

CARACTERIZAÇÃO DA REACTIVIDADE AOS ALCALIS DE AGREGADOS PARA BETÃO - COMPARAÇÃO DE CRITÉRIOS E RESULTADOS DE ENSAIOS BASEADA NA CINÉTICA DA REACÇÃO

Luís Mayor Gonzalez*¹, António Santos Silva², Said Jalali¹

¹Universidade do Minho. Depart. Eng^a Civil, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

²Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Av. do Brasil, 101, 1700-066, Lisboa, Portugal

*Email: lmgonzalez@mail.telepac.pt

RESUMO:

A utilização do betão é condicionada pela reactividade de agregados à Reacção Alcalis-Sílica (RAS), que pode ser determinada por várias propriedades. A dilatação linear de barras de argamassa ou de prismas de betão é frequentemente usada em ensaios diferindo no modo de acelerar a reacção, condições de implementação, e critério.

Estes ensaios, medindo uma mesma propriedade essencialmente cinética, deveriam dar resultados consistentes segundo correlações e leis regendo a cinética da transformação, p.e. para efeitos de alcalinidade e temperatura.

Tenta-se mostrar tal consistência cinética para agregados quasi reactivos segundo os critérios dos ensaios NF P 18-590, ASTM C 1260 e ASTM C 1293. As velocidades correspondentes, corrigindo diferenças de alcalinidade e lixiviação, alinham-se em diagrama de Arrhenius; compararam-se igualmente resultados dos ensaios NF P18-590, ASTM C 1260 e ASTM C 227 para dois quartzitos e um xisto.

Conclui-se não serem cineticamente inconsistentes os critérios das normas, e os dados para os agregados considerados.

1. INTRODUÇÃO

A reacção alcalis sílica (RAS) ou, em geral, a reacção alcali agregado (RAA), é um conjunto de transformações físicas e químicas entre solução intersticial do betão (para teores de alcalis elevados), alguns agregados com sílica, e portlandite, Ca(OH)_2 , formada ao hidratar o cimento. A expansão interna, difícil de controlar, pode fissurar o betão e reduzir-lhe a vida útil.

A aptidão de materiais geológicos locais para agregados de betão é condicionada, i.a., pela sua reactividade aos alcalis, definida como a susceptibilidade face à RAS, propriedade que pode limitar o uso desses materiais e requerer adições minerais pozolânicas.

A reactividade dum agregado é uma propriedade global incluindo o efeito de subfactores como natureza, tamanho e teor de componentes reactivos (tais como opala e calcedónia, cristobalite, tridimite, quartzo deformado e microcristalino, quartzitos, vidros vulcânicos).

Para cada constituinte, a reactividade relaciona-se com a área específica, instabilidade termodinâmica em meio alcalino, deficiência de cristalinidade, existência de centros activos como deslocamentos ou deformações de rede, grau de hidroxilação/hidratação da superfície, porosidade/permeabilidade.

A reactividade varia com a origem e a história geológica, de modo ainda mal compreendido. Por exemplo, silixes são referidos como não reactivos na Irlanda, mas como reactivos na Inglaterra e Norte de França (Bektas et al 2008 referem diferenças de cristalinidade).

A metamorfização ou meteorização ainda que ligeiras podem mudar a reactividade, p.e. ao deformar grãos de quartzo [Shrimer, 2005]. Wigum 1997 sublinha que a variação de composição de minerais e a deformação mecânica influenciam estas variações regionais. Rayment 1992, 1996, mostrou que a reactividade dos silixes depende da camada externa de cor clara designada por cortex, aparentemente formada por meteorização. Noutras situações, calcários e rochas não reactivas em si tornam-se reactivas por inclusões siliciosas dentro dos grãos ou impregnação da matriz, quase invisível à vista desarmada [Shrimer 2005].

Em Portugal, as rochas reactivas mais comuns são granitos ou gnaisses, quartzitos, grauvaques e calcários com nódulos de silix [Silva et al., 1996].

A reactividade de agregados do betão em relação à Reacção Alcalis-Sílica (RAS) é frequentemente indicada por dilatação linear de barras de argamassa ou prismas de betão. Muitas outras propriedades inerentes aos materiais ou afectadas pela reacção têm sido usadas, como a expansão volúmica, a pressão de expansão em espaço confinado, ritmo ou extensão de dissolução em ambiente básico, a quantidade de gel formada ou alcalis consumidos, ritmo de expansão ou parâmetro equivalente em modelos cinéticos, alcalinidade crítica requerida pelo agregado para ser reactivo. Vários indicadores mineralógicos e petrográficos são ainda usados para prever a ocorrência da RAS, nomeadamente o teor de componentes reactivos, o tamanho dos grãos de quartzo, o ângulo de extinção de quartzo deformado, o coeficiente de desordem (Cd) obtido por espectroscopia no Infravermelho, o índice de reactividade do quartzo (QRI) obtido por análise de imagem, e o índice de cristalinidade do quartzo (QCI) obtido por Difracção de Raios X [Moranville-Regourd, 1989].

Um agregado classifica-se como reactivo por comparação com o seu desempenho no terreno. Porém, isso só se pode efectuar para agregados certificadamente usados em estruturas com registos de observação por um período longo [Thomas et al, 2006], em infraestruturas construídas há décadas. Thomas et al., 2006 referem testes de longa duração com cubos de betão ao ar livre como a segunda melhor base de comparação. Ainda assim, os testes são muito longos, tendo sido requeridos ensaios mais curtos ou critérios mais expeditos, actualmente em uso, validando os seus critérios com agregados com registo de desempenho.

Os vários ensaios de reactividade do agregado usando a dilatação diferem entre si nas condições experimentais para acelerar a reacção, modo de as implementar e critérios, como mostra a tabela 1. Os actuais ensaios de reactividade usam uma gama vasta de temperaturas para acelerar a reacção, convindo naturalmente usar ensaios o mais curtos possível, com a mesma significância.

Nestes ensaios os provetes têm uma fase inicial de preparação do betão em proporções fixas de agregado cimento e água, seguida duma fase de consolidação após o que são determinadas as condições iniciais antes da fase de expansão que pode ser por imersão em água (autoclave), solução alcalina, ou por colocação dentro dum compartimento estanque, em câmara com temperatura controlada. As leituras de comprimento são efectuadas por deflectómetro, segundo a norma ASTM C 490, a idades fixadas em cada ensaio (excepto no ensaio com autoclave, só com leitura final. Os ensaios indicam as condições de leitura de modo a eliminar ou minimizar o efeito de variação da temperatura do provete (diferente do efeito da temperatura na reacção). Para detalhes de operação as referências originais devem ser consultadas.

Tabela 1. Alguns ensaios baseados em dilatação, e resumo das condições utilizadas; revisões em Santos Silva 2005, Wigum 2006, Chak e Chan 2004

Designação	ASTM C 1260 (1*)	ASTC C 1293 (2*)	ASTM C 227 (3*)	NF P 18-590 (4*)	NB 21 (5*)	Alkali Richtlinie (6*)	Alkali Richtlinie (7*)	Alkali Richtlinie (8*)
Abreviada	AMBT 1	CPT	argamassa	autoclave	AMBT 2	AMBT 3	CPT Alt	CPT 2
Dimensões provete, mm	25x25x285	75x75x250	25x25x285	40x40x160	40x40x160	40x40x160	40x40x160	100x100x500
Condições, humidade	Imerso, NaOH 1M	Contentor, saturante, sobre água	Contentor, saturante, sobre água	Imerso, água	Imerso, NaOH 1M	Imerso, NaOH 1M	Contentor, saturante, sobre água	Contentor, saturante, sobre água
Temp ^a , C	80	38	38	127	80	80	70	40
Alcalinidade: [OH ⁻] solução, a/c, Na ₂ O _{eq} cim	NaOH 1M	1.25%	n. esp. 0.9-1.25% assumido	4%	NaOH 1M	NaOH 1M	2.5%	
Tempos de leitura: horas, dias, meses	0, 3,7,10,14, 21, 28 d	0, 7,28,56 d 3,6,9,12 m	3, 6, 12 m	5 h +/- 10 min	14 d	13 d (já foi 14 d)	28 d	9 m
Dilatação crítica	0.10% a 14d 0.20% a 28d	0.04% a 12 m	De ASTM C 33: 0.05% a 3 m 0.10% a 6 m		a 14 d : 0.08% (coarse), 0.11% (fine,coarse) 0.14% (fine)	0.10% a 13d	0.15% a 28 d Antes, 0.20% a 21 d	0.06% a 9 m
Observações	Considerado demasiado exigente, dando falsos positivos	Dá melhor resultados face a registos de desempenho	Considerado demasiado permissivo, dando falsos negativos		Critério permite caracterizar em separado finos, grossos, ou conjuntamente		Processo alternativo.. Leitura da expansão a 20°C.	

(1*) ASTM C 1260, “Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method)”

(2*) ASTM C 1293, “Standard Test Method for Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction”

(3*) ASTM C 227, “Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method)”; não fixa Na₂O_{eq}; para limites de expansão, remete para a norma ASTM C 33

(4*) NF P 18-590, “Granulats, Stabilité dimensionelle en milieu alcalin, Essai accéléré sur mortier par autoclavage”

(5*) Wigum&Lindgard,2008, ” AAR: Testing, Mitigation & Recommendations.The Norwegian Approach during Two Decades of Research”, ICAAR 2008

(6*, 7*, 8*) Siebel, Eberhard; Böhm, Matthias; Borchers, Ingmar; Müller, Christoph; Bokern, Jürgen; Schäfer, Elke; “ASR test methods – comparability and practical relevance”, Concrete Technology Reports 2004-2006

Na realidade estes ensaios não são exactamente equivalentes, por as classificações obtidas deles poderem diferir entre si, situação não desejável que tem sido atribuída a variações regionais e pequenas diferenças dos métodos (p.e., tamanho dos provetes, modo de saturação do ambiente em torno dos mesmos) e critérios. Vários artigos, de que se citam alguns a seguir, comparam os ensaios com registos de desempenho, ensaios prolongados e entre si. A própria norma ASTM C 1260 contém uma comparação entre ensaios.

Para o ensaio ASTM C 227, hoje menos usado, Grattan Bellew 1983, 1989 sugeriu um abaixamento dos valores limite (o último dos quais para cerca de ¼ do valor inicial).

Berube et al. 1992, citados por Wigum 1995, 2006, compararam 142 amostras canadianas com registos de desempenho, concluindo que a então ainda proposta de norma ASTM C 1260

detectava como reactivos todos os agregados com registo positivo, mas também dava como reactivos alguns agregados inócuos. Outros autores (Lobo 1998, Hooton 1994) confirmaram esta característica deste ensaio poder dar falsos positivos. Com esta limitação, o ensaio é uma referência eficaz, pela rapidez.

O ensaio ASTM C 1293 é geralmente considerado como o que melhor corresponde ao desempenho no terreno. Thomas 2006 refere mesmo não conhecer qualquer caso de desacordo entre o ensaio e registos do desempenho no terreno. O problema é ser muito longo.

Os diferentes valores para a reactividade, grandeza de natureza exclusivamente cinética, sendo medidos por ensaios diferentes, mas dados pela medição da mesma propriedade (dilatação), deveriam ser relacionáveis entre si de modo cinético. A inter-relação deveria estar de acordo com efeitos já conhecidos dos principais factores sobre a cinética da transformação, nomeadamente alcalinidade e temperatura.

Uma atitude crítica em relação a estas comparações tem sido aconselhada por vários autores, dada a complexidade das transformações. Poderão existir outros condicionantes, como a natureza e velocidade relativa das transformações presentes, devidas à RAS e às reacções de consolidação do betão, com as quais há sobreposição parcial, em extensão variável com as em condições diferentes.

Assim, para citar alguns, Grattan-Bellew 1983 alerta para que a temperaturas de ensaio elevadas podem ocorrer reacções, p.e. hidrotermais, que não ocorrem a temperaturas normais.

Cyr e Guisbergues, 2002 indicam, entre expansões no terreno e no laboratório, escalas de tempo diferentes nos regimes inicial e expandido, sugerindo diferentes processos controlantes.

Lenzner 1983 considera que em ensaios acelerados a elevada temperatura, a expansão pode começar com o betão ainda a consolidar, sendo parte da expansão inicial absorvida.

Chatterji 2005 comenta a relevância de diferenças de condições entre laboratório e terreno.

Mantendo estas considerações como alertas úteis, sempre a considerar, esta comunicação tenta analisar e apresentar inter-relacionamento cinético entre critérios para os ensaios segundo as normas NF P 18-590, ASTM C 1260 e ASTM C 1293, que no conjunto cobrem temperaturas na gama de 38 a 127 °C, e a diferentes alcalinidades. A correlação obtida é ainda comparada com outros ensaios indicados na tabela 1 ao lado dos anteriores.

2. PROCEDIMENTO

Para estes 3 ensaios, as expansões críticas foram convertidas a velocidades de reacção, e estas velocidades, após correcção para uma alcalinidade em condições prefixadas, foram representadas em diagrama de Arrhenius. A linearidade de tal representação foi tomada como critério de compatibilidade cinética entre ensaios.

Os **principais pressupostos assumidos** são :

- velocidade da reacção quase constante até 0,10% para agregados com reactividade no valor limite (como sugerido pelos valores limite de expansão propostos para vários ensaios, como consta da tabela 1, e confirmado como sendo aproximado para vários agregados, como mostra a figura 1),
- alcalinidade da solução intersticial dada pela equação de Helmut 1993, conhecidos os alcalis do cimento,
- dependência de primeira ordem em relação à alcalinidade, e

- dependência exponencial, pela equação de Arrhenius, em relação à temperatura.

2.1. Fundamentação

Em cada ensaio de reactividade, os limites críticos de expansão traduzem/resumem por assim dizer o conhecimento sobre o comportamento dos agregados.

A cada um desses critérios corresponde uma velocidade crítica de deformação, equivalente a uma velocidade crítica de reacção. Mesmo não existindo um agregado real com essa velocidade de deformação, todas as considerações seguintes se mantêm supondo um agregado virtual com tal comportamento.

Os agregados idealmente são classificados do mesmo modo em todos os testes, assim como o suposto agregado virtual com reactividade crítica. Isto não é exacto para todos os agregados reais, como já foi referido, mas pode ser aceite como correcto para a maioria, ou os ensaios não estariam simultaneamente em uso.

Comparar ensaios seria comparar critérios, i.e., velocidades de reacção ou de deformação que, referindo-se a condições diferentes dos ensaios, devem converter-se a condições padrão comuns, usando informação e modelos do efeito de diferentes factores.

As velocidades de reacção dos ensaios convertidas à mesma base, em diagrama de Arrhenius, formariam uma recta para uma mesma reacção ou passo de reacção controlante.

Finalmente, as velocidades têm significado experimental pouco expressivo, e sendo assumidas constantes para agregados quasi reactivos, fixou-se uma deformação padrão, apresentando as velocidades críticas a cada ensaio como tempos equivalentes, ou seja, tempos necessários para se atingir essa deformação padrão, a velocidade constante.

2.2 Hipóteses assumidas, em mais pormenor:

2.2.1. Uma **expansão quase linear** ou velocidade constante é sugerida pelos próprios limites de alguns ensaios. O ASTM C 1260 classifica como reactivos agregados com expansão superior a 0.1% a 14 dias e 0.20% a 28 dias. O ensaio ASTM C 227 propõe limites de 0.1% aos 12 meses e 0.05% aos 6 meses. Estas condições não são contudo exactamente equivalentes, havendo precedência ou hierarquia em caso de discrepância. A linearidade da aproximação pode ser comparada de ensaios com diferentes tipos de agregados, na figura 1.

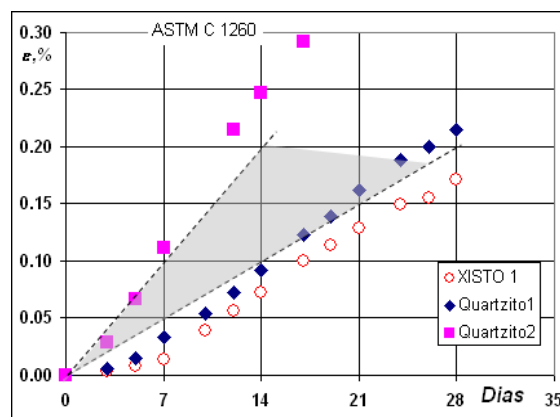


Figura 1- Resultados ASTM C 1260 para dois quartzitos e um xisto; a expansão é quase linear no quartzito 2. A sombreado, a zona criticamente reactiva. Dados de Santos Silva 2005

É de realçar que nesta suposição à reactividade crítica passa a equivaler uma velocidade crítica, equivalência já realçada, i.a., por Jonhston e Fournier 2000, o que situa o problema directamente dentro do âmbito da cinética.

Nos casos em que não se observe proporcionalidade, mas apenas uma linearidade a partir de certo ponto, *ca* 0.02%, a velocidade também é constante e portanto o problema pode, com uma translação, ser reformulado da forma anterior.

2.2.2 A alcalinidade da solução intersticial, um dos principais factores, é relacionada em diferentes trabalhos com o teor de alcalis do cimento e a razão *a/c*, e noutros com o teor total de alcalis no betão. A primeira relação é traduzida no trabalho de Helmut 1993 como

$$[OH], \text{ mol/L} = 0.339 Na_2O_{eq} \% / (a/c) + 0.022 \pm 0.06 \quad (1)$$

onde *a/c* é a razão água/cimento.

Esta equação traduz apenas o efeito da hidratação e adsorção parcial de iões durante a constituição do betão.

Há outros efeitos sobre a alcalinidade, mais lentos, devidos à reacção, à lixiviação, nomeadamente em condições saturantes de humidade, e, em certos agregados, à libertação de alcalis. Destes, apenas se modela neste trabalho, em 3.2. , o efeito da lixiviação em condições saturantes de humidade, a partir de pressupostos sobre o seu mecanismo, e ajustando o modelo a dados experimentais. O consumo de alcalis pela própria reacção tem também um efeito mensurável sobre a alcalinidade [Owsiak 2005, Rivard 2007]. Nas condições do ensaio ASTM C 1260, o excesso de alcalis é grande e permite pressupor este efeito minimizado o que pode ser importante no estudo de algumas situações.

2.2.2.1. A reacção é assumida como de primeira ordem em relação à alcalinidade, i.e., para efeito de velocidade da reacção, considera-se esta proporcional à alcalinidade, expressa como o teor de OH⁻.

2.2.3. A humidade é um dos factores principais, e a reacção praticamente pára para Humidade Relativa (HR) inferior a 70%. A expansão acelera rapidamente quando a humidade aumenta até um patamar máximo cerca de 95%, quando o efeito da lixiviação supostamente passa a ser dominante.

Capra 1998 representa o efeito da humidade por um factor de $(HR, \%/100)^8$, em condições não saturantes.

2.2.4. A temperatura acelera todas as transformações consideradas. A extensão dalgumas poderá contudo diminuir.

Quando as transformações sejam termo-activadas, é de esperar que seja válida a relação de Arrhenius

$$\ln (1/K) = k1. \exp (-Ea/RT) \quad (2)$$

onde **K** é a constante cinética da reacção, **k1** é a constante pre-exponential, **Ea** é a energia aparente de activação, e **T** é a temperatura absoluta, em graus Kelvin.

A equação aplica-se a uma mesma reacção controlante, seja por não haver mais etapas ou, havendo, se a respectiva etapa puder ser medida separadamente.

2.2.5. Outros efeitos existem nesta reacção complexa que são ignorados nesta abordagem. Já se falou no efeito de libertação de alcalis pelo agregado, e se observa sobretudo em vidro reciclado e em granitóides. Wigum 2006 faz uma revisão de alguns outros factores.

3 ABORDAGEM PROPOSTA

3.1 Pressupostos (resumo)

Sumarizando, os pressupostos seguintes são considerados

- extensão da reacção é proporcional à deformação, e é medida por ela;
- velocidade de reacção constante, para agregados quasi reactivos;
- velocidade de reacção proporcional à concentração inicial de OH⁻, definida como a da solução de imersão de provete para o ensaio ASTM C 1260, e a estimada pela equação de Helmut 1993 para os ensaios ASTM C 1293, ASTM C 227 e NF P 18-590, corrigidas para o valor médio durante os dois primeiros ensaios, mais longos, usando o modelo de lixiviação acima proposto. Para o ensaio NF P 18-590, não há qualquer correcção dada a sua curta duração;
- havendo consistência cinética, a dependência em relação à temperatura das velocidades equivalentes da mesma reacção, após todas as correcções, teria representação linear em diagrama de Arrhenius. *A possibilidade desta representação linear é assumida como critério de consistência cinética.*

Consistência cinética, em condições diferentes, supõe controle pela mesma reacção (ou passo de reacção), sem a especificar; não implica que as outras transformações sejam as mesmas.

3.2 Modelação do efeito de Lixiviação

As normas em condições saturantes não podem ser comparadas directamente com os ensaios em que há imersão dos provetes, porque nestes a alcalinidade varia só com a reacção, enquanto naqueles é afectada pela lixiviação.

O efeito da humidade em **condições saturantes**, foi estudado experimentalmente por Rogers e Hooton (1989, 1991), Rivard 2003 e Lindgard 2010. Envolvendo os provetes ou a parede com algodão ou material absorvente (“wick”) para promover a humidificação há uma redução por vezes substancial da expansão; Rivard, 2003, mostrou que a condensação ocorre sobre a superfície do provete como seria de prevêr dado o abaixamento de pressão de vapor da solução intersticial, enriquecida em alcalis. Esta condensação resulta numa lixiviação, quantificável por perda de alcalis do betão.

Gonzalez et al. 2011 apresentaram um modelo deste **processo de lixiviação** assumindo que:

- há condensação contínua, por efeito do abaixamento de pressão de vapor em equilíbrio com a solução intersticial, sobre esta solução, nos poros do betão, de que resulta o preenchimento dos poros até a solução atingir o volume máximo, V_s , a partir do qual ela flui à superfície do provete.

- desta condensação resulta assim um fluxo superficial, constante, L , que escorre, lixiviando o provete

- a difusão do provete de superfície S para esta corrente de líquido é modelada como tendo o provete uma concentração uniforme Cas , e sendo ca a concentração à superfície do provete e k o coeficiente global de transferência de massa. Sendo ca muito pequena, pode escrever-se:

$$Vs \frac{d Cas}{dt} = - kS(Cas-ca) = - L ca \quad (3)$$

expressão de que resulta, por integração

$$Cas = Caso . \exp (- (kS/Vs) (L/(L+kS)) t) \quad (4)$$

Sendo *Caso* a concentração inicial no provete.

No início, $Cas = Co$, e no fim, para $t = infinito$, $Cas = 0$

Se as perdas medidas como $Cas/Caso$ forem conhecidas a certa idade, esta equação permite estimar o grupo $(kS/Vs)(L/(L+kS))$ como uma constante de tempo e, a partir deste parâmetro característico do modelo, estimar a qualquer outra idade a concentração *Cas* e o seu valor médio desde o início.

Este modelo é muito aproximado, mas o seu melhoramento, já nos levaria para fora do âmbito do actual trabalho, em que é mais relevante confirmar se um modelo deste tipo, relacionando estas variáveis, permite formular o problema da lixiviação em termos de avaliar a alcalinidade média e, supostamente a velocidade média durante o processo de expansão.

Num trabalho de estudo da lixiviação durante o ensaio ASTM C 227, Thomas 2006 refere perdas a 12 meses de 35% dos alcalis, o que segundo o modelo desenvolvido daria uma constante de tempo de 0.00118 e, para um teor inicial de 1.25% Na_2O_{eq} , uma alcalinidade média de 1.01% e um valor final de 0.81% Na_2O_{eq} . Apenas dispondo deste resultado experimental, os valores foram generalizados até melhor informação estar disponível.

Uma abordagem deste tipo poderia ser confirmada com programa experimental adequado.

No caso do ensaio NF P 18 590, os provetes estão imersos em água, mas a lixiviação foi considerada nula dada a pequena duração do ensaio. Esta hipótese deve contudo ser verificada experimentalmente se possível.

3.3 Velocidade de reacção equivalente à concentração padrão

Para comparação de ensaios, velocidade de reacção relevante não é obtida dos dados experimentais, mas a velocidade de reacção equivalente estimada para a concentração prefixada, para padrão de comparação, como alcalinidade a 1 Molar.

A velocidade de reacção experimental $v_e = \delta/t_e$, δ_e sendo a deformação medida ao fim do tempo t_e , é assumida para um agregado criticamente reactivo com a deformação limite definida pelo ensaio de referência e, sendo proporcional à concentração usada para cada ensaio, C_e , pode ser corrigida, para a concentração padrão C_s :

$$v_s = v_e (C_s/C_e) = \delta/t_e (C_s/C_e). \quad (5)$$

3.4 Tempo equivalente à deformação padrão

O diagrama de Arrhenius foi criado para velocidades de reacção, mas no caso presente, estas são parâmetros sem significado para a maior parte dos investigadores envolvidos em ensaios de expansão; estes ensaios mencionam contudo deformações e tempos a diferentes alcalinidades e temperaturas, o que poderia dificultar a interpretação do diagrama de Arrhenius. Contudo, as velocidades de reacção, assumidas como constantes no período de ensaio relevante para avaliação, e assim parece mais adequada uma representação de Arrhenius em termos do tempo equivalente para atingir, a velocidade de deformação constante, uma expansão padrão fixada como 0.10%.

O tempo equivalente assim definido é um valor virtual, estimado no presente quadro, válido apenas para agregados quasi reactivos. A deformação padrão de 0.10%, também virtual, não corresponde a um valor real, o que seria absurdo por exemplo se aplicado a um agregado não reactivo. É apenas um artefacto para exprimir velocidades de reacção, assumidas como constantes, em tempos necessários para atingir uma deformação.

A correcção a aplicar considera a deformação de referência em cada ensaio, a partir da velocidade suposta constante, i.e.,

$$v_s = \delta_s/t_s,$$

δ_s sendo a deformação padrão, 0.1%, e t_s o tempo equivalente a condições padrão, ou o inverso de dez vezes a velocidade reacção equivalente $t_s = 1/(10.v_s)$. Da equação da velocidade de reacção equivalente, resulta

$$\delta_s/t_s = v_s = v_e = \delta_e/t_e (C_s/C_e),$$

donde

$$t_s = t_e (C_e/C_s) (\delta_s / \delta_e) \quad (6)$$

4 RESULTADOS

4.1 Comparação de ensaios de referência

Das condições experimentais de cada ensaio de referência, os tempos equivalentes foram estimados e apresentados na tabela 2.

O tempo equivalente para cada um dos três ensaios de base considerados, *NF P18-590*, *ASTM C 1260*, e *ASTM C 1293*, apresentam-se na figura 2 em diagrama de Arrhenius, alinhados segundo uma recta de elevado coeficiente de correlação. Os ensaios referem-se a velocidades de reacção em condições limites de reactividade, e velocidades mais elevadas (representadas por pontos acima da linha) exprimem comportamento reactivo dos agregados, de modo que a linha separa o campo reactivo (acima da linha) do campo não reactivo (abaixo da linha). Tempos equivalentes para o ensaio *ASTM C 227* foram representados sobre o mesmo diagrama para dois níveis de alcalis no cimento, a 0.9 e 1.25% Na₂O_{eq}, assumindo um valor do factor de correcção para a lixiviação idêntico ao discutido para o ensaio *ASTM C 1293*, de modo que a diferença está, para a actual avaliação, apenas nos critérios.

Os valores limite de expansão dos ensaios AMBT, a 80°C em NaOH 1M, diferem em vários ensaios, na gama de 0.08 a 0.15 (Wigum 1995, Berube et al. 1992, Hooton e Rogers 1992). O ensaio *ASTM C 1260* define-o como 0.1%, limite referido por alguns autores (Lobo 1998, Hooton 1994) como demasiado severo.

Na figura 2, a posição exactamente co-linear deste ensaio entre os outros dois corresponde a 0.11% a 14 dias, ou 0.1% a 12.7 dias. Ambos os valores igualam os limites para os ensaios AMBT na Noruega e Alemanha, respectivamente [Wigum 2006]. No Canada o ensaio utiliza 0.15% como limite (0.1% para calcários e alguns outros agregados [Chak e Chan 2004]).

Estes resultados obtidos são, assim, próximos dos comentários doutros trabalhos comparando estes ensaios, sob diferentes perspectivas, às quais a abordagem cinética confere uma certa unidade de fundamentação, que se entende por consistência cinética dos ensaios.

O procedimento de comparação de ensaios representado na figura 2 não se aplica directamente a ensaios mais complexos, em que provetes após consolidação são guardados a mais do que uma temperatura, p.e no ensaio com microbarra (“microbar”, do ensaio *AFNOR P18-588*), que tem uma cura intermédia a 100°C antes de ser autoclavado a 150°C.

Para além duma comparação favorável ter sido encontrada, o actual conhecimento apenas permite estimativas aproximadas, de modo que resultados obtidos devem ser considerados preliminares, sendo necessário incluir efeitos mal quantificados ou não quantificados de factores de conhecida relevância como lixiviação, tamanho, distribuição granulométrica e quantificar melhor os efeitos de factores já considerados como a alcalinidade e humidade.

Tabela 2 Condições experimentais e tempo equivalente calculado para cada ensaio de referência (cf tabela 1) [adaptado de Gonzalez et al. 2011]

<i>O índice “e” designa ensaio ou experimental, e “s” o valor padrão</i>	ASTM C 227	ASTM C 1293	ASTM C 1260	NF P 18 590	AMBT Noruega	AMBT Alemanha	CPT alt Alemanha	CPT Alemanha	
<i>t</i> , °C	38	38	80	127	80	80	70	40	
δ_e , %	0.10	0.04	0.10- 0.20 ****	0.15	0.11 0.14 0.08	0.10	0.15	0.06	
<i>t_e</i> , dias ou horas	181 d	365 d	14-28d****	5.25 h	14 d	13 d	28 d	9 m	
<i>C_e</i> , Molar se solução ou da equação de Helmut et al. 93,	a/c = 0.5	a/c=0.45	1 M	a/c=0.5,	1 M	1 M			
<i>a Na₂O_{eq}</i> ,% Inicial	0.89**	1.25		4			1.39 (est)	0.73 (est)	
Média na lixiviação	0.73	1.01 ***					2.5 2.02 *****	1.3 1.05 *****	
<i>Velocidade equivalente de expansão</i> , %/dia	0.00108	0.00078	0.00014	0.00714	0.2508	0.00786	0.00769	0.00385	0.000303
<i>Tempo equivalente*</i> , dias	92	128	714	14	0.40	12.7	13	0.39	0.39

*Tempo equivalente em NaOH 1M e 0.1% de deformação padrão, dado pelas equações anteriores.

**Este ensaio de referência não define o teor de alcalis para o cimento a usar; na presente estimativa consideram-se dois valores que correspondem cronologicamente aos níveis usados do desenvolvimento do ensaio.

**Por este ensaio ao cimento a usar deve adicionar-se NaOH até perfazer 1.25% Na₂O_{eq}, em relação ao cimento; Thomas 2006 refere ca 35% de perdas por lixiviação; usando um modelo de lixiviação de primeira ordem, tais perdas levariam a um valor final de 0.81, tendo um valor médio de 1.01% Na₂O_{eq}.

****A definição de não reactivo usa o limite inferior; o superior é usado para reactivo; entre os dois podem ocorrer tanto reactivos como não reactivos, e o ensaio a 28 dias, dando expansão >0.2% considera o agregado como potencialmente reactivos de reactividade duvidosa se inferior. Esta classificação é considerada demasiado severa e pode levar a falsos positivos. Por outro lado o ensaio original alerta para que em granitos, gnaisses e metabasaltos a expansão limite pode ser inferior a 0.1% para agregados com registo reactivo de desempenho no terreno. A correspondente norma canadiana usa um valor limite único de 0.15%, e requer confirmação pelo CPT (Ensaio de Prisma de Betão), semelhante a ASTM C 1293.

***** O efeito da lixiviação pelo modelo proposto em 3.2 apenas pôde ser avaliado de dados experimentais publicados para as condições do ensaio ASTM C 227, a 38°C. Para o ensaio à mesma temperatura, ASTM C 1293 foi assumido como o mesmo, embora a temperatura possa não ser o único factor relevante. Para os ensaios a 40 e 70 °C, é ainda assumido o mesmo, na insuficiência de mais dados, mas é apenas uma aproximação.

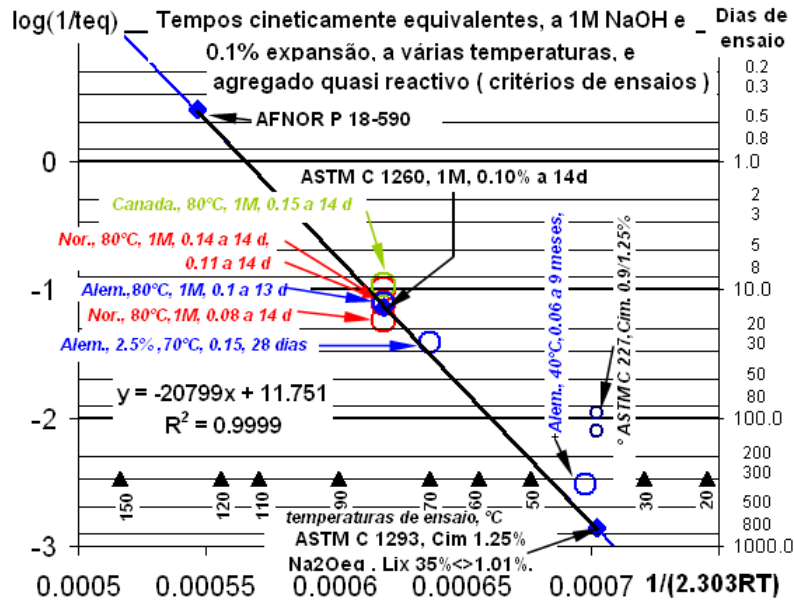


Figura 2: Diagrama de Arrhenius relacionando ensaios de referência ASTM C 1260, ASTM C 1293 e NF P18-590. A recta de regressão, com elevada correlação, define dois campos: o reactivo, por cima (velocidades mais elevadas ou tempos equivalentes mais baixos) e o não reactivo, por baixo. O ensaio ASTM C 227 (corrigido para a lixiviação) cai no campo reactivo, o que está de acordo com comentários que o referem como falhando na identificação de agregados com registo reactivo.

È de notar que nem todos os pontos são equivalentes do ponto de vista de significado da reactividade dum agregado. Como vimos a reactividade prevista pelo ensaio ASTM C 1293 é de longe a mais significativa, enquanto a do ASTM C 1260, que dá falsos positivos, poder-se-ia interpretar como estando algo desviado para o campo não reactivo; qualitativamente, um desvio comparativo para este lado seria de esperar neste ensaio por a alcalinidade diminuir mais lentamente.

A dispersão de critérios para o ensaio a 80°C, seja devida ao efeito do tamanho ou outros sub-factores não considerados da natureza dos agregados, ou dimensão dos provetes, exemplifica também esta não equivalência. Por exemplo, em agregados com libertação de alcalis (referido p. e., como de 0.08% no ensaio ASTM C 1260) é de esperar um comportamento diferente.

Esta não equivalência de significado dos ensaios está de acordo, afinal, com a multiplicidade de factores actuando nas expansões: quando o ensaio fixa um valor limite, ignora o efeito de outros factores que, presentes em agregados reais, se traduzem por desvios do valor fixado.

O alinhamento em diagrama da Arrhenius de parâmetros (velocidade, tempo equivalente) observado em pontos estimados por condições aproximadas das reais, exprime assim uma tendência da maioria dos agregados, em condições que fixam valores para alguns dos principais factores, ou corrigem os seus efeitos, mas deixam que outros factores presentes possam induzir flutuações.

O facto de mostrar uma relativa compatibilidade entre o trabalho de muitos investigadores que fixaram e comentaram as condições dos ensaios e os limites de expansão e a formulação cinética do efeito dos factores alcalinidade e temperatura, contudo, não deixa de ser de notar, pelo que os autores optam por classificar os resultados obtidos como tendo sido evidenciada que os ensaios *não são cineticamente inconsistentes*, exprimindo pela dupla negativa o ainda incompleto trabalho de conhecimento e modelação dos efeitos dos fenómenos subjacentes.

4.2. Comparação de resultados com agregados reais

Como referido, os pressupostos assumidos a partir de critérios podem ser considerados como resultados com agregados virtuais com reactividade exactamente crítica. Manter-se-ia este relacionamento cinético, ainda que aproximado, entre resultados com agregados reais ?

Uma comparação semelhante à efectuada com os critérios dos ensaios foi tentada com dados de Santos Silva 2005, que publica dados dos ensaios ASTM C 227, ASTM C 1260 e NF P18-590 para 17 agregados (5 areias, 5 calcários, 4 granitos, 2 quartzitos e 1 xisto) com reactividades variáveis. No caso do ensaio ASTM C 227, a alcalinidade foi fixada ao valor de 0.9% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ por adição de NaOH.

Nesta comunicação apenas se incluem dois quartzitos e um xisto, mostrados na figura 1 para um dos ensaios, sendo no essencial semelhantes à observação efectuada nos outros à excepção de calcários muito puros e granitos, cuja discussão se inclui em artigo em preparação.

Na figura 3, representa-se em diagrama de Arrhenius o inverso dos tempos equivalentes para resultados de ensaios de expansão NF P18-590, ASTM C 1260 e ASTM C 227 em agregados de dois quartzitos e um xisto com reactividade variável (os mesmos mostrados na figura 1). O quartzito 1 mostra comportamento muito próximo do crítico, enquanto o quartzito 2 se representa numa paralela à linha crítica, francamente do lado reactivo. O xisto, menos afastado da linha crítica, está no campo não reactivo.

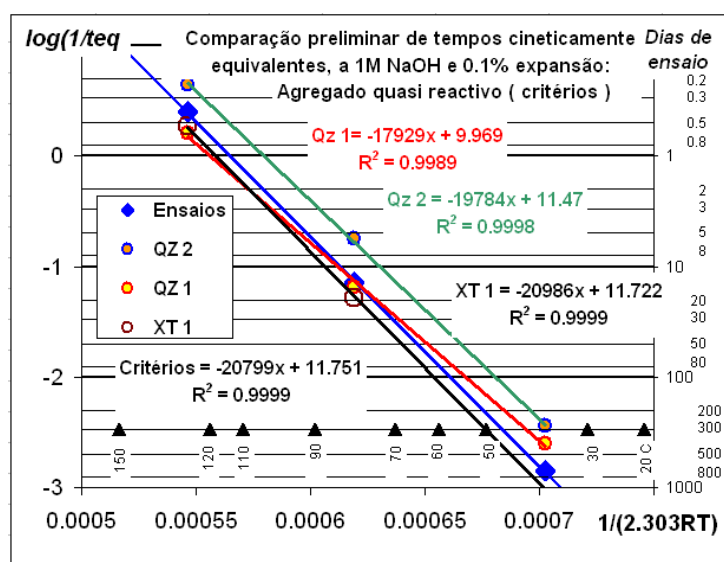


Figura 3 Diagrama de Arrhenius para os ensaios ASTM C 1260, ASTM C 227 e NF P18-590 para os agregados da figura 1 (2 quartzitos e um xisto, representados por círculos “ocos”), e comparação com os critérios das normas comparadas na figura anterior, representadas por losangos a cheio. Os coeficientes obtidos para as respectivas rectas de regressão e respectivos coeficientes de correlação são apresentados na tabela 3

Para mais fácil comparação, coeficientes da regressão e correlação são indicados na tabela 3.

Tabela 3. Regressão linear do diagrama de Arrhenius para o inverso do tempo equivalente, transformados de dados de ensaios

Dados	Recta de Regressão de $1/teq$, *	R^2
Critérios dos Ensaios	$= -20799x + 11.751$	0.9999
Quartzito 1	$= -17929x + 9.969$	0.9989
Quartzito 2	$= -19784x + 11.47$	0.9998
Xisto	$= -20986x + 11.722$	0.9999

* $x = 1/(2.303 R T)$

Esta representação e valores tabelados mostram que

- a relação cinética obtida a partir dos agregados reais com reactividade quasi crítica é semelhante à anteriormente obtida para os critérios, com elevada correlação (os valores de quase um, obtidos para os critérios e o xisto, carecem de significado especial face às aproximações consideradas).

- os alinhamentos obtidos são em geral quase paralelos aos obtidos para os valores derivados dos critérios

- a posição no diagrama do resultado do ensaio ASTM C 227, para os 3 agregados mencionados, corrigido para a lixiviação, coincide sensivelmente com a posição prevista para o ensaio ASTM C 1293, de modo compatível com as sugestões de Grattan-Bellew 1983, 1989, de reduzir o valor limite para este ensaio e mostrando alinhamento; ou seja o desvio de comportamento deste ensaio parece ser devido ao critério adoptado.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A comunicação mostra poder haver consistência cinética entre os ensaios ASMTM C 1293, ASTM C 1260 e NF P 18-590 a nível dos critérios adoptados e dos resultados para os mesmos agregados.

A comparação efectuada assume velocidade de expansão constante para reactividade quasi crítica e o efeito dos principais factores (alcalinidade, humidade e temperatura) dados por modelos encontrados na literatura. O critério de consistência adoptado foi a linearidade do diagrama de Arrhenius da velocidade da reacção após correcção do efeito de outros factores para uma mesma base de comparação.

Foi encontrado alinhamento semelhante para velocidade de expansão com dados disponíveis, entre os ensaios ASTM C 227, ASTM C 1260 e NF P 18-590, para a maioria de agregados testados, com diferentes reactividades. Nos outros, a linearidade de agregados quasi reactivos observa-se sobretudo na região acima de 0.02% de expansão.

As energias de activação aparentes para os agregados reais são sensivelmente iguais à encontrada a partir dos critérios dos ensaios, e, comparativamente com estes, os alinhamentos resultantes são sensivelmente paralelos (comparando com a figura 1 – ensaio ASTM C 1260-, o quartzito 2 mostra-se o mais reactivo, e o xisto mostra-se não reactivo; para o quartzito 1, o alinhamento sobrepõe-se com o dos critérios).

A abordagem proposta, apesar de apresentar resultados interessantes, é sobre-simplificada nos pressupostos e precisão, difíceis de evitar numa reacção tão complexa, mas evidencia uma coerência global entre os dados apesar do efeito de possíveis variações de factores, alguns nem sequer considerados e das diferenças referidas para a RAS. Isso pode ser possível por à cinética apenas interessar o comportamento da reacção controlante.

A qualidade dos pressupostos pode ser melhorada em muitos aspectos, nomeadamente:

i) pela melhoria de todos os modelos usados,

quantificação da alcalinidade

variação de alcalinidade por lixiviação e por reacções

efeitos da variação da humidade

ii) pela extensão da abordagem proposta por inclusão de outros ensaios de referência, em especial os que utilizam a dilatação linear e dados de dados de expansão de outros agregados em diferentes ensaios.

iii) pela extensão do processo de inter-relacionamento a outros ensaios de caracterização da reactividade de agregados.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o apoio financeiro dado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), através do projecto EXREACT (PTDC/CTM/65243/2006).

REFERÊNCIAS

ASTM C 1260, “Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method)”, ASTM International, West Conshohocken, United States, 2007.

ASTM C 1293, “Standard Test Method for Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction”, ASTM International, West Conshohocken, United States, 2008.

ASTM C 227, “Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method)”, ASTM International, West Conshohocken, United States, 2010.

ASTM C 33, “Standard Specification for Concrete Aggregates”, ASTM International, West Conshohocken, United States, 2008.

ASTM C 490, “Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete”, ASTM International, West Conshohocken, United States, 2009.

Bektas, F., Topal, T., Goncuoglu, M.C., Turanli, L., “Evaluation of the alkali reactivity of cherts from Turkey”, *Construction and Building Materials*, Vol. 22, 2008, pp. 1183-90.

Bérubé, M.A., Fournier, B., Mongeau, P., Dupont, N., Quillet, C., Frenette, J., “Effectiveness of the accelerated mortar bar method, ASTM C-9 proposal P214 or NBRI, for assessing potential AAR in Quebec (Canada)”, *Conf Papers of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, Concrete Society Publication CS.104, Vol. 1, London, 1992, pp. 92-101.

Capra, B., Bournazel, J.P., “Modeling of Induced Mechanical Effects of Alkali-Aggregate Reactions”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 2, 1998, pp. 251-60.

Chak, Y.H., Chan, Y.C., “The 2004 Review on Prevention of Alkali Silica Reaction in Concrete”, *GEO REPORT N.º 167*, (second edition), Geotechnical Engineering Office, Civil Engineering and Development Department, The Government of the Hong Kong Special Administrative Region. Report originally produced in June 2005 as GEO Special Project Report No. SPR 5/2005 ; 2nd Edtn 2008.

Chatterji, S., “Chemistry of alkali-silica reaction and testing of aggregates”, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 27, 2005, pp. 788-95.

Cyr, M., Carles-Gibergues, A., “Normalized age applied to AAR occurring in concretes with or without mineral admixtures”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002, pp 1771-82.

Gonzalez, L.M., Santos Silva, A., Jalali, S., “Expansion Tests for Alkali-Reactivity of Aggregates – a Comparison Based on a Kinetics Approach”, *6th International Conference on Dam Engineering*, C.Pina, E.Portela, J.Gomes (eds), Lisbon, February 15-17, 2011

Grattan-Bellew, P.E., “A Critical Review of Ultra-accelerated Tests for Alkali-silica Reactivity”, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 19, 1997, pp. 403-14.

- Grattan-Bellew, P.E., "Evaluation of Test Methods for Alkali-Aggregate Reactivity", Danish Concrete Association, 6th International Conference Alkalis in Concrete: Research and Practice, Technical University of Denmark, Copenhagen, June 1983, pp. 303-14.
- Helmuth, R., Stark, D., Diamond, S., Moranville-Regourd, M., "Alkali-Silica Reactivity: An Overview of Research", Monograph, SHRP-C-342, Strategic Highway Research Program National Research Council, Washington DC, 1993.
- Hooton, R.D., "Use, Misuse, and Blind Faith: ASTM Test Methods and Guidance for Dealing with Alkali-Silica Reactivity", Cement, Concrete and Aggregates, Vol. 16, No. 2, 1994, pp. 91-2.
- Hooton, R.D., Rogers, C.A., "Development of NBRI Rapid Mortar Bar Test Leading to its Use in North America", 9th ICAAR, London, 1992, pp. 461-67.
- Johnston D., Fournier, B.A., "A Kinetic-Based Method for Interpreting accelerated mortar bar test (ASTM C 1260) data", Proc. 11th International Conf. on Alkali-Aggregate Reaction, Quebec, 2000, pp. 355- 64.
- Lenzner, D., "Comparative Laboratory tests on the alkali-silica reaction", Proc. 6th ICAAR, Copenhagen, Denmark, 1983, pp. 321-27.
- Lobo, C., "Challenging ASR predictive testing", PUBLICATION #J980193, The Aberdeen Group, 1998.
- Moranville-Regourd, M., "Products of Reaction and Petrographic Examination", 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, 1989, pp. 445-56.
- NF P 18-588, "Granulats, Stabilité dimensionnelle en milieu alcalin. Essai accéléré sur mortier MICROBAR", AFNOR, Paris, Déc 1991
- NF P 18-590, "Granulats, Stabilité dimensionnelle en milieu alcalin, Essai accéléré sur mortier par autoclavage", AFNOR, Paris, Avril 1993.
- Owsiak, Z., "Dependence Between Composition of Pore Solution and Expansion of Mortar Containing Reactive Aggregate", Ceramics-Silikáty, Vol. 49, No. 2, 2005, pp. 109-14.
- Rayment, P.L., "The Alkali-Silica Reactivity of Flint Aggregates", 10th International Conference on Alkali-Silica Reactivity, Melbourne, 1996, pp. 750-57.
- Rayment, P.L., "The Relationship between Flint Microstructure and Alkali-Silica Reactivity", 9th International Conference on Alkali-Silica Reactivity, London, 1992, pp. 843-50.
- Rivard, P., Bérubé, M.A., Ollivier, J.P., Ballivy, G., "Decrease of pore solution alkalinity in concrete alkali-silica reaction tests", Materials and Structures, Vol. 40, 2007, pp. 909-21.
- Rivard, P., et al., "Alkali mass balance during the accelerated concrete prism test for alkali-aggregate reactivity", Cement and Concrete Research, Vol. 33, 2003, pp. 1147-53.
- Rogers, C. & Hooton, D., "Reduction in Mortar and Concrete Expansion with Reactive Aggregates due to Alkali Leaching", Cement Concrete and Aggregates, Vol. 13, No. 1, 1991, pp. 42-49.
- Rogers, C.A., Hooton, R.D., "Leaching of alkalis in Alkali-Silica Reaction Testing", Proc. 8th International Conf. on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, 1989, pp. 327- 32.
- Santos Silva, A., "Degradação do Betão por Reações Álcalis-Sílica.Utilização de Cinzas Volantes e Metacaulino para a sua Prevenção", Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Guimarães, 2005.

- Shrimer, F.H., "Progress in the Evaluation of Alkali-Aggregate Reaction in Concrete Construction in the Pacific Northwest, United States and Canada", USGS Bull 2209-K, 2005.
- Siebel, Eberhard; Böhm, Matthias; Borchers, Ingmar; Müller, Christoph; Bokern, Jürgen; Schäfer, Elke; "ASR test methods – comparability and practical relevance", Concrete Technology Reports 2004-2006
- Silva, H.S., Braga Reis, M.O., Santos Silva, A., "Geological Conditioning of ASR Development. A Brief Evaluation of Portuguese Mainland", Proceedings of 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Melbourne, Australia, 1996, pp. 142-49.
- Thomas, M., Fournier, B., Folliard, K., Ideker, J., Shehata, M., "Test methods for evaluating preventive measures for controlling expansion due to alkali-silica reaction in concrete", Cement and Concrete Research, Vol. 36, 2006, pp. 1842-56.
- Wigum, B.J., "Alkali-Aggregate Reactions in Concrete Properties, Classification and Testing of Norwegian Cataclastic Rocks", Dissertation submitted for the academic degree DOKTOR INGENIØR, University of Trondheim, The Norwegian Institute of Technology, Department of Geology and Mineral Resources Engineering, Dec 1995.
- Wigum, B.J., et al., "State-of-the art report: Key parameters influencing the alkali aggregate reaction", Report 2.1, SINTEF, 2006.
- Wigum, B.J., French, W.J., Howarth, R.J. & Hills, C., "Accelerated Tests for Assessing the Potential Exhibited by Concrete Aggregates for Alkali-aggregate Reaction", Cement and Concrete Composites, Vol. 19, 1997, pp. 45 1-76.
- Wigum, B.J., Lindgard, J., "AAR: Testing, Mitigation & Recommendations. The Norwegian Approach during Two Decades of Research", ICAAR 2008