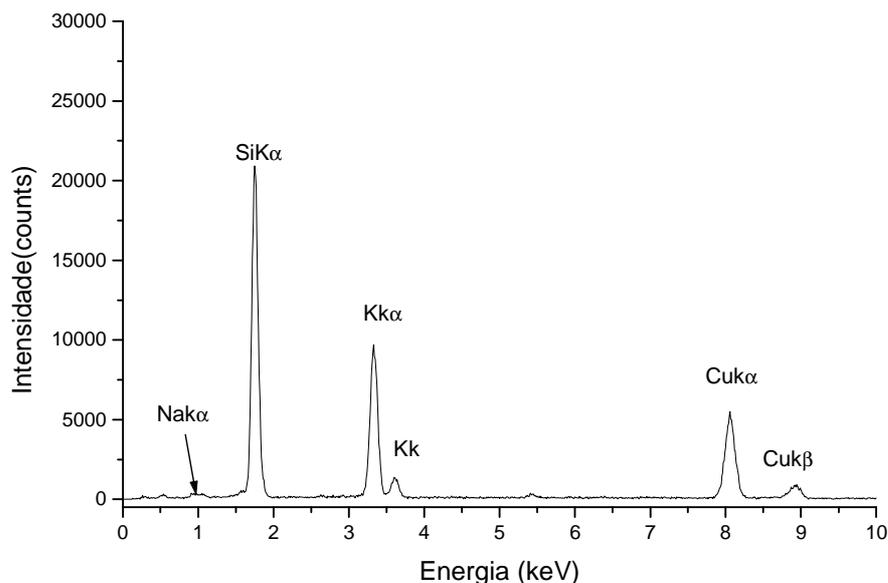


Figura 117: espectro EDS do gel mostrado na Figura 116.

De acordo com Hasparyk (2005), a composição química do gel, constatada por EDS no MEV é bastante homogênea constituindo-se basicamente de elementos químicos silício e potássio, que representam a forma amorfa do gel. O EDS da Figura 116, obtido por MET, tem uma resolução lateral de poucos nanômetros e mostra que a homogeneidade de distribuição de C/S inexistente nesta escala. O cálcio está totalmente ausente e só se verifica a presença de álcalis K e Na e de Si. A presença de Cu deve-se ao porta-amostra e C à metalização.

Comparando os produtos identificados no MET, com aqueles identificados no interior das amostras das barras submetidas a RAS, destaca-se o enriquecimento de potássio em regiões nanométricas, que não pode ser constatada na micro-análise por EDS no MEV. Segundo alguns autores os compostos majoritários do gel são identificados como silício, sódio e potássio (TAYLOR, 1995; HASPARYK, 2005), consistente com o fato de esta amostra ter sido coletada na superfície do concreto afetado por RAA.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÕES

A partir da análise e discussão dos resultados experimentais obtidos no trabalho e de outros compilados a partir da literatura existente, e tendo como referência a avaliação da influência de algumas variáveis importantes como o tipo de agregado, o teor de cinza de casca de arroz, e o tipo de cinza de casca de arroz (associada à temperatura de queima), algumas conclusões gerais e outras mais específicas, isto é, válidas dentro das condições e limites específicos do estudo realizado, foram estabelecidas:

- a) Em ordem decrescente os agregados basalto BGO, riolacito R, basalto B apresentaram comportamento deletério quando submetidos ao ensaio acelerado proposto pela ASTM S 1260/94. O granito GRA apresentou um comportamento de inócuo a potencialmente deletério. A análise petrográfica destas rochas mostrou que todas apresentam constituintes mineralógicos potencialmente reativos. O Método Químico não identificou a potencialidade reativa dos basaltos BGO e B, e do granito. Por este método apenas o riolacito foi considerado potencialmente deletério,
- b) O efeito da incorporação de CCA na redução da expansão devido a RAA está relacionada ao tipo de cinza, o tipo de agregado e ao teor de cinza utilizado. Estas interações foram comprovadas pela análise de variância. A melhor combinação agregado-CCA, onde se obteve a menor expansão foi com 50% de CCA-E e agregado riolacito. A pior combinação, onde se obteve a maior expansão, foi com 25% de CCA-B e basalto BGO,
- c) Os resultados obtidos no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio indicam um efeito de preenchimento dos poros capilares, principalmente nos

teores de 50% em função da descontinuidade observada nas curvas, porém comparando-se os resultados obtidos das amostras em solução e em água nota-se que houve ausência de descontinuidade dentro da faixa dos poros capilares, facilitando o ingresso da solução agressiva. A finura da CCA parece ser muito mais importante na redução da porosidade capilar do que a quantidade de CCA,

- d) Na avaliação da reatividade pozolânica das cinzas constatou-se que ambas (CCA-B e CCA-E) foram consideradas pozolânicas. A pozolanicidade apresentou relação direta com o teor. O teor de 50% para as duas cinzas estudadas foi o que apresentou maior índice de atividade pozolânica. A reatividade pozolânica da CCA parece estar mais relacionada com a quantidade e área superficial do que com a composição química, finura e grau de amorfismo,
- e) Na análise da microestrutura através do MEV nas barras submetidas ao ensaio acelerado, foram identificados produtos de reação com morfologias semelhantes ao gel sílico-alcalino de baixa relação C/S. No entanto na análise da ocorrência de gel nas bordas ou interfaces com os agregados foi constatada formação de gel apenas nas amostras sem adição de cinza de casca de arroz,
- f) A microfissuração da pasta foi observada em todas as amostras analisadas por MEV, refletindo o comportamento ocorrido na expansão,
- g) Na análise da microestrutura das barras com adição de cinza de casca de arroz identificou-se aglomerados de partículas de cinza, principalmente nos teores de 50% de CCA-B e CCA-E, indicando que não houve dispersão suficiente do material na matriz cimentícia. Estas partículas muito grandes (ϕ médio $>10\mu\text{m}$) ou aglomerados (ϕ médio $30\mu\text{m}$) não dispersos podem induzir uma reação álcali (meio ou pasta)-sílica semelhante a RAS,
- h) Na avaliação da microestrutura identificou-se uma variação volumétrica e fissuração nas partículas de CCA-B e CCA-E, que apresentaram pontos visíveis de corrosão na interface com a matriz cimentícia, nas misturas de 25% e 50%.

- i) As microtexturas do C-S-H na interface opala-pasta e do gel, reveladas por MET, mostram a presença de cristalitos e fibras cristalinas inseridos em uma matriz amorfa,
- j) A nanoanálise no MET mostrou a existência de material com um gradiente na relação C/S desde a composição semelhante à pasta até a sílica pura próximo da opala.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A título de sugestão para a ampliação e prosseguimento do estudo da incorporação de cinza de casca de arroz em concretos submetidos à reação álcali-sílica propõe-se o seguinte:

- a) A investigação da incorporação da CCA em concretos submetidos a RAA em diferentes condições de temperatura e diferentes concentrações de soluções alcalinas;
- b) A investigação da incorporação da CCA em concretos submetidos a RAA com diferentes formas de agregados e diferentes relações água-cimento,
- c) A avaliação da influência do pH da água dos poros em concretos com adição de CCA na reação álcali-sílica.
- d) Avaliação da possibilidade da utilização de CCA ativada por álcalis em pastas de cimento,
- e) A análise por MET dos produtos de reação formados no contato da CCA com soluções alcalinas, no que diz respeito a sua cristalinidade e composição química,

- f) A utilização de técnicas de análise de imagem na avaliação de amostras polidas para a identificação da formação de bordas de reação nas partículas de CCA e na interface pasta-agregado,
- g) Análise estatística da composição química dos produtos de reação através da utilização de métodos que considerem a distribuição espacial dos pontos obtidos por EDS, de tal forma que se possam correlacionar valores de uma mesma variável em diferentes pontos do espaço,
- h) O emprego da RMN (^{29}Si NMR), para a determinação do grau de reação da CCA em pastas de cimento, bem como do grau de polimerização do C-S-H resultante,
- i) Avaliação da formação do C-S-H e determinação da relação C/S, através da micro-análise por MET, em pastas puras de C_3S com CCA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A. G. **Efeito das adições minerais na resistividade elétrica dos concretos convencionais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

AL KALAF, M. N. e YOUSIFT, H. A Use of rice husk ash in concrete. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 6, n. 4, 1984.

ANDRADE, W. P.de; SANTOS, M.C.; FONTOURA, J.T.F. **Estudo da Atividade Pozolânica da Cinza de Casca de Arroz**. Furnas Centrais Elétricas S.A. Relatório DCT. T. 1.055.93-R0, Laboratório de Concreto, Goiânia, 1993.

ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-227/90**. Standard test method for potential alkali reactivity of cement-aggregate combinations (mortar-bar method). Philadelphia, 1997.

ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-289/94**. Standard test method for potential alkali-silica reactivity of aggregates (chemical method). Philadelphia, 1997.

ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-295/90**. Standard guide for petrographic examination of aggregates for concrete. Philadelphia, 1997.

ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-311/90**. Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete. Philadelphia, 1997.

ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-441/96**. Standard test method for effectiveness of mineral admixtures or ground blast-furnace slag in preventing excessive expansion of concrete due to alkali-silica reaction. Philadelphia, 1997.

ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-618/97**. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as mineral admixture in concrete. Philadelphia, 1997.

ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-1260/94**. Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method). Philadelphia, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado - Verificação da Reatividade Potencial pelo Método Químico**: NBR 9774, Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e Outros Materiais em Pó-Determinação da finura por meio da peneira 0,044mm (número 325)**: NBR 9202, Rio de Janeiro, 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó-Determinação da massa específica:** NBR 6474, Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland Pozolânico – Determinação da Pozolanicidade:** NBR 5753. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland Pozolânico – Determinação da Água de Pasta de Consistência Normal:** NBR 11580. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland Pozolânico – Determinação dos Tempos de Pega:** NBR 11581. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland-Determinação da resistência à compressão:** NBR 7215, Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland-Determinação dos tempos de pega:** NBR 11518, Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais Pozolânicos - Determinação de Atividade Pozolânica com o Cimento Portland - Índice de atividade pozolânica com cimento:** NBR 5752. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos determinação da eficiência de materiais pozolânicos em evitar a expansão do concreto devido a reação álcali-agregado - Método de Ensaio:** NBR 12651, Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais Pozolânicos: Especificação.** NBR 12653, Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais Pozolânicos-Determinação da eficiência de materiais pozolânicos em evitar a expansão do concreto devido à reação álcali-agregado:** NBR 12651, Rio de Janeiro, 1992.

BARTHA, P.; HUPPERTZ, E.A. Structure and Crystallization of Sílica in Rice Husk. In: **Internacional Conference on the Utilization of Rice By-Products**, Valencia, Spain, 1974. Proceedings...Valencia: IATA, 1977, p.89-98.

BENTZ, D.P.; STUTZMAN,P.E. Evolution of porosity and calcium hydroxide in laboratoty concrete containing silica fume. **Cement and Concrete Research**, v.24, n.6, 1994, p1044-p1050.

BERRA, M.; MANGIALARDI, T.; PAOLINI, A E.; TURRIZIANI, R. Critical evaluation of accelerated test methods for detecting the alkali-reactivity of aggregates. **Advances in Cement Research**, vol.4, n.1, 1991, p.29-37.

BÉRUBÉ, M.A; FOURNIER, B. Accelerated Test Methods for Alkali-Aggregate Reactivity. In: **Advances in Concrete Technology**, Edited by: V.M.Malhotra. CANMET, Ottawa, Canada, 1994, p. 991-1044.

BHATTY, M.S.Y. Mechanism of pozzolanic reactions and control of alkali-aggregate expansion. **Cement, Concrete and Aggregates**, vol.7, n.2, 1985, p.69-77.

BLAND, C.H; SHARP, J.H. A Conduction Calorimetric Study of Gasifier Slag-Portland Cement Blends. **Cement and Concrete Research**, v.21, 1991, p359-367.

BOATENG, A.A; SKEETE, D.A. Incineration of rice hull for use as a cementitious material: the Guyana experience. **Cement and Concrete Research**, Vol.20, 1990, p. 795-802.

BODDY, A M.; HOOTON, R.D.; THOMAS, M.D.A . The effect of product of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Research**, n.30, 2000, p. 1139-1150.

BONEN, D.; DIAMOND, S. Occurrence of large silica-fume-derived particles in hydrated cement paste. **Cement and Concrete Research**, v.22, 1992, p.1059-1066.

BRETANHA, A M. **Resistência a sulfatos de concretos contendo diferentes tipos de cimento e adições de cinza de casca de arroz**. Dissertação (Mestrado em Engenharia).Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

CHATTERJI, S.; THAULOW, N. Studies on alkali-silica reaction: Part 5. Verification of a newly proposed reaction mechanism. **Cement and Concrete Research**, 19, 1989, p. 177-183.

CINCOTTO, M. A.; KAUPATEZ, R.M.Z. Seleção de materiais quanto à atividade pozolânica. **Tecnologia de Edificações**, Pini, São Paulo, 1988, p.23-26.

COLLINS, F.; SANJAYAN, J.G. Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete. **Cement and Concrete Composites**, 23, 2001, p.345-352.

COOK, D.J. Rice Husk Ash. **Concrete Technology and Design**, Vol 3, p 171-196, Surrey University Press, London, 1986.

DASS, A. Pozzolanicity of rice husk ash. In: **CIB Congress. 9th .To build and take care of what we have built with limited resources - Building Materials and Components**. Stockolm, CIB 83, vol 4, 1983, p.85-96.

DENT GLASSER, L.S.; KATAOKA, N. The chemistry of alkali-aggregate reaction. **Cement and Concrete Research**, vol.11, 1981, p.1-9.

DIAMOND, S. Alkali Silica Reactions - Some Paradoxes. **Cement and Concrete Composites**, V.19, Nos 5 e 6, 1997, p.391-401.

DIAMOND, S; SADANANDA,S.;THALOW,N. Reaction Products of densified silica fume agglomerates in concrete. **Cement and Concrete Research**, N.34, 2004, p.1625-1632.

DOTTO, J. M. R. **Avaliação de concretos com adição de cinza de casca de arroz, sílica ativa e cinza volante em ambientes agressivos**. (Proposta de Tese). Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

DUCHESNE, J.; BÉRUBÉ, M.A . The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR:another look at the reaction mechanism, Part 1: concrete expansion and portlandite depletion. **Cement and Concrete Research**, V.24, N.1, p. 73-82, 1994 a .

DUCHESNE, J.; BÉRUBÉ, M.A . The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR:another look at the reaction mechanism, Part 2: pore solution chemistry. **Cement and Concrete Research**, V.24, N.2, p. 221-230, 1994 b .

FARIAS, J.A. **Cimento para alvenaria utilizando cinza de casca de arroz**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1990.

FERREIRA, A.A. **Concreto de alto desempenho com adição de cinza de casca de arroz: avaliação de propriedades relacionadas com a durabilidade**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999. 153p

FERREIRA, A.A. **Influência da temperatura de queima da cinza de casca de arroz na pozolanicidade e microestrutura do concreto**. Seminário da disciplina de Novos Materiais, Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

FERRET, L.; FERNANDES, I.;KHAHL, C.; ENDRES, J.; MAEGAWA, A. Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern' s Brazil Candiota Coal. In: **International Ash Utilization Symposium**. Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper 89, 1999.

FICHTNER, P.F.P. **Fundamentos da Operação do Microscópio Eletrônico de Transmissão JEM2010 do CME-UFRGS**. Notas de aula do curso de extensão. Centro de Microscopia Eletrônica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, outubro a novembro de 2000.

FORMOSO, M.L.L; TRESCASES, J.J; DUTRA, C.V.; GOMES, C.B. **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. Edgarg Blucher Ltda, São Paulo, 1984. 218p.

FURNAS, Equipe de; Laboratório de Concreto. **Concretos massa, estrutural, projetado e compactado com rolo - Ensaios e Propriedades**. São Paulo: Walton Pacelli de Andrade, Ed PINI, 1997.

GAVA, G. P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação de atividade pozolânica**. 1999. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

GLASSER, F.P. Chemistry of the alkali-aggregate reaction. In: **The Alkali-Silica Reaction in Concrete**. Edited by R.N.Swamy. London, 1992, p.30-52.

GOLDSTEIN,J.I. et.al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis – A textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists**. Plenum Press, New York, 1992.

GOMES, S; FRANÇOIS, M. Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and ²⁹Si MAS NMR. **Cement and Concrete Research**, v.30, 2000, p175-181.

GOODHEW, P.J; HUMPHREYS, F.J. **Electron Microscopy and Microanalysis**. 2^a edition, Burgess Science Press, London, 232p.

GUEDERT, L.O. **Estudo da Viabilidade Técnica e Econômica do Aproveitamento da Cinza de Casca de Arroz como Material Pozolânico**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.

HAMDAM, H.; MOHD MUHID, M.N.; ENDUD, S.; LISTIORINI, E.; RAMLI, Z. 29 Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the syntheses of zeolites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 211, 1997, p. 126-131.

HASPARYK, N.P. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização do gel exsudado**. Tese (Doutorado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

HASPARYK, N.P. **Investigação dos Mecanismos da Reação Álcali - Agregado - Efeito da cinza de casca de arroz e sílica ativa**. Dissertação (Mestrado). Curso de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Goiânia. Goiânia, GO, 1999, 257p.

HEIJNEM, W.M.M. Alkali-silica reactions in the Netherlands. In: Poole, AB. (Ed). **Proceedings of 9th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete**, 1992, vol1, p. 432-439.

HILL, J. **Incorporation of Inorganic Metal Salts in Composite Cements**. PhD. Thesis. University of Sheffield, Sheffield, England, 1999, 223p.

HOBBS, D.W. **Alkali-silica reaction in concrete**. Published by Ythomas Telford Ltd. London, 1988, 183 p.

HOBBS, D.W. Possible influence of small additions of pfa, gbfs and limestone flour upon expansion caused by the alkali-silica reaction. **Magazine of Concrete Research**, vol 35, n. 122, 1983, p. 55-58.

HOUSTON, D.F. Rice Hulls. In: **Rice: Chemistry and Technology**. American Association Cereal Chemists (AACC), USA, 1972, p. 301-352.

ILER, R.K. **The chemistry of silica - Solubility, Polimerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry**. Ed John Wiley & Sons, 1976, 866p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**, Vol.7, N^o 6, p. 1-80, Rio de Janeiro, 1999.

ISAIA, G. C. **Efeito de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elvado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura**. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

JAMES, J. e RAO, M. S. Reativity of rice husk ash. **Cement and Concrete Research**, v.16, p 296-302, 1986.

KIHARA, Y. Reação álcali-agregado: aspectos mineralógicos. In: I Simpósio Nacional de Agregados, 1986, São Paulo, SP. **Anais...**São Paulo, 1986, p.127-138.

KIHARA, Y. Reação álcali-agregado: mecanismo, diagnose e casos brasileiros. In: **3º Congresso Brasileiro de Cimento**, São Paulo, 1993. Anais... São Paulo, ABCP, v.1, p. 319-337.

KIHARA, Y.; SBRIGHI NETO, C.; KUPERMAN, S.C. Reação álcali-agregado: visão atual e situação brasileira. In: Simpósio sobre Durabilidade do Concreto, 1998. São Paulo. **Anais...**São Paulo: IBRACON/USP, 1998.

KLEIN, C e HULBURT JR, C. S. **Manual of Mineralogy**. Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1999, 681 p.

KORMAN, A.C.M; DAL MOLIN, D.C.; PORTELLA, K.F. Uso de adições minerais em concretos submetidos a reação álcali-agregado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 46, 2004, Florianópolis. **Anais:...**Florianópolis: IBRACON 2004. 1 CD-ROM.

KRISHNARAO, R.V.; SUBRAHMANYAM, J.; JAGADISH KUMAR, T. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, 21, 2001, p. 99-104.

KULAKOWSKI, M.P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**. (Tese de Doutorado).PPGEM, UFRGS, 2002, 180p.

KURTIS, K.E.; MONTEIRO, P.J.M.; BROWN, J.T.; MEYER-ILSE, W. Imaging of ASRR gel by soft x-ray microscopy. **Cement and Concrete Research**, v.28, ,n.3, 1998, p. 411-421.

LANE, D.S.; OZYIIDIRIM, C. Preventive measures for alkali-silica reactions(binary and ternary systems). **Cement and Concrete Research**, 29, 1999, p. 1281-1288.

LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete**. 3rd edition, Edward Arnold Ltda, London, 1970.727p.

LEONG, K. **Discontinuity in pore structure and it effects on mass transfer through hardened cement paste**. PhD. Thesis. University of Toronto, Canada, 1998, 144p.

LOUARN, N.; LARIVE, C. Alkali-réaction et réaction sulfatique:synthèse des études microscopiques d expertisesde ponts dégradés. **Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées**, n. 184, mars-avr, 1993, p.57-69.

LUXAN, M.P; VAZQUEZ, T. El gel de sílice como puzolana - patron: su energética actividad y sus limitaciones. **Materiales de Construcción**, N^o 160, Madrid, 1975, p. 79-95.

MEHTA, P. K. e MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini, 1994.

MEHTA, P.K. Mineral Admixtures. **Concrete Admixtures Handbook-Properties, Science, and Technology**. Ed. V.S. Ramachandran, Ottawa, Canadá, 1990, p.303-333.

MEHTA, P.K. Rice Husk Ash - A unique supplementary cementing material. In: **Advances in Concrete Technology**, Athens, 1992. Proceedings...Ontario: CANMET, 2^a edição, 1992, p.419-443.

MEHTA, P.K.; PITT, N. A new process of rice husk utilization. In: **Internacional Conference on the Utilization of Rice By-Products**, Valencia, Spain, 1974. Proceedings...Valencia: IATA, 1977, p.45-58.

MITCHEL, D.R.G.; HINCZAK, I; DAY, R.A.OHANTY, T.K. Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.28, N.11, 1998. p.1571-1584.

MITCHEL, J.K. **Fundamentals of soil behaviour**. University of California, Berkeley.Ed John Wiley & Sons, 1992, 422p.

MOHANTY, T.K. Use of Rice Husk Ash in the Manufacture of Portland Cement. **Cement**, n.1, v. 8, 1974, p. 13-15.

MONTEIRO, P.J.M; SHOMGLIN, K.; WENK, H.R.; HASPARYK, N.P. Effect of aggregate deformation on alkali-silica reaction. **ACI Materials Journal**, v.98, n.2, 2001, p. 179-183.

MURR, L.E. Electron and Íon Microscopy and Microanalysis – Principles and applications. 2nd edition, Marcel Dekker Inc. New York, 1991, 837p.

NEVILLE, A M. **Propriedades do Concreto**. Tradução Eng. Salvador E. Giammuso. Ed. PINI, São Paulo, S.P., 1997.

OBERHOLSTER, R.E e DAVIES, G. An accelerated method for testing the potential alkali-reactivity of siliceous aggregates. **Cement and Concrete Research**, v.16, n.2, 1986, p. 181-189.

PANDEY, S.P.; SHARMA, R.L. The influence of mineral additives on the strength and porosity of OPC mortar. **Cement and Concrete Research**, v.30, n.1, 2000, p 19-23.

PAULON V.A **Reações Álcali-Agregado em Concreto**. (Dissertação Mestrado), Escola Politécnica da USP, 1981, 114p.

PETTERSON, K. Effects of silica fume on alkali-silica expansion in mortar specimens. **Cement and Concrete Research**, vol.22, 1992, p. 15-22.

POUEY, M.T. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas a produção de cimento composto e/ou pozolânico**.(Tese de Doutorado). PPGEC, 2006, 345p.

PREZZI, M. **Analysis of the Mechanism of Concrete Deterioration**. PhD. Thesis. University of California, Berkeley, USA, 1995, 220p.

PREZZI, M.; KURTIS, K.E.; MONTEIRO, P.J.M.; SANTOS, M.C.; ANDRADE, W.P. Importância da química de superfície na reação álcali-agregado. In: **Simpósio sobre Reatividade Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto**. Goiânia, 1997.

PREZZI, M.; MONTEIRO, P.M.; SPOSITO, G. The alkali-silica reaction, Part I : use of double-layer theory to explain the behaviour of reaction-product gels. **ACI Materials Journal**, v.94, n.1, p. 10-17, 1997.

RAMLOCHAN, T.; THOMAS, M.; GRUBER, A. The effect of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete. **Cement and Concrete Research**, 30, 2000, p. 339-344.

RICHARDSON, I.G. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, beta-dicalcium silicate, portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. **Cement and Concrete Research**, v.34, 2004, p 1733-1777.

RODRIGUES, E.; KIHARA, Y.; SBRIGH, C.N. A reatividade álcali-agregado de rochas granitóides e quartzíticas: proposta de índice de reatividade potencial. In: **Simpósio sobre Reatividade Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto**, 1997, Goiânia. Anais...Goiânia: CBGB/FURNAS/IBRACON, 1997, p.151-159.

SALAS, J.; GOMES, G.; VERAS, J. Hormigones com ceniza de cascara de arroz (R.H.A.): Influencia del curado y del agua de amasado. **Informes de la Construcción**, IETCC, Madrid, v. 38, Nº 385, 1986, p. 31-41.

SANTOS, S. **Viabilidade da utilização de CCA com baixo teor de carbono para concretos de alto desempenho: estudo da durabilidade ao ataque por sulfatos e reação álcali-agregado**. (Tese de Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SARKAR, S.L. The Importance of Microstructure in Evaluating Concrete. In: **Advances in Concrete Technology**. Athens, 1992. Proceedings...Ontario: CANMET, 2ª edição, 1994, p.125-160.

SATO, N.M.N. **Análise da porosidade e propriedades de transporte de massa em concretos**. (Tese de Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, S.P, 1998.

SHAYAN, A. Alkali-reactivity of deformed granitic rocks: a case of study. **Cement and Concrete Research**, v.23, n.5, p. 1229-1236, 1993.

SHEATHA, M.H.; MICHAEL, D.A. Use of ternary blend containing silica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali-silica reaction in concrete. **Cement and Concrete Research**, v.32, n.5, 2002, p.341-349.

SIBILLA, J.P. **A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis**. V.C.H Publishers, Inc. New York, 1988. 318p.

SILVEIRA, A. A. **A utilização de cinza de casca de arroz com vistas a durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia).Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996. 153p

SILVEIRA, A. A; ABREU, A.G. **O efeito de elevados teores de substituição de cinza de casca em concretos de alto desempenho.** Seminário de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

SIMPÓSIO SOBRE REATIVIDADE ÁLCALI-AGREGADO EM ESTRUTURAS DE CONCRETO, 1997, Goiânia. Anais...Goiânia: CBGB/FURNAS/IBRACON, 1997.

SORRENTINO, D.; RANC, R, CARIOU, B. Methodology of an industrial research laboratory to assess the reactivity of aggregates. Focus on reproductibility problems. Proceedings of the 8th Internacional Conference, Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, Elsevier Applied Science, London, 1989, p307-312.

SOUZA, M.F. et al. Rice Hull-Derived Silica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers. **Material Research**, v.3, n.2, 2000, p.25-30.

SUBBARAO, E.C.; CHAKRAVORTY, D.; MERRIAM, M.F.; RAGHAVAN, V.; SINGHAL, L.K. **Experiências de Ciências dos Materiais.** Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1973.

SWAMY, R.N. Assessment and Rehabilitation of AAR - Affected Structures. **Cement and Concrete Composites.** V.19, Nos 5 e 6, 1997, p.427-440.

SWAMY, R.N. The Alkali-Silica Reaction in Concrete. Edited by R.N.Swamy. London, 1992, 335p.

TASONG, W.A; CRIPPS, J.C.; LYNSDALE, C.J. Aggregate-cement chemical interactions. **Cement and Concrete Research**, vol.28, n.7, 1998, p. 1037-1048.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry.** Ed. Thomas Telford Services Ltda, 2nd, London, 1997, 459p.

THAULOW, N.; JACOBSEN, U.H.; CLARK, B. Composition of alkali silica gel and ettringite in concrete railroad ties: SEM-EDX and X-Ray diffraction analyses. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n.2, p. 309-318, 1996.

THOMAS, M.D.A; BLAKCWELL, B.Q.; NIXON, P.J. Estimating the alkali contribution from fly ash to expansion due to alkali-aggregate reaction in concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 48, n. 177, 1996, p. 251-264.

TIECHER, F. **Reação álcali-agregado:avaliação do comportamento de agregados do sul do Brasil quando se altera o cimento utilizado.**(Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2006, 180p.

TURANLI, L; UZAL, B; BEKTAS, F. Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 35, 2005.p 1106–1111.

UCHIKAWA, H. Advanced Characterization Techniques. Proceedings...9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delli, India, 1992.

URHAN, S. Alkali-silica and pozzolanic reactions in concrete. Part I: Interpretation of published results and hypothesis concerning mechanism. **Cement and Concrete Research**, v.17, n. 1, p.141-152, 1987.

VALDUGA, L. **Reação álcali-agregado:mapeamento dos agregados reativos do estado de São Paulo.**(Dissertação de Mestrado), Faculdade de Engenharia civil, Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2002, 213p.

VIEIRA, S.R.S.S.; OLIVEIRA, M.AF. Estudo de alguns agregados brasileiros, com ênfase na avaliação de sua reatividade potencial frente aos álcalis do cimento. In: **39º REIBRAC-REUNIÃO ANUAL DO IBRACON**, 1997, São Paulo. Anais...São Paulo: IBRACON, 1997, p. 77- 91.

VIVIAN, H.E. Studies in cement-aggregate reaction. The effect on mortar expansion of the particle size of the reactice component in the aggregate. **Australian Applied Journal of The Applied Science**, v.2, 1952, p. 488-494.

VIVIAN, H.E. The process of alkali-aggregate reaction. Proceedings...**Alkali in Cement and Concrete**, London, 1983.

WANG, H. **Alkali-silica reaction -Mechanism. Significance of chemical and mineral admixtures.** PhD. Thesis. University of Calgary. Calgary, Alberta, Canada, 1990, 330p.

WANG, H.; GILLOTT, J.E. Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide. **Cement and Concrete Research**, vol.21, 1991, p. 647-654.

WEST, G. **Alkali-aggregate reaction in concrete roads and bridges.** Ed. Thomas Telford, London, 1996, 157p.

WIGUM, B.J.; FRENCH, W.J.; HOWART, R.J.; HILLS, C. **Accelerates Tests for Assessing the Potencial Exhibited by Concrete Aggregates for Alkali-aggregate Reaction.** Cement and Concrete Research, 19, 1997, p. 451-476.

XU, G.J.Z.; WATT, D.F.; HUDEC, P.P. Effectiveness of mineral admixture in reducing ASR expansion. **Cement and Concrete Research**, v.25, n.6, p. 1225-1236, 1995.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceramics International**, 27, 2001, p. 219-224.

ZHANG, X.; BLACKWELL, B.Q.; GROVES, G.W. The Microstructure of reactive aggregates. **British Ceramic Transactions** , 89, 1990, p. 89-92.