



LABORATÓRIO NACIONAL  
DE ENGENHARIA CIVIL

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
Núcleo de Materiais Metálicos

Proc. 0204/11/16170  
Proc. 0204/14/16587

# **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ADIÇÕES MINERAIS NA INIBIÇÃO DA FORMAÇÃO DE ETRINGITE RETARDADA NO BETÃO**

## **Resultados preliminares**

Trabalho efectuado no âmbito do estudo do  
PIP 2005-2008 "Reacções expansivas internas no betão.  
Prevenção e mitigação dos seus efeitos" e do Projecto  
FCT PTDC/CTM/65243/2006 EXREACT – Mitigação  
de reacções deletérias expansivas internas  
em estruturas de betão

Lisboa • Agosto de 2008

**I&D MATERIAIS**

**RELATÓRIO 308/2008 – NMM**



# ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ADIÇÕES MINERAIS NA INIBIÇÃO DA FORMAÇÃO DE ETRINGITE RETARDADA NO BETÃO

## SUMÁRIO

---

Nos últimos anos tem-se verificado um aumento do número de casos de estruturas de betão afectadas por reacções químicas expansivas de origem interna, nomeadamente pela reacção sulfática interna (RSI), que se caracteriza pela formação de etringite expansiva, em particular a que está associada com a formação de etringite retardada (DEF). Esta reacção é muito difícil de combater, não existindo actualmente um método eficaz de reparação de estruturas degradadas por RSI. Tendo em conta este facto, existe uma necessidade premente de encontrar métodos preventivos que possibilitem a inibição da formação de DEF em novas construções.

A primeira parte deste trabalho apresenta os resultados de um estudo a longo prazo sobre a influência das cinzas volantes e do metacaulino no desenvolvimento da RSI, em particular na inibição da formação da DEF. Para tal, betões com diferentes razões água/cimento (A/C) e tipo de brita foram produzidos e sujeitos a tratamento térmico. Medidas de expansão dos vários betões foram efectuadas durante um período de 1000 dias após o que se procedeu à sua caracterização microestrutural por MEV/EDS. Os resultados mostram que tanto as cinzas volantes como o metacaulino parecem inibir a RSI, e que a natureza mineralógica dos agregados igualmente desempenha um papel importante na reacção bem como a razão A/C.

Face a estes resultados, foi programada a segunda parte do trabalho com o objectivo de determinar a quantidade mínima a partir da qual a presença de adição inibe a DEF. Foi ainda testado também um outro tipo de adição – filer calcário. Para tal, betões de agregado silicioso com menores percentagens de adição foram produzidos em condições idênticas às da primeira parte do trabalho. Os resultados obtidos parecem mostrar que o mecanismo de inibição da RSI é semelhante para o metacaulino e cinzas volantes, e que 10% de metacaulino ou 15% de cinzas volantes parece ser suficiente para inibir a DEF, enquanto que o filer calcário não parece inibir esta reacção expansiva.

# INFLUENCE OF MINERAL ADDITIONS IN THE INHIBITION OF DELAYED ETTRINGITE FORMATION IN THE CONCRETE

## ABSTRACT

---

In the last years has been diagnosed an increased number of concrete structures affected by expansive chemical reactions of internal origin, namely by the internal sulfatic reaction (ISR), that is characterized by the formation of expansive ettringite, in particular that is associated with the formation of delayed ettringite formation (DEF). This reaction is very difficult to deal with and currently do not exist any efficient repair method for concrete structures affected by ISR. Therefore, is necessary to find preventive methods that make possible the inhibition of DEF in new constructions.

The first part of this work presents the results of an extensive study aimed at elucidating the role of fly ash and metakaolin in the development of the ISR, particularly in the inhibition of DEF. For such, concrete mixes with different water/cement ratios (w/c) and coarse aggregates had been prepared and heat cured. The expansion concrete tests had been conducted during a period of 1000 days, after what it was done the microstructural characterization by SEM/EDS analysis. The results show that the fly ash as the metakaolin seems to inhibit the ISR and that the mineralogical nature of aggregates as well as the w/c ratio plays an important role in the reaction.

The second part of the work was programmed considering the precedent results, with the objective to determine the minimum amount of addition necessary to inhibit the occurrence of DEF. Also, another type of addition was also tested – limestone filler. For such, concrete mixes made with siliceous aggregates and with lesser percentages of addition had been prepared as the same conditions to the ones of the first part. The obtained results shows that the inhibition mechanism of ISR is similar for metakaolin and fly ash, as well 10% of metakaolin or 15% fly ash seems to be enough to inhibit the DEF, whereas the limestone filler do not seems to inhibit this expansive reaction.

# ÉTUDE DE L'INFLUENCE D'ADDITIONS MINÉRALES DANS L'INHIBITION DE LA FORMATION D'ETTRINGITE DIFFÉRÉE DANS LE BÉTON

## RÉSUMÉ

---

Dans les dernières années on a vérifié une augmentation du nombre de cas de structures de béton dégradés par réactions expansifs d'origine interne, nommément par la réaction sulfatique interne (RSI), qui se caractérise par la formation d'ettringite expansive, en particulier ce qui est associé à la formation d'ettringite différée (DEF). Cette réaction est très difficile à combattre, et on n'a pas actuellement une méthode efficace de réparation d'ouvrages atteints par RSI. Compte tenu la présente situation on a nécessité de trouver des méthodes préventifs capables d'inhiber la DEF dans les nouvelles constructions.

La première partie de ce travail présente les résultats d'une étude à long terme sur l'influence des cendres volantes et metakaolin dans le développement de la RSI, en particulier dans l'inhibition de la formation de la DEF. Bétons avec différents rapports eau/ciment (E/C) et gravillons ont été fabriqués et traités thermiquement. Les variations dimensionnelles des bétons ont été enregistrées pendant 1000 jours et après on a réalisé des examens de la microstructure au MEB/EDS. Les résultats ont montré que soit les cendres volantes comme le metakaolin inhibe la RSI, et que la nature minéralogique des granulats comme le rapport E/C ont un rôle important dans la réaction.

Compte tenu les résultats de la première partie, la seconde partie du travail était programmé avec l'objectif de déterminer la quantité minimale d'addition pour inhiber la DEF. On a testé aussi un autre type d'addition – filler calcaire. Ainsi, bétons de gravillons siliceux ont été fabriqués avec moins d'additions et dans les mêmes conditions à ceux de la première partie du travail. Les résultats obtenus montrent que le mécanisme d'inhibition de la RSI est identique pour le metakaolin que pour les cendres volantes, et que 10% de metakaolin ou 15% de cendres volantes pourrai être suffisante pour inhiber la DEF, tandis que le filler calcaire na pas capacité d'inhibition de cette réaction expansive.



# ÍNDICE DO TEXTO

	Pág.
1. PREÂMBULO .....	1
2. INTRODUÇÃO .....	3
3. DEGRADAÇÃO DO BETÃO POR REACÇÕES SULFÁTICAS .....	5
3.1. Ataque por sulfatos .....	5
3.2. A etringite como produto da reacção sulfática .....	6
3.2.1. Estrutura e composição da etringite .....	6
3.2.2. Nomenclatura da etringite .....	7
3.2.3. Mecanismos de formação da etringite .....	8
3.2.4. Mecanismos de expansão da etringite .....	9
3.3. Fontes externas de sulfatos .....	10
3.4. Fontes internas de sulfatos .....	14
3.4.1. Diferentes causas que podem estar na origem da reacção sulfática interna.....	15
4. FACTORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DE ETRINGITE RETARDADA (DEF) .....	22
4.1. Influência de um tratamento térmico inadequado .....	22
4.2. O papel dos álcalis na decomposição da etringite.....	22
4.3. Influência do teor em SO <sub>3</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> do cimento.....	23
4.4. Influência do tipo de agregados .....	23
4.5. Humidade e movimentos da água .....	24
4.6. Influência da razão A/C .....	24
4.7. Influência da concentração de Ca(OH) <sub>2</sub> .....	25
5. UTILIZAÇÃO DE ADIÇÕES MINERAIS NA PREVENÇÃO DA DEF .....	26
5.1. Adições tipo I – Adições quase inertes (filer calcário) .....	26
5.2. Adições tipo II – Adições pozolânicas ou hidráulicas latentes.....	27
5.2.1. Cinzas Volantes .....	28
5.2.2. Metacaulino.....	29
5.2.3. Sílica de fumo .....	29
5.2.4. Escória granulada de alto-forno.....	30
6. TRABALHO EXPERIMENTAL .....	32
6.1. Influência das cinzas volantes e metacaulino na inibição da DEF em betões com 1001 dias de exposição acelerada.....	32
6.1.1. Materiais utilizados .....	34
6.1.2. Tratamento térmico.....	35
6.1.3. Ensaios de caracterização.....	36

6.2.	Influência das adições minerais na inibição da DEF em betões de agregado silicioso .....	38
6.2.1.	Seleção e caracterização dos materiais .....	39
6.2.2.	Seleção e fabrico das composições de betão .....	41
6.2.3.	Ensaio de caracterização mecânica e físico-química .....	46
7.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	49
7.1.	Influência das cinzas volantes e metacaulino na inibição da DEF em betões com 1001 dias....	49
7.1.1.	Ensaio de expansão.....	49
7.1.2.	Modelação das curvas de expansão .....	56
7.1.3.	Análise por Microscopia Óptica .....	60
7.1.4.	Análise por Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV).....	61
7.2.	Influência das adições minerais na inibição da DEF em betões de agregado silicioso .....	72
7.2.1.	Ensaio de expansão.....	72
7.2.2.	Evolução da resistência à compressão .....	76
7.2.3.	Evolução do módulo de elasticidade .....	77
7.2.4.	Evolução do teor de álcalis solúveis .....	79
7.2.5.	Evolução do teor de hidróxido de cálcio .....	80
7.2.6.	Evolução da composição mineralógica .....	81
8.	CONCLUSÕES .....	86
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
	ANEXO 1. MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DO BETÃO .....	96
A 1.1.	Degradação do betão por reacções químicas .....	96
A 1.1.1.	Ataque por sulfatos .....	96
A 1.1.2.	Reacções álcalis-agregado.....	97
A 1.1.2.1.	Reacções álcalis-sílica .....	97
A 1.1.2.2.	Reacções álcalis-silicato .....	98
A 1.1.2.3.	Reacções álcalis-carbonato .....	99
A 1.1.3.	Mecanismos de corrosão das armaduras.....	99
A 1.1.3.1.	Carbonatação.....	100
A 1.1.3.2.	Cloretos .....	101
A 1.1.4.	Ataques ácido e básico .....	102
A 1.1.4.1.	Soluções ácidas .....	102
A 1.1.4.2.	Soluções básicas .....	103
	ANEXO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E FÍSICO-QUÍMICA DE BETÕES .....	104
A 2.1.	Resistência à compressão .....	104
A 2.2.	Módulo de elasticidade .....	104
A 2.3.	Difracção de Raios X (DRX) .....	104
A 2.4.	Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	106
A 2.5.	Espectrofotometria de Absorção Atómica (EAA) .....	107

A 2.6. Microscopia Óptica (MO) .....	108
A 2.6.1. Microscopia de reflexão .....	109
A 2.7. Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV) .....	109
A 2.7.1. Microanálise de raios X por dispersão de energia (EDS).....	111
<b>ANEXO 3. CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE BETÕES POR MICROSCOPIA ÓPTICA E MEV/EDS.....</b>	<b>112</b>
A 3.1. Preparação das amostras de betão .....	112
A 3.2. Análise por Microscopia Óptica.....	113
<b>ANEXO 4. MATERIAIS .....</b>	<b>117</b>
A 4.1. Caracterização dos materiais.....	117
A 4.2. Dosagens das composições de betão .....	123
<b>ANEXO 5. CICLOS TÉRMICOS .....</b>	<b>128</b>
A 5.1. Dados do ciclo térmico .....	128
A 5.2. Registo das temperaturas dos ciclos térmicos .....	129
<b>ANEXO 6. MÉTODOS DE ENSAIO E CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>130</b>
A 6.1. Preparação das amostras de betão para caracterização química e mineralógica.....	130
A 6.2. Determinação do teor de álcalis solúveis no betão por EAA.....	130
A 6.3. Determinação do teor de hidróxido de cálcio no betão por ATG.....	132
<b>ANEXO 7. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE EXPANSÃO E VARIAÇÃO DE MASSA</b>	<b>134</b>
A 7.1. Ensaio de expansão .....	135
A 7.2. Ensaio de variação de massa .....	136
<b>ANEXO 8. RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICOS .....</b>	<b>137</b>
A 8.1. Resistência à compressão .....	137
A 8.2. Módulo de elasticidade .....	137
<b>ANEXO 9. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁLCALIS SOLÚVEIS.....</b>	<b>139</b>
<b>ANEXO 10. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO.....</b>	<b>142</b>

## ÍNDICE DE QUADROS

	Pág.
Quadro 1 – Desidratação da etringite em função da temperatura [Divet, 2001a].	20
Quadro 2 – Composições de betão com brita calcária e granítica.	33
Quadro 3 – Composição química e física do cimento.	34
Quadro 4 – Composição química e física das cinzas volantes.	35
Quadro 5 – Composição química e física do cimento.	39
Quadro 6 – Massa Volúmica e Superfície Específica Blaine do cimento e adições empregues.	40
Quadro 7 – Composições de betão fabricadas.	42
Quadro 8 – Registo dos valores de slump de cada composição.	43
Quadro 9 – Identificação das composições por série de amassadura.	44
Quadro 10 – Valores de expansão máxima calculados para as composições modeladas.	60
Quadro 11 – Compostos cristalinos identificados nas diversas amostras de betão, com o espaçamento característico e a respectiva notação apresentada nos difractogramas.	82
Quadro 12 – Factores de degradação e o efeito sobre o desempenho. Adaptado a partir de [Sarja, 1996].	96
Quadro 13 – Substâncias que provocam o ataque químico no betão [Neville, 1995].	102
Quadro 14 – Teor (em %) de $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , utilizando os três métodos de ataque ácido para o cimento e adições minerais e determinados por EAA.	118
Quadro 16 – Resultados da análise por DRX.	122
Quadro 17 – Dosagens (Kg) das composições de betão estudadas e respectivo teor de álcalis.	123
Quadro 18 – Evolução da temperatura em função do tempo nos tratamentos térmicos.	128
Quadro 19 – Ciclo térmico teórico e ciclo térmico programado na câmara climática.	128
Quadro 20 – Evolução da temperatura em função do tempo no decorrer dos ciclos térmicos efectuados.	129
Quadro 21 – Resultados dos ensaios de expansão (%).	135
Quadro 22 – Resultados da variação de massa (%).	136
Quadro 23 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão.	137
Quadro 24 – Resultados dos ensaios de módulo de elasticidade.	138
Quadro 25 – Teores de $\text{Na}_2\text{O}$ (em %) obtidos para as diversas composições de betão.	139
Quadro 26 – Teores de $\text{K}_2\text{O}$ (em %) obtidos para as diversas composições de betão.	140
Quadro 27 – Teores de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ (em %) obtidos para as diversas composições de betão.	141
Quadro 28 – Perdas de massa (em %) para as várias composições de betão aos 28 dias.	142
Quadro 29 – Perdas de massa (em %) para as várias composições de betão aos 90 dias.	142
Quadro 30 – Teores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtidos para as diversas composições de betão.	145

## INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 – As diversas fontes de sulfatos para o betão [Divet, 2001].	6
Figura 2 – Estrutura da etringite: a) estrutura das colunas num cristal de etringite; b) vista plana evidenciando as colunas e os canais «intra-tringite» [Day, 1992].	7
Figura 3 – Modelo da estrutura da etringite [Stark e Bollmann, 2005].	7
Figura 4 – Representação da formação de etringite relacionada com a RSE [Collepari, 2004].	11
Figura 6 – Influência da dosagem de cimento e do teor de $C_3A$ na resistência do betão ao ataque por sulfatos externos [Sousa Coutinho, 2001].	12
Figura 7 – Representação da formação de etringite relacionada com a RSI [Collepari, 2004].	15
Figura 8 – Fissuração numa carote de betão causada por formação de etringite retardada.	15
Figura 9 – Fissuração numa peça de betão que sofreu tratamento térmico.	15
Figura 10 – Os mecanismos de formação reaccionais da DEF [Simões e Santos Silva, 2003].	20
Figura 11 – Representação esquemática da zona de transição entre o agregado e a matriz cimentícia [Vieira, 2000].	24
Figura 12 – Esquematização do trabalho efectuado no estudo da influência das cinzas volantes e metacaulino na inibição da DEF.	32
Figura 13 – Ciclo térmico que simula o aquecimento no interior de uma peça de betão com $80m^3$ de volume	35
Figura 14 – Ensaio de expansão: a) comparador utilizado; b) pormenor da medida da expansão num provete cilíndrico.	36
Figura 15 – Ensaio de expansão: a) comparador vertical utilizado; b) pormenor da medida da expansão num provete prismático.	36
Figura 16 – Medição da variação da massa: a) balança; b) pesagem dum provete cilíndrico.	36
Figura 17 – Microscópio estereoscópico Olympus.	37
Figura 18 – Microscópio Electrónico de Varrimento JEOL JSM-6400 e Sistema EDS Oxford INCA.	37
Figura 19 – Esquematização do trabalho efectuado no estudo da influência de diferentes tipos de adições minerais na inibição da DEF em betões com brita siliciosa.	38
Figura 20 – Fracções de agregado utilizadas: agregado grosso (a, b) e agregado fino (c, d, e, f).	41
Figura 21 – Processo de amassadura do betão: a) betoneira; b) adição dos agregados; c) do cimento (+ adições); d) da água; e) da solução de NaOH; f) mistura de todos os componentes.	43
Figura 22 – Operação de medida de abaixamento do betão (slump) no estado fresco.	43
Figura 23 – Valores de slump de cada composição de betão em função do teor de substituição de adição mineral.	43
Figura 24 – Preparação dos provetes: a) enchimento dos moldes cilíndricos; b) vibração final do betão; c) aspecto do betão depois de vibrado; d) betão devidamente acondicionado nos moldes, pronto para iniciar o ciclo térmico.	44
Figura 25 – Ciclos de secagem/humidificação efectuados nos provetes de betão.	45

Figura 26 – Imersão dos provetes em contentores plásticos.....	45
Figura 27 – Marcação das geratrizes de um provete cilíndrico e colagem dos pernos: (a) representação esquemática de um provete equipado com três séries de pernos colados longitudinalmente ao longo de três geratrizes espaçadas de 120º; (b) marcação das geratrizes com recurso a um molde plástico perfurado; (c) provete marcado; (d) colocação e ajuste da distância entre pernos ao longo de uma das geratrizes; (e) pernos devidamente colados no provete. ....	46
Figura 28 – Ensaio de resistência à compressão: a) prensa; b) provete sujeito à compressão na prensa durante o ensaio; c) aspecto do provete depois do ensaio. ....	47
Figura 29 – Ensaio de módulo de elasticidade: a) equipamento utilizado; b) pormenor do ensaio. ....	47
Figura 30 – Espectrofotómetro de Absorção Atómica Shimadzu AA-6300 utilizado para a determinação do teor de álcalis. ....	48
Figura 31 – Sistema de análise térmica SETARAM TGA92 utilizado para a determinação do teor de $\text{Ca(OH)}_2$ . ....	48
Figura 32 – Difractómetro de raios X PHILIPS X'Pert utilizado na determinação da composição mineralógica dos betões.....	48
Figura 33 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições Ref-0.45-G em três séries de amassadura diferentes. ....	50
Figura 34 – Registo da temperatura dos ciclos térmicos efectuados nas três séries.....	50
Figura 35 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo de composições com e sem tratamento térmico.....	51
Figura 36 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições de referência com provetes cilíndricos e prismáticos.....	51
Figura 37 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições sem e com cinzas volantes de brita calcária e granítica.....	52
Figura 38 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições sem e com 40% de cinzas volantes, de brita calcária e com duas razões A/C.....	53
Figura 39 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições sem e com 40% de cinzas volantes, de brita granítica e com duas razões A/C. ....	53
Figura 40 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições sem e com 20% de cinzas volantes ou metacaulino de brita calcária e granítica. ....	54
Figura 41 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições com “slump” constante e com 40% de cinzas volantes e brita granítica. ....	55
Figura 42 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições com “slump” constante e com 20% de metacaulino e brita granítica.....	55
Figura 43 – Gráfico da percentagem de redução da expansão para uma idade de $\approx 3,5$ anos, em relação à composição de referência, em função do teor de adição mineral presente.....	56
Figura 44 – Representação gráfica e equação da curva em “S”. ....	57
Figura 45 – Modelação da curva de expansão do betão Cil-Ref-0.45-G.....	58
Figura 46 – Modelação da curva de expansão do betão Prisma Ref-0.45-G.....	59

Figura 47 – Modelação da curva de expansão do betão Cil-Ref-0.45-C.....	59
Figura 48 – Modelação da curva de expansão do betão Prisma Ref-0.45-C.....	59
Figura 49 – Modelação das curvas de expansão dos betões Cil-20CV-0.45-C e Cil-20MK-0.45-C ...	60
Figura 50 – Observação ao MO, obtida com ampliação de 7.5x, da superfície polida da amostra Ref-0.45-C.....	61
Figura 51 – Aspectos da observação ao MEV da amostra Ref-0.45-C, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite em interfaces agregado/pasta (A1, A3, B3 e B4) e em poros (A4), e respectivo espectro EDS (A2); presença de elevada quantidade de portlandite num poro (B1) e respectivo espectro EDS (B2). ....	64
Figura 52 – Aspectos da observação ao MEV da amostra Ref-0.45-G, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite apenas em interfaces agregado/pasta (A1, A2, B1-B4), e correspondente espectro EDS (B5). ....	65
Figura 53 – Aspectos da observação ao MEV da amostra 20CV-0.45-C, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite em interfaces agregado/pasta (A1 e B3) e poros (B1) e respectivo espectro EDS (B4); presença de CSH (A2 e B1) e cinzas volantes (A4) com os espectros EDS (B2 e A3, respectivamente). ....	66
Figura 54 – Aspectos da observação ao MEV da amostra 20CV-0.45-G, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite em interfaces agregado/pasta (A1 e A2) e em poros (B1 e B3), com disseminação também pela pasta, e correspondente espectro EDS (B2); cinza volante na pasta (B4); presença de geles de RAS na pasta (B5) e respectivo espectro EDS (B6). ....	67
Figura 55 – Aspectos da observação ao MEV da amostra 60CV-0.45-G, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam uma pequena quantidade de etringite numa interface agregado/pasta (A1) e em poros (B1, B2 e B3), e correspondente espectro EDS (B4); aglomerados de cinzas volantes num poro e também na pasta (A2). ....	68
Figura 56 – Aspectos da observação ao MEV da amostra 20MK-0.45-C, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite em poros, e a presença de CSH e CAH na pasta (A1), com os respectivos espectros destes últimos (A3 e A4); união de duas interfaces agregado/pasta com etringite (A2); poro cheio de etringite na forma massiva e também alguns CSH (B1); zona de interface agregado/pasta com alguma etringite (B2); poro preenchido com pequenos novelos de etringite (B3) e espectro EDS correspondente (B4). ....	69
Figura 57 – Aspectos da observação ao MEV da amostra Ref-0.55-C, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite em diversas interfaces agregado/pasta (A1, A3,	

B1 e B2) e respectivo espectro EDS (A2); etringite também em poros (A4 e B3) com alguma mistura de portlandite. ....	70
Figura 58 – Aspectos da observação ao MEV da amostra Ref-0.55-G, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite em diversas interfaces agregado/pasta (A1, A2, B1, B2 e B3) e respectivo espectro EDS (B4).....	71
Figura 59 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo de provetes com e sem tratamento térmico da composição de referência. ....	72
Figura 60 – Gráfico que mostra a comparação das curvas de expansão das composições de referência em ambos os estudos, e que evidencia a influência do tratamento térmico. ....	73
Figura 61 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições com cinzas volantes e de referência. ....	73
Figura 62 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições com metacaulino e de referência. ....	74
Figura 63 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições com filer calcário e de referência. ....	75
Figura 64 – Gráfico da percentagem de redução da expansão aos 70 dias, em relação à composição de referência, em função do teor de adição mineral presente.....	75
Figura 65 – Evolução da resistência à compressão ao longo do tempo para as diversas composições de betão.....	76
Figura 66 – Evolução do módulo de elasticidade ao longo do tempo para as diversas composições de betão.....	78
Figura 67 – Teores de Na <sub>2</sub> O <sub>eq.</sub> ao longo do tempo para as diversas composições de betão.....	79
Figura 69 – Registos DRX da composição Ref-0.45. ....	83
Figura 70 – Registos DRX da composição Ref-0.45 sem tratamento térmico. ....	83
Figura 71 – Registos DRX da composição 10CV-0.45.....	83
Figura 72 – Registos DRX da composição 15CV-0.45.....	83
Figura 73 – Registos DRX da composição 20CV-0.45.....	83
Figura 74 – Registos DRX da composição 30CV-0.45.....	83
Figura 78 – Registo DRX da composição 20MK-0.45. ....	84
Figura 79 – Registo DRX de todas as composições com metacaulino. ....	85
Figura 81 – Registo DRX da composição 15FC-0.45.....	85
Figura 82 – Encontro de uma ponte que evidencia fendilhação [Ferreira, 2000]. ....	97
Figura 83 – Amostra de betão sujeita ao teste de carbonatação. ....	101
Figura 86 – Radiações emitidas pela amostra em análise no MEV .....	110
Figura 90 – Aspectos das observações ao MO, obtidas a uma ampliação 1x7.5, das superfícies polidas das amostras Ref-0.45-C, Ref-0.45-G, Ref-0.55-C, Ref-0.55-G, 20MK-0.45-C, 20MK-0.45-G e 20MK-SLK-G.....	114

Figura 91 – Aspectos das observações ao MO, obtidas a uma ampliação 1x7.5, das superfícies polidas das amostras 20CV-0.45-C, 20CV-0.45-G, 40CV-0.45-C, 40CV-0.45-G, 60CV-0.45-C, 60CV-0.45-G, 40CV-SLK-C e 40CV-SLK-G. ....	115
Figura 92 – Aspectos das observações ao MO, obtidas a uma ampliação 1x7.5, das superfícies polidas das amostras Ref-0.55-C, Ref-0.55-G, 40CV-0.55-C e 40CV-0.55-G. ....	116
Figura 93 – Curvas termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do cimento CEM I 42.5R. ....	119
Figura 94 – Curvas termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das cinzas volantes. ....	119
Figura 95 – Curvas termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do metacaulino.	119
Figura 96 – Curvas termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do filer calcário.	119
Figura 97 – Curvas termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da escória de alto-forno. ....	120
Figura 98 – Curvas termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da sílica de fumo.	120
Figura 99 – Registo DRX do cimento CEM I 42.5 R (Notação: G - Gesso; D – C <sub>4</sub> AF; E – Bassanite; A – C <sub>3</sub> S; B – C <sub>2</sub> S; H – CH; C3 - C <sub>3</sub> A; C – Calcite).....	120
Figura 100 – Registo DRX das cinzas volantes. (Notação: Mu – Mulite; Q – Quartzo; He – Hematite; Mag – Magnetite).....	120
Figura 101 – Registo DRX do metacaulino. (Notação: Q – Quartzo; Ti – Anatase).....	121
Figura 102 – Registo DRX do filer calcário. (Notação: C – Calcite; Do – Dolomite).....	121
Figura 103 – Registo DRX da escória granulada de alto-forno. (Notação: Q – Quartzo; AK – Akermanite; C – Calcite; B – C <sub>2</sub> S).....	121
Figura 104 – Registo DRX da sílica de fumo. (Notação: Q – Quartzo; Mag – Magnetite).....	121
Figura 105 – Registo DRX do agregado (areia siliciosa). (Notação: M – Mica; F – Feldspatos; Q – Quartzo).....	121
Figura 106 – Ciclos térmicos efectuados nas diversas amassaduras. ....	129
Figura 107 – Preparação das amostras de betão – a) amostra desagregada; b) britadeira; c) amostra britada; d) moinho de bolas; e) pote de porcelana para uso no moinho de bolas; f) amostra moída no peneiro de 106 µm.....	130
Figura 108 – Evolução do teor de Na <sub>2</sub> O ao longo do tempo para as diversas composições de betão.	139
Figura 109 – Evolução do teor de K <sub>2</sub> O ao longo do tempo para as diversas composições de betão.	140
Figura 110 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição Ref-0.45 aos 28 dias. ....	143
Figura 111 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição Ref-0.45 sem tratamento térmico aos 28 dias.	143
Figura 112 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 10CV-0.45 aos 28 dias. ....	143
Figura 113 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 15CV-0.45 aos 28 dias. ....	143
Figura 114 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 20CV-0.45 aos 28 dias. ....	143
Figura 115 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 30CV-0.45 aos 28 dias. ....	143
Figura 116 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 5MK-0.45 aos 28 dias. ....	144
Figura 117 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 10MK-0.45 aos 28 dias. ....	144
Figura 118 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 15MK-0.45 aos 28 dias. ....	144

Figura 119 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 20MK-0.45 aos 28 dias.....	144
Figura 120 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 10FC-0.45 aos 28 dias.....	144
Figura 121 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 15FC-0.45 aos 28 dias.....	144

# ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ADIÇÕES MINERAIS NA INIBIÇÃO DA FORMAÇÃO DE ETRINGITE RETARDADA NO BETÃO

## 1. PREÂMBULO

---

O presente trabalho foi parcialmente realizado no âmbito dum trabalho de estágio efectuado no Núcleo de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais por uma aluna da Licenciatura em Química da Universidade de Évora, e inseriu-se no estudo “Reacções expansivas internas no betão. Prevenção e mitigação dos seus efeitos”, Proc<sup>o</sup> 0204/11/16170, incluído no projecto de investigação programada do LNEC para 2005-2008 “Qualidade na construção risco e segurança” e no Projecto FCT PTDC/CTM/65243/2006 designado por EXREACT – Mitigação de reacções deletérias expansivas internas em estruturas de betão.

O trabalho dividiu-se em duas partes. Na primeira parte pretendeu-se avaliar o desenvolvimento a longo prazo da reacção sulfática interna relacionada com a formação de DEF (do inglês “*delayed ettringite formation*”) devido a um aquecimento excessivo do betão durante a cura. O trabalho centrou-se na avaliação da evolução da taxa de expansão e tipo de microestrutura de betões sujeitos a tratamento térmico e em condições aceleradoras da reacção, sem e com diferentes quantidades de cinzas volantes e metacaulino. Para tal fabricaram-se betões com diferentes razões água/cimento (A/C) e tipos de agregado. A observação da microestrutura dos diferentes betões foi realizada por MEV/EDS, tendo as taxas de expansão e microestrutura sido comparadas com as obtidas em betões sem adições (referência).

Englobado nesta primeira parte do trabalho definiram-se quatro objectivos principais:

- Estudo da influência da geometria dos provetes nas medidas de expansão – provetes prismáticos versus cilíndricos;
- Estudo da influência das adições minerais – betões com cinzas volantes versus betões com metacaulino, sendo que as adições foram empregues em substituição do cimento (% em volume);
- Estudo da influência da natureza mineralógica do agregado – brita calcária versus brita granítica;
- Estudo da influência da razão A/C – 0.45 versus 0.55.

Para comparar a expansão obtida em provetes de betão prismáticos (75x75x285 mm) e cilíndricos (110x220 mm), utilizaram-se composições de betão sem qualquer tipo de adição, com A/C=0.45 e com dois tipos de brita, calcária e granítica. Para o estudo da influência da razão A/C dispunha-se de duas composições com razões A/C de 0.45 e 0.55, respectivamente, para cada um dos dois tipos de brita ensaiada. Para as restantes partes do trabalho empregaram-se apenas provetes de forma cilíndrica.

A segunda parte do trabalho teve um duplo objectivo: a análise da influência de diversos tipos de adições minerais na inibição da DEF e a determinação da quantidade mínima a partir da qual a presença duma determinada adição é eficaz na inibição da expansão. Nesta parte fabricaram-se novas composições de betão com emprego não só de diferentes adições minerais, mas também com diferentes percentagens de substituição e tipo de agregado. Também nesta parte foram definidos diversos objectivos:

- Estudo do efeito do tipo de adição na inibição da formação da DEF – cinzas volantes, metacaulino e filer calcário;

- Estudo da influência da reacção nas características mecânicas do betão (resistência à compressão e módulo de elasticidade);
- Estudo do mecanismo inibidor da DEF (análise dos teores de álcalis solúveis e de hidróxido de cálcio e evolução da composição mineralógica);
- Avaliação dos potenciais de corrosão em provetes de betão com armadura e influência da presença das armaduras na orientação da fissuração.

## 2. INTRODUÇÃO

---

Um betão durável pode ser definido como sendo aquele que mantém a sua integridade estrutural, capacidade protectora e qualidade estética ao longo do tempo definido para a sua função, quando exposto ao meio ambiente. A durabilidade não é uma propriedade intrínseca dos materiais, mas sim uma função relacionada com o desempenho do material durante a sua vida de serviço sob determinadas condições ambientais [Cabrera, 1985; Cusend *et al.*, 1988].

A deterioração ou degradação do betão resulta da alteração das suas propriedades mecânicas, físicas ou químicas, tanto na superfície como no seu interior, geralmente devido à alteração dos seus componentes. Os efeitos da deterioração do betão nem sempre se manifestam visualmente. Há essencialmente três sintomas visuais básicos de degradação do betão numa estrutura: a fendilhação, o destacamento e a desagregação [Ferreira, 2000].

O aparecimento destes sintomas significa que algo não funcionou correctamente e deve-se normalmente ao incumprimento de práticas aprovadas como a colocação, consolidação, acabamento e cura, ou da errónea escolha quanto à qualidade e quantidade dos seus constituintes, individualmente e combinados, necessários para a confecção do betão, em conformidade com as características do meio ambiente para o qual foi projectado.

Este último ponto é um factor muito importante pois um betão pode apresentar uma excelente “qualidade” num determinado meio e ser completamente desadequado se for utilizado noutro ambiente com características completamente diferentes. Aos factores climáticos (temperatura ambiente, humidade, precipitação, vento e radiação solar) haverá ainda que considerar os agentes químicos e biológicos.

De um modo geral, pode-se dizer que a degradação do betão ocorre essencialmente pelos seguintes processos:

- A. **MECÂNICOS E FÍSICOS:** por exemplo por impactos, sobrecargas, assentamentos, deformações, gradientes térmicos, pelo ciclo gelo/degelo, erosão, abrasão, etc.
- B. **QUÍMICOS:** por agentes agressivos como sulfatos, sais, soluções ácidas, por reacções álcalis-agregado, etc.
- C. **BIOLÓGICOS:** por ataque de líquenes, bacilos, etc. [Sousa Coutinho, 1998].

A degradação do betão pelos sulfatos, que é o tema central deste trabalho, está incluída nos processos químicos e é conhecida há aproximadamente um século. Actualmente poder-se-ia pensar que este tipo de patologia no betão estaria em regressão devido a uma adequada selecção dos materiais utilizados, nomeadamente pelo tipo de cimento. No entanto, verifica-se que estruturas de betão ainda são afectadas por uma actividade sulfática, cuja origem é por vezes atribuída aos constituintes usados no fabrico de betão. Esta patologia é por isso denominada por reacção sulfática de origem interna.

Ao contrário das reacções sulfáticas mais clássicas, onde os sulfatos atacam o betão a partir do exterior, provocando uma degradação progressiva desde a superfície para o interior da estrutura de betão, a reacção sulfática de origem interna afecta o conjunto do betão sem ter necessidade de uma fonte externa de sulfatos. Esta reacção provoca a expansão do material, originando a nível macroscópico a fissuração da

estrutura e conseqüente degradação. A origem desta deterioração é atribuída à formação de etringite<sup>1</sup> que, em determinadas condições termodinâmicas, apresenta propriedades expansivas.

Uma das fontes internas pode provir da remobilização dos sulfatos inicialmente contidos na matriz cimentícia, conseqüência de um aquecimento excessivo do betão nas primeiras idades. Fala-se neste caso de formação de etringite retardada (DEF). Este fenómeno é conhecido desde há uma dezena de anos, e tem sido encontrado em betões de composição particularmente sensível, expostos a um ambiente propício (humidificação frequente) e tendo sofrido um tratamento térmico relativamente elevado (> 70° C) ou tendo atingido temperaturas equivalentes por outra razão (peças maciças de betão, betonagem em período estival, etc.) [Simões e Santos Silva., 2003].

A degradação por DEF tem sido detectada principalmente em elementos de betão pré-fabricado (travessas de caminhos de ferro, tubos, postes de iluminação, etc.) e em peças maciças de pontes betonadas *in-situ*.

A formação da etringite é considerada a causa da maioria das expansões e da degradação de estruturas de betão envolvidas em ataques sulfáticos. Contudo, qualquer ataque sulfático não causa necessariamente a formação de etringite [Collepari, 2004]. Existem numerosos factores que influenciam a formação deste composto, como por exemplo, os constituintes do betão, nomeadamente o tipo de agregados, o tipo de cimento, a razão A/C<sup>2</sup>, as adições minerais, mas também as condições nas quais o betão é exposto, em particular, a temperatura e a humidade.

---

<sup>1</sup> A etringite é um trissulfoaluminato de cálcio hidratado de fórmula  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>2</sup> A razão A/C, refere-se à razão (em massa ou em volume) entre a quantidade de água e a quantidade de cimento no betão. É também frequente apresentar-se a designação A/L quando é incorporada uma determinada percentagem de adições minerais em substituição do cimento, sendo L designado de ligante.

### 3. DEGRADAÇÃO DO BETÃO POR REACÇÕES SULFÁTICAS

---

#### 3.1. Ataque por sulfatos

Como já foi referido, uma estrutura de betão pode deteriorar-se por diversos processos que podem ser do tipo químico, físico, mecânico ou biológico. Além destes processos, quando se fala de betão armado, há que considerar ainda a corrosão das armaduras de metal no seu interior.

No contexto deste trabalho, a atenção recai especialmente nos factores químicos de degradação, e em particular, no ataque por sulfatos de origem interna. No anexo 1 encontra-se um breve resumo das principais formas de ataque químico.

Em certas condições, a durabilidade do betão pode ser determinada pela deterioração do betão resultante de reacções químicas entre as substâncias agressivas com os componentes do betão. As substâncias agressivas, em geral, são provenientes do meio ambiente e são transportadas para o interior do betão onde reagem. A temperatura influi na velocidade das reacções, na medida em que facilita a mobilidade dos iões e moléculas dos reagentes e na água necessária, no estado líquido ou gasoso, para que se verifiquem essas reacções [Sousa Coutinho, 1998].

A velocidade com que as substâncias agressivas são transportadas do meio ambiente para o interior do betão, depende da permeabilidade do betão ou do tipo de produtos da reacção em causa.

No entanto, estas substâncias agressivas podem também fazer parte da própria constituição do betão, não sendo necessária qualquer fonte externa para que ocorram reacções químicas capazes de originar a deterioração do betão.

Uma das reacções mais importantes no estudo da degradação do betão é a reacção sulfática. Os meios mais agressivos para o betão são, por isso, os meios salinos e muito frequentemente os sais de sulfato.

Os sulfatos representam um risco elevado de reacção química para o betão. Um inquérito da OCDE realizado em 1989 indica que o ataque por sulfatos é a segunda causa de degradação assinalada em 800 000 pontes no mundo [Divet, 2001].

As fontes de sulfatos são múltiplas, e podem ser de origem externa ou interna ao betão (figura 1).

O ião sulfato ataca essencialmente os aluminatos hidratados do cimento Portland endurecido formando-se etringite que é, em presença de água em quantidade suficiente, um composto expansivo. Esta reacção pode ser de tal modo expansiva que o volume final pode chegar a atingir duas vezes e meia o inicial. Este aumento de volume tem como consequência a formação de tensões internas que originam fissuração irregular no betão, facilitando a penetração posterior de mais substâncias agressivas e a consequente progressão da deterioração.



Figura 1 – As diversas fontes de sulfatos para o betão [Divet, 2001].

Os principais parâmetros que influenciam esta reacção expansiva são:

- as condições de exposição, isto é, a quantidade de substância agressiva que controlará a severidade do ataque;
- a acessibilidade da substância agressiva e, portanto, a permeabilidade do betão que influencia a velocidade de transporte;
- a susceptibilidade do betão que depende do tipo de cimento usado, ou seja, da quantidade de substância reactiva que contém;
- a quantidade de água presente.

## 3.2. A etringite como produto da reacção sulfática

### 3.2.1. Estrutura e composição da etringite

A etringite, ou “sal de *Candlot*”, é um trissulfoaluminato de cálcio hidratado de fórmula  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ . São-lhe atribuídas geralmente 32 moléculas de água. Este número depende, no entanto, do efeito higrométrico e da temperatura. O seu nome teve origem na localidade alemã de *Ettringem*, onde *Lehmann*, em 1874, assinalou pela primeira vez a sua presença. Foi sintetizada pela primeira vez por *Candlot*, sob a forma impura, a partir de uma mistura de soluções saturadas de aluminato e sulfato de cálcio.

A estrutura cristalina da etringite foi estabelecida por *Banister* em 1936 e confirmada por *Moore* e *Taylor* em 1970 [Divet, 2001]. A etringite cristaliza num sistema romboédrico, e a sua fórmula estrutural,  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{SO}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , diz-nos como estão dispostos os diferentes átomos no cristal (figura 2).

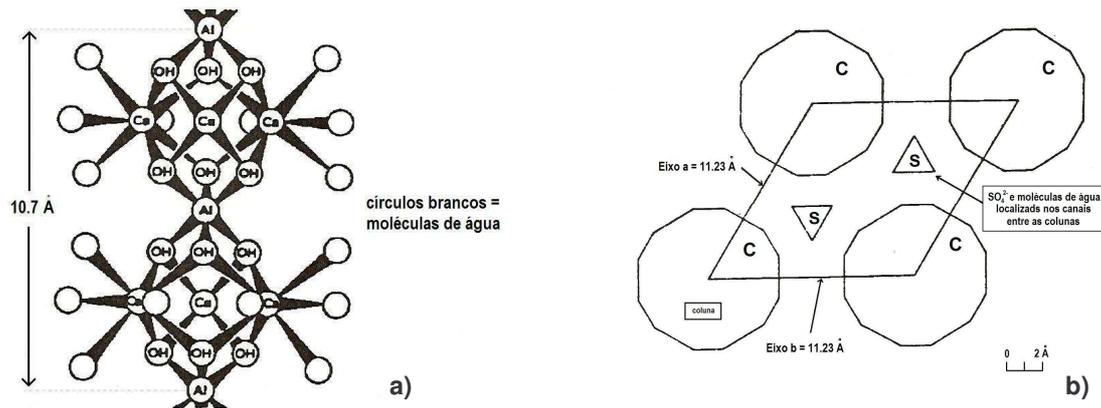


Figura 2 – Estrutura da etringite: a) estrutura das colunas num cristal de etringite; b) vista plana evidenciando as colunas e os canais «intra-tringite» [Day, 1992].

De acordo com a representação corrente, a etringite forma cristais hexagonais – prismáticos, constituídos por 4 colunas de cátions de composição  $\text{Ca}_6 \{ \text{Al}(\text{OH})_6 \}_2 24\text{H}_2\text{O}^{6+}$  orientadas paralelamente ao eixo c, enquanto que os «canais intra-tringite» entre as colunas são constituídas de aniões  $\{ [\text{SO}_4]_3 2 \text{H}_2\text{O} \}^{6-}$  de modo que a sua estrutura seja electricamente neutra. As colunas são quase cilíndricas, compostas de octaedros  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  dispostos sobre o eixo c e vinculados por grupos de 3  $\text{Ca}^{2+}$ . Cada cálcio é octo-coordenado por 4 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e 4 iões  $\text{OH}^-$  (figura 3).

O isolamento das colunas, cujo arranjo constitui essencialmente a rede cristalina, explica o crescimento preferencial segundo o eixo c [Divet, 2001].

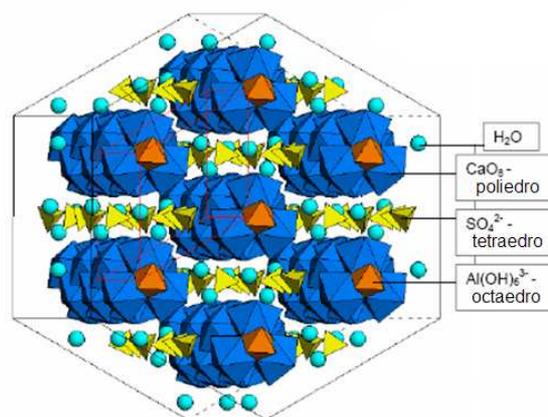


Figura 3 – Modelo da estrutura da etringite [Stark e Bollmann, 2005].

### 3.2.2. Nomenclatura da etringite

Actualmente, diversos termos são encontrados na literatura para designar as diferentes formas de etringite. De um modo geral, pode-se distinguir dois tipos de etringite, em função da sua origem e modo de cristalização: etringite primária e etringite secundária.

### ↳ Etringite primária

A etringite primária é um produto normal resultante da hidratação do cimento portland (OCP) e, a nível macroscópico, encontra-se homogeneamente distribuída na matriz da pasta de cimento endurecido. Nesta situação, a sua formação inicial em betão de OCP não gera expansão.

A sua formação pode também ocorrer em betões de cimentos resistentes aos sulfatos, assim como em betões com cimentos com escórias sem causar expansão. Estes betões geralmente não expandem, inclusive quando se submetem ao contacto com fontes externas de sulfatos.

No entanto, é sabido que durante o processo de cura a etringite primária é instável a temperaturas de aproximadamente 65-70° C, resultando na sua decomposição ou na sua não formação

### ↳ Etringite secundária

Designa-se de etringite secundária aquela que se forma após o endurecimento do betão quer devido a factores externos (ataque por sulfatos externos), quer devido a factores internos (ataque por sulfatos internos).

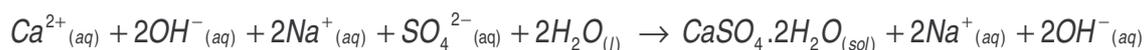
Uma forma particular de etringite secundária é a que está associada a betões que sofreram tratamentos térmicos ou que estiveram sujeitos a elevadas temperaturas. Neste caso, se o betão depois de endurecido estiver em contacto com água ou em condições húmidas à temperatura ambiente, a etringite formar-se-á lentamente na matriz da pasta de cimento ou dar-se-á uma eventual recristalização nos espaços vazios disponíveis caso tenha havido uma decomposição à priori. Este processo é designado por “formação de etringite retardada” (DEF) e verifica-se que a sua formação é, em geral, seguida de expansão com a consequente fissuração da pasta e do betão.

## 3.2.3. Mecanismos de formação da etringite

A degradação de betões por ataque por sulfatos deve-se principalmente a dois fenómenos de expansão em relação à formação de etringite.

Esquemáticamente, a formação de etringite pode ser resumida da seguinte forma:

❶ Formação de gesso “retardado” por oposição ao gesso “de hidratação precoce”, resultante do inicialmente adicionado ao cimento para regular a presa. A formação de gesso retardado resulta de uma reacção de substituição entre a portlandite, designação dada em química do cimento ao hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), e os sulfatos solúveis. Por exemplo, para uma água rica em sulfatos de sódio, temos:

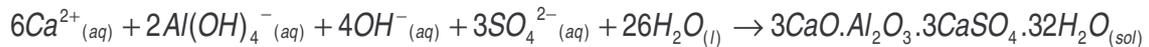


[Equação 1]

Se os teores em sulfato e em cálcio da fase líquida intersticial do betão forem tais que o produto da solubilização do gesso é excedido, este último precipita.

② Reacções entre o gesso “retardado” e os aluminatos de cálcio do cimento. Esta reacção pode também produzir-se à custa da fase 1 e se existirem aluminatos ainda disponíveis. Diversos cenários são possíveis:

- seja a partir de C<sub>3</sub>A anidro excedente:



[Equação 2]

- seja a partir de aluminato tetracálcico hidratado (4CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.13H<sub>2</sub>O) ou de monosulfoaluminato de cálcio hidratado (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CaSO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O).

### 3.2.4. Mecanismos de expansão da etringite

Os mecanismos de expansão continuam actualmente a ser objecto de investigação e de controvérsia. De seguida, apresentam-se os três principais mecanismos que explicam o processo de expansão nos betões.

#### 3.2.4.1. Expansão por adsorção de água

A etringite que se forma na ausência de Ca(OH)<sub>2</sub> cristaliza fácil e perfeitamente e não provoca expansão. Pelo contrário, a etringite formada na presença de Ca(OH)<sub>2</sub> é mal cristalizada (ou coloidal) e apresenta um carácter expansivo. A expansão resulta da adsorção de água e da expansão do “gel” de etringite que a acompanha.

A diferença de energia livre entre o fluído intersticial do betão e a água contida no “gel” de etringite (que possui um nível de energia livre mais baixo), origina um fluxo líquido que introduz no “gel” pressões elevadas [Divet, 2001b].

#### 3.2.4.2. Expansão por pressão de cristalização

Neste processo, a expansão é provocada pelo crescimento dos cristais de etringite através da difusão dos iões em solução para as extremidades livres das agulhas de etringite. A expansão da etringite é assim associada à pressão de cristalização [Divet, 2001b], a qual está relacionada com a taxa de sobresaturação pela relação:

$$P = \frac{RT \ln \tau}{V} \quad \text{[Equação 3]}$$

em que:

P – pressão de cristalização

τ – taxa de sobresaturação (relação do produto iónico sobre o produto de solubilidade do precipitado)

R – constante dos gases perfeitos

T – temperatura em graus Kelvin

V – volume da solução intersticial

Os produtos quando se formam exercem sobre as faces crescentes do cristal uma pressão de cristalização, que é maior quando o meio está sobresaturado.

### **3.2.4.3. Dilatação produzida pelo fenómeno de dupla camada eléctrica**

Outra explicação para a expansão pode ser encontrada no fenómeno de repulsão da dupla camada eléctrica. A etringite é susceptível de se formar em meios fortemente alcalinos. As partículas de etringite coloidais carregadas negativamente apresentam uma superfície específica elevada que fixa os iões alcalinos (sódio e potássio). Quando a concentração em álcalis no seio da etringite coloidal diminui por difusão dos álcalis para o exterior, as forças de repulsão electrostática predominantes, que dependem do pH e da força iónica da solução intersticial, são as forças de atracção de Van der Waals. Nestas condições, a distância entre as partículas de etringite aumenta e gera uma dilatação da estrutura [Divet, 2001b].

## **3.3. Fontes externas de sulfatos**

Os sulfatos provenientes de fontes externas podem ser de origem natural, biológica ou provir da poluição doméstica ou industrial.

Estão naturalmente presentes nos solos onde constituem um elemento nutritivo importante das plantas. A sua concentração é habitualmente bastante fraca, variando em média entre 0,01 e 0,05% do solo seco. No entanto, não é raro encontrar valores muito mais elevados (superiores a 5%) em certas regiões onde o subsolo contém gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Os sulfatos presentes nos solos podem também provir da decomposição biológica aeróbia de substâncias orgânicas que contêm enxofre, como por exemplo, adubos, plantas à superfície, etc.. Um dos sulfatos que resulta da utilização intensiva dos adubos na agricultura, e que é particularmente agressivo para o betão, é o sulfato de amónio.

Nos ambientes industriais (indústria química, fabrico de adubos, fotografia...) a poluição das águas subterrâneas pode conduzir a concentrações muito superiores aos limites de agressividade geralmente admitidos para os sulfatos (2 g/l). Além disso, próximo dos parques industriais e nas grandes aglomerações urbanas, a combustão dos carvões e dos óleos combustíveis, mais ou menos concentrados em enxofre, liberta o dióxido de enxofre que, na presença de oxigénio e humidade, conduz à formação de ácido sulfúrico que é um ácido particularmente corrosivo. O efeito indirecto dos fumos carregados de dióxido de enxofre manifesta-se também nas cidades, pela sujidade e pela degradação de certas fachadas, que frequentemente são devidas à formação superficial de gesso (crostas) e à fixação de poeiras (cinzas) [Simões e Santos Silva, 2003].

Também a água do mar representa uma fonte importante de sulfatos. Os principais sais presentes na sua constituição são: o cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), o cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ), o cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ), o sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ), o sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) e o sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), sendo em geral a concentração total de sulfatos de aproximadamente 35 g/l. Embora a água do mar contenha uma série de sais em solução tais como os sulfatos potencialmente muito agressivos, verifica-se que, devido à presença de cloreto de sódio, o ataque é apenas moderado, na medida em que os cloretos combinam-se

com os aluminatos formando cloroaluminatos (sais de Friedell), impedindo a reacção dos sulfatos com os aluminatos com formação de etringite [Sousa Coutinho, 1998].

Deste modo, para que o ataque sulfático externo (RSE) ocorra, é necessário que se verifiquem em simultâneo as três condições seguintes:

- elevada permeabilidade do betão;
- ambiente rico em sulfatos;
- presença de água.

Uma forma esquemática de demonstrar a RSE e os danos por ela causados pode ser visualizada na figura 4, em que cada círculo representa cada um dos elementos contributivos. Se não se verificarem simultaneamente as três condições enunciadas não haverá qualquer risco de degradação do betão. Pelo contrário, quando os três factores são evidentes, situação que corresponde à zona de sobreposição dos três círculos, então haverá sério risco de degradação pela RSE.

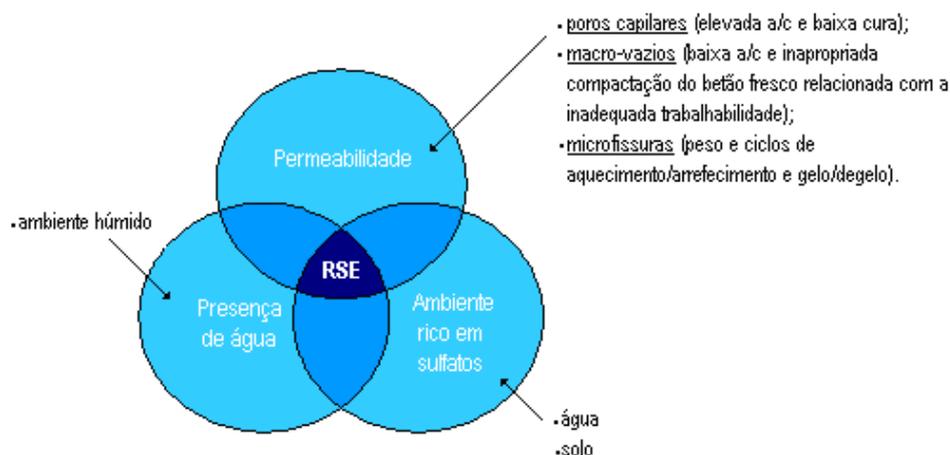


Figura 4 – Representação da formação de etringite relacionada com a RSE [Collepari, 2004].

Os processos químicos envolvidos no ataque por sulfatos externos (RSE) estão esquematizados na figura 5.

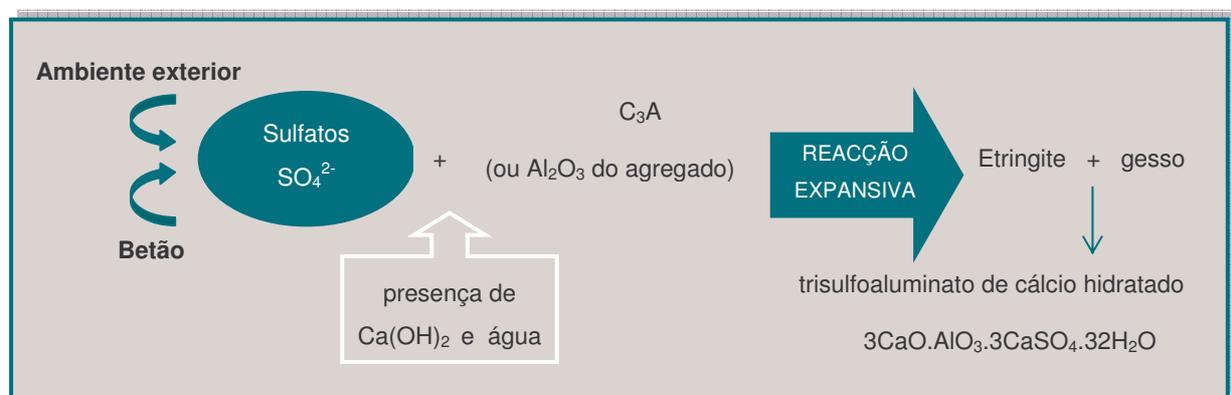


Figura 5 – Ataque por sulfatos externo.

Os cimentos mais vulneráveis à RSE são os cimentos CEM I<sup>3</sup>. Os cimentos com adições minerais ou com baixo teor de C<sub>3</sub>A são os que oferecem maior resistência mas não tornam o betão imune ao ataque por sulfatos em todas as situações e para qualquer concentração das soluções. De acordo com alguns autores as adições contribuem para a durabilidade em condições de agressividade moderada mas poderão não evitar o ataque a um betão de baixa qualidade [Sousa Coutinho, 2001].

Em ambientes quimicamente agressivos, a degradação resultante do ataque por sulfatos externo, para uma determinada dosagem de cimento, depende claramente do teor de C<sub>3</sub>A (aluminato tricálcico) desse cimento, dependência que vai sendo menos notória à medida que a dosagem aumenta – figura 6 [Sousa Coutinho, 2001].

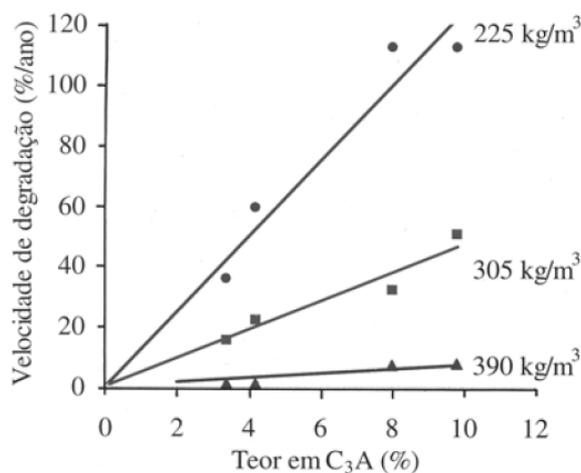


Figura 6 – Influência da dosagem de cimento e do teor de C<sub>3</sub>A na resistência do betão ao ataque por sulfatos externos [Sousa Coutinho, 2001].

Um CEM I corrente tem entre 6 a 10% de C<sub>3</sub>A. Como se sabe este composto reage de imediato com água, pelo que no fabrico de cimento é necessário adicionar sulfato de cálcio, em geral sob a forma de hemihidratado (bassanite), para regular o tempo de endurecimento. Na presença de sulfatos, o C<sub>3</sub>A reage formando-se sulfoaluminato de cálcio insolúvel que, com o tempo, se irá converter em aluminatos de cálcio hidratados. No entanto, estes compostos em presença de sulfatos provenientes do exterior convertem-se em etringite [Sousa Coutinho, 2001].

Os sulfatos de cálcio, magnésio, sódio e potássio existem em solos argilosos, ou outros solos, frequentemente em quantidades consideráveis. A sua distribuição é muito heterogénea podendo-se verificar concentrações muito diferentes em zonas distanciadas de apenas alguns metros. Por exemplo, o gesso ocorre frequentemente em cristais discretos ou aglomerados de cristais ou em bandas concentradas.

O sulfato de cálcio apresenta uma solubilidade de 2 g/l, o que corresponde a um limite máximo de 1,2 g/l de SO<sub>3</sub>. Quando se constata que o solo apresenta um valor superior em termos de concentração de SO<sub>3</sub>, esse facto indica que se está perante uma solução de sulfatos cuja solubilidade é maior, isto é, sulfatos de magnésio, sódio ou potássio [Sousa Coutinho, 2001].

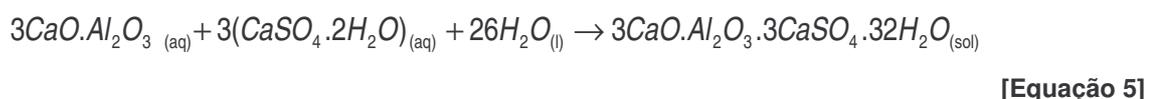
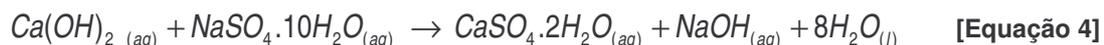
<sup>3</sup> O cimento CEM I ou cimento portland (OPC) é constituído essencialmente por clínquer portland e por uma quantidade inferior a 5% de sulfato de cálcio.

Todos os tipos de sulfatos contribuem para a deterioração do betão de OPC, no entanto, o mecanismo e grau de ataque depende do tipo de sulfato presente.

#### □ Sulfato de cálcio e sulfato de sódio

No caso dos sulfatos de cálcio e sódio, enquanto que o primeiro apenas reage com o C<sub>3</sub>A para formar sulfoaluminato de cálcio hidratado, o segundo reage com o hidróxido de cálcio livre dando origem a sulfato de cálcio que por sua vez vai reagir com o aluminato.

As reacções de ambos os tipos de sulfatos são traduzidas pelas seguintes equações:



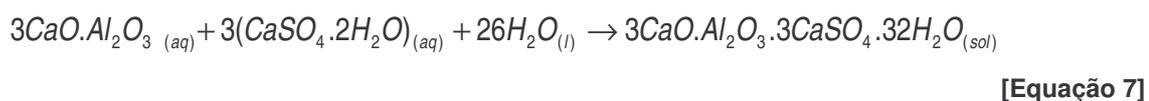
A reacção [5] prossegue com maior ou menor extensão, dependendo das condições, ou seja, ocorre apenas enquanto houver condições para tal [Ceesay, 2004]. Se existir sulfato de sódio suficiente e se o hidróxido de sódio formado for sempre removido à medida que a reacção decorre, então esta prosseguirá até ao fim. No entanto se o hidróxido de sódio se acumular, atingir-se-á um equilíbrio que dependerá da concentração de sulfato de sódio. Por exemplo, para uma concentração de 5% de sulfato de sódio só cerca de um terço do trióxido de enxofre é depositado como sulfato de cálcio quando o equilíbrio é atingido, enquanto que para uma concentração de 2% apenas se reduz cerca de um quinto de sulfato de cálcio [Sousa Coutinho, 2001].

O sulfato de cálcio, para além de reagir com o C<sub>3</sub>A, reage também com os hidróxidos de sódio e potássio [Neville, 2004], minimizando deste modo a reacção com o aluminato e conseqüente formação de etringite.

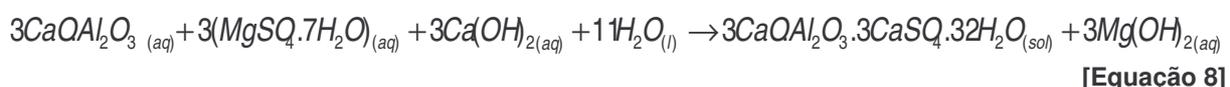
#### □ Sulfato de magnésio

O sulfato de magnésio tem uma reacção mais destrutiva do que os outros sulfatos pois reage com todos os produtos de hidratação do cimento; decompõe os silicatos de cálcio hidratados e reage com os aluminatos e hidróxido de cálcio.

- Reacção com os silicatos:



- Reacção com os aluminatos:



- Reacção com a portlandite:



### 3.4. Fontes internas de sulfatos

Como já foi referido, o mecanismo do ataque sulfático interno que ocorre no betão ainda não é totalmente conhecido. A dificuldade em encontrar uma explicação para os sulfatos de origem interna tem conduzido a que diferentes autores proponham diversos mecanismos [Divet, 2001].

Os sulfatos envolvidos no ataque interno ao betão podem provir de diversas fontes, nomeadamente: a libertação tardia dos sulfatos do clínquer, a dissolução seguida de reprecipitação da etringite primária, resultante da hidratação normal dos cimentos e a formação de etringite secundária ou retardada devido ao efeito da temperatura.

Durante a hidratação do OPC forma-se etringite primária resultante da hidratação precoce, que ocorre quando o betão é ainda fluído (reacção do C<sub>3</sub>A com a bassanite), não tendo, no entanto, uma acção expansiva. Contudo, após o endurecimento do betão, a etringite secundária ou a retardada que se formam têm geralmente uma acção expansiva.

A DEF é habitual em betões de OPC que tenham sido curados com tratamento térmico e depende dos materiais, condições de cura e condições ambientais podendo-se distinguir facilmente por microscopia electrónica da reacção álcalis-agregado (RAA) e de outros mecanismos de deterioração [Divet, 2001].

A reacção sulfática interna (RSI) pode manifestar-se se:

- ✧ há constituintes do betão que podem ser fornecedores de sulfatos;
- ✧ houve tratamento de cura por calor (ou demasiado calor desenvolvido durante a presa).

Tal como na RSE, também na RSI é necessária a presença de três factores:

- ✧ microfissuras;
- ✧ libertação tardia dos sulfatos;
- ✧ presença de água.

Analogamente ao que se apresentou no caso do RSE, também aqui se pode esquematizar o RSI e os seus danos através do diagrama da figura 7.

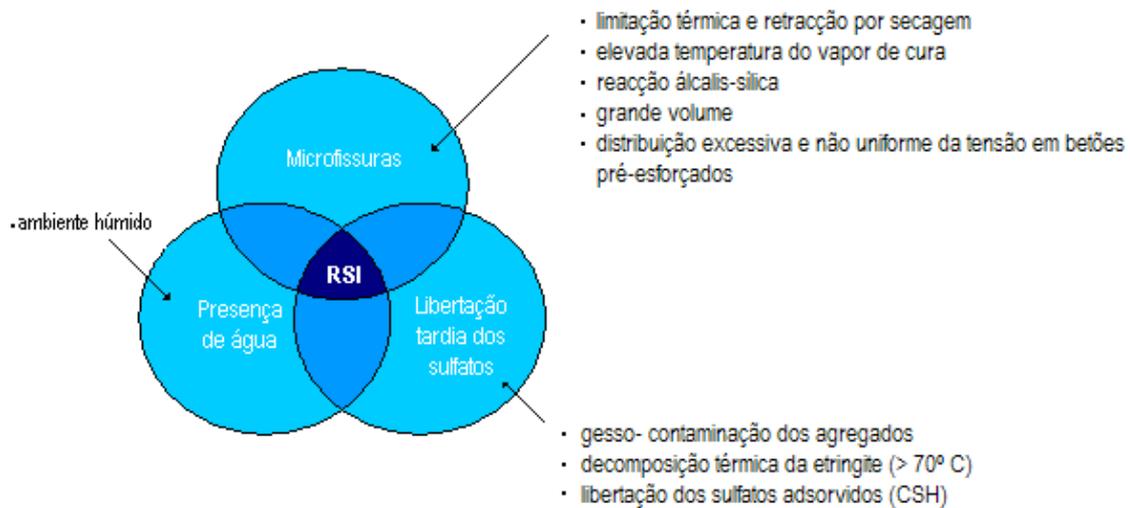


Figura 7 – Representação da formação de etringite relacionada com a RSI [Collepari, 2004].

Nas figuras 8 e 9 apresentam-se exemplos de betões microfissurados devido à formação de DEF.



Figura 8 – Fissuração numa carote de betão causada por formação de etringite retardada.



Figura 9 – Fissuração numa peça de betão que sofreu tratamento térmico.

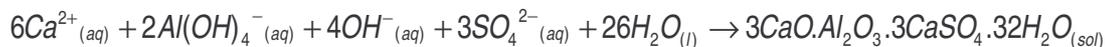
### 3.4.1. Diferentes causas que podem estar na origem da reacção sulfática interna

#### 3.4.1.1. Formação de etringite resultante da hidratação normal dos cimentos

Uma fonte importante de compostos sulfáticos são os próprios constituintes do cimento. O sulfato de cálcio introduzido sob a forma anidra (anidrite) ou hemihidratada (bassanite), permite regular a hidratação do  $C_3A$ . Efectivamente, na ausência de iões sulfato, a hidratação do  $C_3A$  dará origem a um fenómeno de presa rápida do cimento com formação de aluminatos hidratados. Na presença de sulfatos, esta reacção é substituída por uma reacção mais lenta, que se desenvolve em duas etapas:

❶ consumo do gesso:

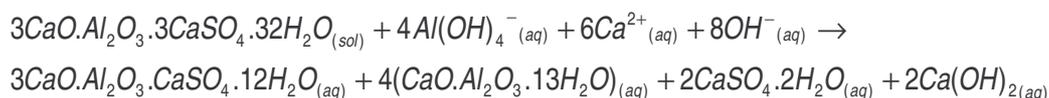
Na primeira etapa, o C<sub>3</sub>A e o gesso dissolvem-se rapidamente. Os iões assim produzidos combinam-se para formar instantaneamente cristais de etringite quando a solução se encontra sobressaturada. Neste caso, a etringite que se forma não é nociva para o betão [Divet, 2001].



[Equação 10]

❷ transformação da etringite em monosulfoaluminato de cálcio hidratado:

A formação de etringite consome três moles de sulfato de cálcio por mole de C<sub>3</sub>A. O teor em gesso dos cimentos é limitado a um valor inferior à proporção estequiométrica dos dois compostos acima referidos. Logo haverá um excesso de C<sub>3</sub>A em relação ao gesso. Ao fim de algumas horas, o consumo total de gesso provoca uma diminuição da concentração de iões sulfato. A solução intersticial do betão torna-se sobressaturada para produzir a etringite. Esta torna-se então na nova fonte de iões sulfato, que forma com o aluminato excedente um novo composto, o monosulfoaluminato de cálcio hidratado [Divet, 2001]:



[Equação 11]

### 3.4.1.2. Libertação tardia dos sulfatos do clínquer

Diversos investigadores referem que os sulfatos necessários à reacção sulfática provêm do próprio clínquer, que pode ser mais ou menos rico em SO<sub>3</sub>. Com efeito, a indústria cimenteira consome hoje em dia quantidades crescentes de materiais de baixo poder calorífico de resíduos carbonosos, xistos, cinzas volantes, escórias e resíduos industriais. A introdução destes materiais combustíveis no cimento vai ter incidência nas propriedades dos clínqueres e, mais precisamente, na quantidade e natureza dos sulfatos que eles contêm.

Os sulfatos contidos nos clínqueres encontram-se essencialmente em quatro formas [Divet, 2001]:

- ✧ sulfatos alcalinos: arcanite [K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] e aftitalite [K<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>];
- ✧ langbeinite de cálcio [2CaSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]
- ✧ anidrite [CaSO<sub>4</sub>];
- ✧ sulfato em substituição das fases silicatadas [C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S].

Segundo *Mielenz e Hime* [Divet, 2001], alguns dos sulfatos contidos no clínquer estarão menos disponíveis para regular a hidratação do cimento. Dois factores são apontados como sendo responsáveis por esta indisponibilidade [Divet, 2001]:

- ✧ a presença de anidrite II, dita insolúvel;
- ✧ um forte teor em SO<sub>3</sub> na fase belítica (C<sub>2</sub>S).

Deste modo, a etringite pode também provir de uma libertação tardia dos sulfatos eventualmente presentes nestas duas fases. No entanto, o risco de desenvolvimento de uma actividade sulfática consequência deste mecanismo, não é hoje ainda objecto de consenso.

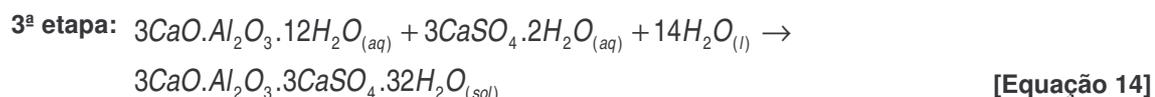
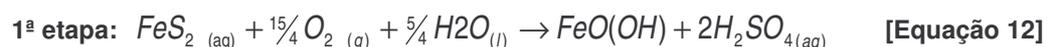
### 3.4.1.3. Dissolução e reprecipitação da etringite resultante de hidratação precoce

Uma outra causa de remobilização de sulfatos pode provir de um processo de dissolução-reprecipitação da etringite de hidratação precoce provocada por um fluxo de lixiviação [Divet, 2001]. Neste caso, é a utilização de uma água muito pura, até mesmo desmineralizada, que provoca este fenómeno. Para além disso, a solução agressiva é frequentemente renovada para que se assegure uma composição química constante. Com efeito, a água pode ir acumulando progressivamente constituintes do cimento, o que conduzirá a um estado de equilíbrio entre o betão e a solução agressiva parando a alteração. Pelo contrário, a alteração para uma água que é regenerada traduz-se por um fenómeno de «zonamento» da fase sólida da matriz cimentícia, onde cada zona de mineralização é delimitada pela dissolução ou reprecipitação [Divet, 2001].

A cinética de alteração do material depende essencialmente da velocidade de transporte da matéria por difusão. Esta é gerada pelos gradientes de concentração entre a solução intersticial da pasta de cimento e a solução agressiva. Os fluxos de lixiviação dos principais constituintes do cimento podem ser considerados como proporcionais à razão do quadrado do tempo.

### 3.4.1.4. Oxidação das pirites provenientes dos agregados do betão

A oxidação das pirites conduz à formação de diferentes espécies minerais. Estas reacções só ocorrem na presença de oxigénio e humidade:



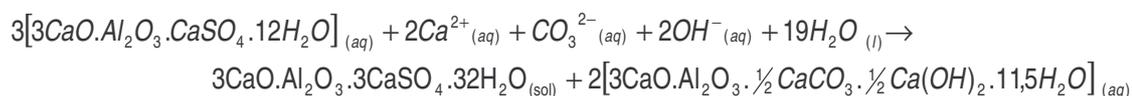
A primeira consequência importante desta oxidação é a produção de goetite (FeO(OH)), responsável pelas manchas acastanhadas ou amareladas que podem aparecer na superfície do betão. A segunda consequência, igualmente importante, é a libertação de ácido sulfúrico, que vai reagir com a portlandite presente na pasta de cimento, para dar origem ao gesso (2ª etapa). Este último vai reagir de seguida com os aluminatos do cimento (anidros ou hidratados) para formar a etringite secundária potencialmente expansiva (3ª etapa).

### 3.4.1.5. Formação de taumasite ou de etringite por acção dos iões carbonato

A formação de taumasite ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) leva a fenómenos expansivos análogos aos da formação de etringite num betão endurecido [Divet, 2001]. Os mecanismos de formação da etringite e da taumasite são diferentes. No caso da etringite, a quantidade máxima possível é limitada pela proporção de alumínio disponível no material, que é praticamente só proveniente da fase de  $\text{C}_3\text{A}$ . No caso da taumasite a sua formação só é possível se as seguintes condições estiverem reunidas:

- ✧ presença de iões carbonato;
- ✧ presença de iões silicato;
- ✧ temperaturas relativamente baixas, próximas de 5º C.

É sabido que a etringite se forma durante a presa do betão, mas que se transforma, passado algumas horas, em monosulfoaluminato de cálcio hidratado. Diversos autores sugerem que a reacção inversa também pode ocorrer, passados alguns anos. O monosulfoaluminato transforma-se em etringite e em hemicarboaluminato de cálcio hidratado [ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{CaCO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$ ] quando os iões carbonato estão presentes no material [Divet, 2001]:



[Equação 15]

Os iões  $\text{CO}_3^{2-}$  necessários para a reacção se processar podem provir, seja de filler calcário<sup>4</sup>, seja do dióxido de carbono presente na água intersticial do betão.

Neste campo, numerosas questões estão ainda por responder e são necessários estudos complementares para melhor compreender os mecanismos e verificar se existe um risco real de desenvolvimento de uma actividade sulfática de origem endógena. Em particular, verificar se a hidratação do cimento, na presença de iões  $\text{CO}_3^{2-}$  é susceptível de evitar a transformação de etringite primária em monosulfoaluminato. Vários autores que estudam esta reacção mostraram que uma escassa quantidade de iões carbonato (na ordem dos  $\mu\text{mol/L}$ ) é suficiente para evitar toda a formação de monosulfoaluminato. Nestas condições, a etringite formada é estável e não constitui qualquer perigo para a estrutura de betão.

### 3.4.1.6. Formação de etringite secundária associada à reacção álcalis-agregado

A degradação do betão por reacções expansivas internas pode ter duas origens: RAA<sup>5</sup> e RSI. Estas duas formas de degradação podem estar presentes simultaneamente, sendo muito difícil saber qual que é a principal responsável pelas degradações.

Vários autores têm estudado a influência de soluções sílico-alcálicas resultantes da RAA sobre a estabilidade dos sulfoaluminatos.

---

<sup>4</sup> O filler calcário é um material proveniente de rochas calcárias maciças ou de jazidas aluvionares, cuja composição tem de conter pelo menos 90% de  $\text{CaCO}_3$  [Especificação LNEC E376, 1993].

<sup>5</sup> Grupo de reacções químicas que ocorrem entre certos tipos de minerais dos agregados e os iões alcalinos (sódio e potássio) e hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) presentes na solução intersticial da pasta de cimento no betão [Santos Silva, 2005].

A reacção química entre a sílica amorfa, mal cristalizada ou deformada contida nos agregados e a fase líquida intersticial carregada de iões hidroxilo corresponde à primeira etapa de uma reacção álcalis-sílica. Segundo alguns trabalhos, a etringite não é estável em soluções sílico-alcálicas. Com efeito, a solubilidade da etringite aumenta com a razão molar  $R_m = [\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$  da solução dentro da qual ela é introduzida [Divet, 2001]. Os iões cálcio e aluminato reagem com os iões silicato da solução para formar um composto calco-sílico-alumino-alcálico. Consequentemente, a concentração inicial de iões silicato da solução, seja do CSH, seja de compostos amorfos varia. Os iões sulfato não são incorporados nestes produtos, ficando disponíveis na solução e podendo-se difundir e tornar a formar posteriormente os sulfoaluminatos, como etringite retardada, quando, localmente, a solução intersticial é pouco concentrada em iões silicato.

### 3.4.1.7. Formação de etringite retardada (DEF)

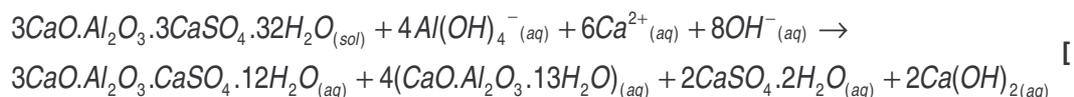
Diferentes parâmetros, em particular a temperatura e a basicidade, podem modificar as reacções de hidratação entre o  $\text{C}_3\text{A}$  e o gesso. Estes dois factores destabilizam assim os sulfoaluminatos formados. No entanto, estes podem existir na matriz cimentícia na forma de sulfatos “livres” susceptíveis de reagir a longo prazo para formar etringite secundária potencialmente expansiva. Nestas condições, a reacção sulfática provém de uma remobilização de sulfatos inicialmente contidos na pasta de cimento. Esta remobilização resulta principalmente de um aquecimento excessivo desenvolvido durante a presa do betão (cura térmica, betão de grande massa, betonagem em período estival), sendo a reacção denominada por “formação de etringite retardada” ou DEF.

#### 3.4.1.7.1. Mecanismo reaccional da DEF

Dos vários mecanismos propostos por vários autores, distinguem-se frequentemente dois processos reaccionais principais que intervêm na formação da DEF [Simões e Santos Silva, 2003]:

##### ↳ Instabilidade da etringite

A instabilidade da etringite aumenta com o aumento da temperatura e da basicidade. Acima de  $80^\circ\text{C}$ , o monosulfoaluminato de cálcio hidratado torna-se mais estável, em detrimento da etringite.



**Equação 16]**

Além disso, a solubilidade da etringite aumenta com a temperatura o que conduz a um aumento do teor em iões  $\text{SO}_4^{2-}$  na solução intersticial, susceptíveis de serem remobilizados posteriormente para a formação da DEF.

##### ↳ Modificação das reacções de hidratação

Uma elevação de temperatura provoca também uma modificação das reacções de hidratação do par  $\text{C}_3\text{A}$ -gesso. De facto, existe uma competição entre duas reacções que implicam o consumo de iões sulfatos nas primeiras idades: designadamente, a reacção normal entre o ião sulfato e o  $\text{C}_3\text{A}$  para formar a etringite, e a

fixação do ião sulfato por adsorção física nos CSH. Estes sulfatos adsorvidos podem posteriormente ser remobilizados para formar, depois do betão endurecido, etringite potencialmente expansiva.

Para além dos mecanismos mencionados, o efeito do aumento da temperatura provoca também uma desorganização da estrutura CSH e, conseqüentemente, um aumento da porosidade dos CSH, propícia aos movimentos de água e iões no material. Podem-se resumir estes mecanismos como se mostra na figura 10.

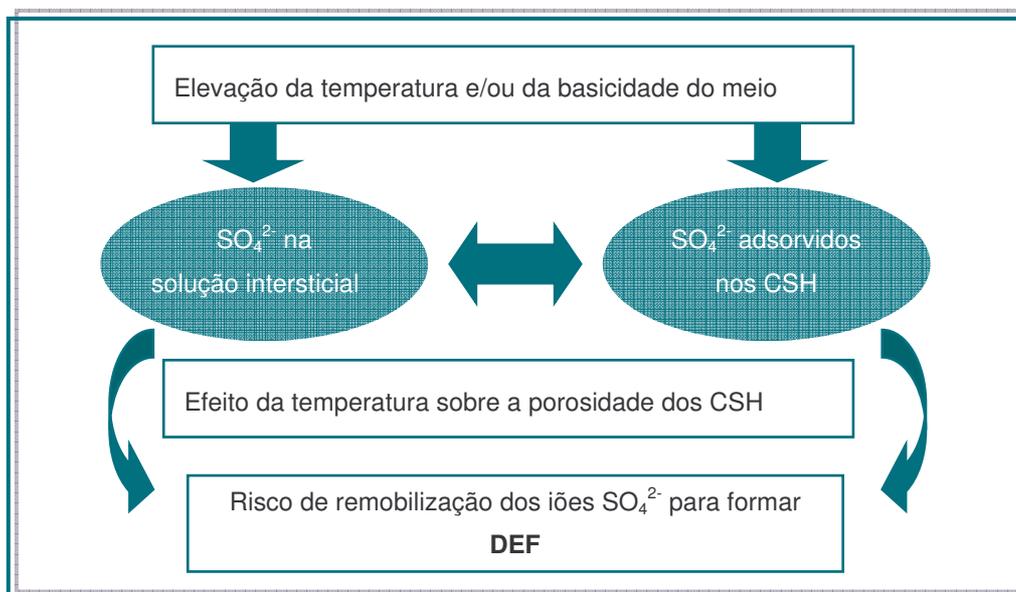


Figura 10 – Os mecanismos de formação reaccionais da DEF [Simões e Santos Silva, 2003].

### 3.4.1.7.2. Instabilidade térmica e química da etringite resultante da hidratação dos cimentos portland

A estabilidade térmica da etringite assim como a sua estabilidade química são condições que variam com o pH e temperatura. Sabe-se que a etringite é estável até uma temperatura de 60° C numa solução a pH 11,2 e que a sua solubilidade aumenta com a elevação da temperatura pois transforma-se, segundo os mecanismos de dissolução/reprecipitação, em monosulfoaluminato de cálcio.

Com a elevação da temperatura a etringite perde a água presente na sua constituição. Mas esta perda é feita de forma gradual. A literatura apresenta quatro etapas de decomposição da etringite (quadro 1).

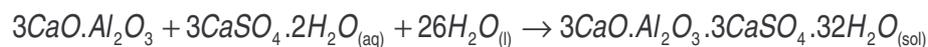
Quadro 1 – Desidratação da etringite em função da temperatura [Divet, 2001a].

Zona de temperatura	Moléculas de água perdidas por célula unitária
45 - 50° C	1,4
50 - 125° C	22,0
160 - 180° C	2,0
180 - 900° C	Perde progressivamente a água restante

Pode-se verificar que a etringite se mantém intacta apenas no primeiro estado do processo de desidratação. Na segunda etapa há uma perda de um maior número de moléculas de água. Por fim, nas últimas etapas as moléculas de água entram em rupturas transversais e os cristais de etringite desagregam-se.

Mas a elevação da temperatura não provoca só uma desidratação das moléculas de etringite. Outra consequência devido à elevação da temperatura de cura do betão, já antes referida, é uma modificação nas reacções de hidratação do par C<sub>3</sub>A-gesso. Várias pesquisas mostram que os sulfatos podem existir integrados nos CSH. Existirá assim uma competição entre duas reacções que implicam o consumo de iões sulfato em baixas idades de hidratação:

- A reacção entre os iões sulfato e o C<sub>3</sub>A para formar etringite primária:



[Equação 17]

- A fixação dos sulfatos nos CSH:



[Equação 18]

A fase X é formada por CSH com os sulfatos fixos através de fenómenos de adsorção física.

Nos casos de mecanismos de adsorção, a ligação sulfato-CSH é pouco estável. Assim perante um meio húmido e a altas temperaturas, os CSH podem libertar os sulfatos para a solução intersticial. Estes sulfatos são susceptíveis de reagir com os aluminatos para formar etringite, a mais ou menos longo prazo [Divet, 2001a].

## 4. FACTORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DE ETRINGITE RETARDADA (DEF)

---

A formação de DEF no betão está dependente de diversos factores que influenciam não só o início da sua formação, mas também a progressão da reacção de degradação que ocorre no material com o decorrer do tempo.

### 4.1. Influência de um tratamento térmico inadequado

Um dos principais factores determinantes para a formação de DEF é, sem dúvida, a temperatura. Uma elevação de temperatura acima dos 70° C durante a presa do betão pode funcionar como um iniciador ou acelerador da reacção química de formação da DEF. Por esta razão, entre os casos de betões afectados pela DEF estão principalmente os betões pré-fabricados, curados em estufa, e os componentes maciços de betão expostos em ambiente húmido.

A elevação da temperatura no interior de uma peça de grande massa de betão varia em função da composição mineralógica do betão, da perda de calor pelas cofragens, e principalmente das temperaturas exterior e inicial do material [Divet, 2003].

### 4.2. O papel dos álcalis na decomposição da etringite

O teor em álcalis do cimento é sem dúvida um factor primordial para o desenvolvimento da RSI [Divet, 2003]. Os álcalis estão presentes no cimento sob a forma de sais muito solúveis: sulfato de sódio e de potássio. Em contacto com a água solubilizam-se rapidamente [Brunetaud, 2005] resultando uma solução intersticial no betão com pH elevado e composta essencialmente por hidróxidos de cálcio, sódio e potássio.

De facto, a presença em elevada quantidade destes iões em solução aumenta a solubilidade da etringite. Nestas condições, sulfatos livres podem acumular-se em solução e dar lugar, a mais ou menos longo prazo, e quando as condições termodinâmicas o permitirem, à recristalização da etringite potencialmente expansiva [Simões e Santos Silva, 2003; Brunetaud, 2005].

Aparentemente os álcalis parecem aumentar a formação de etringite e diminuir a solubilidade do hidróxido de cálcio. O pH da solução intersticial depende do teor de álcalis, sendo que, quanto mais elevado é o seu teor, mais elevado o pH. A etringite pode formar-se em soluções alcalinas com  $\text{pH} \approx 13.3$ , à temperatura ambiente e com concentrações tão baixas quanto 0.08 M. A elevadas temperaturas ( $> 60^\circ \text{C}$ ) ou elevadas concentrações de álcalis (0.2 a 1.0 M), a etringite decompõe-se rapidamente prevalecendo o monosulfoaluminato como a forma mais estável [Ceesay, 2004].

De modo a caracterizar o risco de RSI associado ao teor de álcalis, tendo em conta a contribuição de cada um dos álcalis, o teor de álcalis é expresso em termos de  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente que é calculado a partir da seguinte fórmula:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658\text{K}_2\text{O} \quad \text{[Equação 19]}$$

Em que 0,658 corresponde à razão entre as massas moleculares de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O.

Embora os álcalis no betão tenham a sua fonte principal no cimento, devem ter-se em conta outras fontes, nomeadamente a água de amassadura e adições, que podem contribuir para o aumento da alcalinidade da solução intersticial. Além disso, os próprios agregados podem conter minerais ricos em álcalis, como feldspatos e micas, e assim contribuir também para o aumento do teor de álcalis no betão [Bérubé *et al.*, 2002].

### 4.3. Influência do teor em SO<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do cimento

Igualmente, a DEF só ocorre se o cimento utilizado apresentar teores suficientemente elevados de C<sub>3</sub>A e de sulfatos. Certos autores (Heinz *et al.*, 1989; Day, 1992) avaliaram a reactividade potencial de betões relativamente à formação de DEF a partir da razão SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>6</sup> (se a razão é superior a 0,7, então o betão é reactivo) ou da razão SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>7</sup> (limite crítico igual a 2) [Divet, 2003].

A maior parte dos casos de expansões e de deteriorações observadas em estruturas ou em laboratório, referem-se a cimentos cujo teor em C<sub>3</sub>A é superior a 5% e em SO<sub>3</sub> superior a 2,5% [Divet, 2001; E 461, 2004].

### 4.4. Influência do tipo de agregados

Outro factor que parece desempenhar um papel importante no desenvolvimento deste tipo de reacção é a natureza mineralógica dos agregados.

Existem dados que indicam que os agregados calcários limitam ou mesmo impedem a expansão devido a uma maior afinidade química com a pasta de cimento. Pelo contrário, os agregados siliciosos, e em especial do tipo quartzoso, geram uma expansão mais significativa no material. As razões que parecem estar na origem deste comportamento são as alterações introduzidas ao nível da interface pasta de cimento/agregado. Nas proximidades da interface pasta de cimento/agregado, as condições locais de hidratação do cimento são alteradas pela presença de um excesso de água, devido quer ao efeito de parede quer ao de exsudação [Divet, 2001]. Isto provoca um aumento local do volume dos poros nos quais o gel CSH pode desenvolver-se. A estrutura da pasta de cimento é assim alterada ao longo de algumas dezenas de micrómetros. O facto desta zona ter uma porosidade mais elevada vai acelerar o transporte dos iões, pelo que a etringite tem tendência a formar-se preferencialmente nestas zonas. Esta zona de interface influenciada pela presença dos agregados é denominada zona de transição (figura 11). Em função da natureza mineralógica dos agregados (siliciosos ou calcários), a microestrutura da zona de transição será diferente. Com efeito, a dissolução parcial em meio alcalino dos agregados calcários aumenta a rugosidade da sua superfície, o que favorece uma maior adesão mecânica dos produtos de hidratação. Além disso, existem forças do tipo químico que asseguram uma maior coesão do cimento hidratado com os agregados calcários. Esta ligação química far-se-á por combinações de iões

---

<sup>6</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total

<sup>7</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do C<sub>3</sub>A

provenientes dos agregados e iões provenientes da pasta de cimento hidratada. A zona de transição será constituída por uma solução sólida CSH dopada com iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  libertados pela calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) [Divet, 2001].

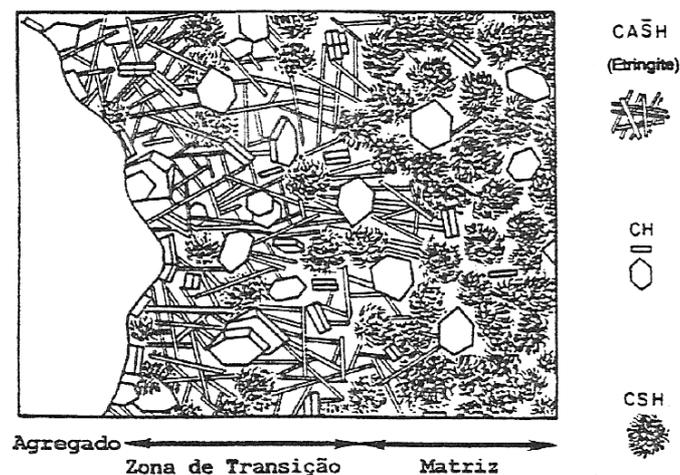


Figura 11 – Representação esquemática da zona de transição entre o agregado e a matriz cimentícia [Vieira, 2000].

#### 4.5. Humidade e movimentos da água

Uma das condições indispensáveis ao desenvolvimento da reacção é a presença de um teor de humidade suficientemente elevado [Divet, 2003], uma vez que a água intervém tanto nos processos de transferência como na formação dos produtos de reacção. Os movimentos da água são condições indispensáveis para favorecer a transferência dos sulfatos livres contidos, quer na solução intersticial do betão, quer fisicamente fixados nos CSH, para os locais reaccionais.

#### 4.6. Influência da razão A/C

Outro factor que se pensa ter influência na formação de DEF é a razão A/C, no entanto, o modo como esta intervém ainda não é unânime, havendo opiniões contraditórias sobre este assunto.

Para Ouyang *et al.*, a expansão provocada pela etringite aumenta com a razão A/C. Este autor atribui este fenómeno ao aumento da porosidade do material facilitando assim as transferências líquidas ou gasosas, nomeadamente os movimentos de água indispensáveis ao desenvolvimento da reacção [Divet, 2001].

Por outro lado, os trabalhos de Stark *et al.* mostram que a expansão diminui quando a razão A/C aumenta de 0,35 para 0,65. Este fenómeno pode explicar-se por uma porosidade mais elevada, que serve de vaso de expansão à formação de etringite [Divet, 2001].

#### 4.7. Influência da concentração de $\text{Ca(OH)}_2$

O hidróxido de cálcio é um dos produtos principais formados durante a hidratação do OPC podendo, no entanto, possuir um efeito adverso na durabilidade. Isto porque a etringite com carácter expansivo só se forma em soluções saturadas daquele composto [Santos Silva, 2005], sendo o seu teor um factor extremamente importante a ter em conta no betão.

No caso da utilização de adições minerais, estas vão reagir com o hidróxido de cálcio livre, diminuindo a sua concentração na solução intersticial do betão. Deste modo, a etringite não terá condições para se formar, diminuindo a possibilidade de ocorrerem reacções expansivas nestes meios subsaturados.

## 5. UTILIZAÇÃO DE ADIÇÕES MINERAIS NA PREVENÇÃO DA DEF

---

Uma adição é um material finamente dividido utilizado no betão com a finalidade de melhorar certas propriedades ou alcançar propriedades especiais [NP EN 206-1, 2005]. Segundo a nova norma nacional dos betões, são considerados dois tipos de adições inorgânicas:

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

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

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

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

### 5.1. Adições tipo I – Adições quase inertes (filer calcário)

O filer calcário moído é um material quimicamente inerte, com uma finura semelhante à do OPC, e que devido às suas propriedades físicas tem um efeito benéfico em algumas propriedades do betão, tais como: trabalhabilidade, densidade, permeabilidade, capilaridade e exsudação.

Em geral, os fileres são inertes do ponto de vista químico embora muito recentemente alguns investigadores pensem que os fileres calcários possam vir a contribuir para uma das formas, recentemente descoberta, de reacção sulfática interna com formação de taumasite [Sousa Coutinho, 2002].

Os fileres podem melhorar a hidratação do OPC na medida em que funcionam como centros de nucleação das reacções. Assim, se suficientemente moído (superfície específica (Blaine)  $> 500 \text{ m}^2/\text{kg}$ ), e devidamente misturado no cimento, o filer pode ser usado para reduzir a dosagem de água devido à melhoria da granulometria do total das partículas a incorporar no betão [Sousa Coutinho, 2002].

O filer calcário é um material composto essencialmente por  $\text{CaCO}_3$  (pelo menos 90%), possuindo ainda em quantidades mínimas os óxidos de alumínio e ferro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [Camões, 2005; LNEC E 376, 1993; Nunes *et al.*, 2005]. Após tratamento (lavagem, secagem, moagem e peneiração), 85% do material do filer calcário deve ter dimensão inferior a  $80 \mu\text{m}$  e não ter partículas superiores a  $315 \mu\text{m}$  [LNEC E 376, 1993].

## 5.2. Adições tipo II – Adições pozolânicas ou hidráulicas latentes

Uma pozolana pode ser definida como um material de natureza siliciosa ou alumino-siliciosa que, por si só, possui pouco ou nenhum valor cimentício mas que numa forma finamente dividida e em presença de  $\text{Ca(OH)}_2$  pode formar compostos com propriedades cimentícias.

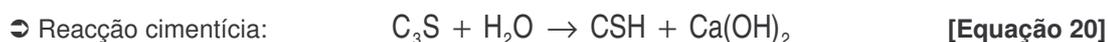
As pozolanas naturais incluem depósitos de agregados siliciosos, incoerentes e compactos de origem vulcânica, que são provavelmente resíduos de minerais resultantes de alterações químicas, e materiais siliciosos compostos por esqueletos de organismos [Bensted e Barnes, 2002].

As pozolanas artificiais (ex.: cinzas volantes, metacaulino, escórias granuladas de alto forno e sílica de fumo) são obtidas pela geração de uma instabilidade na estrutura interna do material, por acção da temperatura (geralmente entre 500 e 900<sup>o</sup> C), à custa da saída de iões hidroxilo da rede cristalina dos minerais argilosos [Cristino, 2004]. Esta acção aumenta a porosidade da partícula e portanto a superfície activa. No entanto, a temperatura deve ser inferior àquela a que a rede começa a reduzir a sua energia por fusão [Coutinho, 1997].

A composição química e mineralógica das adições minerais, como por exemplo o metacaulino, varia com a sua origem e as condições usadas no processo de formação, conduzindo a uma inevitável diferença na actividade pozolânica. Daqui, também a eficiência ao nível da sua aplicação em tecnologia poder variar [Vu, 2002].

O mecanismo de reacção das pozolanas é complexo e por isso ainda não é compreendido na sua totalidade. De acordo com o modelo existente, após mistura dos constituintes do betão, a solução intersticial torna-se rapidamente saturada em  $\text{Ca(OH)}_2$  e o pH sobe até  $\approx 12.7$ . As fases activas da pozolana são atacadas por uma solução fortemente alcalina que dissocia os grupos  $\text{SiOH}$  existentes à superfície para  $\text{SiO}_4^{4-}$  e  $\text{H}^+$  deixando as partículas carregadas negativamente. Os álcalis da pozolana dissolvem-se na fase líquida e os cationes  $\text{Ca}^{2+}$  são adsorvidos na superfície das partículas de pozolana, provavelmente por forças electrostáticas. A lixiviação dos álcalis deixa uma camada fina e amorfa rica em silício e alumínio na superfície da pozolana. Esta fase é tão instável que o  $\text{SiO}_4^{4-}$  e  $\text{AlO}_2^-$  gradualmente se dissolvem e se combinam com o  $\text{Ca}^{2+}$ . A reacção pozolânica pode então ser vista como uma soma de reacções topoquímicas, com reacções de dissolução e de precipitação [Fly Ash – Chapter 2, 2006].

A reacção pozolânica ocorre assim entre a sílica reactiva dos constituintes das adições minerais e o  $\text{Ca(OH)}_2$  livre libertado pelo OPC hidratado, produzindo-se assim um efeito cimentício adicional, e mantendo os álcalis menos disponíveis para reagirem com certos minerais de sílica nos agregados:



↓  
Sílica dos constituintes  
das adições minerais

### 5.2.1. Cinzas Volantes

As cinzas volantes são cinzas de textura fina, constituídas principalmente por partículas esféricas e vítreas, resultantes da indústria da queima do carvão, que arrastadas pelos gases de combustão das fornalhas alimentadas com carvão pulverizado são obtidas por precipitação electrostática ou por separação mecânica [NP EN 197-1, 2001; NP EN 450, 1995; Warpechowski da Silva *et al.*, 1999].

As centrais eléctricas que usam carvão como combustível são, hoje em dia, fontes de energia universais que geram quantidades elevadas de cinzas volantes. No entanto, apenas uma pequena parte destas cinzas são usadas (20-30%), uma vez que a sua utilização na indústria da construção está ainda a ser alvo de numerosas investigações [Fernández-Jiménez *et al.*, 2003].

Esta utilização crescente das cinzas no betão deve-se ao facto destas permitirem um melhoramento das suas propriedades, nomeadamente trabalhabilidade, resistência e durabilidade. Diversos investigadores concluíram que o facto das cinzas volantes apresentarem um elevado grau de finura é por si só um importante factor para produzir betões com elevada resistência. Berry e colaboradores referem nomeadamente que as cinzas volantes de maior granulometria exibem uma baixa actividade pozolânica pois contêm uma elevada proporção de fases cristalinas e por isso não devem ser usadas como adição no betão. Kiattikomol *et al.*, Songpiriyakij e Jaturapitakkul e Paya *et al.* demonstraram que moendo as cinzas volantes a um elevado grau de fineza a resistência à compressão do betão podia ser melhorada [Jaturapitakkul *et al.*, 2004].

Outros estudos referem ainda que este tipo de adição melhora as características mecânicas de argamassas e betões em consequência da sua actividade pozolânica e da forma esférica das suas partículas [Blanco *et al.*, 2006].

Os principais constituintes cristalinos presentes nas cinzas volantes nacionais são: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), mulite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), óxidos de ferro hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetite ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) e, por vezes, anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ) [NP EN 450, 1995; Santos Silva, 2001]. O teor de alguns destes compostos, como a sílica e os aluminatos, que podem reagir com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e os álcalis solúveis à temperatura ambiente, é muito importante na reactividade das cinzas [Blanco *et al.*, 2006].

A produção de um ligante adicional na reacção pozolânica permite que o betão continue a ganhar resistência ao longo do tempo e reduza a permeabilidade, já que o efeito conjunto da diminuição do teor de água com a produção adicional de compostos cimentícios, vai reduzir a interconectividade entre poros, que resulta a longo prazo numa melhoria da durabilidade e resistência a várias formas de deterioração (ex.: reacções expansivas, corrosão, etc.) [Fly Ash – Chapter 3, 2006].

Efectivamente, as cinzas volantes têm mostrado bons resultados na melhoria da durabilidade de obras de betão, sendo normalmente empregues em betões para uso em ambientes marítimo e sulfatado, devido ao efeito combinado da redução da penetração dos agentes agressivos e da redução do teor em  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  da pasta de OPC hidratada [Santos Silva, 2005].

As principais características que as cinzas volantes devem ter para as tornar um material com propriedades adequadas são: percentagem de material não queimado inferior a 5%; índice de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não superior a 10%; baixo índice de  $\text{CaO}$ ; índice de sílica reactiva > 25%; percentagem de partículas com

tamanho inferior a 45 µm entre 80 e 90%; e também índice elevado de fase vítrea [Fernández-Jiménez *et al.*, 2003; NP EN 450, 1995].

### 5.2.2. Metacaulino

O metacaulino é um produto fabricado a partir da refinação e calcinação, a elevadas temperaturas (700-800° C), de argilas ricas em caulinite (caulinos) [Courad *et al.*, 2003; Sampaio *et al.*, 2001; Santos Silva, 2005]. A estas temperaturas a caulinite sofre desidroxilação, transformando-se num material amorfo – metacaulino – de acordo com a seguinte reacção [Sampaio *et al.*, 2001; Santos Silva, 2005]:



Ao contrário das outras pozolanas artificiais referidas neste trabalho, o metacaulino é um produto processado e não um subproduto industrial. Isto permite que o processo de manufacturação seja estruturado de forma a se produzir um produto com as características desejadas [Poon *et al.*, 2006]. A sua cor, em geral branca, resulta num betão mais claro, que é outra vantagem muito apreciada.

Contém tipicamente 50-55% de SiO<sub>2</sub> e 40-45% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Poon *et al.*, 2006]. Trata-se de uma pozolana muito reactiva e eficiente, visto possuir também uma estrutura muito desorganizada, reagindo rapidamente com o Ca(OH)<sub>2</sub> originando silicatos e aluminosilicatos de cálcio hidratados. Os produtos de reacção são quimicamente menos reactivos e a zona de transição interfacial da pasta de cimento é densificada. Um betão com metacaulino produz um material menos permeável, uma vez que a estrutura da rede porosa é refinada [Courad *et al.*, 2003]. O gel adicional formado tem o efeito de obstruir os poros e consequentemente altera-se a estrutura do poro e a sua resistência.

O metacaulino apresenta também benefícios no desenvolvimento da resistência e de durabilidade, nomeadamente a resistência ao ataque de sulfatos [Sibbick e Nixon, 2000]. Este facto traduz-se não só na capacidade do metacaulino reduzir a quantidade de iões Ca<sup>2+</sup> e OH<sup>-</sup> (apesar de poder conter maior quantidade de álcalis na sua constituição do que no próprio cimento), mas também na capacidade de retardar a migração da água pelo betão.

Segundo vários autores, uma substituição de 20% do cimento por metacaulino, é suficiente para consumir todo o Ca(OH)<sub>2</sub>. No entanto, devido à sua elevada reactividade e facilidade de dispersão, pode ser utilizado com níveis de substituição superiores a 25%, se necessário [Sibbick e Nixon, 2000].

### 5.2.3. Sílica de fumo

A sílica de fumo é um subproduto industrial derivado da produção de silício e ligas de ferro-silício, obtida por redução de quartzo de elevada pureza a altas temperaturas, com carvão em forno de arco eléctrico. O gás de SiO resultante oxida-se e condensa na forma de partículas esféricas extremamente pequenas de SiO<sub>2</sub> amorfa. Nesta forma amorfa (contém ≈ 85% em massa de SiO<sub>2</sub> amorfo), as partículas são extremamente reactivas e o seu pequeno tamanho (entre 0,1 e 0,2 µm) facilita a reacção química com o Ca(OH)<sub>2</sub> produzido na hidratação do OPC [Kormann, 2001; LNEC E 377, 1993; NP EN 197-1, 2001].

Diversas vantagens têm sido relatadas da utilização de sílica de fumo em betões. Mesmo em pequenas dosagens é capaz de originar um ganho na resistência à compressão, assim como uma maior resistência ao ataque químico. Embora a porosidade total dos betões com sílica de fumo seja semelhante à do betão convencional, o tamanho médio dos poros localiza-se numa gama mais fina de porosidade [Feldman e Chen-Yi; 1985], o que faz com que, em relação ao ataque químico, estes betões sejam preferidos a betões com cinzas volantes ou metacaulino [Roy *et al.*, 2001].

No entanto, e apesar de todas as suas vantagens, a sílica de fumo é um produto relativamente mais caro quando comparado com as cinzas volantes, escórias granuladas de alto-forno, metacaulino ou mesmo o OCP [Blanco *et al.*, 2006; Jaturapitakkul *et al.*, 2004].

Outro problema ainda por resolver é o facto de a sílica de fumo facilmente se aglomerar no betão, funcionando nestes caso como mais um agregado reactivo aos álcalis [Santos Silva, 2005].

#### **5.2.4. Escória granulada de alto-forno**

A escória granulada de alto-forno resulta do arrefecimento rápido, em regra por água, de uma escória fundida de composição apropriada, como a obtida da fusão do minério de ferro num alto-forno siderúrgico, contendo pelo menos dois terços em massa de escória vítrea (soma do CaO, MgO e SiO<sub>2</sub>) e possuindo propriedades hidráulicas, quando activada apropriadamente [LNEC E 375, 1993; NP EN 197-1, 2001].

Um material com propriedades hidráulicas latentes, como é o caso das escórias de alto-forno, é um material que permite a formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, isto é, são verdadeiros cimentos, mas reagem com extrema lentidão quando usados isoladamente e portanto sem aplicação prática. As propriedades hidráulicas aparecem apenas se estiverem em presença de um meio altamente alcalino. A activação pode ser assim feita pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), cal (Ca(OH)<sub>2</sub>), silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) ou mesmo de OPC, pois o pH sobe para um valor de aproximadamente 12, activando as reacções de hidratação das escórias.

Os constituintes maioritários das escórias de alto-forno são: SiO<sub>2</sub> (27 - 40%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 - 50%), CaO (5 - 33%) e MgO (1 - 21%), isto é, os mesmos óxidos que compõem o OPC mas em proporções diferentes. Possui ainda outros constituintes em menores quantidades: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO, S, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl e F [Sousa Coutinho, 2002; Vu, 2002].

Tal como para as cinzas volantes, a reactividade das escórias está intimamente ligada à sua composição química e mineralógica, as quais dependem fortemente da temperatura e do método de arrefecimento da escória. As fases cristalinas são, geralmente, não reactivas dependendo a reactividade da escória na sua maioria da composição da fase vítrea. Em geral, a actividade pozolânica é determinada pelo teor de SiO<sub>2</sub> solúvel, pela estrutura do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, teor de CaO, assim como pela distribuição do tamanho das partículas e área de superfície específica da escória [Vu, 2002].

O emprego de escórias granuladas de alto-forno como adição mineral no betão apresenta uma variedade de benefícios: permite aumentar a trabalhabilidade do betão, minimizar o calor de hidratação, melhorar a resistência aos sulfatos de origem externa, reduzir a permeabilidade e a difusão de iões cloreto e prevenir a reacção álcalis-sílica, para além dos benefícios ambientais em termos de redução da utilização de clínquer portland [Khatib e Hibbert, 2005; Santos Silva, 2005].

Os produtos de hidratação das escórias são semelhantes aos produzidos na hidratação do OPC com a diferença que não se produz  $\text{Ca(OH)}_2$ . Esta ausência é importante pelo facto de não conduzir a soluções sobressaturadas de  $\text{Ca(OH)}_2$  no interior do betão [Coutinho, 1997], condição essencial à degradação do betão por reacções expansivas internas.

No caso em que os teores de substituição das escória são elevados, não se forma os produtos de hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$  que se encontram no OPC, mas sim um aluminato bicálcico hidratado, o que faz com que estes cimentos com elevado teor de escórias tenham elevada resistência química [Coutinho, 1997].

De qualquer modo, um betão com uma taxa de substituição de escórias baixa tende a resistir aos sulfatos, mas somente se o cimento apresentar um fraco teor de  $\text{C}_3\text{A}$ .

Metha [Metha, 1983] sugeriu que a melhoria da resistência aos sulfatos é não só devido à redução do  $\text{Ca(OH)}_2$  livre e ao índice de reactividade da alumina, mas também como consequência da redução da permeabilidade associada com o refinamento dos poros, dificultando a movimentação dos iões  $\text{SO}_4^{2-}$  [Khatib e Hibbert, 2005].

## 6. TRABALHO EXPERIMENTAL

### 6.1. Influência das cinzas volantes e metacaulino na inibição da DEF em betões com 1001 dias de exposição acelerada

O trabalho, cuja esquematização se apresenta na figura 12, foi estruturado de forma a se avaliarem os seguintes parâmetros relativamente à inibição da DEF:

- ⇒ influência da natureza mineralógica do agregado grosso – calcário vs granito;
- ⇒ influência das adições minerais – cinzas volantes vs metacaulino;
- ⇒ influência da razão A/C – 0.45 vs 0.55;
- ⇒ influência da geometria dos provetes – prismas vs cilindros.

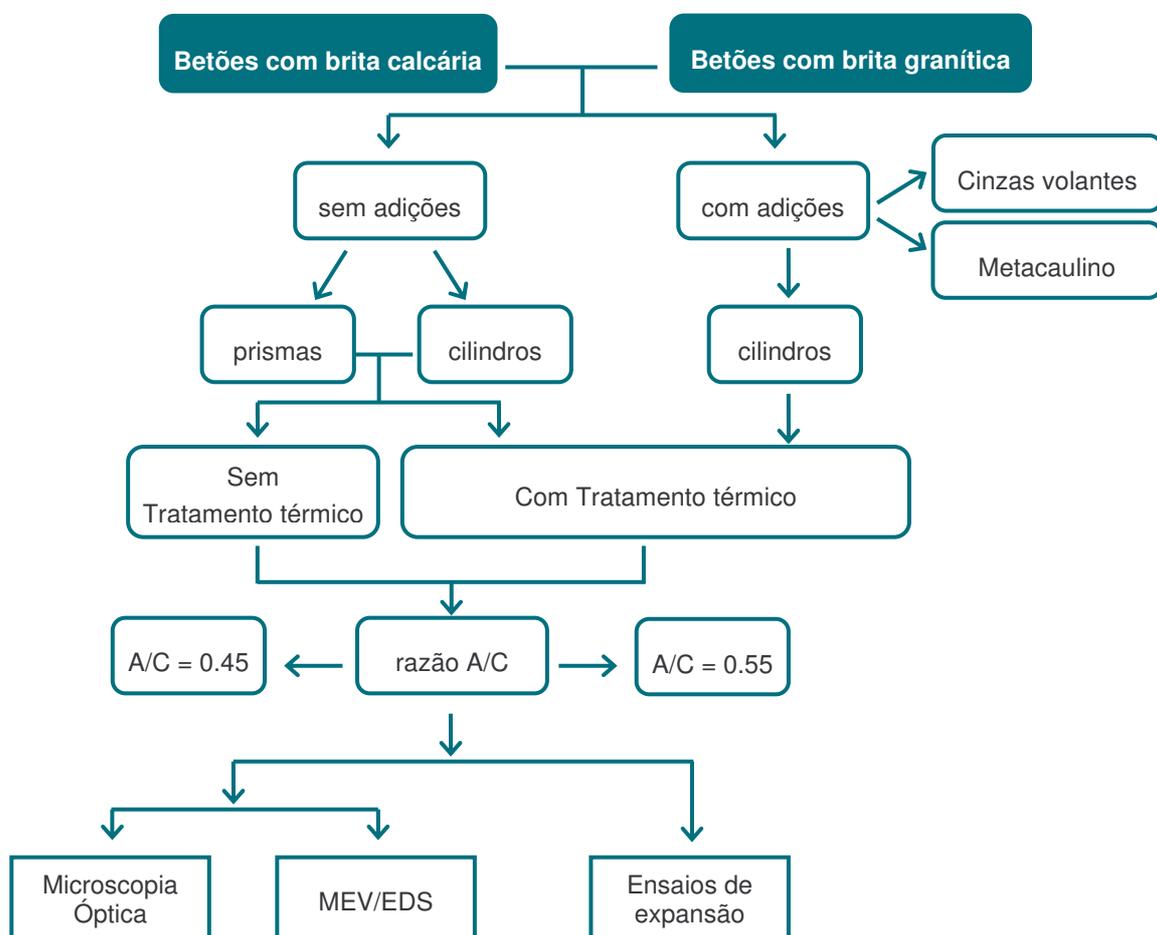


Figura 12 – Esquematização do trabalho efectuado no estudo da influência das cinzas volantes e metacaulino na inibição da DEF.

Estes betões, formuladas de acordo com a recomendação RILEM TC-106-3 relativa ao estudo da reactividade potencial aos álcalis dos agregados para betão, foram caracterizados em termos da evolução da sua expansão ao longo do tempo, e também com recurso a técnicas microscópicas, nomeadamente microscopia óptica e electrónica de varrimento (MEV/EDS).

O estudo de betões em idades mais avançadas é um contributo importante para o estudo do desenvolvimento da reacção sulfática interna relacionada com a formação de DEF. Nesse contexto foi seguida a evolução da expansão até aos 1001 dias, idade em que foi também caracterizado microestruturalmente, de modo a tentar avaliar a evolução verificada no comportamento dos betões ao longo de 1001 dias.

Neste capítulo apresentam-se as principais características dos materiais que foram utilizados na formulação dos betões, assim como o tratamento térmico empregue. São também descritas as metodologias de análise aplicadas neste estudo, apresentando-se ainda no anexo 3 a metodologia de amostragem realizada *à priori* do estudo experimental.

No quadro 2 são apresentadas as composições de betão estudadas.

Quadro 2 – Composições de betão com brita calcária e granítica.

Designação da composição		% de adição (em volume)	Tipo de adição	Razão A/C	Nº e tipo de provetes*
Brita calcária	Brita granítica				
Ref-0,45-C	Ref-0,45-G	0	-	0,45	3 prismas 2 cilindros
20CV-0,45-C	20CV-0,45-G	20	Cinzas volantes	0,45	2 cilindros
40CV-0,45-C	40CV-0,45-G	40		0,45	2 cilindros
60CV-0,45-C	60CV-0,45-G	60		0,45	2 cilindros
Ref-0,55-C	Ref-0,55-G	0	-	0,55	2 cilindros
40CV-0,55-C	40CV-0,55-G	40	Cinzas volantes	0,55	2 cilindros
40CV-SLK-C	40CV-SLK-G	40		Slump constante em relação a 40CV- 0,45-C ou G, respectivamente	2 cilindros
20MK-0,45-C	20MK-0,45-G	20	Metacaulino	0,45	2 cilindros
-	20MK-SLK-G	20		Slump constante em relação a 20MK-0,45-G	2 cilindros

\* referente a cada composição com brita calcária e granítica

Designação das composições:

- 1º termo – betão sem adições (Ref) ou com adição de cinzas volantes (%CV) ou metacaulino (%MK);
- 2º termo – razão A/C (0.45, 0.55 ou slump contante (SLK));
- 3º termo – tipo de agregado, calcário (C) ou granito (G).

### 6.1.1. Materiais utilizados

Neste estudo, empregou-se um cimento CEM I da classe de resistência 42.5 R<sup>8</sup>, de origem nacional, com 8,3% de C<sub>3</sub>A e 2,69% de SO<sub>3</sub>. As cinzas volantes empregues, provenientes da central termoeléctrica de Sines, são do tipo “pobres em cálcio”, isto é, sílico-aluminosas. Quanto ao metacaulino, foi produzido em laboratório a partir da calcinação de caulino nacional a uma temperatura de 750° C durante 24 horas.

As características químicas e físicas do cimento e das cinzas volantes utilizados apresentam-se nos quadros 3 e 4.

Quadro 3 – Composição química e física do cimento.

ANÁLISE QUÍMICA		ANÁLISE FÍSICA		
Determinações	Resultado (%)	2 dias	28 dias	90 dias
SiO <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	18,81			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	5,15			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	3,18			
CaO <sup>(1)</sup>	63,70			
MgO <sup>(1)</sup>	1,50			
SO <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	2,69			
K <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>	1,02			
Na <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>	0,19			
Na <sub>2</sub> O <sub>eq.</sub> <sup>(2)</sup>	0,86			
Ti <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup>	0,27			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>(1)</sup>	0,07			
MnO + SrO <sup>(1)</sup>	0,12			
Perda ao fogo <sup>(3)</sup>	3,18			
		Tensão de ruptura (MPa) <sup>(4)</sup>		
		Flexão	6,0	9,4
		Compressão	32,5	54,2
		Expansibilidade (mm) <sup>(5)</sup>	1,0	
		Início de presa (min) <sup>(5)</sup>	165	
		Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>(6)</sup>	3,16	
		Resíduo no peneiro 90 µm (%) <sup>(7)</sup>	0,61	
Composição potencial*				
		Silicato tricálcico	% C <sub>3</sub> S	51
		Silicato bicálcico	% C <sub>2</sub> S	15
		Aluminato tricálcico	% C <sub>3</sub> A	8
		Ferro-aluminato tetracálcico	% C <sub>4</sub> AF	10

Métodos de ensaio: (1) - FRX; (2) – NP EN 196-21; (3) – ATG; (4) – NP EN 196-1; (5) – NP EN 450; (6) – LNEC E 64; (7) – NP EN 196-6.

\* determinada a partir das equações de Bogue

Como agregados, foram seleccionados dois tipos de brita, uma calcária originária de Vialonga – Lisboa, e outra granítica originária de Penafiel – Porto, cada uma separada em três fracções (4.75-9.5 mm; 9.5-12 mm e 12-19 mm) e areia britada de origem calcária.

<sup>8</sup> O termo 42.5 que consta na designação do tipo de cimento CEM I representa a resistência mecânica que o cimento apresenta aos 28 dias de idade. O termo R representa um cimento de endurecimento rápido.

Quadro 4 – Composição química e física das cinzas volantes.

ANÁLISE QUÍMICA		ANÁLISE FÍSICA		
Determinações	Resultado (%)	Tensão de ruptura <sup>(4)</sup>	28 dias	90 dias
SiO <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	53.22	por flexão (MPa)	7.6	9.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	23.20	por compressão (MPa)	43.8	58.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	5.85	Índice de actividade (%) <sup>(5)</sup>	80.8	103.2
CaO <sup>(1)</sup>	5.36	Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>(6)</sup>	2.34	
MgO <sup>(1)</sup>	1.63	Resíduo no peneiro 45 µm (%) <sup>(7)</sup>	11.43	
SO <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	1.00	*Álcalis solúveis em água quente Métodos de ensaio: (1) – FRX; (2) – NP EN 196-21; (3) – ATG; (4) – NP EN 196-1; (5) NP EN 450; (6) – LNEC E 64; (7) – prNP 4242: 1992.		
K <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>	1.42 (1.18)*			
Na <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>	0.44 (0.43)*			
Na <sub>2</sub> O <sub>eq.</sub> <sup>(2)</sup>	1.37 (1.21)*			
TiO <sub>2</sub> <sup>(1)</sup> +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>(1)</sup>	1.87			
Perda ao fogo <sup>(3)</sup>	5.16			

### 6.1.2. Tratamento térmico

As referidas composições de betão, após a fabricação, foram sujeitas a um tratamento térmico em câmara climática, mantendo HR > 95%. Este ciclo térmico (figura 13) reproduz o aquecimento no interior de uma peça maciça de 80 m<sup>3</sup> de betão e betonada com uma temperatura externa média de 23° C. O programa de temperaturas foi modelado pelo método dos elementos finitos com o programa CESAR-LCPC, módulo Texo.

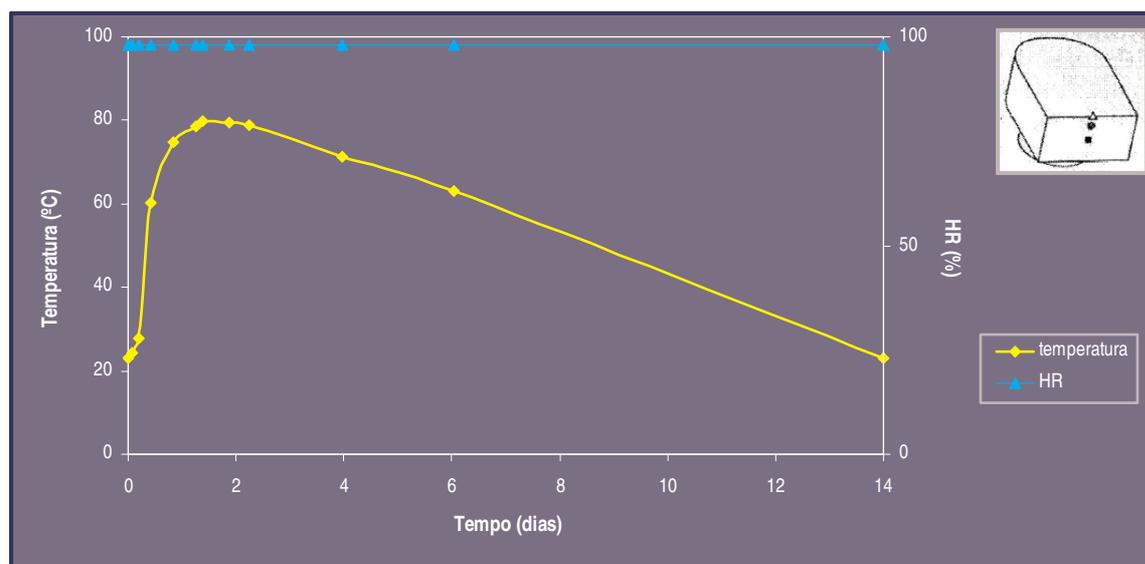


Figura 13 – Ciclo térmico que simula o aquecimento no interior de uma peça de betão com 80m<sup>3</sup> de volume

O ciclo térmico teve a duração de 14 dias ao fim do qual os provetes foram desmoldados, no mais curto espaço de tempo possível, e devidamente referenciados com uma tinta indelével. Após a desmoldagem os provetes foram imersos em água à temperatura de  $20 \pm 2^\circ \text{C}$ .

### 6.1.3. Ensaio de caracterização

#### 6.1.3.1. Ensaio de expansão

As medidas de expansão foram feitas a intervalos regulares de tempo, em sala condicionada à temperatura de  $20 \pm 2^\circ \text{C}$ . Para tal os provetes foram retirados dos contentores em plástico onde estavam totalmente imersos em água, secos com um papel absorvente, e efectuada a medida de expansão utilizando um comparador apropriado para o tipo de provete – prisma ou cilindro – (figuras 14 e 15), sendo de seguida pesados (figura 16); terminado este processo eram recolocados nos contentores.

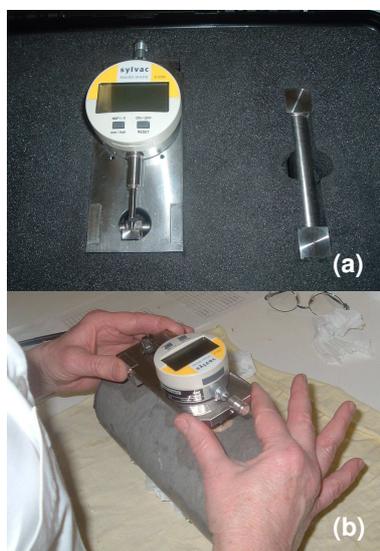


Figura 14 – Ensaio de expansão: a) comparador utilizado; b) pormenor da medida da expansão num provete cilíndrico.



Figura 15 – Ensaio de expansão: a) comparador vertical utilizado; b) pormenor da medida da expansão num provete prismático.

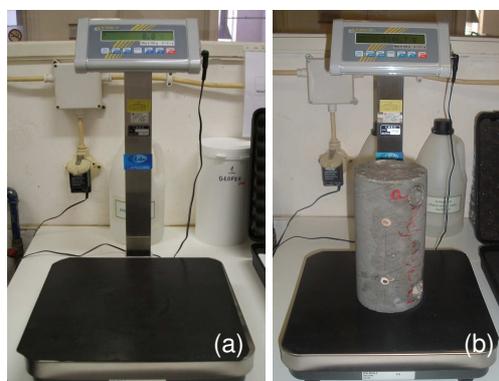


Figura 16 – Medição da variação da massa: a) balança; b) pesagem dum provete cilíndrico.

### 6.1.3.2. Ensaio de caracterização microestrutural

Das composições acima referidas foram retiradas amostras para análises por microscopia óptica e electrónica (figuras 17 e 18). O modo de preparação das amostras é descrito no Anexo 3.

#### 6.1.3.2.1. Análise por Microscopia Óptica (lupa binocular)

Para análise à lupa binocular utilizaram-se superfícies polidas das amostras. As amostras foram fotografadas de modo a dar uma visão geral da amostra e alguns pormenores que se revelassem de maior importância, como por exemplo, distribuição da pasta e agregados, porosidade ou possíveis formações de etringite.



Figura 17 – Microscópio estereoscópico Olympus.

#### 6.1.3.2.2. Análise por Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV) e Microanálise de Raios X (EDS)

A análise dos betões ao MEV foi efectuada em superfície plana, para observação da distribuição da etringite e análise EDS da pasta, e em superfície de fractura para análise da microestrutura do betão.



Figura 18 – Microscópio Electrónico de Varrimento JEOL JSM-6400 e Sistema EDS Oxford INCA.

## 6.2. Influência das adições minerais na inibição da DEF em betões de agregado silicioso

A segunda parte do programa experimental (figura 19) visou a análise da influência de diferentes tipos de adições minerais na mitigação da DEF, bem como o teor mínimo de substituição que assegure a inibição da DEF. As adições inicialmente seleccionadas eram cinco – cinzas volantes, metacaulino, filer calcário, escória granulada de alto-forno e sílica de fumo. Por razões de tempo não foi possível iniciar o estudo de betões com escória granulada de alto-forno e sílica de fumo, contudo apresentam-se os dados da caracterização química, física e mineralógica de todas as adições.

Os betões, fabricados exclusivamente com agregados siliciosos (brita e areia), foram caracterizados através de ensaios mecânicos (resistência à compressão e módulo de elasticidade) e físico-químicos (avaliação do teor de álcalis solúveis por EAA, teor de hidróxido de cálcio por ATG e composição mineralógica por DRX), assim como a evolução da expansão ao longo do tempo.

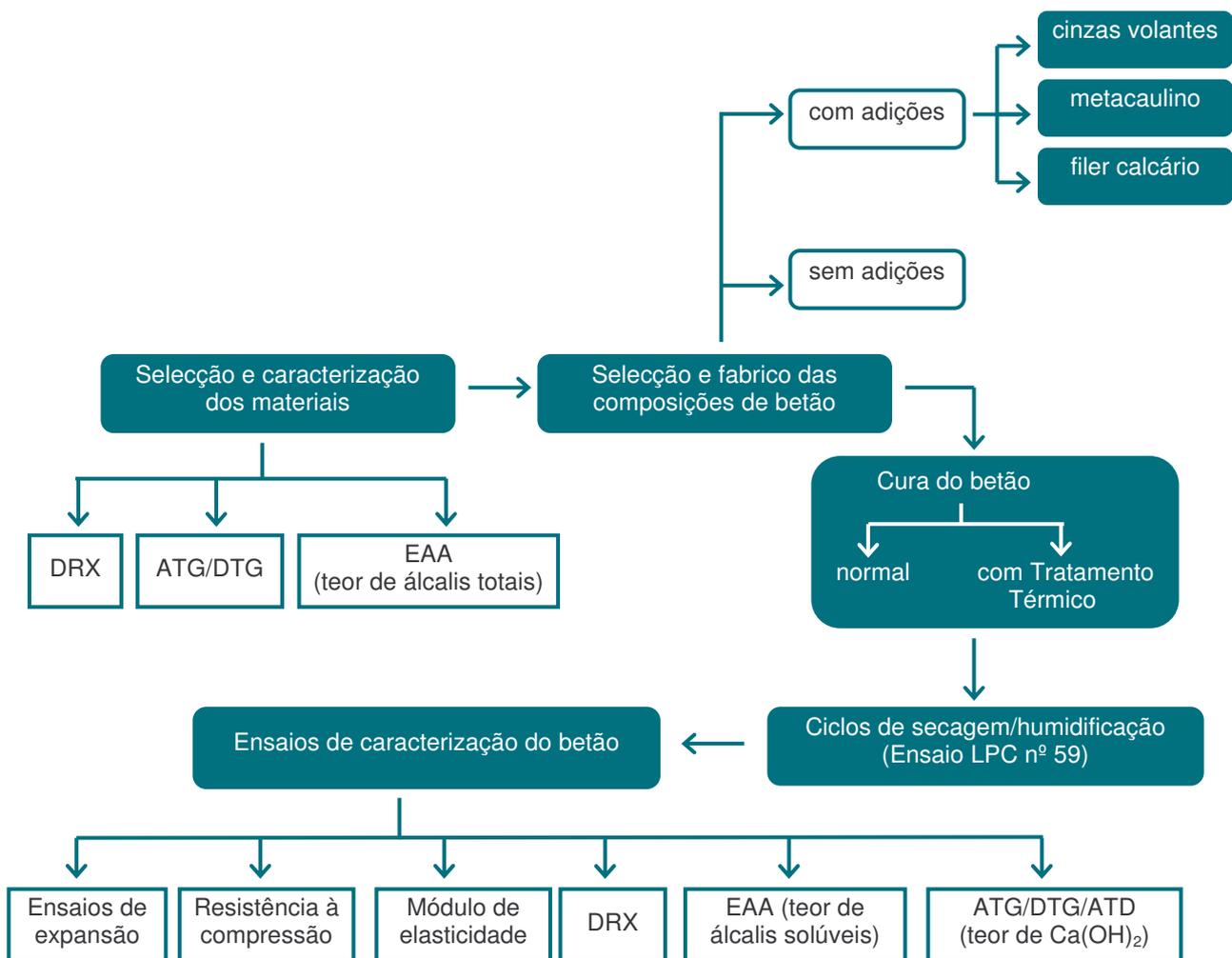


Figura 19 – Esquematização do trabalho efectuado no estudo da influência de diferentes tipos de adições minerais na inibição da DEF em betões com brita siliciosa.

## 6.2.1. Selecção e caracterização dos materiais

A selecção dos materiais a utilizar na fabricação de novas composições de betão é um factor primordial e determinante para que as mesmas possam vir a estar sujeitas ao desenvolvimento da DEF.

Tendo em conta a importância da primeira etapa do estudo e ao facto de não existirem há época normas destinadas à avaliação do risco de desenvolvimento da DEF em betões, utilizaram-se composições de betão semelhantes às da primeira fase do estudo, que foram baseadas na recomendação RILEM TC-AAR B-TC 106-3 relativa ao estudo da reacção álcalis-sílica em betões.

### 6.2.1.1. Cimento

Como já se referiu anteriormente, para que a DEF ocorra, o cimento deve conter aproximadamente teores (em massa) de  $C_3A$  superiores a 5% e de  $SO_3$  superiores a 2,5%.

Deste modo, para o fabrico dos betões produzidos no decurso da 2ª campanha experimental utilizou-se um cimento CEM I da classe 42.5 R, que contém 6,4% em  $C_3A$  e 3,11% em  $SO_3$ . A escolha deste tipo e classe de cimento foi condicionada pela necessidade de adoptar um OCP, não composto, para assim isolar e avaliar devidamente o efeito das adições minerais. A selecção do cimento foi também condicionada pela sua disponibilidade no mercado nacional, bem como o seu custo (razão pela qual se utilizou a classe de resistência 42.5 em vez da 52.5).

As características químicas e físicas do cimento seleccionado apresentam-se na tabela 5, assim como os componentes potenciais do cimento de acordo com as equações de Bogue [Coutinho, 1997].

Quadro 5 – Composição química e física do cimento.

ANÁLISE QUÍMICA		ANÁLISE FÍSICA			
Determinações	Resultado (%)	Tensão de ruptura (MPa) <sup>(4)</sup>	2 dias	28 dias	90 dias
SiO <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	19,74	Flexão	7,1	8,7	9,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	4,14	Compressão	34,1	45,3	56,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	2,69	Expansibilidade (mm) <sup>(5)</sup>	1,0		
CaO <sup>(1)</sup>	63,54	Início de presa (min) <sup>(5)</sup>	115		
MgO <sup>(1)</sup>	2,42	Fim de presa (min) <sup>(5)</sup>	150		
SO <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	3,11	Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>(6)</sup>	3,16		
K <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>	0,64	Resíduo no peneiro 45 µm (%) <sup>(7)</sup>	11,2		
Na <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>	0,08	Composição potencial*			
Na <sub>2</sub> O <sub>eq.</sub> <sup>(2)</sup>	0,50	Silicato tricálcico	% C <sub>3</sub> S	62,7	
Perda ao fogo <sup>(3)</sup>	3,13	Silicato bicálcico	% C <sub>2</sub> S	9,3	
		Aluminato tricálcico	% C <sub>3</sub> A	6,4	
		Ferro-aluminato tetracálcico	% C <sub>4</sub> AF	8,2	

Métodos de ensaio: (1) - FRX; (2) – NP EN 196-21; (3) – ATG; (4) – NP EN 196-1; (5) – NP EN 450; (6) – LNEC E 64; (7) – NP EN 196-6.

\* determinada a partir das equações de Bogue

A caracterização química e mineralógica, nomeadamente determinação do teor de álcalis totais por EAA, análise por ATG e DRX são apresentadas no Anexo 4.

### 6.2.1.2. Adições

Foram utilizadas dois tipos de adições minerais, tipo I – filer calcário, e tipo II – cinzas volantes e o metacaulino. As cinzas volantes e metacaulino foram os mesmo que os utilizados na primeira parte do trabalho, tendo sido já apresentadas as suas características químicas e físicas (Quadro 4). O filer calcário proveio da fábrica PARAPEDRA em Rio Maior e pertence à classe calcite R=70. No quadro 6 apresentam-se algumas características físicas dos vários materiais empregues.

Quadro 6 – Massa Volúmica e Superfície Específica Blaine do cimento e adições empregues.

Adição Mineral	Massa Volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	Superfície Específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g)
Cimento	3,160	3847
Cinzas Volantes	2,340	3680
Metacaulino	2,600	--
Filer calcário	2,715	6280
Escória granulada de alto-forno	2,913	3460
Sílica de fumo	2,190	-

Os resultados de caracterização química e mineralógica efectuada (EAA, ATG e DRX) destes materiais apresentam-se no Anexo 4.

### 6.2.1.3. Agregados

Os agregados são utilizados em grande quantidade no fabrico de argamassas e betões, onde ocupam sensivelmente 70 a 75% do seu volume. As quantidades de agregado, grosso e fino, na mistura têm influência na trabalhabilidade (facilidade de se adaptar às formas) e na resistência. O agregado grosso aumenta a resistência enquanto que o fino aumenta a trabalhabilidade, diminuindo a porosidade.

A aderência entre o agregado e a pasta de cimento é outro parâmetro importante na formação da resistência do betão; é função da interacção do agregado e da pasta de cimento, devido principalmente à rugosidade superficial e formato do grão. A aderência é também afectada por outras propriedades físicas e químicas relacionadas com os constituintes químicos e mineralógicos dos agregados. Os agregados britados são providos, tipicamente, de uma rugosidade superior à dos agregados rolados, facto que lhes confere uma melhor aderência mecânica e uma conseqüente melhor resistência. A utilização de agregados britados em detrimento de agregados rolados permite aumentar a resistência à tracção do betão, graças à melhor aderência agregado-pasta e a um melhor empilhamento do esqueleto granular. Contudo, a trabalhabilidade é afectada negativamente, podendo implicar a introdução de uma maior quantidade de água na mistura, e contribuir para o indesejável aumento da razão A/C.

Neste contexto, foi decidida a utilização de um agregado rolado silicioso, constituído fundamentalmente por quartzo e feldspatos, dividido em seis classes granulométricas: 2 de agregado grosso e 4 de agregado fino. A figura 20 ilustra o tipo de agregado utilizado.



a) 8-12,5 mm    b) 4-8 mm    c) 2-4 mm    d) 1-4 mm    e) 0,315-1 mm    f) 0-0,315 mm

Figura 20 – Fracções de agregado utilizadas: agregado grosso (a, b) e agregado fino (c, d, e, f).

#### 6.2.1.4. Água de amassadura

A água utilizada em todas as amassaduras de betão foi proveniente da rede pública de abastecimento de Lisboa. As suas características não foram analisadas por não ter sido considerado necessário. De acordo com a especificação LNEC E-372 de 1993, é suficiente que a água seja potável para que se considere adequada a sua utilização na produção de betões e argamassas.

#### 6.2.2. Selecção e fabrico das composições de betão

As composições dos betões foram formuladas também de acordo com a recomendação RILEM TC-106-3, isto é, com as mesmas dosagens da primeira parte do estudo (secção 6.1). Segundo a referida norma a composição do betão, em volume, deve ser: 14% de cimento, 20% de água, 46% de agregado grosso e 20% de agregado fino. As proporções em massa das fracções de areia devem ser as seguintes: 15% da 0-0,315 mm, 27% da 0,315-1 mm, 28% da 1-4 mm e 30% da 2-4 mm. Quanto às britas, deve existir as seguintes proporções: 18% da 4-8 mm e 82% da 8-12,5mm.

Baseado nestas percentagens das fracções granulométricas, calcularam-se as quantidades de agregado a introduzir em cada composição.

A recomendação acima referida indica ainda que o betão deverá possuir uma dosagem de 440 Kg de cimento/m<sup>3</sup> e o seu teor de álcalis deve ser aproximadamente igual a 5,50 Kg de Na<sub>2</sub>O<sub>equiv</sub>/m<sup>3</sup>. Quando o cimento (ou cimento+adições) apresenta um valor inferior, o mesmo deverá ser ajustado pela adição de hidróxido de sódio. No anexo 4, apresentam-se as quantidades (em massa) por amassadura necessárias para o fabrico de um metro cúbico de betão. Há ainda que ter em consideração, no caso da utilização de adições minerais que na razão A/C (em massa) o termo “C” foi considerado como a massa de ligante, isto é, cimento mais adições. No Quadro 7 apresentam-se as diferentes composições de betão fabricadas nesta campanha experimental.

Quadro 7 – Composições de betão fabricadas.

Composição	% de adição (em massa)	Tipo de adição	A/C	Nº de provetes
Ref-0,45	0	-	0,45	10 cilindros
Ref-0,45 (s/ ciclo térmico)				10 cilindros
Ref-0,45 (armado)				3 cilindros
10CV-0,45	10	Cinzas volantes		10 cilindros
15CV-0,45	15			
20CV-0,45	20			
30CV-0,45	30			
5MK-0,45	5	Metacaulino		10 cilindros
10MK-0,45	10			
15MK-0,45	15			
20MK-0,45	20			
10FC-0,45	10	Filer calcário		10 cilindros
15FC-0,45	15			

Designação das composições:

– 1º termo – betão sem adições (Ref) ou com adição de cinzas volantes (%CV), metacaulino (%MK) ou filer calcário (%FC);

– 2º termo – razão A/C (0.45).

#### ↳ Amassadura

O principal objectivo a satisfazer durante a operação de amassadura de um betão consiste em assegurar a homogeneidade da mistura, garantindo o envolvimento da superfície dos agregados por quantidades de pasta ligante. A eficácia da mistura é condicionada pelo equipamento utilizado, bem como pelo tipo de materiais empregue.

As amassaduras foram executadas numa betoneira de eixo vertical com capacidade máxima de 35 litros. Os materiais foram introduzidos sequencialmente na misturadora, começando pelos agregados, seguido do cimento, adições e água com adição de NaOH (figura 21). Os constituintes foram misturados primeiro a seco durante 30 segundos de forma a homogeneizar a mistura. De seguida adicionou-se a água com NaOH previamente homogeneizada, e misturou-se durante mais 3 minutos.

Após a execução da amassadura procedeu-se à avaliação das propriedades do betão no estado fresco. Para tal, avaliou-se a trabalhabilidade das diferentes composições (figura 22 e quadro 8) através da realização de ensaios de abaixamento (“slump”) no cone de Abrams (figura 22), segundo o especificado nas normas NP 87 e ASTM C 143, 2000. A trabalhabilidade (ou consistência) constitui um parâmetro importante para a caracterização dos betões. A consistência é a aptidão ao escoamento do betão e pode ser medida através do ensaio de abaixamento sendo o valor expresso em milímetros.

Após a medida do ensaio de abaixamento, misturou-se de novo o betão durante mais 30 segundos para a sua homogeneização.



Figura 21 – Processo de amassadura do betão: a) betoneira; b) adição dos agregados; c) do cimento (+ adições); d) da água; e) da solução de NaOH; f) mistura de todos os componentes.

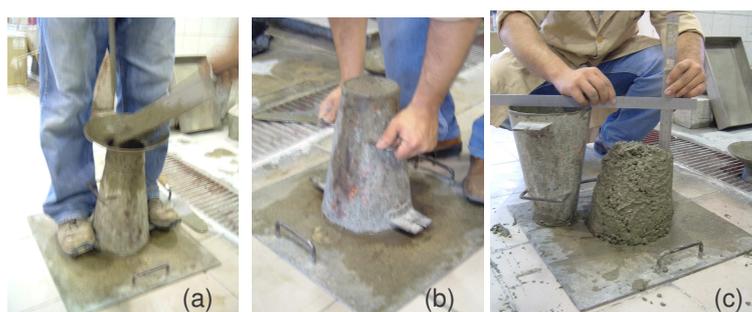


Figura 22 – Operação de medida de abaixamento do betão (slump) no estado fresco.

Quadro 8 – Registo dos valores de slump de cada composição.

Composições	Slump (mm)
Ref-0.45	97
Ref-0.45 s/ T.T.	105
10CV-0.45	115
15CV-0.45	90
20CV-0.45	170
30CV-0.45	175
5MK-0.45	110
10MK-0.45	70
15MK-0.45	45
20MK-0.45	4
10FC-0.45	155
15FC-0.45	165

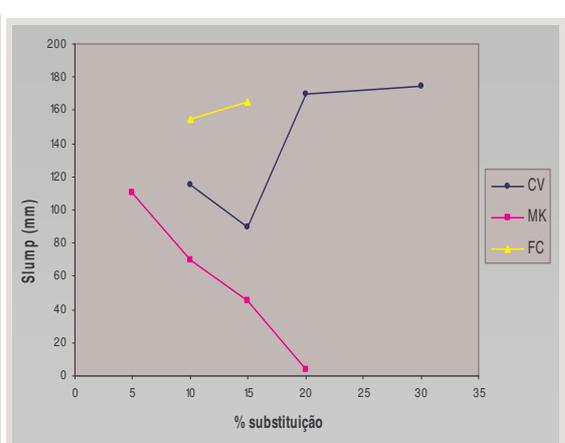


Figura 23 – Valores de slump de cada composição de betão em função do teor de substituição de adição mineral.

As amassaduras foram realizadas em quatro séries de composições, conforme indicado no quadro 9.

Quadro 9 – Identificação das composições por série de amassadura.

nº de série da amassadura	1	2	3	4
Composições	Ref-0.45 10CV-0.45 15CV-0.45	Ref-0.45 s/ T.T. Ref-0.45 armado 20CV-0.45 30CV-0.45	5MK-0.45 10MK-0.45 15MK-0.45	20MK-0.45 10FC-0.45 15FC-0.45

#### ↳ Moldagem, tipo e dimensão dos provetes utilizados

Para a fabricação dos provetes, procedeu-se ao enchimento de moldes cilíndricos em cartão de dimensão 110 x 220 mm. O enchimento foi efectuado em duas camadas, com volume semelhante, tendo-se compactado cada camada em mesa vibratória (figura 24). Sem comprometer a homogeneidade da mistura, o período de tempo de actuação da vibração foi considerado necessário à libertação do máximo possível de ar aprisionado. Assim, como a fluidez do betão variou consoante a constituição das diferentes composições, o tempo de vibração foi definido a partir da observação visual dos provetes, de forma a impedir que nuns casos houvesse segregação do betão e noutros um aumento da porosidade do material. O tempo de vibração por amassadura realizada não ultrapassou os 30 segundos.

Após a operação de preenchimento e compactação dos provetes, procedeu-se à regularização da superfície de betão exposta ao ar e taparam-se os moldes. Seguidamente, os provetes foram colocados numa câmara climática onde iniciaram o ciclo térmico.



Figura 24 – Preparação dos provetes: a) enchimento dos moldes cilíndricos; b) vibração final do betão; c) aspecto do betão depois de vibrado; d) betão devidamente acondicionado nos moldes, pronto para iniciar o ciclo térmico.

#### 6.2.2.1. Tratamento térmico

Após o enchimento e vibração dos moldes, os provetes de betão foram sujeitos a um tratamento térmico, igual ao referido na secção 6.1.2 (figura 13).

No decorrer do ciclo térmico da série 3 (Anexo 5) verificou-se uma avaria no funcionamento da câmara climática que provocou um abaixamento anormal da humidade relativa até um valor mínimo de 68,7 %. Para evitar que este incidente pudesse provocar algum tipo de dano no betão, os provetes foram

rapidamente transferidos para outra câmara climática tendo-se retomado o ciclo térmico no ponto em que havia sido interrompido.

### 6.2.2.2. Ciclos de secagem/humidificação

Nesta 2<sup>a</sup> fase do estudo, após o ciclo térmico os provetes foram sujeitos a 2 ciclos de secagem/humidificação (figura 25), cada um com a duração de 14 dias e constituído por duas fases: a primeira etapa corresponde à secagem dos provetes durante 7 dias a 38° C +/- 2° C e HR de 29%, enquanto que na segunda etapa, correspondente à humidificação, os provetes foram colocados totalmente imersos em contentores plásticos durante 7 dias em água da rede a 20° C +/- 2° C (figura 26). Estes ciclos de secagem/humidificação irão permitir uma aceleração do processo de desenvolvimento da expansão por DEF.

A cada manipulação dos provetes, o nível de água do contentor é controlado de modo que os provetes fiquem totalmente imersos. As condições de imersão devem limitar a lixiviação do betão, pelo que os provetes foram imersos com uma razão em volume de água/provetes < 1,5.

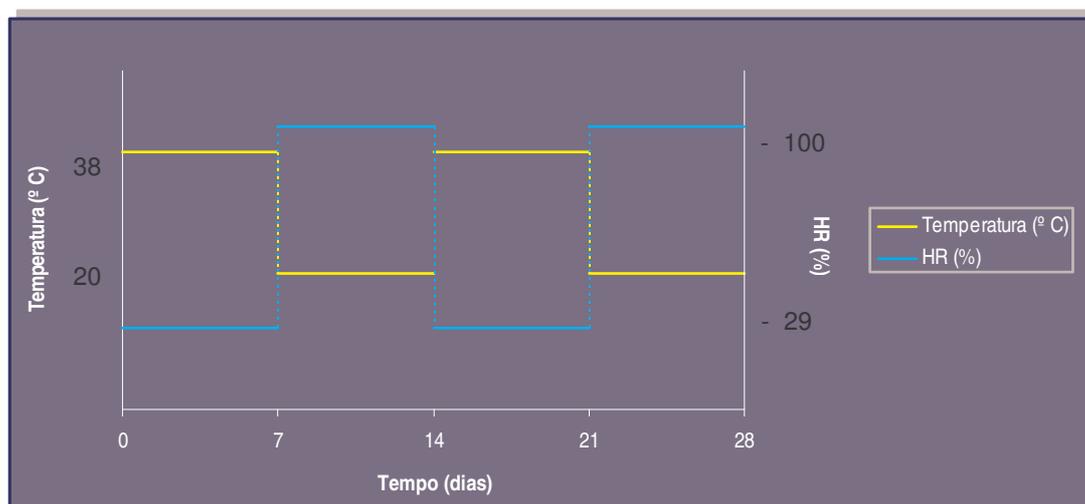


Figura 25 – Ciclos de secagem/humidificação efectuados nos provetes de betão.



Figura 26 – Imersão dos provetes em contentores plásticos.

Depois de terminados os ciclos de secagem/humidificação os provetes foram mantidos definitivamente nos mesmos contentores, completamente imersos em água e à temperatura ambiente, sendo apenas removidos periodicamente para a realização dos ensaios.

### 6.2.3. Ensaio de caracterização mecânica e físico-química

#### 6.2.3.1. Ensaio de expansão

Antes da realização dos ensaios de expansão foi necessário preparar os provetes de modo a se poderem medir as suas deformações ao longo do tempo. O procedimento consistiu em colar três séries de pernos, segundo três geratrizes de um cilindro equidistantes de 120° (figura 28a). Os pernos são colados ao longo dos três eixos, com um espaçamento de 10,0 cm segundo a altura do provete e fixos a igual distância da sua meia altura. Para tal, utilizou-se um molde de plástico perfurado que permite traçar as três geratrizes (eixos a, b e c) e marcar os lugares onde são colados os pernos (figuras 27b,c). A superfície de fixação foi preparada de modo a ficar mais rugosa e posteriormente seca com ar comprimido. A fixação dos pernos foi feita com recurso a uma cola resultante da mistura de pó de peróxido de dibenzol<sup>9</sup> com uma solução de metacrilato de metilo. Uma vez fabricada a cola, os pernos em inox são colocados sobre a cola nas posições marcadas, sendo a sua distância ajustada rapidamente com o auxílio de uma barra padrão (figura 27d). Esta cola adere perfeitamente ao betão e não sofre deformações nas condições de imersão a que se sujeitam posteriormente os provetes. As colagens são realizadas entre o 3º e o 7º dia do segundo ciclo de humidificação, a uma temperatura de  $20 \pm 2^\circ \text{C}$ , e num espaço de tempo da ordem dos 20 minutos para não haver uma secagem excessiva do betão. No final dos ciclos de secagem/humidificação foram iniciadas as medidas de expansão e de variação de massa, seguindo o procedimento já descrito no ponto 6.1.3.1.

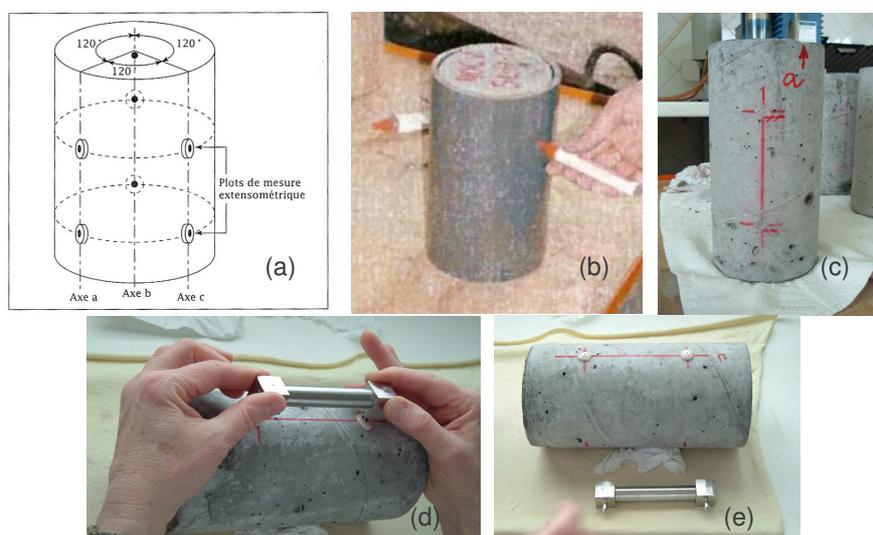


Figura 27 – Marcação das geratrizes de um provete cilíndrico e colagem dos pernos: (a) representação esquemática de um provete equipado com três séries de pernos colados longitudinalmente ao longo de três geratrizes espaçadas de 120°; (b) marcação das geratrizes com recurso a um molde plástico perfurado; (c) provete marcado; (d) colocação e ajuste da distância entre pernos ao longo de uma das geratrizes; (e) pernos devidamente colados no provete.

<sup>9</sup> Numenclatura IUPAC: Benzenocarboperoxoato de benzoílo ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ )<sub>2</sub>

### 6.2.3.2. Resistência à compressão

A determinação da resistência à compressão uniaxial (figura 28) foi realizada segundo a Especificação LNEC E 226 [LNEC E 226, 1968] em provetes cilíndricos de dimensão aproximada 110 x 110 mm (altura = diâmetro) – figura 29. A altura porém nunca foi rigorosamente igual ao diâmetro, já que os provetes ensaiados eram obtidos pelo corte de duas metades dum cilindro de dimensão 110 x 220 mm, perdendo-se durante o corte e rectificação das faces alguns mm. Assim a altura dos provetes das diferentes composições variou entre os 102 e os 105 mm.

Estas operações de corte e rectificação das faces eram efectuadas no penúltimo dia do segundo ciclo de humedificação de modo a que no último dia do ciclo (idade de 28 dias) os provetes estivessem devidamente preparados para a realização dos ensaios. Para tal, no dia dos cortes e rectificação os provetes foram levados para uma câmara saturada nas condições de 20° C e HR superior a 95%, após o que voltavam a ser imersos em água para terminar o ciclo de humedificação.



Figura 28 – Ensaio de resistência à compressão: a) prensa; b) provete sujeito à compressão na prensa durante o ensaio; c) aspecto do provete depois do ensaio.

### 6.2.3.3. Módulo de elasticidade

A determinação do módulo de elasticidade em compressão (figura 29) foi realizada em provetes cilíndricos de dimensão 110 x 220 mm (diâmetro x altura), de acordo com a Especificação LNEC E 397 [LNEC E 397, 1993]. O procedimento de preparação dos provetes consistiu apenas na rectificação dos dois topos.



Figura 29 – Ensaio de módulo de elasticidade: a) equipamento utilizado; b) pormenor do ensaio.

#### 6.2.3.4. Teor de álcalis solúveis

A análise do teor de álcalis solúveis nos betões, a várias idades, foi feita com recurso a um protocolo de ensaio desenvolvido no Canadá [Bérubé *et al.*, 2000]. As determinações do teor de sódio e potássio foram realizadas por espectrofotometria de absorção atómica (EAA) – figura 30.

O método operatório de preparação das amostras e realização dos ensaios é descrito no Anexo 6.



Figura 30 – Espectrofotómetro de Absorção Atómica Shimadzu AA-6300 utilizado para a determinação do teor de álcalis.

#### 6.2.3.5. Teor de hidróxido de cálcio

De forma a avaliar o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  na RSI, determinou-se o seu teor no betão por análise termogravimétrica (ATG) – figura 31. O modo operatório de preparação das amostras e realização dos ensaios é descrito no Anexo 6.

#### 6.2.3.6. Composição mineralógica

Para avaliar também a natureza mineralógica dos betões a várias idades e nomeadamente identificar quais os produtos formados na reacção pozolânica resultante da incorporação das adições minerais, utilizou-se a análise mineralógica por difractivomia de raios X – figura 32. No anexo 6, apresenta-se a metodologia de análise empregue.



Figura 31 – Sistema de análise térmica SETARAM TGA92 utilizado para a determinação do teor de  $\text{Ca(OH)}_2$ .



Figura 32 – Difratómetro de raios X PHILIPS X'Pert utilizado na determinação da composição mineralógica dos betões.

## 7. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

---

### 7.1. Influência das cinzas volantes e metacaulino na inibição da DEF em betões com 1001 dias

O estudo, a longo prazo, da evolução do comportamento de betões, em termos de expansão e microestrutura, possibilita um conhecimento mais aprofundado da forma como se desenvolvem as reacção sulfáticas internas e quais as consequências em termos da durabilidade do betão.

#### 7.1.1. Ensaio de expansão

Os resultados de expansão obtidos nestes ensaios foram determinados como indicado no Anexo 7, e podem ser divididos em seis grupos:

- Influência do tratamento térmico;
- influência da geometria dos provetes;
- influência da natureza mineralógica dos agregados e da presença de cinzas volantes;
- influência da razão A/C e das cinzas volantes;
- influência da natureza mineralógica dos agregados e da presença de metacaulino;
- influência do “slump”.

#### ✓ Influência do tratamento térmico

Com o objectivo de avaliar a influência do tratamento térmico na expansão, foi fabricada a mesma composição (Ref-0.45-G) em três séries de amassaduras diferentes de modo a que pudessem sofrer o mesmo tipo de tratamento térmico, mas em ciclos térmicos separados. A composição Ref-0.45-G serviu como referência apresentando-se os resultados obtidos na figura 33.

Pela observação dos gráficos é visível uma nítida diferença, tanto na expansão como na variação de massa, entre os resultados da série 2 e os resultados obtidos nas séries 1 e 3. Esta diferença estará relacionada com uma avaria ocorrida na câmara climática durante o tratamento térmico das composições da série 2 (figura 34). A avaria provocou um abaixamento abrupto da temperatura da câmara durante algumas horas. No entanto, este facto não parece ter influenciado negativamente a expansão, já que a composição Ref-0.45 da série 2 apresenta uma expansão superior à das séries 1 e 3, que foi mais evidente a partir de cerca de 245 dias de ensaio.

Verifica-se ainda que as expansões dos provetes das séries 1 e 3 são semelhantes, tal como acontece com a variação de massa. Por este motivo efectuou-se a média das séries 1 e 3 para a composição Ref-0.45-G, sendo esses valores médios os utilizados nas comparações entre as diversas composições, que se apresentam no decorrer da análise destes resultados.

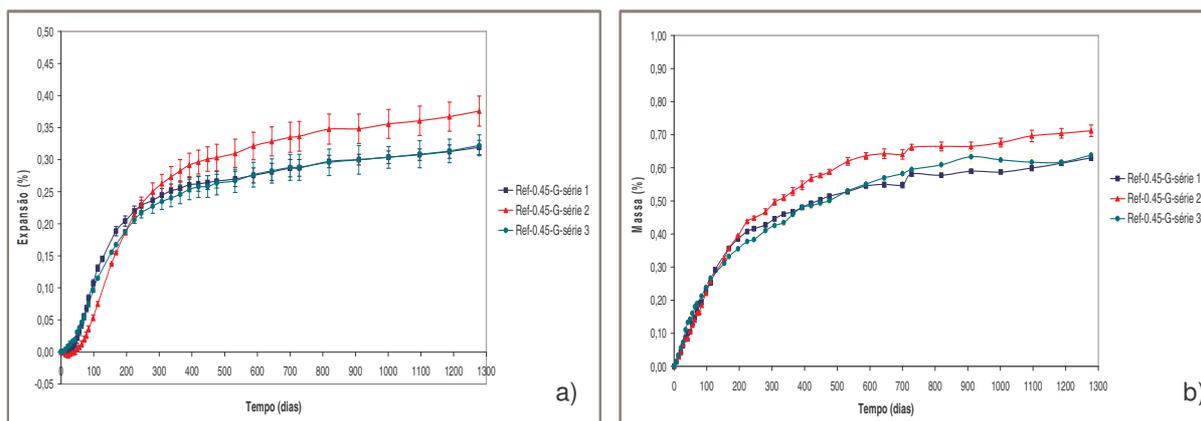


Figura 33 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições Ref-0.45-G em três séries de amassadura diferentes.

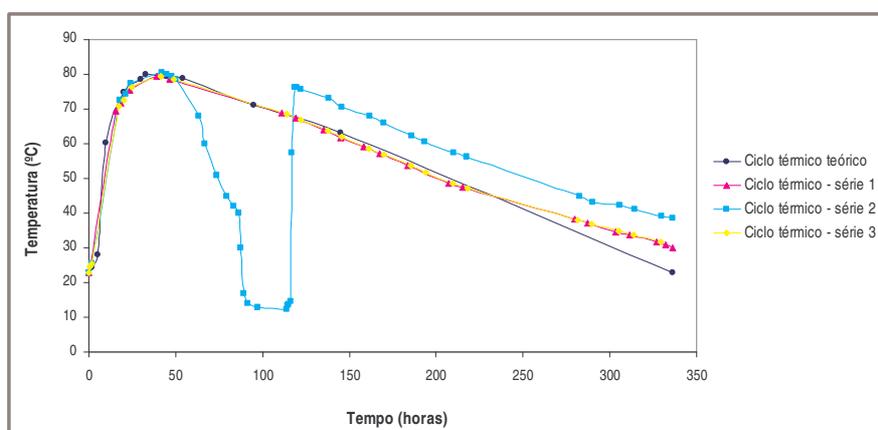


Figura 34 – Registo da temperatura dos ciclos térmicos efectuados nas três séries.

Ainda para determinar qual o efeito que o tratamento térmico tem na cinética da reacção sulfática analisaram-se provetes das composições de referência (Ref-0.45-C e Ref-0.45-G), com e sem tratamento térmico. Os resultados apresentam-se na figura 35.

É bastante visível que a realização de tratamento térmico em ambas as composições de referência (Ref-0.45C e Ref-0.45-G) funciona como um mecanismo acelerador da reacção sulfática interna, já que os provetes que não foram sujeitos a nenhum processo de aceleração da reacção não apresentam praticamente expansão (-98 e -97%, respectivamente) e sem grandes alterações, verificando-se ainda assim que a composição de brita granítica apresenta valores de expansão ligeiramente superiores aos de brita calcária. O mesmo não acontece com as composições às quais foi aplicado o tratamento térmico. Até  $\approx 245$  dias a composição granítica apresentou expansão superior à composição calcária, invertendo-se a situação e verificando-se que, até à última data de ensaio apresentada, a composição com calcário apresenta valores relativamente superiores à composição granítica.

Pode-se assim constatar que inicialmente os betões com brita granítica são mais expansivos, independentemente das composições de betão sofrerem ou não tratamento térmico. Para idades mais avançadas, verifica-se que a expansão das composições com brita granítica tende a estabilizar ou aumentar mais lentamente, enquanto que, a das calcárias continua a aumentar a uma velocidade mais elevada.

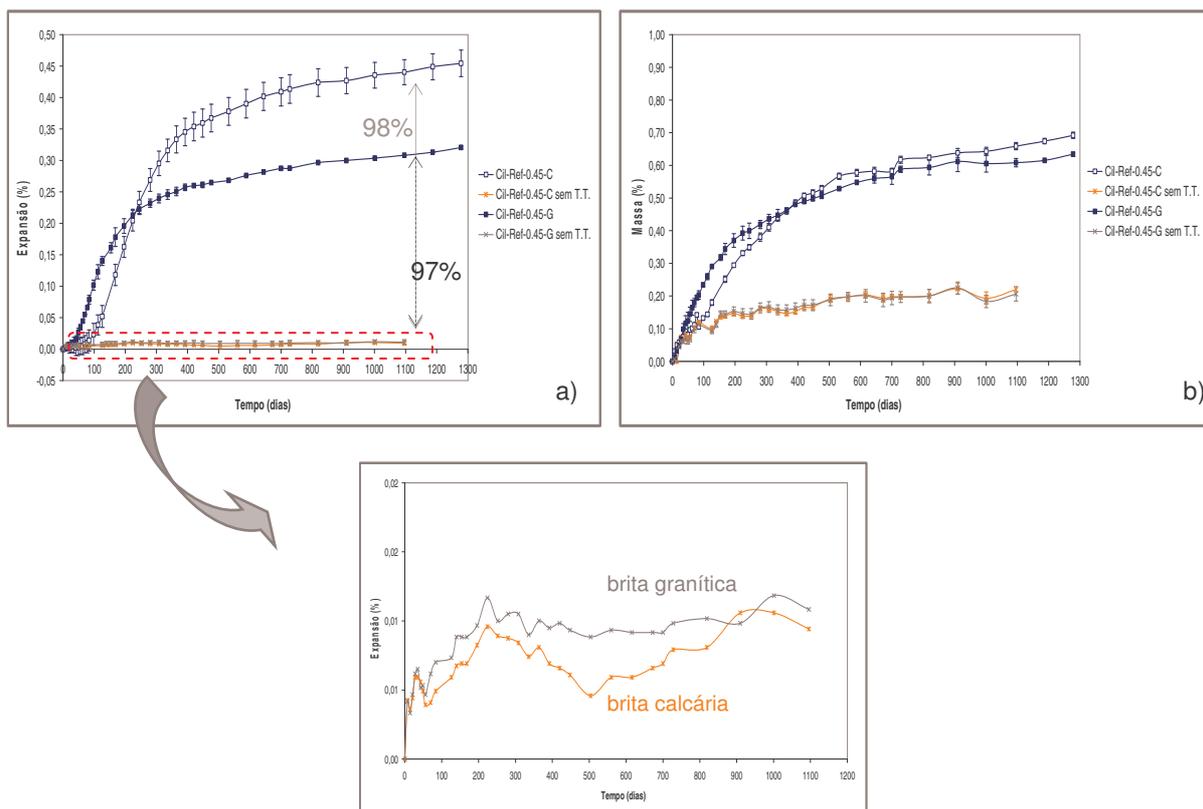


Figura 35 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo de composições com e sem tratamento térmico.

### ✓ Influência da geometria dos provetes

Na figura 36 apresentam-se os gráficos das expansões e variações de massa médias obtidas com provetes prismáticos e cilíndricos para as composições Ref-0.45-C e Ref-0.45-G. Ao fim de 1096 dias, observa-se para a composição calcária uma expansão em provetes cilíndricos de cerca de 0,44% contra 0,24% para os provetes prismáticos, ou seja, uma diferença de expansão de 45%. Esta diferença de expansão nota-se também na composição granítica, mas numa menor proporção (25%). Para a mesma idade, os provetes cilíndricos atingem uma expansão de aproximadamente 0,30% e os prismáticos 0,23%.

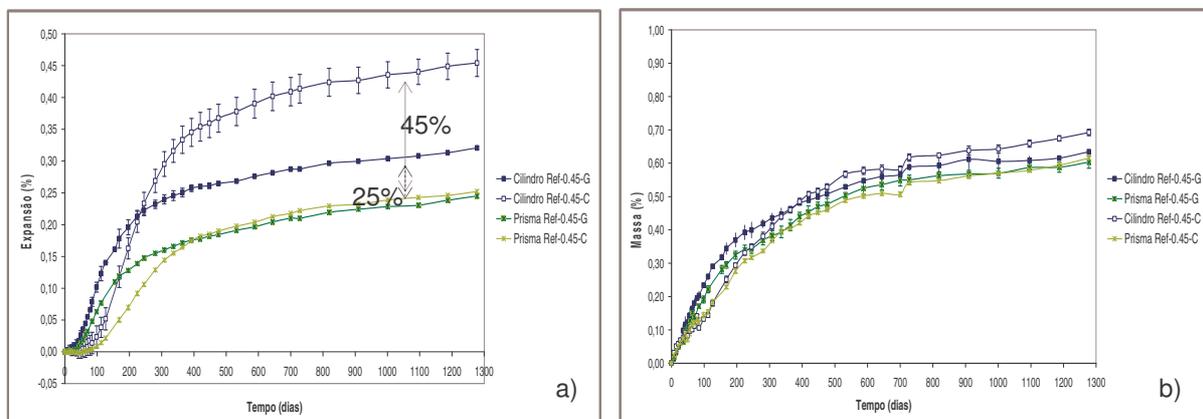


Figura 36 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições de referência com provetes cilíndricos e prismáticos.

Parece haver uma tendência nas duas composições para que os valores de expansão sejam mais elevados em provetes cilíndricos do que em prismáticos. Esta diferença pode ser explicada pelo método de medida utilizado. De facto, enquanto que a medida da expansão nos provetes cilíndricos foi realizada em 3 séries de pernos equidistantes de 100 mm, já nos provetes prismáticos a medida foi efectuada numa única série de pernos equidistantes de 285 mm, sendo que neste caso a expansão demorará mais tempo a ser detectada.

Quanto ao gráfico das variações de massa as diferenças observadas entre cilindros e prismas são pouco significativas, em ambas as composições, concluindo-se que esta medida é independente do tipo provete.

### ✓ Influência da natureza mineralógica dos agregados e da presença de cinzas volantes

Na figura 37 apresentam-se os resultados dos ensaios de expansão para as composições sem e com cinzas volantes, com os dois tipos de agregados.

Como seria de esperar, há uma forte redução da expansão nas composições com cinzas volantes. No entanto, essa diminuição não é proporcional ao teor de substituição. Verifica-se que, para ambos os tipos de agregado, as composições com 40% de substituição foram as que apresentaram maior redução da expansão (próximo de 100% para ambas as composições, aos 1096 dias), sendo a composição 40CV-0,45-G a que apresentou menor expansão de todas as composições estudadas. No entanto, com a substituição de apenas 20% de cimento por cinzas volantes é já visível uma grande redução da expansão para a mesma idade, designadamente 95% para a composição calcária e 98% para a granítica.

Tendo em conta que a composição calcária sem adições expande mais do que a granítica, a acção inibidora da expansão parece ser mais acentuada para as composições com calcário (em relação à composição de referência), uma vez que as composições com a mesma percentagem de substituição têm valores semelhantes para ambos os tipos de agregado. Quer para a substituição de 20% quer para a de 40%, as composições de origem granítica apresentam sempre expansões inferiores às correspondentes composições calcárias. Já na substituição de 60% verifica-se o inverso, sendo a composição 60CV-0.45-C a apresentar valores mais baixos.

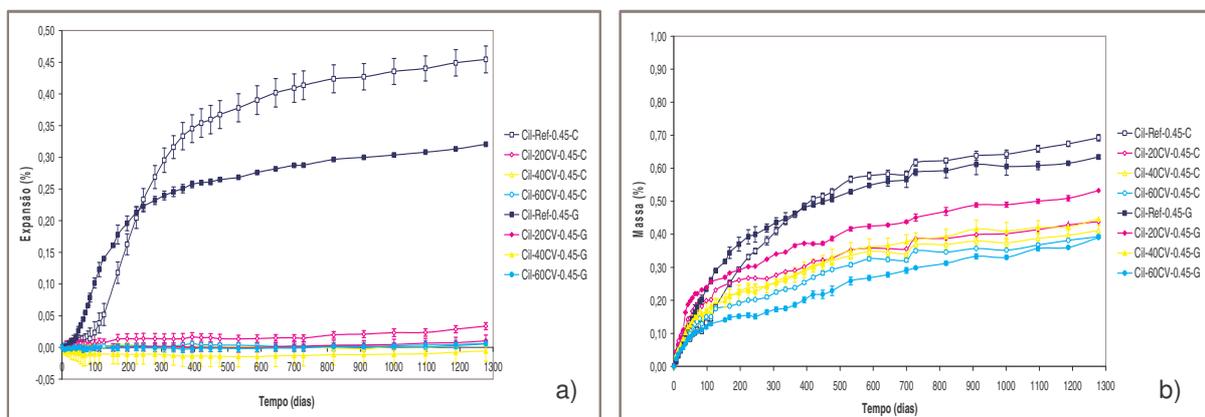


Figura 37 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições sem e com cinzas volantes de brita calcária e granítica.

### ✓ Influência da razão A/C e das cinzas volantes

O estudo da influência da razão A/C foi efectuado em composições com os dois tipos de agregado e com duas razões A/C, 0.45 e 0.55, sendo os resultados apresentados nas figuras 38 e 39.

Pode-se afirmar que, o aumento da porosidade nas composições de betão sem adições desempenha um papel inibidor da expansão, e que essa acção é mais evidente nas composições calcárias (cerca de 100%) do que nas graníticas (86%).

De acordo com os gráficos de variação de massa das figuras 38 e 39, verifica-se que, até aos 154 dias para a composição calcária e até aos 56 dias para a composição granítica, a variação de massa é superior para a razão A/C=0.55. Esta diferença pode ser justificada pela maior porosidade da composição de razão A/C=0.55, a qual permitirá uma maior absorção de água.

De referir que, a partir das datas referidas, 154 dias para a composição Ref-0.55-C e 56 dias para a Ref-0.55-G, os valores de variação de massa tendem a estabilizar, enquanto que os das composições Ref-0.45-C e Ref-0.45-G tendem a crescer de forma rápida, atingindo uma expansão bastante superior às primeiras. Esta observação poderá vir a confirmar a hipótese de que o aumento da razão A/C inibe a expansão, servindo os poros de vasos de expansão para a etringite

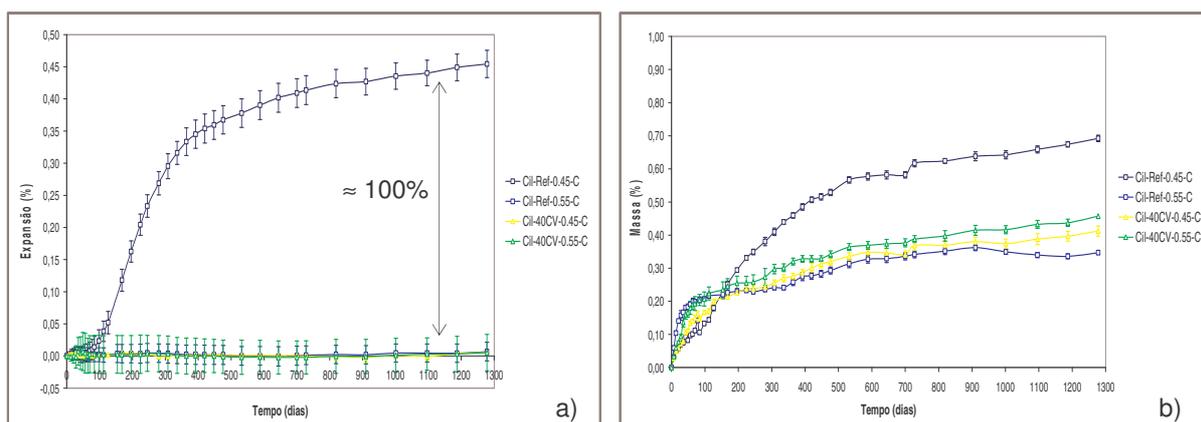


Figura 38 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições sem e com 40% de cinzas volantes, de brita calcária e com duas razões A/C.

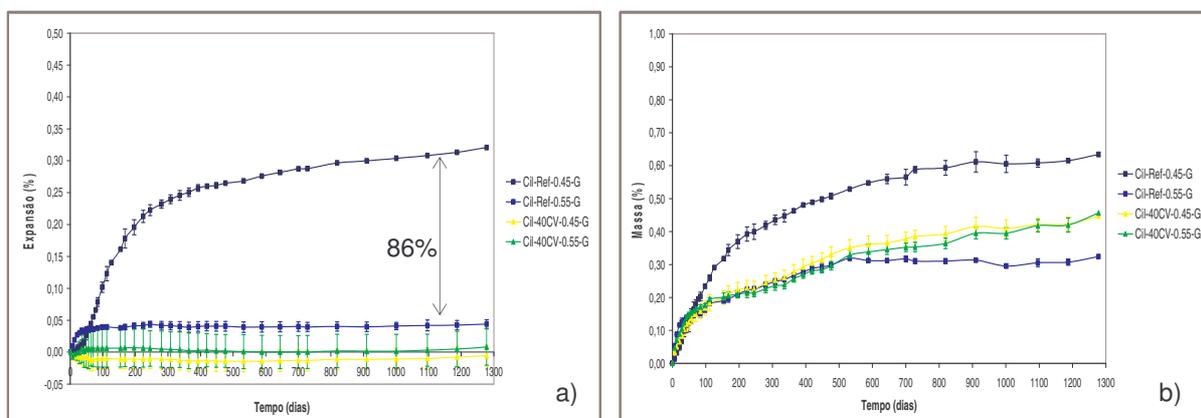


Figura 39 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições sem e com 40% de cinzas volantes, de brita granítica e com duas razões A/C.

Ainda para avaliar a influência conjunta da razão A/C e das cinzas volantes, comparam-se composições com 40% de cinzas volantes de ambas as razões A/C com composições de referência. A partir da figura 39 verifica-se que o efeito das cinzas volantes não é visível quando se utiliza a razão A/C=0.55. Parece ser o efeito da maior porosidade que domina, pois a composição de referência sem cinzas já apresentava uma expansão extremamente baixa ( $\approx 0,004\%$  aos 1001 dias).

No caso dos agregados graníticos, figura 39, a minimização da expansão devida à influência da reacção pozolânica das cinzas volantes é evidente. No entanto, no caso de uma porosidade mais elevada e na presença de cinzas (40CV-0.55-G) a expansão é maior em relação à composição de menor razão A/C (40CV-0.45-G), o que pressupõe que a natureza do agregado também intervenha.

#### ✓ Influência da natureza mineralógica dos agregados e da presença de metacaulino

Na figura 40 apresentam-se as expansões obtidas em composições de brita calcária e granítica, de razão A/C=0.45 e com 20% de substituição de metacaulino e ainda, para comparação, com 20% de cinzas volantes.

Em ambos os tipos de agregado verifica-se uma acentuada diminuição da expansão (93% para o agregado calcário e 89% para o granítico), tal como já ocorria com as cinzas volantes, e que parece ser independente do tipo de agregado, apresentando as composições aos 1096 dias valores de expansão muito semelhantes (0,031% para 20MK-0.45-C e 0,034% para 20MK-0.45-G).

Outro aspecto a observar é que, enquanto nas composições calcárias uma substituição de 20% de qualquer das duas adições provoca aproximadamente o mesmo grau de inibição da expansão, o mesmo não acontece nas composições graníticas, nas quais a adição desta quantidade de cinzas volantes parece ser mais efectiva na inibição da expansão do que o metacaulino.

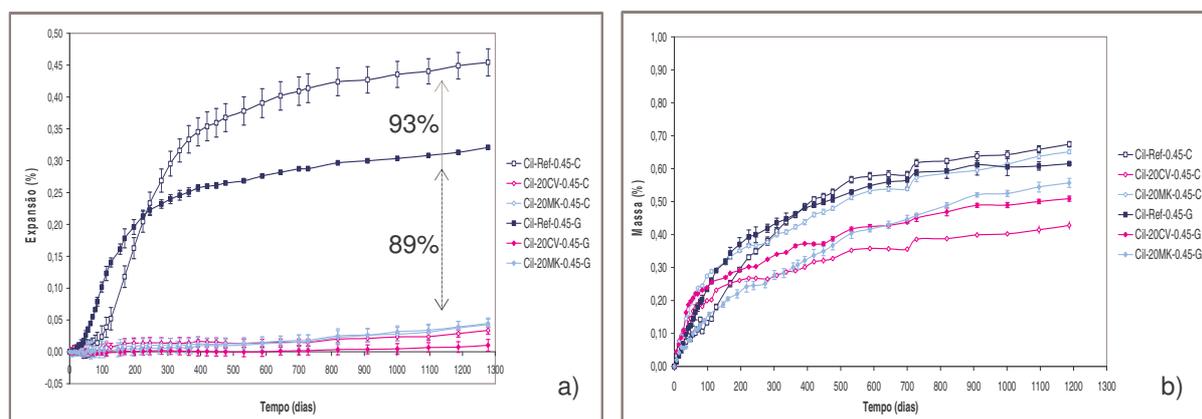


Figura 40 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições sem e com 20% de cinzas volantes ou metacaulino de brita calcária e granítica.

### ✓ Influência do abaixamento

Por último, foram ainda analisadas composições graníticas de “slump” constante, uma em relação à composição com 40% de cinzas volantes (40CV-0.45-G), e outra em relação à composição com 20% de metacaulino (20MK-0.45-G). Estas composições possuem uma razão A/C superior a 0.45, uma que vez que foi adicionada maior quantidade de água para ajustar o “slump”.

De acordo com os gráficos de expansão (figura 41 e 42) verifica-se que a expansão dos provetes não é significativamente diferente entre as amostras com os dois tipos de adição.

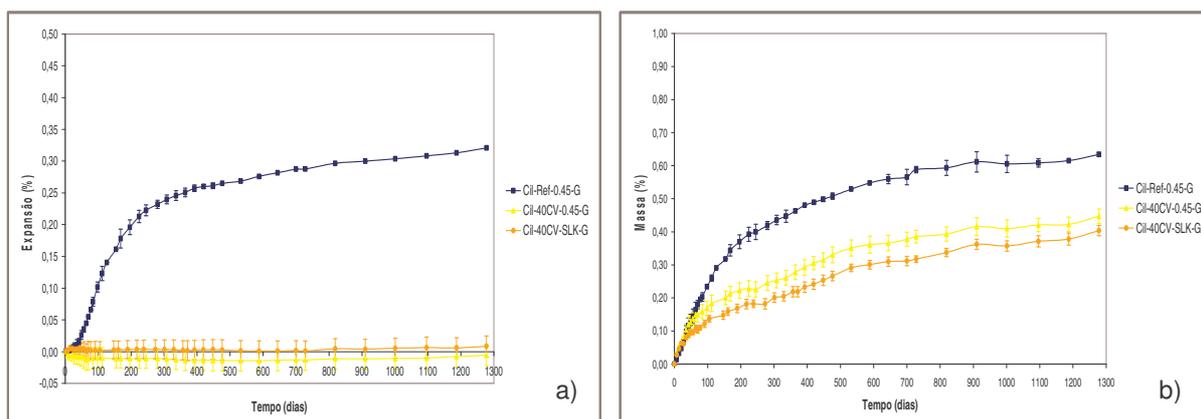


Figura 41 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições com “slump” constante e com 40% de cinzas volantes e brita granítica.

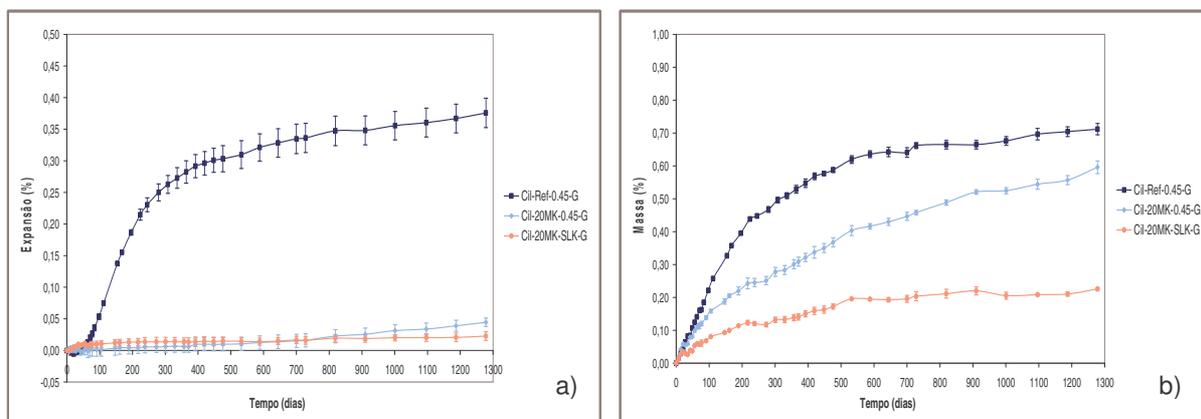


Figura 42 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições com “slump” constante e com 20% de metacaulino e brita granítica.

### ✓ Apreciação geral dos resultados

Analisando os resultados de todas as composições com adições pode-se verificar qual a percentagem de cada tipo de adição utilizada em substituição do cimento que é mais eficaz na inibição da expansão. A figura 43 resume os resultados de redução da expansão em função do teor de adição aos 1278 dias ( $\approx 3,5$  anos), através da qual se pode verificar que para esta idade mais avançadas, as cinzas volantes têm relativamente ao metacaulino um maior poder de inibição da expansão devida à RSI. No caso das cinzas volantes, a capacidade de inibição é ainda mais efectiva nas composições com o agregado granítico,

verificando-se o inverso para o metacaulino, ou seja, a seu poder de inibição é mais visível nas composições calcárias.

Em relação às diferentes percentagens de adição de cinzas volantes, conclui-se que 40% é a percentagem que melhor inibe a expansão, apresentado valores na ordem dos 100% (98,7% para o agregado calcário e 100% para o granítico).

As composições com 60% de cinzas volantes apresentam taxas de inibição inferiores às verificadas com 40%, o que parece indicar que neste caso há já um excesso de cinzas volantes que actuará como filler.

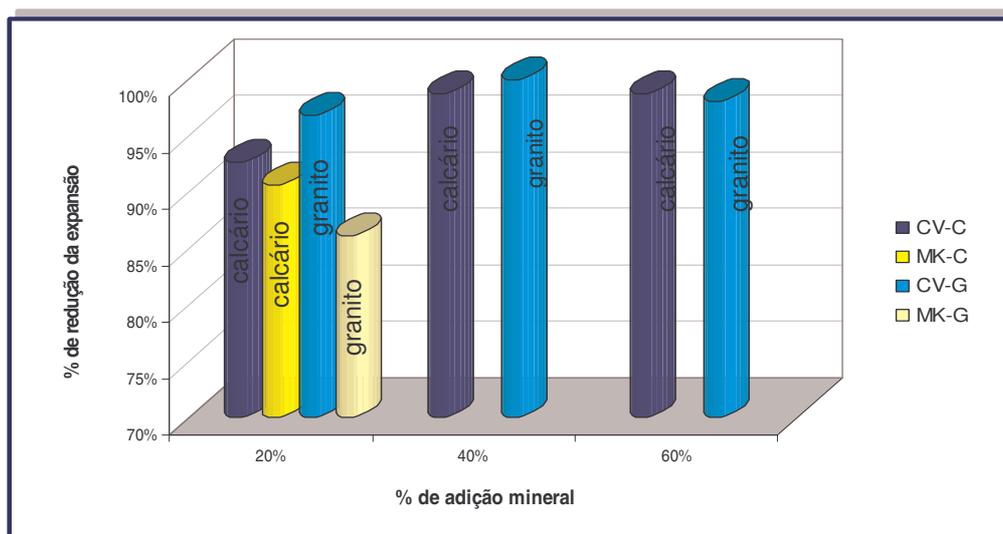


Figura 43 – Gráfico da percentagem de redução da expansão para uma idade de  $\approx 3,5$  anos, em relação à composição de referência, em função do teor de adição mineral presente.

### 7.1.2. Modelação das curvas de expansão

A modelação de curvas de expansão teve como principal objectivo gerar um modelo capaz de prever a expansão máxima de um betão afectado por RSI. O valor de expansão aos 700 dias pode ser considerado como uma boa aproximação do valor final da expansão, isto porque, os betões convencionais têm uma expansão do tipo sigmóide, na fase inicial da curva, atingindo depois uma velocidade quase constante com fraca expansão, podendo o modelo desprezar essa parte da curva, e assim modelar até aos 700 dias [Brunetaud, 2005].

As curvas experimentais sofrem uma distribuição não-homogénea dos pontos de medida, não permitindo a obtenção de uma curva derivada fiável. Estas imperfeições vêm dificultar a análise dos resultados. Um segundo objectivo da modelação é, por conseguinte, ajustar as curvas experimentais a fim de tornar o seu tratamento numérico mais eficaz.

Para modelar curvas de expansão é necessário ter em conta a sua morfologia. Assim, curvas sigmóides e lineares não são modeladas da mesma maneira. As curvas sigmóides, como é o caso das curvas de expansão (figura 44), podem ser traduzidas segundo a equação de Larive (equação 23), que descreve as curvas de expansão de betões sujeitos a outra reacção expansiva interna, a reacção álcali-silica.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} \frac{1 - e^{-\frac{t}{\tau_{car}}}}{1 + e^{-\frac{t - \tau_{lat}}{\tau_{car}}}} \quad \text{[Equação 23]}$$

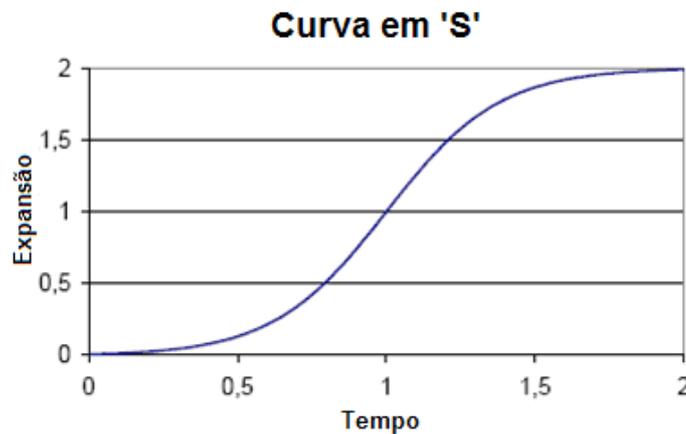


Figura 44 – Representação gráfica e equação da curva em “S”.

Esta representação necessita da determinação de 3 parâmetros:  $\varepsilon_{\infty}$  fixa o valor máximo da expansão,  $\tau_{lat}$  define a posição do ponto de inflexão e  $\tau_{car}$  altera a inclinação do ponto de inflexão. Esta curva é simétrica relativamente ao ponto de inflexão, o que significa que a expansão final é atingida para  $t=2\tau_{lat}$ .

No entanto, as curvas de expansão não são simétricas, uma vez que a expansão tende a estabilizar, resultando num abaixamento constante da velocidade. Para ter em conta essa inclinação residual, o modelo de Larive é enriquecido com uma parte linear amortecida, que é corrigida pela razão  $\tau_{car}/\tau_{lat}$ . Finalmente, uma boa relação entre a precisão do modelo e o número de graus de liberdade necessários à sua definição é conseguida através do modelo de Brunetaud que traduz as curvas de expansão do tipo sigmóide [Brunetaud, 2005]:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{sig} \frac{1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau_{car}}}}{1 + e^{-\frac{t-t_0-\tau_{lat}}{\tau_{car}}}} \left( 1 + \frac{\tau_{car}}{\tau_{lat}} \alpha(A/C) \frac{\beta \tau_{lat}}{\beta \tau_{lat} + t - t_0} \right) \quad \text{[Equação 24]}$$

Em que:

- $\varepsilon_{sig}$  ajusta o valor de expansão ao ponto de inflexão;
- $t_0$  corrige o tempo para ter em conta os primeiros dias de expansão nula (tempo de indução);
- $\alpha(A/C)$  permite relacionar a proporção relativa da fracção meramente sigmóide e a fracção sigmóide linear da curva de expansão;
- $\beta$  permite modelar a amortecimento da fracção linear da curva.

Os parâmetros  $\alpha(A/C)$ ,  $\beta$  e  $\tau_{car}$  são obtidos numericamente por minimização dos mínimos quadrados, e com a condição de possuir um elevado número de pontos de medida, nomeadamente na parte onde a

velocidade de expansão é máxima. Os restantes parâmetros ( $t_0$ ,  $\epsilon_{sig}$  e  $\tau_{lat}$ ) são valores fixados para cada composição.

As figuras 47 a 50 apresentam a aplicação do modelo às curvas de expansão experimentais obtidas para as várias composições de betões convencionais.

Os resultados mostram que o modelo se ajusta bem para as curvas dos betões de agregado granítico (figuras 45 e 46), podendo considerar-se válida a sua aplicação à reacção sulfática interna para estes betões. No entanto, em relação aos betões de agregado calcário (figuras 47 e 48) as curvas simuladas só apresentam um bom ajuste até à zona linear-sigmóide ( $t=500$  dias) que sucede ao súbito aumento de percentagem de expansão. Neste caso, é notório que as curvas experimentais apresentam um declive positivo mais acentuado, indicativo de um outro processo de expansão, provavelmente a reacção álcali-silica (RAS), que não é contabilizado no modelo e que tem ocorrido nestes betões após a expansão inicial. De referir que a brita calcária utilizadas nos betões de agregado calcário é reactiva aos álcalis.

O período de indução que permitiu obter um melhor resultado para a modelação de todas as curvas dos betões com agregado granítico foi de 49 dias enquanto que, para os betões calcários foi de 60 dias, mostrando, tal como se mencionou anteriormente, que os betões com agregados calcários têm um período de indução mais longo.

A partir das curvas modeladas dos betões é ainda possível obter informação sobre a velocidade de expansão através do parâmetro  $\tau_{car}$  (quanto maior este parâmetro mais lento é o processo de expansão). Verifica-se que, os betões com agregados graníticos apresentam valores de  $\tau_{car}$  que são cerca de duas ordens de grandeza mais elevados do que os obtidos para os betões calcários.

Assim, estes resultados revelam que os betões com agregados calcários embora tenham um período de indução maior expandem a um ritmo mais acelerado resultando numa maior expansão global, tal como foi mencionado anteriormente.

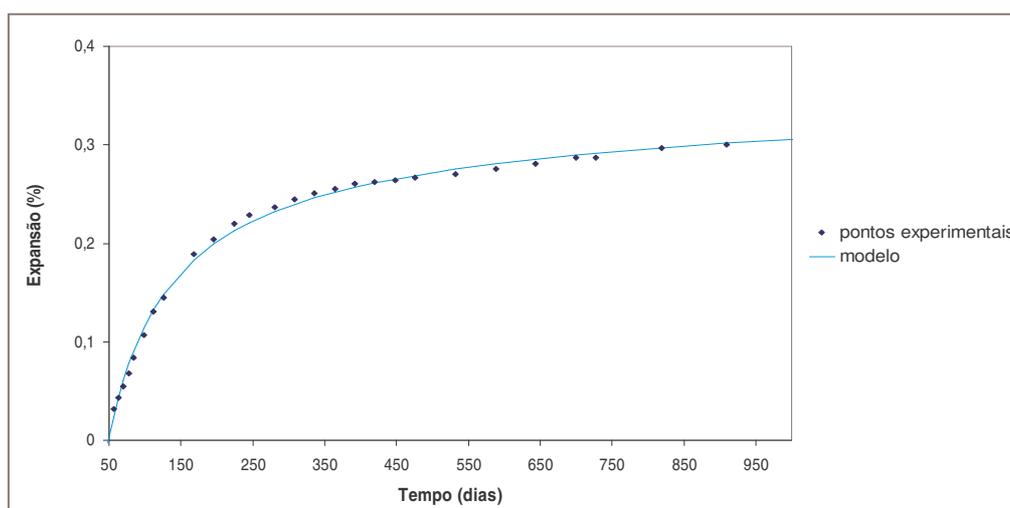


Figura 45 – Modelação da curva de expansão do betão Cil-Ref-0.45-G.

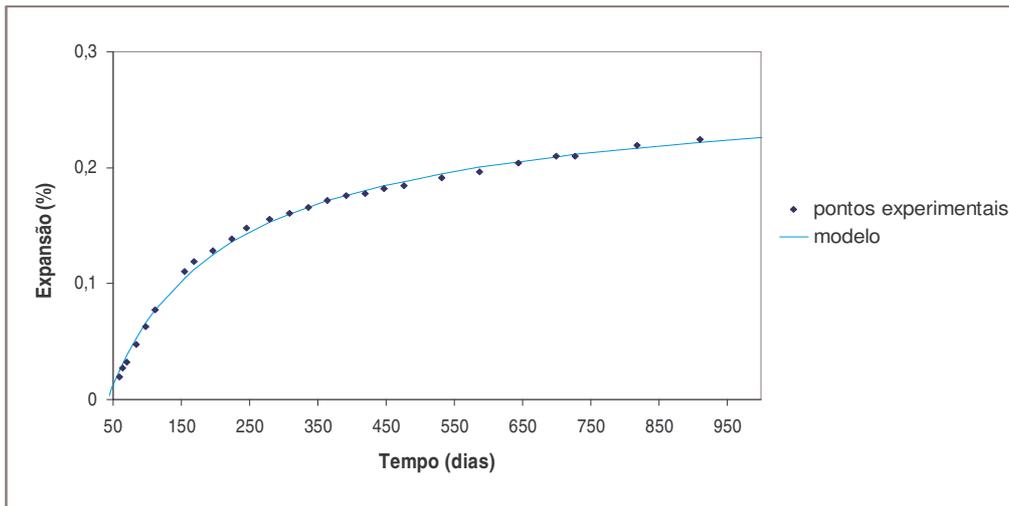


Figura 46 – Modelação da curva de expansão do betão Prisma Ref-0.45-G.

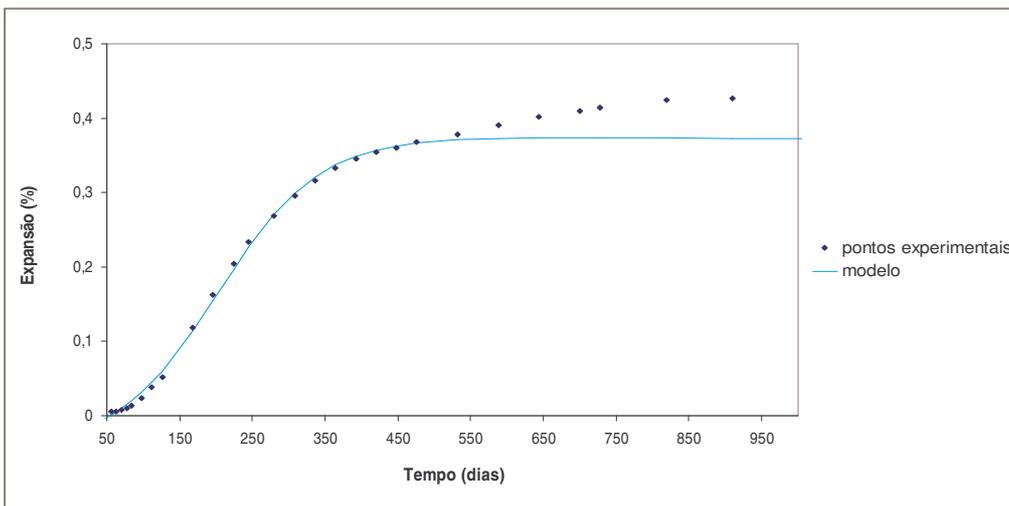


Figura 47 – Modelação da curva de expansão do betão Cil-Ref-0.45-C.

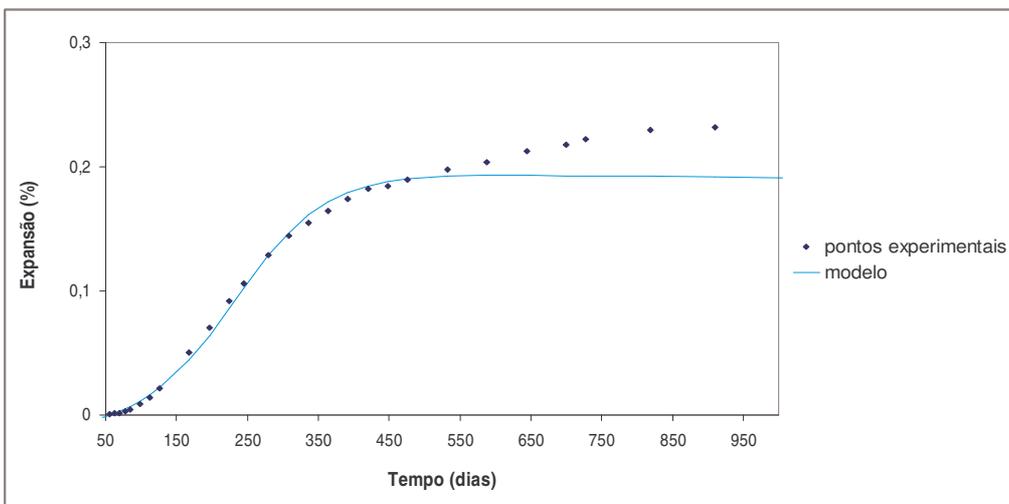


Figura 48 – Modelação da curva de expansão do betão Prisma Ref-0.45-C.

No quadro 10 são apresentados os valores de expansão máxima, calculados através do modelo, para cada uma das composições de betão.

Quadro 10 – Valores de expansão máxima calculados para as composições modeladas.

Composição	Expansão máxima (%)
Cil-Ref-0,45-C	0,3700
Prisma-Ref-0,45-C	0,1875
Cil-Ref-0,45-G	0,2868
Prisma-Ref-0,45-G	0,2100

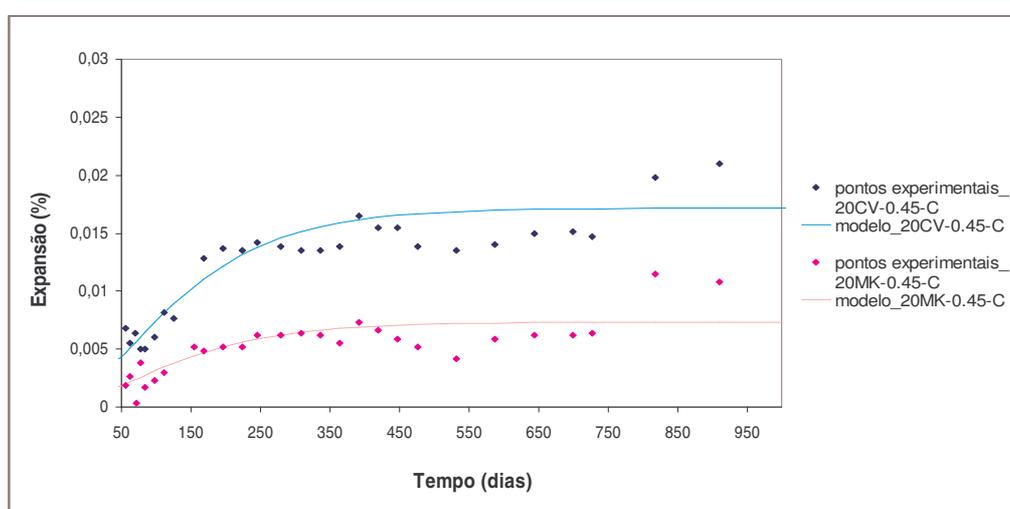


Figura 49 – Modelação das curvas de expansão dos betões Cil-20CV-0.45-C e Cil-20MK-0.45-C.

Em relação aos betões com adições minerais (cinzas volantes e metacaulino) verifica-se que o modelo de Larive não pode ser aplicado para modelar estas curvas, uma vez que estas apresentam valores de expansão muito baixos e com grande dispersão de pontos, não sendo assim possível prever o seu comportamento. Na figura 49 apresentam-se dois exemplos onde é visível que o ajuste feito por este modelo não é capaz de reproduzir completamente os dados experimentais deste tipo de betões.

### 7.1.3. Análise por Microscopia Óptica

A análise de betões por microscopia óptica é um método usado quando se quer examinar a composição e condição de um betão em termos de estrutura do material, como a cor, dimensão, porosidade aparente, fissuração, etc.. Esta técnica é, no entanto, um pouco limitada, tanto em termos de resolução máxima obtida como em termos de informação que se pode obter, servindo essencialmente para uma primeira análise do tipo de amostra que se dispõe.



Figura 50 – Observação ao MO, obtida com ampliação de 7.5x, da superfície polida da amostra Ref-0.45-C

Na figura 50 e anexo 3 (figuras A-11 a A-13) são apresentadas algumas imagens obtidas no microscópio óptico das composições de betão estudadas em superfície polida. De um modo geral, é possível verificar que os agregados são angulosos (típico de agregados britados) com uma distribuição de tamanhos muito variada.

No entanto, com esta técnica não foi possível observar parâmetros ou características microestruturais que permitissem justificar o diferente comportamento expansivo das várias composições de betão.

#### 7.1.4. Análise por Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)

O estudo da microestrutura das diferentes composições de betão foi efectuada por MEV. As análises realizaram-se em amostras de superfície polida utilizando a técnica de electrões retrodifundidos, e também em amostras de superfície de fractura com a técnica de electrões secundários. A primeira técnica permite adquirir imagens da composição (contraste de número atómico) que dão informação mais precisa sobre a localização dos minerais, enquanto que, na segunda técnica, são obtidas imagens topográficas que caracterizam a morfologia dos minerais [Divet, 2003a].

Os principais resultados apresentam-se nas figuras 51 a 58. As observações realizadas evidenciam a presença de etringite em todas as composições, à idade de 1001 dias. No entanto, é visível uma nítida diferença em termos de quantidade e locais de formação deste composto, em função da composição do betão, particularmente, tipo de agregado, presença ou ausência de adições minerais e razão A/C.

A etringite pode apresentar diferentes morfologias em função do espaço que dispõe para se formar. Nos poros (espaço significativo), a etringite apresenta-se na forma de cristais aciculares mais ou menos orientados, em geral, perpendicularmente às superfícies sobre as quais se desenvolvem. Além disso, as neoformações de etringite obstruem uma grande parte da porosidade, mas não fissuram a matriz cimentícia. Na interface agregado/pasta (espaço reduzido) a etringite encontra-se essencialmente sob um aspecto mal cristalizado e massivo, e à qual é atribuído um efeito nocivo [Divet, 2003a]. A interface agregado/pasta parece ser importante para avaliar a forma como os agregados afectam a expansão [Kelham, 1996].

De um modo geral, pode-se distinguir estas diferentes formas de etringite em duas grandes categorias: etringite bem cristalizada que apresenta uma forma regular e etringite massiva onde não se observam cristais individualizados.

A distinção das formas expansiva e não expansiva de etringite é delicada. No entanto, a observação associada à localização da etringite, pode dar uma informação importante sobre o carácter expansivo ou não. Com efeito, os cristais em forma de agulha ou bem individualizados correspondem à etringite não expansiva que precipitou a partir da solução intersticial, ligeiramente saturada e consequentemente num estado de equilíbrio termodinâmico, nos poros do betão (zonas porosas da pasta de cimento e poros interpartículas). Pelo contrário, a etringite de aspecto massivo e mal cristalizada é formada em condições de sobresaturação da solução intersticial que lhe confere propriedades fortemente expansivas, segundo a lei de Riecke [Divet, 2003a].

As fissuras observadas procedem muitas vezes da preparação das amostras, particularmente, das operações de fractura, corte e polimento.

Através do espectro de EDS, a presença de etringite é confirmada quando o produto dá origem a um espectro com três picos característicos, pertencentes aos elementos cálcio, enxofre e alumínio. A proporção dos referidos picos é também importante, devendo ser possível traçar uma recta com declive decrescente na ordem  $Ca > S > Al$ , tendo em conta a fórmula química da etringite ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ).

#### ✓ **Influência da natureza mineralógica dos agregados**

As observações realizadas nos betões de referência, Ref-0.45-C (figura 51) e Ref-0.45-G (figura 53) mostram a presença de grandes quantidades de etringite de forma massiva, essencialmente em interfaces agregado/pasta e também em alguns poros, como seria de esperar, pelos elevados valores de expansão que ambos os betões apresentam. De acordo com as observações realizadas a composição com agregado calcário exibiu mais etringite, justificando a maior expansão do betão com este tipo de agregado.

#### ✓ **Influência da natureza mineralógica dos agregados e da presença de cinzas volantes**

Em relação aos betões com cinzas volantes, 20CV-0.45-C (figuras 53) e 20CV-0.45-G (figuras 54), foi também detectada a presença de etringite em ambas as composições com os dois tipos de agregado, embora numa quantidade quase insignificante em relação às composições sem adições. A etringite, no caso da composição 20CV-0.45-C, localiza-se tanto nas interfaces agregado/pasta como nos poros, enquanto que na composição 20CV-0.45-G é mais visível nos poros na forma de cristais aciculares, o que justifica a menor expansão verificada para esta composição. Este facto pode dar um novo esclarecimento sobre a forma de actuação das cinzas volantes, e a influência do tipo de agregado. Apesar da presença de etringite em ambas as composições, a que foi encontrada é de carácter cristalino, ou seja, não expansivo.

Outro aspecto interessante resultante da observação destas amostras com cinzas, foi a detecção de geles de RAS na pasta da amostra 20CV-0.45-G (figura 54-B5), apesar do fraco valor de expansão registado para esta composição. A presença de geles de RAS nesta composição contrasta com a baixa expansão verificada. Isto pode estar relacionado com dois factores. Primeiro, com a maior capacidade que os geles

de CSH, formados pelas cinzas de natureza sílico-aluminosa, terão para absorver álcalis, uma vez que a substituição de silício por alumínio promove um mecanismo de inclusão de álcalis no gel CSH de forma a manter-se o equilíbrio de cargas ( $M^+ + Al^{3+} = Si^{4+}$ ). O segundo factor relaciona-se com os espaços vazios não ocupados pelo CSH junto das partículas de cinzas, que funcionarão como locais de acomodação dos produtos de RAS.

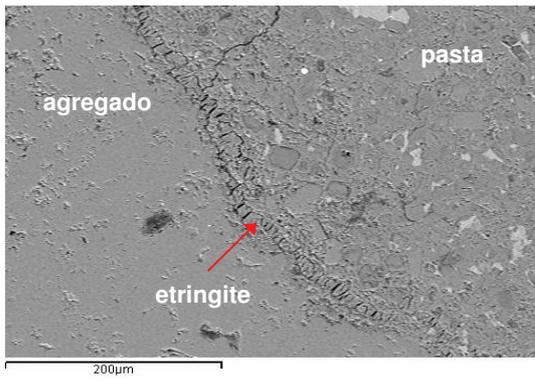
Na composição com 60% de cinzas volantes (figura 55) verifica-se uma menor quantidade de produtos das reacções de hidratação formados, os quais diminuíram com o aumento do teor de substituição de cimento por cinzas volantes. Estas observações indicam que, para percentagens de substituição demasiado elevadas, exista um excesso de cinzas volantes que funcionarão como filler, associado a partículas de cinzas que reagiram incompletamente deixando espaços não ocupados pelos CSH contribuindo para uma maior porosidade [Santos Silva, 2005a]. Deste modo, é também observável uma diminuta quantidade de etringite, de forma cristalina, que mostra uma concordância com os baixos valores de expansão obtidos.

#### ✓ **Influência da natureza mineralógica dos agregados e da presença de metacaulino**

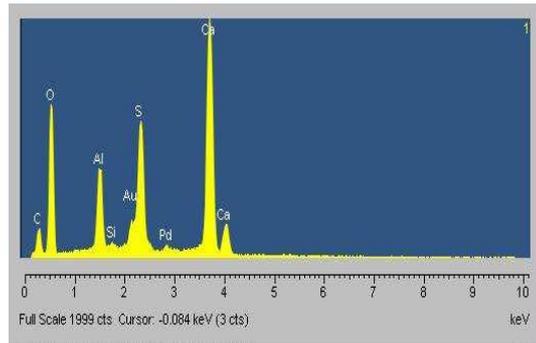
As observações realizadas ao MEV dos betões com metacaulino mostram, mais uma vez, a presença de etringite em quantidade vestigial, tanto em interfaces como em poros, e também a propagar-se pela pasta (figura 54). Estas observações, aliadas ao tipo de morfologia dominante da etringite formada (acicular), justificam a redução da expansão destas composições em relação à dos betões de referência. Apesar dos resultados de expansão mostrarem uma forte redução da expansão, verifica-se que essa capacidade é menos eficiente face às cinzas volantes, contrariamente ao que foi verificado logo nas primeiras idades, onde o metacaulino inibiu a reacção numa maior extensão. A maior quantidade de etringite encontrada nas composições com 20% de metacaulino em substituição do cimento, face à mesma percentagem de substituição de cinzas volantes (figuras 56 e 53, respectivamente), e com o mesmo tipo de agregado (calcário), e o facto de se ter observado alguma etringite na forma massiva, podem justificar a maior expansão da composição com metacaulino.

#### ✓ **Influência da razão A/C**

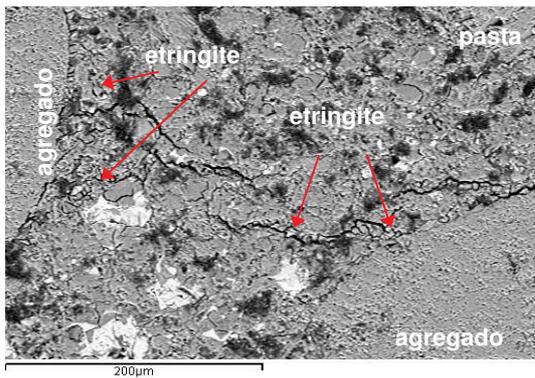
Observando as composições de referência com maior razão A/C, Ref-0.55-C (figura 57) e Ref-0.55-G (figura 58), confirma-se o carácter menos expansivo destas composições, uma vez que a etringite está presente principalmente na forma cristalina e essencialmente em poros. No entanto, na composição Ref-0.55-G foi visível alguma etringite na forma massiva, mas em muito menor quantidade que a da composição com menor razão A/C. Estas observações dos betões com maior razão A/C, podem justificar a maior expansão ocorrida na composição com agregado granítico (Ref-0.55-G) em relação à composição com agregado calcário (Ref-0.55-C). Nas composições de menor razão A/C, Ref-0.45-C e Ref-0.45-G, além da elevada quantidade de etringite observada, esta apresenta-se essencialmente sob a forma massiva. Deste modo, conclui-se que a maior porosidade das composições com maior razão A/C conduz a uma menor expansão por via de um maior número de poros que servem de vasos de expansão.



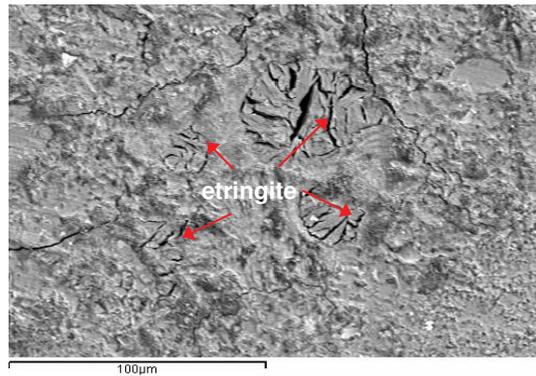
A1)



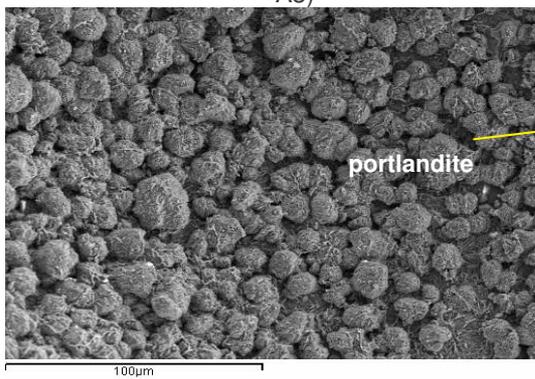
A2)



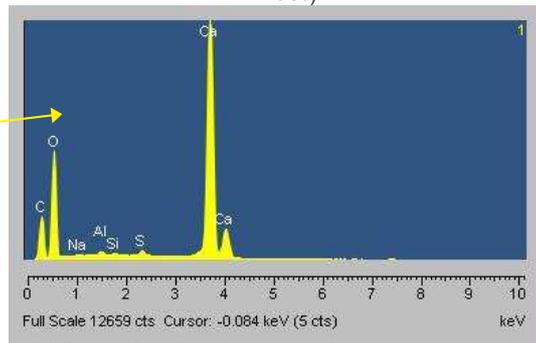
A3)



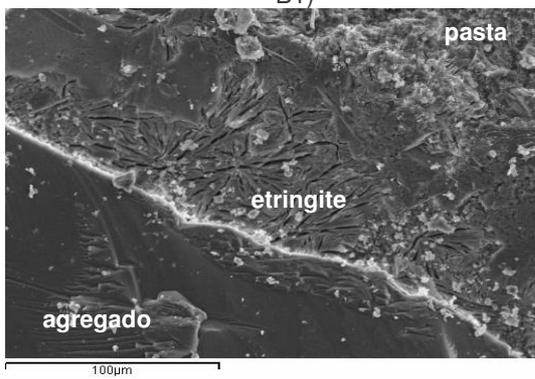
A4)



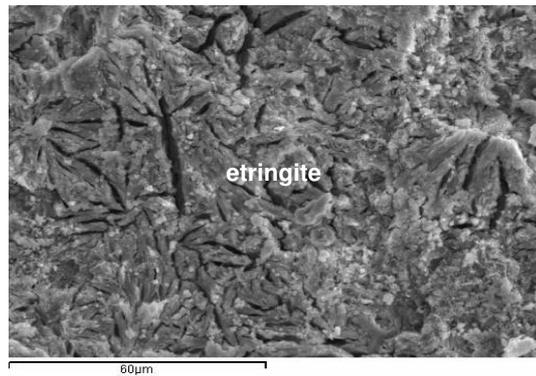
B1)



B2)

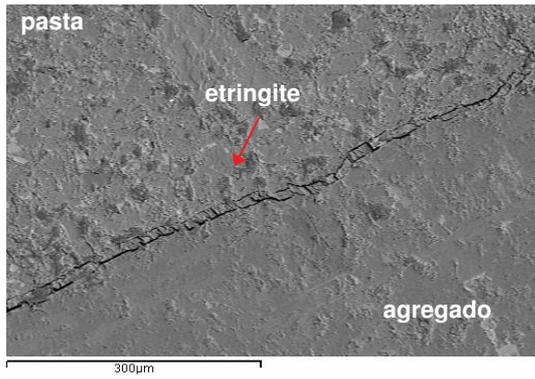


B3)

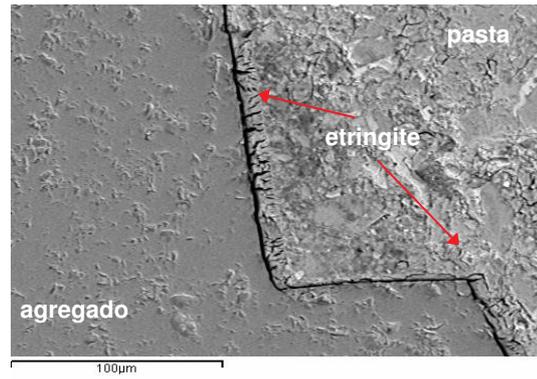


B4)

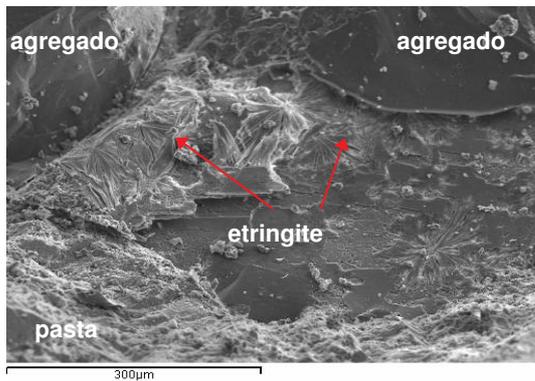
Figura 51 – Aspectos da observação ao MEV da amostra Ref-0.45-C, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite em interfaces agregado/pasta (A1, A3, B3 e B4) e em poros (A4), e respectivo espectro EDS (A2); presença de elevada quantidade de portlandite num poro (B1) e respectivo espectro EDS (B2).



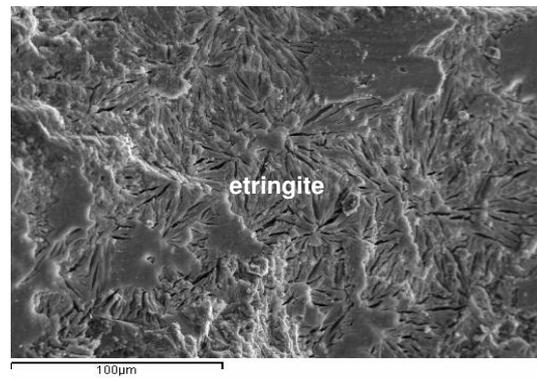
A1)



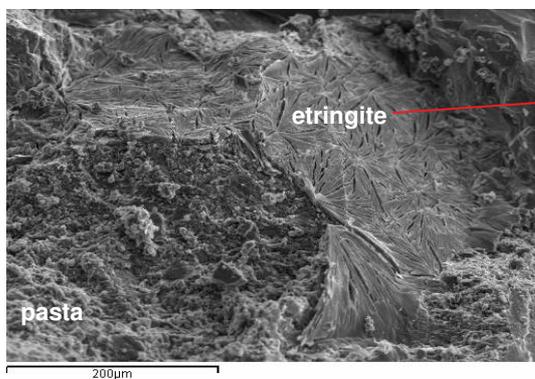
A2)



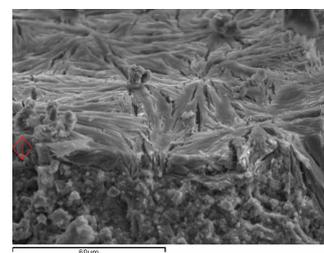
B1)



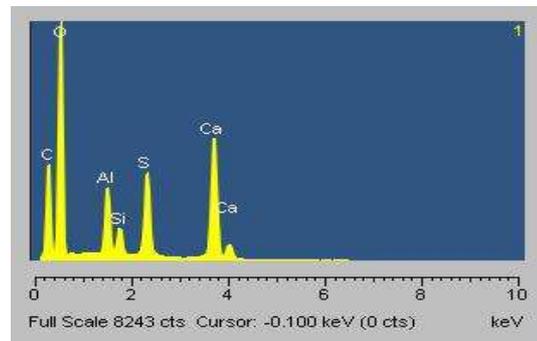
B2)



B3)



B4)



B5)

Figura 52 – Aspectos da observação ao MEV da amostra Ref-0.45-G, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite apenas em interfaces agregado/pasta (A1, A2, B1-B4), e correspondente espectro EDS (B5).

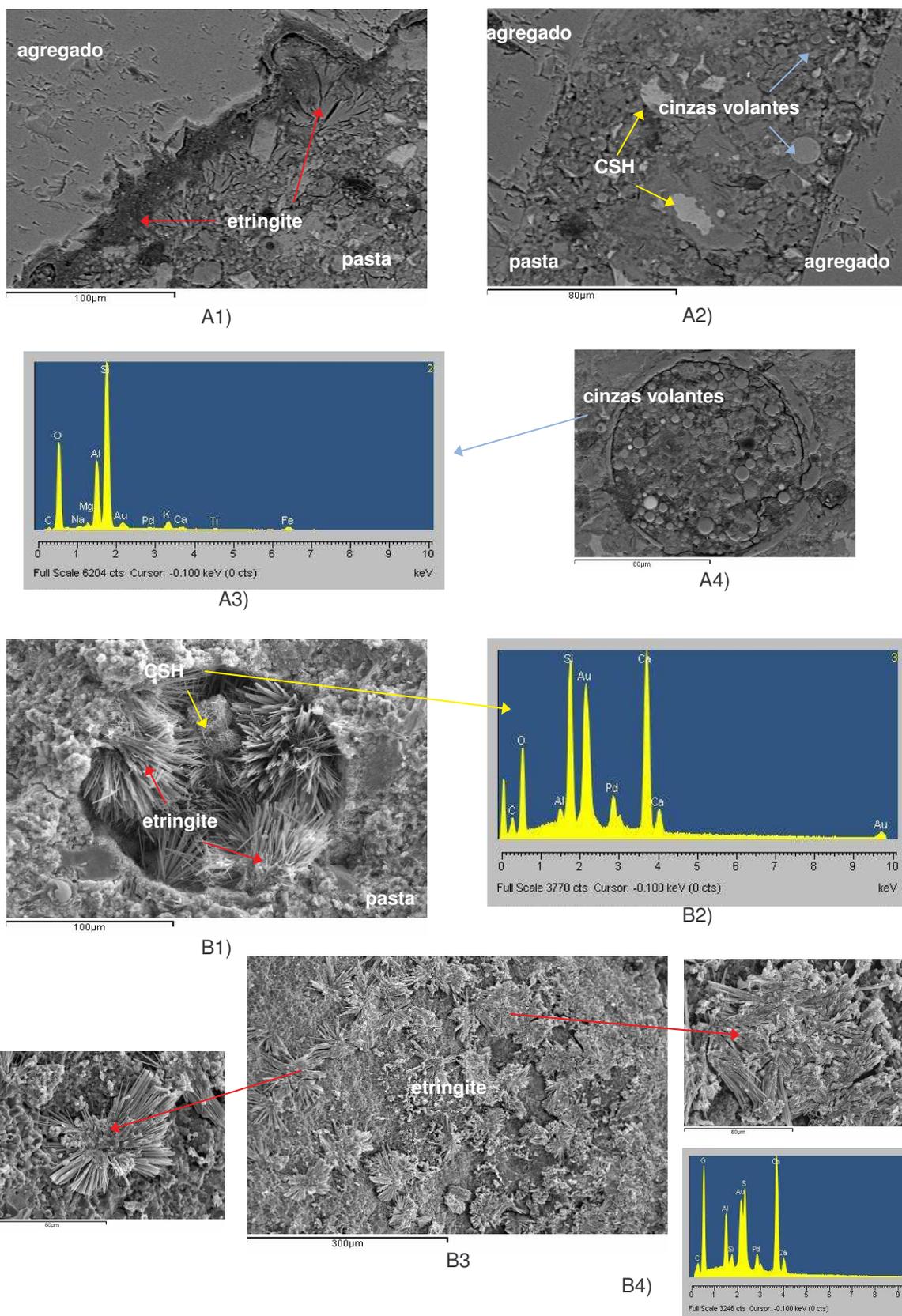


Figura 53 – Aspectos da observação ao MEV da amostra 20CV-0.45-C, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite em interfaces agregado/pasta (A1 e B3) e poros (B1) e respectivo espectro EDS (B4); presença de CSH (A2 e B1) e cinzas volantes (A4) com os espectros EDS (B2 e A3, respectivamente).

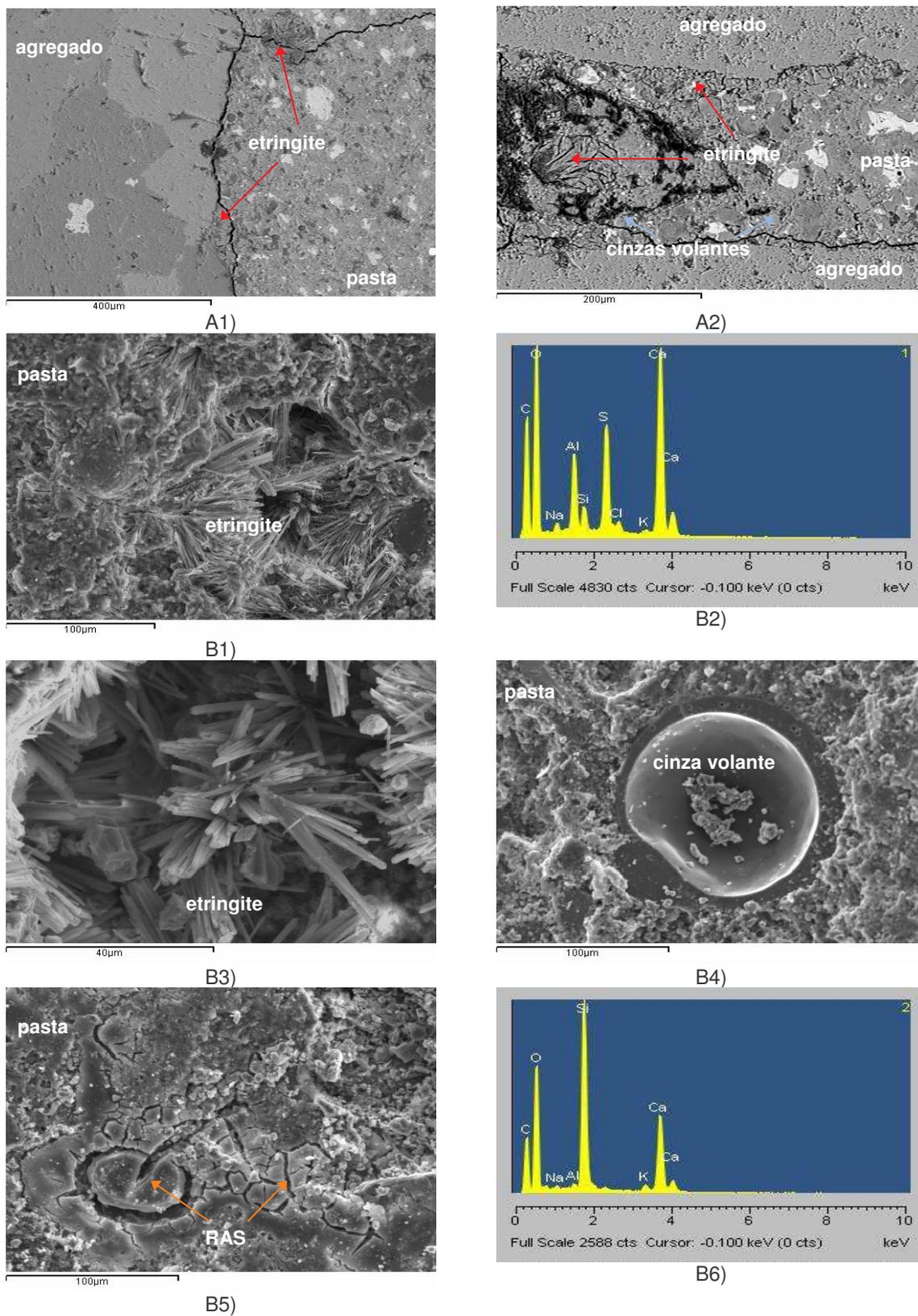
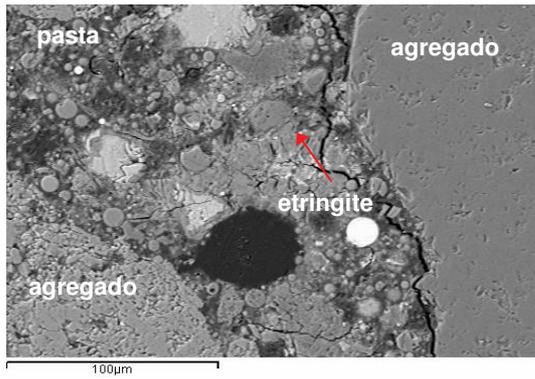
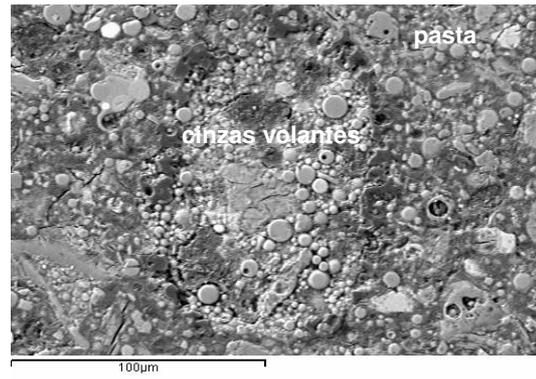


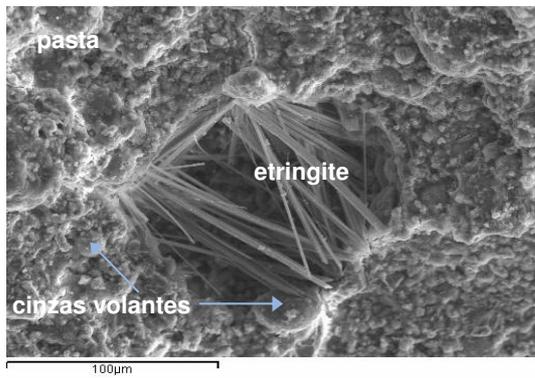
Figura 54 – Aspectos da observação ao MEV da amostra 20CV-0.45-G, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite em interfaces agregado/pasta (A1 e A2) e em poros (B1 e B3), com disseminação também pela pasta, e correspondente espectro EDS (B2); cinza volante na pasta (B4); presença de geles de RAS na pasta (B5) e respectivo espectro EDS (B6).



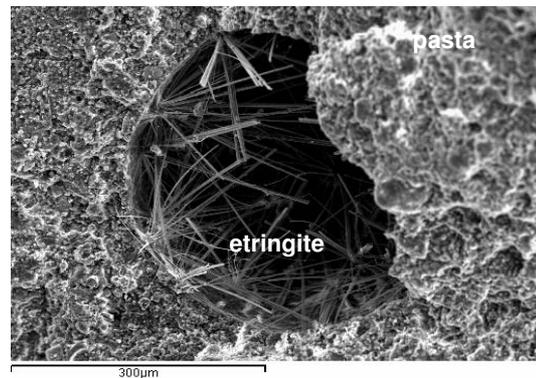
A1)



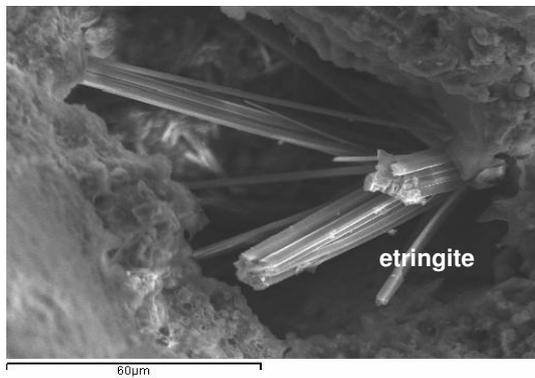
A2)



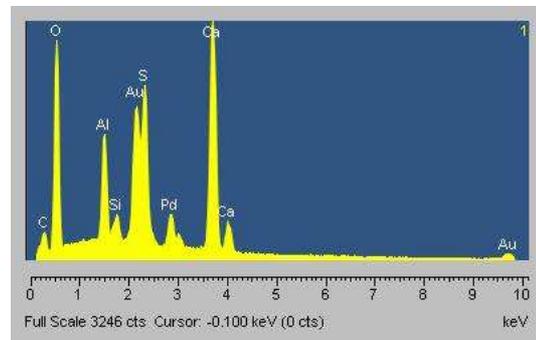
B1)



B2)



B3)



B4)

Figura 55 – Aspectos da observação ao MEV da amostra 60CV-0.45-G, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam uma pequena quantidade de etringite numa interface agregado/pasta (A1) e em poros (B1,B2 e B3), e correspondente espectro EDS (B4); aglomerados de cinzas volantes num poro e também na pasta (A2).

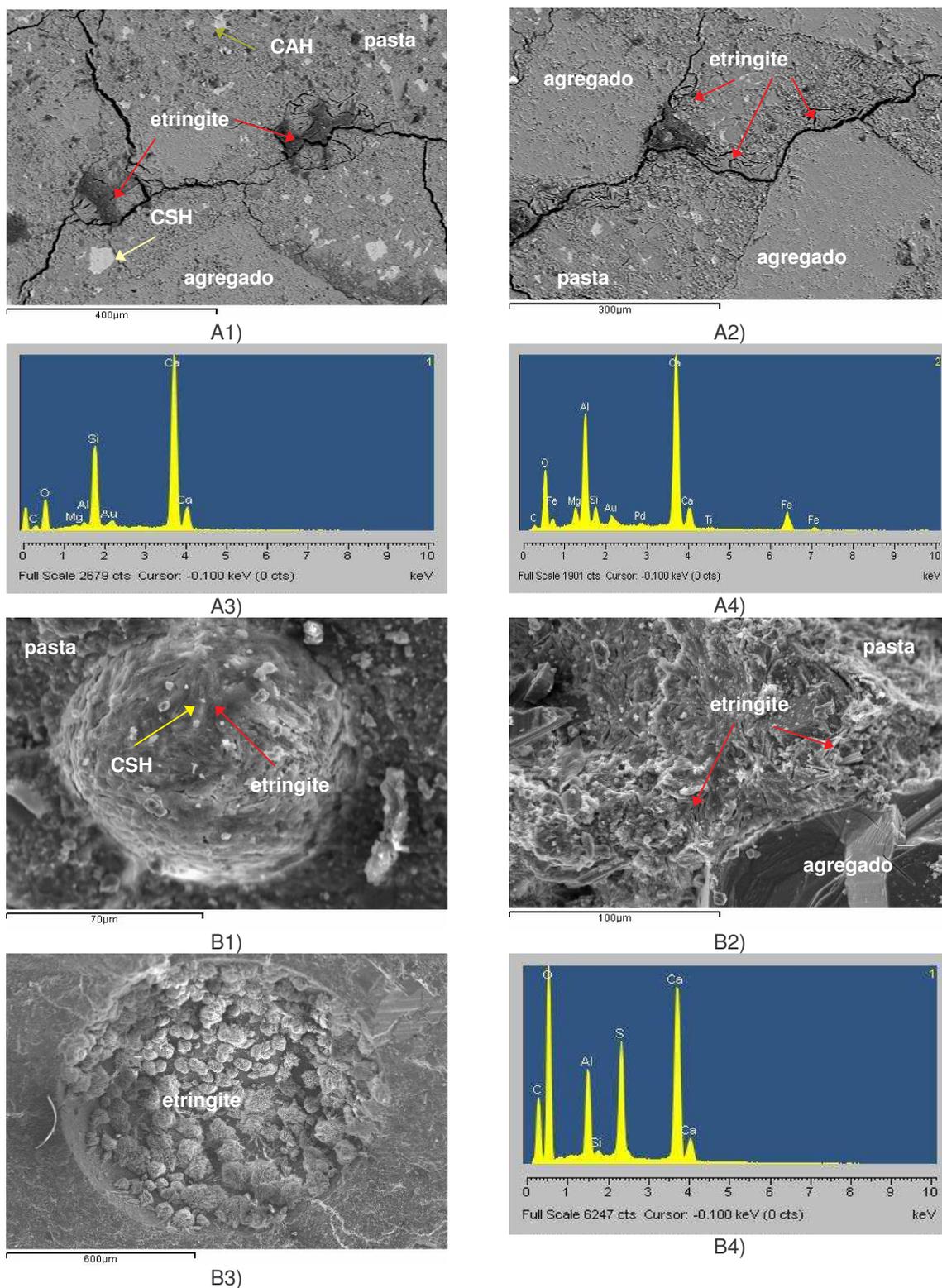


Figura 56 – Aspectos da observação ao MEV da amostra 20MK-0.45-C, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários de fractura, que evidenciam a formação de etringite em poros, e a presença de CSH e CAH na pasta (A1), com os respectivos espectros destes últimos (A3 e A4); união de duas interfaces agregado/pasta com etringite (A2); poro cheio de etringite na forma massiva e também alguns CSH (B1); zona de interface agregado/pasta com alguma etringite (B2); poro preenchido com pequenos novelos de etringite (B3) e espectro EDS correspondente (B4).

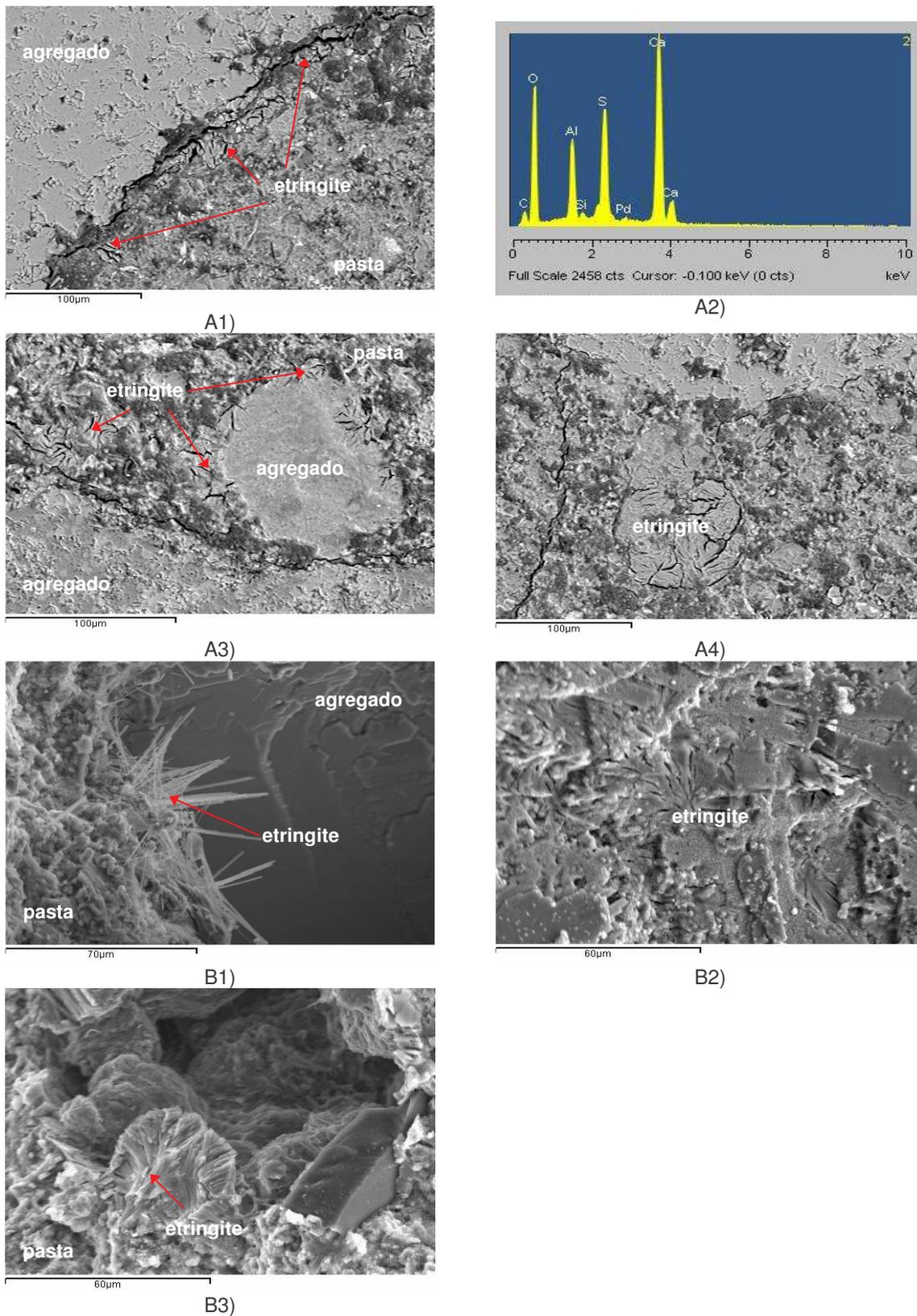
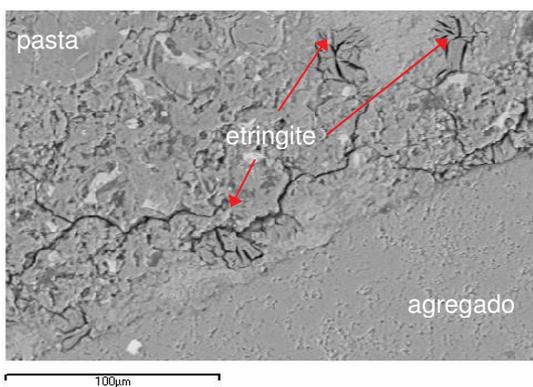
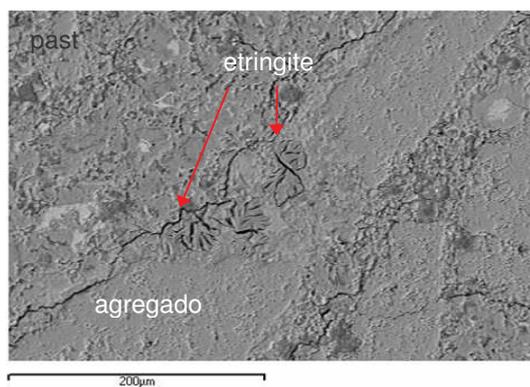


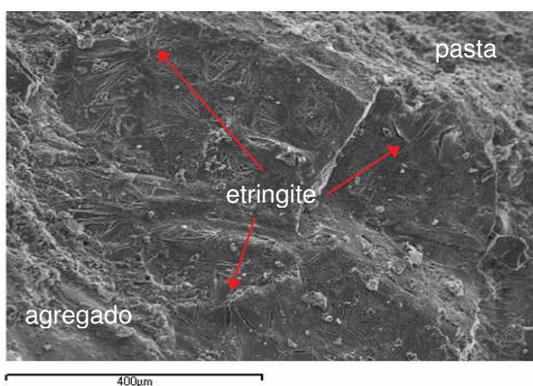
Figura 57 – Aspectos da observação ao MEV da amostra Ref-0.55-C, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite em diversas interfaces agregado/pasta (A1, A3, B1 e B2) e respectivo espectro EDS (A2); etringite também em poros (A4 e B3) com alguma mistura de portlandite.



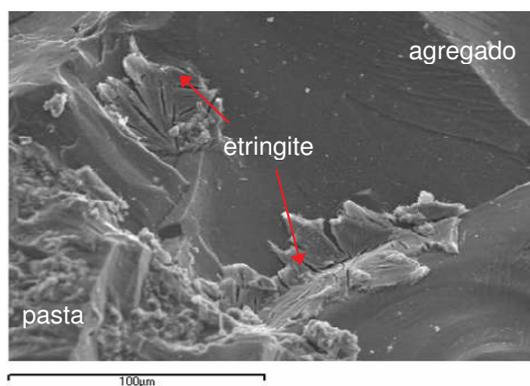
A1)



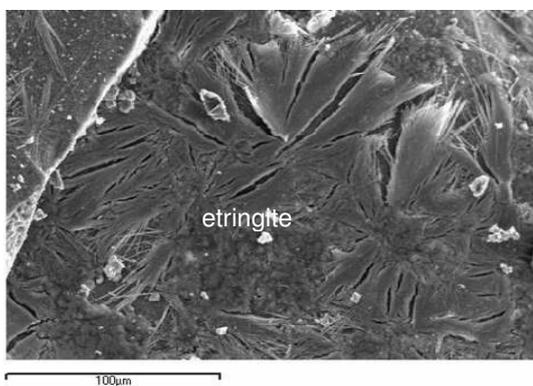
A2)



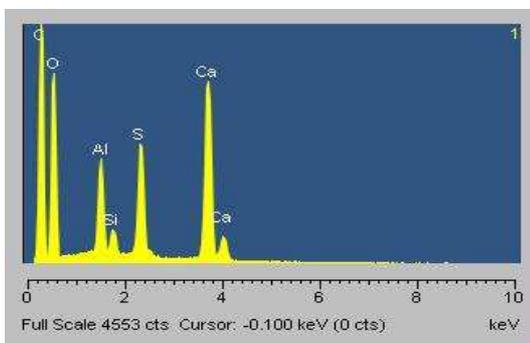
B1)



B2)



B3)



B4)

Figura 58 – Aspectos da observação ao MEV da amostra Ref-0.55-G, no modo de (A) electrões retrodifundidos em superfície polida e (B) electrões secundários em superfície de fractura, que evidenciam a formação de etringite em diversas interfaces agregado/pasta (A1, A2, B1, B2 e B3) e respectivo espectro EDS (B4).

## 7.2. Influência das adições minerais na inibição da DEF em betões de agregado silicioso

### 7.2.1. Ensaios de expansão

Os resultados de expansão e variação de massa foram calculados como indicado no Anexo 5.

#### ✓ Influência do tratamento térmico

Para determinar o efeito que a aplicação de um tratamento térmico tem na cinética da DEF, alguns provetes da composição de referência com razão  $A/C=0.45$  foram sujeitos a tratamento térmico enquanto que outros não. Os resultados de expansão e variação de massa são apresentados na figura 59.

Pode verificar-se que o tratamento térmico tem um efeito acelerador da cinética da reacção expansiva, pois é visível que os provetes que sofreram tratamento térmico (Ref-0.45) apresentam uma expansão muito superior (> 95% aos 154 dias) relativamente aos sem tratamento térmico (Ref-0.45 sem T.T.). Os provetes sem tratamento térmico têm uma expansão ainda muito baixa e praticamente constante, ao contrário dos com tratamento térmico cuja curva de expansão apresenta um comportamento sigmóide com uma elevada expansão após um pequeno período de indução.

Estas observações estão de acordo com o estudo anterior (ver figura 60), onde a longo prazo é visível o mesmo tipo de comportamento, com uma variação da taxa de expansão de provetes da composição de referência relativamente aos sem tratamento térmico da mesma ordem de grandeza ( $\approx 97\%$ )

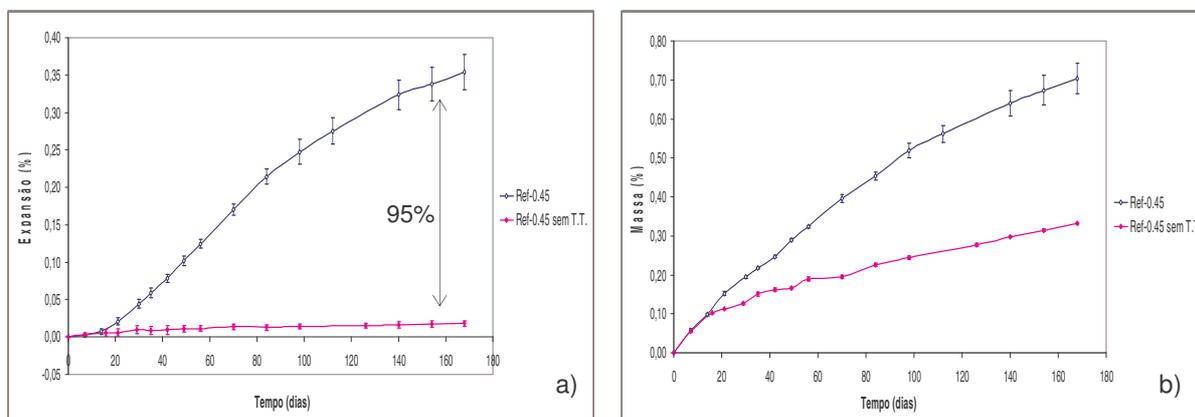


Figura 59 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo de provetes com e sem tratamento térmico da composição de referência.

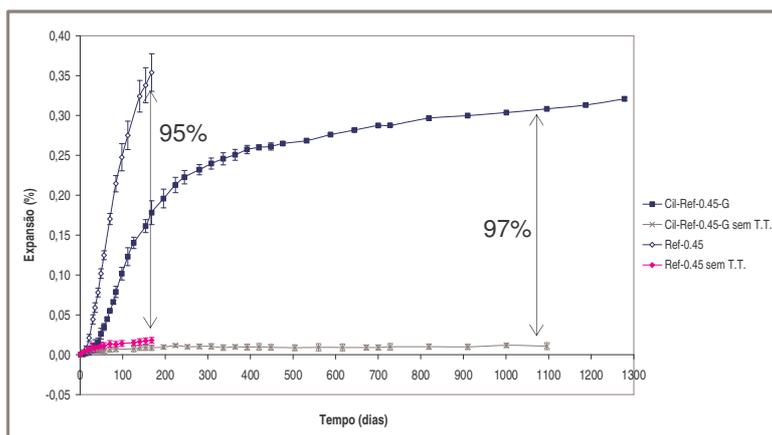


Figura 60 – Gráfico que mostra a comparação das curvas de expansão das composições de referência em ambos os estudos, e que evidencia a influência do tratamento térmico.

### ✓ Influência da adição de cinzas volantes

Na figura 61 apresentam-se os resultados dos ensaios de expansão para as composições com cinzas volantes em comparação com a composição de referência (sem adições).

Com cerca de 6 meses de ensaio é visível uma importante redução da expansão nas composições com cinzas volantes, sendo essa diminuição em geral dependente do teor de substituição. Para uma taxa de 10% de cinzas volantes, observa-se uma redução da expansão de cerca de 80% embora com tendência para diminuir. Para taxas superiores, nomeadamente 15, 20 e 30% verifica-se uma média de 95% de redução sendo, no entanto a composição com 30% de cinzas volantes a que menos expande, apesar da diferença entre estas três últimas ser mínima. Na primeira parte do trabalho verificou-se que uma substituição de 20% em volume de cimento por cinzas volantes era eficiente na inibição da expansão, com agregados do tipo calcário e granítico, embora a maior eficiência fosse com uma taxa de 40%, o que corresponde a cerca de 30% em massa. Assim sendo, tendo em conta os resultados obtidos nos dois estudos, é de prever que a quantidade mínima de cinzas volantes que deve ser adicionada em substituição do cimento para inibir a expansão do betão se situe na ordem dos 20-30% em massa.

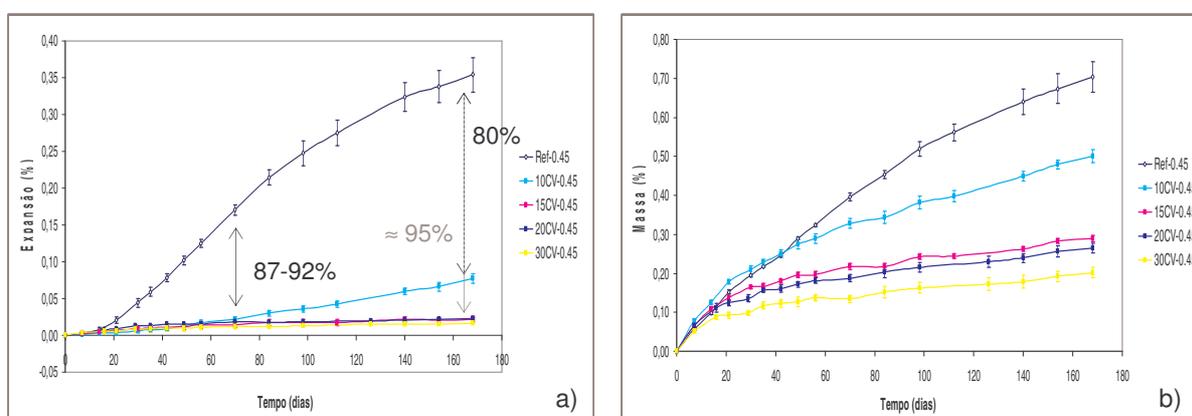


Figura 61 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições com cinzas volantes e de referência.

### ✓ Influência da adição de metacaulino

Tal como se verificou com as cinzas volantes, também a adição de metacaulino apresenta um efeito inibidor da expansão (ver figura 62), o qual também parece ser dependente do teor de substituição. No entanto, apesar dos resultados disponíveis serem ainda muito poucos, parece haver uma tendência para que uma taxa de substituição superior a 10% de metacaulino seja suficiente para inibir a DEF. Este será um resultado para confirmar a longo prazo.

Contudo, dos resultados disponíveis, verifica-se que uma substituição de apenas 5% de metacaulino apresenta uma redução da expansão de cerca de 86%.

Comparando novamente estes resultados com os das composições com calcário ou granito da primeira parte do trabalho (secção 7.1.1), verifica-se uma inibição da expansão na mesma ordem de grandeza (86-95%). Pode-se ainda constatar que a percentagem “ideal” de substituição de cimento por metacaulino se situará no intervalo entre 10 e 20%.

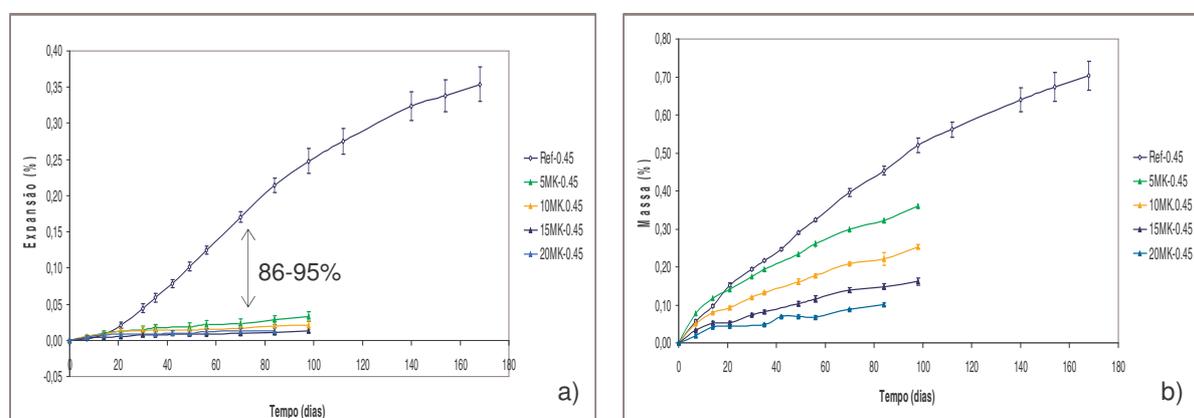


Figura 62 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições com metacaulino e de referência.

### ✓ Influência da adição de filer calcário

Os resultados da adição de filer calcário em provetes de betão são apresentados na figura 63.

No caso das composições com filer calcário é visível que o aumento do teor de substituição neste caso não é benéfico. Com cerca de 3 meses são observáveis taxas de redução da expansão de 76% e 71% respectivamente, para as composições com 10% e 15% de filer calcário.

Comparando com as restantes adições, cinzas volantes e metacaulino, esta é sem dúvida a adição menos eficiente em termos de redução da expansão, o que se ficará a dever à sua não pozolanicidade, embora outras questões relacionadas com a natureza dos compostos de hidratação formados ou a menor porosidade destas composições possa ter influenciado este comportamento, facto que terá de ser ainda comprovado.

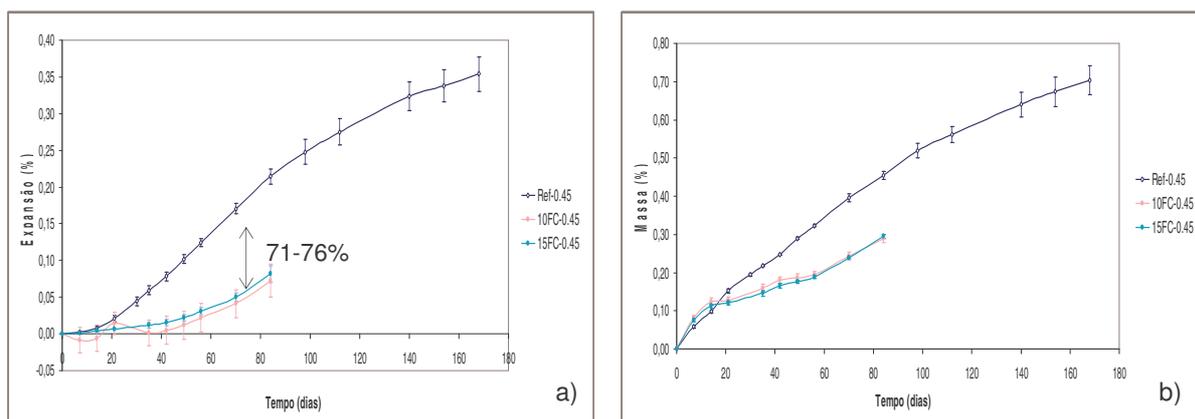


Figura 63 – Gráficos de a) expansão e b) variação de massa ao longo do tempo das composições com filer calcário e de referência.

### ✓ Apreciação geral dos resultados

Dos gráficos de expansão acima e através da figura 64, que apresenta a redução da expansão em função do teor de adição aos 70 dias, verifica-se que, para cada tipo de adição, as percentagens mais efectivas na inibição são: 30% de cinzas volantes, 15% de metacaulino e 10% de filer calcário.

No entanto, ainda na figura 66, pode-se observar que, até essa idade, o metacaulino é a adição mais eficiente. Por exemplo, 5% de metacaulino (MK) reduz a expansão a um valor semelhante ao da composição com 10% de cinzas volantes (CV), assim como 10% de MK e 15% de CV, provando que é necessário uma menor quantidade de metacaulino para provocar a mesma redução na expansão.

Outro factor relevante é o facto de o filer calcário ser uma adição muito menos eficaz visto que as reduções na expansão que ele provoca são muito inferiores às das duas outras adições ensaiadas.

É de referir que estas conclusões não são absolutas uma vez que os valores de expansão disponíveis ainda são recentes, e atendendo ao facto de as reacções expansivas terem uma cinética lenta, poderá haver alterações a longo prazo.

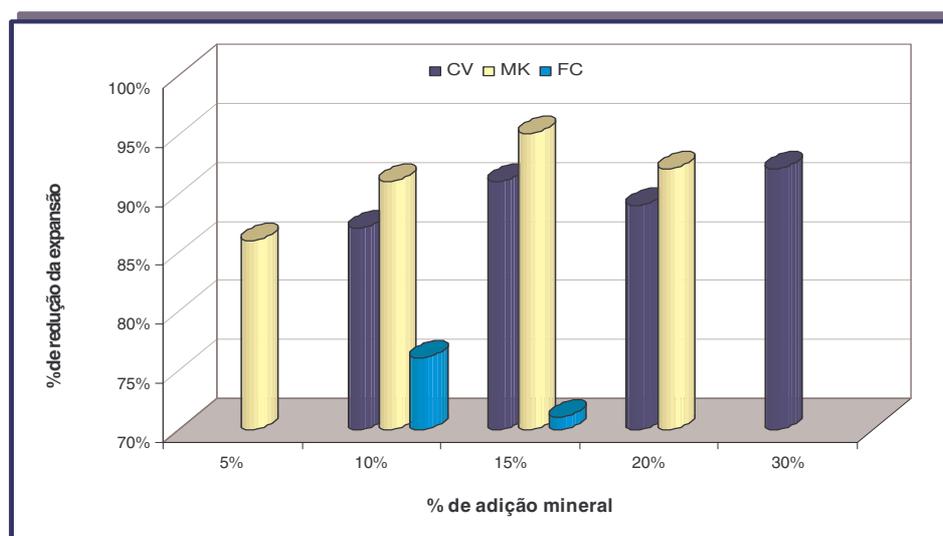


Figura 64 – Gráfico da percentagem de redução da expansão aos 70 dias, em relação à composição de referência, em função do teor de adição mineral presente.

## 7.2.2. Evolução da resistência à compressão

A resistência à compressão é uma das características mecânicas mais utilizadas para averiguar a qualidade ou o estado de degradação de um betão.

Em betões sujeitos à DEF, poderá observar-se reduções da resistência à compressão, que dependem necessariamente do grau de expansão do betão, ou seja, da sua reactividade. No entanto, em betões com adições minerais, este comportamento geral pode não ser observado, pois é sabido que este tipo de adições melhora as características mecânicas do betão em consequência da actividade pozolânica das mesmas.

Alguns autores afirmam que, a resistência à compressão de betões com cinzas volantes sílico-aluminosas, em geral, não é afectada, ainda que possa surgir uma diminuição da sua resistência em idades mais avançadas, e quando expostos a ambientes secos. Em betões contendo cinzas mas com uma trabalhabilidade semelhante à de betões sem cinzas, as resistências iniciais são inferiores relativamente aos betões sem cinzas, embora para idades mais adiantadas se verifique a inversão dessa tendência [Malhotra e Ramezaniapur, 1994].

No caso do metacaulino, vários autores têm mostrado que o metacaulino aumenta a resistência à compressão de betão [Khatib e Hibbert, 2005; Courard *et al.*, 2003], uma vez que o metacaulino é mais reactivo em termos da reacção pozolânica [Poon *et al*, 2005].

A figura 65 sintetiza os resultados de resistência à compressão obtidos para várias idades de ensaio e que constam do Anexo 8. Embora estes valores se refiram a apenas um provete por idade, verifica-se que os valores de resistência à compressão possuem, em geral, um desenvolvimento esperado ao longo do tempo, aumentando o seu valor devido ao prosseguimento das reacções de hidratação e pozolânica. Assim, é normal que a composição de referência que não sofreu tratamento térmico apresente resistências superiores à respectiva composição com tratamento térmico, visto que as reacções de hidratação neste caso dar-se-ão mais lentamente.

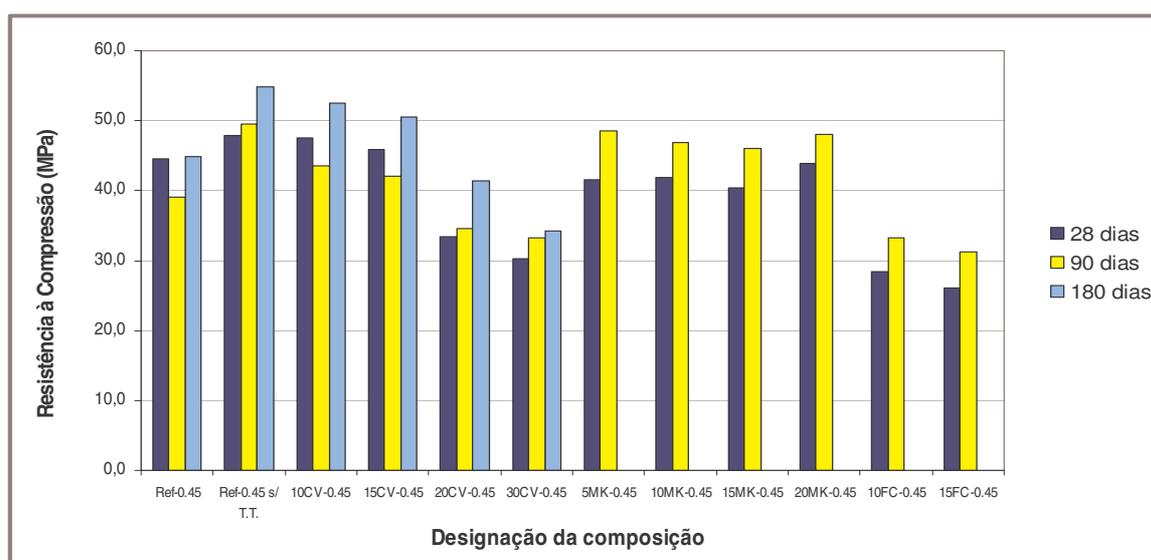


Figura 65 – Evolução da resistência à compressão ao longo do tempo para as diversas composições de betão.

Nas restantes composições com cinzas volantes (20CV-0.45 e 30CV-0.45), apesar de apresentarem uma evolução crescente da resistência à compressão, os valores são inferiores ao da composição de referência em todas as idades, confirmando a tendência de que esta adição provoca uma diminuição das resistências iniciais.

Estes resultados estão de acordo com a ideia geral [Malhotra e Ramezaniapour, 1994; Bouzoubaâ et al., 2001; Bouzoubaâ e Fournier, 2003] de que o efeito da substituição de cimento por cinzas volantes conduz a uma diminuição na resistência à compressão, que é resultado da menor reactividade das partículas de cinzas volantes em relação às partículas de cimento, particularmente nas idades mais jovens. Esta ideia também parece justificar o facto de as composições com pequenas percentagens de cinzas (10% e 15%) ainda não apresentarem este efeito, uma vez que as quantidades são ainda pequenas.

Em relação às composições com metacaulino, os resultados evidenciam a maior reactividade do metacaulino face às cinzas volantes. Embora aos 28 dias isto apenas se verifique para os casos em que a quantidade de cinzas volantes é considerável (20% e 30%), aos 90 dias todas as composições de metacaulino têm valores de resistência à compressão superiores aos das composições com cinzas volantes e também ao da composição de referência. Tal como se verificou para as cinzas volantes, também para o metacaulino se observa que a resistência à compressão aumenta com o tempo. No entanto, é de salientar que neste caso, a resistência à compressão parece não depender da percentagem de substituição, obtendo-se valores de resistência à compressão praticamente constantes.

Em termos do efeito na resistência à compressão, o filer calcário confirma ser uma adição inerte pois as suas composições apresentam resistências bastante inferiores, quer à da composição de referência quer às das restantes composições com outras adições.

Verifica-se ainda através da figura 67 que a evolução crescente da resistência à compressão ao longo do tempo é mais acentuada nas composições com metacaulino e filer calcário, do que nas que contém cinzas volantes.

Outro aspecto interessante que ressalta destes resultados quando confrontados com os respectivos resultados de expansão, é o facto de tanto nas composições com cinzas volantes como nas com metacaulino, os betões menos expansivos são os que aqui apresentam as menores resistências à compressão (30CV-0.45 e 15MK-0.45). No caso do filer calcário, essa relação não se verifica, uma vez que a composição menos expansiva (10FC-0.45) apresenta aqui valores superiores de resistência à compressão. Embora, como neste caso os valores de expansão sejam ainda recentes e a diferença das resistências também não ser muito significativa, poderá haver alterações a longo prazo.

### **7.2.3. Evolução do módulo de elasticidade**

Conforme a literatura, parece ser uma ideia generalizada que a existência de reacções expansivas tem como consequência a redução do módulo de elasticidade do betão, dependendo obviamente do seu grau de expansão [ISE, 1992].

Segundo Malhotra, o módulo de elasticidade de betões com cinzas volantes é menor nas idades mais jovens mas maior em idades mais avançadas. Em geral, quando se comparam betões da mesma classe

de resistência, com ou sem cinzas, o módulo de elasticidade é aumentado pela presença de cinzas volantes [Malhotra e Ramezaniapur, 1994].

Também o metacaulino, apesar das poucas referências citadas na bibliografia, parece exercer um efeito positivo no aumento do módulo de elasticidade, apesar de ser numa proporção muito menor do que a verificada na resistência à compressão [Qian e Li, 2001].

Os resultados do módulo de elasticidade encontram-se no Anexo 8 e são resumidos na figura 66.

Os resultados obtidos mostram um aumento do módulo de elasticidade ao longo do tempo para a maioria das composições, excepto para as composições Ref-0.45, 10CV-0.45, 5MK-0.45, 10FC-0.45 e 15FC-0.45, ou seja, as composições sem adições e com menor percentagem de substituição de cada adição (no caso do filer calcário, as duas composições). A diminuição do módulo de elasticidade, verificada a partir dos 90 dias de ensaio, parece estar relacionada com a expansão destas composições. A composição de referência é sem dúvida a mais expansiva, sendo também a que apresenta uma maior diminuição do módulo de elasticidade ao longo do tempo, em comparação com as restantes composições citadas.

Nas restantes composições, em que o módulo de elasticidade aumenta ao longo do tempo, observa-se uma dependência entre o decréscimo desta propriedade mecânica e o aumento do teor de cinzas volantes e filer calcário. No entanto, nas composições com metacaulino parece não haver uma dependência entre o módulo de elasticidade e a percentagem de substituição, obtendo-se valores de módulo de elasticidade praticamente constantes. Estas observações estão de acordo com os valores de resistência à compressão, nos quais se verificou o mesmo tipo de comportamento dos betões.

Verifica-se ainda que a composição de referência não sujeita a tratamento térmico é a que apresenta os maiores valores de módulo de elasticidade, sendo também a composição menos expansiva.

Pode-se ainda comparar as composições com os diferentes tipos de adição e com a mesma taxa de substituição, verificando-se que os betões com metacaulino apresentam, comparativamente aos betões com cinzas volantes e filer calcário, maiores valores de módulo de elasticidade. Os betões com filer calcário apresentam os menores valores para todas as idades de ensaio.

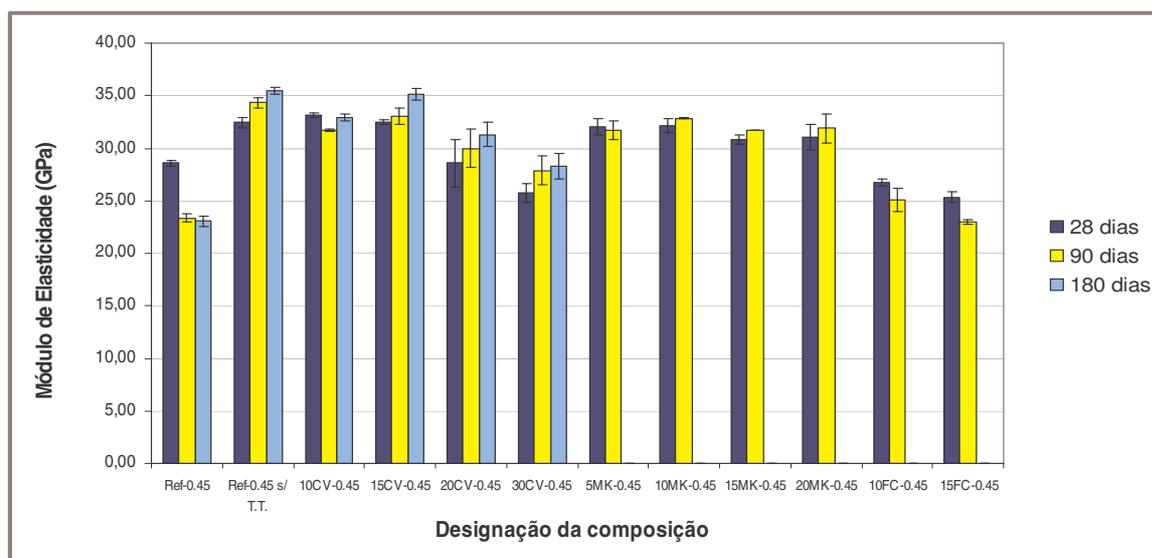


Figura 66 – Evolução do módulo de elasticidade ao longo do tempo para as diversas composições de betão.

Os resultados evidenciam a capacidade das adições, cinzas volantes e metacaulino, aumentarem o módulo de elasticidade ao longo do tempo, e que nalguns casos (por ex.: 10CV-0.45) em idades mais jovens a incorporação de cinzas volantes faz diminuir esta propriedade. Este comportamento das cinzas volantes é igualmente verificado nos betões com filer calcário, onde se verifica valores inferiores aos do betão de referência nas primeiras idades (28 dias), invertendo-se a situação em idades mais avançadas.

#### 7.2.4. Evolução do teor de álcalis solúveis

Como já foi anteriormente referido, quanto maior for a alcalinidade do betão maior é a probabilidade de formação de DEF. Uma vez que a presença de álcalis em solução em elevada quantidade aumenta a solubilidade da etringite, ficando sulfatos livres em solução que posteriormente poderão dar origem à recristalização de etringite potencialmente expansiva. Deste modo, a presença de álcalis tende a aumentar a formação de DEF. Igualmente, quanto maior for o grau de desenvolvimento da RSI menor será a concentração de álcalis em solução e, conseqüentemente, menor será o potencial para a continuação da reacção.

A determinação dos álcalis solúveis apresenta uma enorme vantagem pois permite obter as concentrações apenas dos álcalis que se encontram por reagir. Como os álcalis presentes nos CSH não são solúveis em água, é possível estimar o potencial dos álcalis “livres” (ou solúveis) na influência das reacções expansivas no betão, ou seja, aqueles que não foram consumidos durante as reacções de hidratação do OCP. No caso da incorporação de materiais com características pozolánicas este método permite determinar ainda a eficiência das adições minerais na redução da alcalinidade da pasta e, conseqüentemente na inibição da formação da DEF.

Os teores de álcalis solúveis obtidos para as diferentes composições de betão apresentam-se no Anexo 9 e de forma gráfica na figura 67.

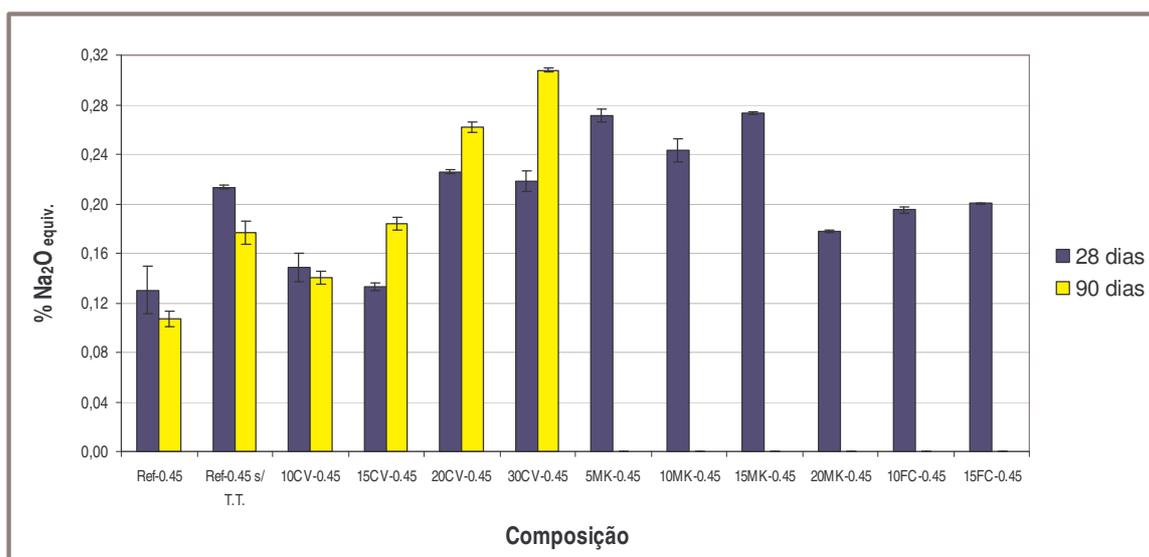


Figura 67 – Teores de Na<sub>2</sub>Oeq. ao longo do tempo para as diversas composições de betão.

Nas composições com filler calcário o aumento dos álcalis “livres” em função do teor de adição não é verificado, apresentando as duas composições valores muito semelhantes. Também nas composições com metacaulino não se verifica a regularidade de aumento do teor de álcalis solúveis em função do teor de substituição.

É também visível que a redução mais significativa do teor de álcalis solúveis ao longo do tempo ocorre na composição sem adições, ou seja, a composição mais expansiva. Este facto pode ser explicado por um maior consumo de álcalis nas reacções de formação de DEF.

Contudo, seriam necessários mais dados em idades mais avançadas para verificar o real efeito das adições na redução da alcalinidade da pasta do betão. Assim como, seria também importante averiguar se a redução da alcalinidade da pasta é, ou não, um dos factores determinantes na inibição da DEF.

### 7.2.5. Evolução do teor de hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio é um dos principais compostos formados durante a hidratação do OCP e que parece desempenhar um papel fundamental tanto no mecanismo de formação da DEF como nos mecanismos de inibição da sua formação pelas adições minerais.

A avaliação do consumo deste composto pode fornecer indicações sobre a sua influência na DEF e no mecanismo de inibição das cinzas volantes, metacaulino e filler calcário.

Os teores de hidróxido de cálcio obtidos para as várias composições de betão apresentam-se no Anexo 10 e de forma gráfica na figura 68. Verifica-se que tanto nas composições com cinzas volantes como nas sem adições não existe ainda nenhum consumo de hidróxido de cálcio ao longo do tempo, pelo contrário existe uma aumento da sua quantidade aos 90 dias, o que significa que aos 28 dias ainda nem todo o hidróxido de cálcio se formou.

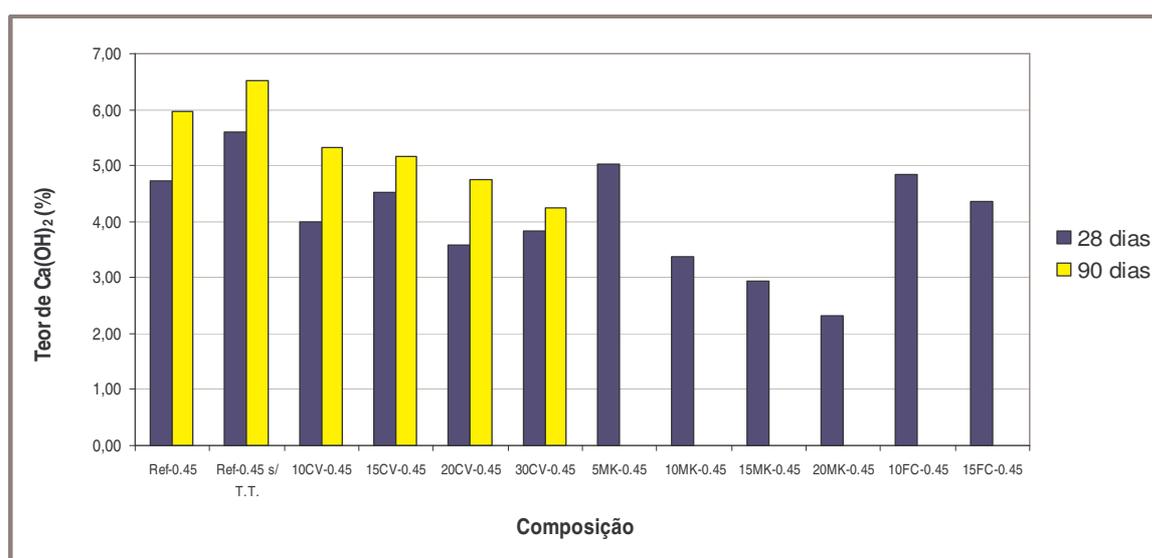


Figura 68 – Teores de hidróxido de cálcio ao longo do tempo para as diversas composições de betão.

Não se pode assim afirmar, com os dados disponíveis, que haja consumo de hidróxido de cálcio ao longo do tempo por via da reacção pozolânica (no caso das cinzas volantes) ou devido à formação de DEF (nas composições sem adições). Seriam necessários valores em idades mais avançadas para, desse modo, confirmar se aos 90 dias já todo o hidróxido de cálcio estará finalmente formado, e assim averiguar o consumo deste composto em função do desenvolvimento da DEF e do teor de substituição das adições.

A par disso, observa-se uma diminuição dos teores de hidróxido de cálcio em função da percentagem de substituição de cimento tanto por cinzas volantes, como por metacaulino e filer calcário. Estes resultados apontam para que o efeito da substituição de cimento por adições minerais reduza o teor de hidróxido de cálcio em função da sua quantidade fornecida pela hidratação do cimento, uma vez que nestes casos haverá menor produção deste composto por via da menor quantidade de cimento empregue, e também pelo seu consumo por pela reacção pozolânica.

É também visível que o metacaulino é a adição mais eficaz no consumo de hidróxido de cálcio confirmando o seu carácter mais reactivo, como é aliás também referido por outros autores. Pelo contrário, o filer calcário parece ser o que tem menos capacidade de consumir hidróxido de cálcio, provavelmente por não ser uma adição “pozolânica” mas sim do tipo “quase inerte”. Estes resultados estão de acordo com os valores de expansão obtidos que evidenciam o carácter menos expansivo das composições com metacaulino. Estes dados apontam para que o consumo de hidróxido de cálcio possa ser um dos factores responsáveis pela inibição da expansão devida à DEF.

### 7.2.6. Evolução da composição mineralógica

Os produtos de origem cimentícia são constituídos por uma série de compostos cristalinos resultantes da hidratação do OCP, dos quais se destaca o hidróxido de cálcio e os silicatos, aluminatos e sulfatos de cálcio hidratados.

Quando se incorporam adições minerais no betão outros compostos, de composição similar aos citados, tendem a formar-se. A adição de cinzas volantes sílico-aluminosas (cujos compostos principais são o quartzo, mulite, hematite e magnetite) dá origem, pela reacção com o hidróxido de cálcio, à formação de silicatos, aluminosilicatos e aluminatos de cálcio hidratados [Malhotra e Ramezaniapur, 1994].

No caso do metacaulino, quando este é adicionado à mistura de betão, as principais reacções químicas associadas ao processo dar-se-ão, igualmente, entre o metacaulino (MK) e o hidróxido de cálcio (CH), durante o processo de hidratação. Vários estudos descrevem a possibilidade da formação de diversos produtos cimentícios cristalinos, como resultado dessa reacção, nomeadamente, geles CSH, aluminatos de cálcio hidratados ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  ou C4AH13) e aluminosilicatos de cálcio hidratados ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ou C2ASH8). Podem ainda formar-se carboaluminatos de cálcio hidratados ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  ou C4ACcH11) e um outro tipo de aluminosilicato de cálcio hidratado designado por hidrogarnet ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2x\text{H}_2\text{O}$ , com  $x=0$  a 3, ou C3AS3H2x) [Frias e Cabrera, 2001; Rojas e Rojas, 2003]. A composição final depende da razão MK/CH e da temperatura de reacção.

Adicionalmente, uma forma cúbica hidratada de aluminato de cálcio hidratado ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou C3AH6) pode ser detectada em composições com baixo teor de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , resultante da transformação de

duas formas instáveis: C4AH13 e C2ASH8., situação que origina uma perda de resistência e aumento da porosidade do material [Rojas e Cabrera, 2002; Rojas e Rojas, 2003].

No caso das adições a formação destes produtos da reacção pozolânica reduz o teor de Ca(OH)<sub>2</sub> e melhora a estrutura da pasta e do betão, particularmente na zona de transição interfacial entre o agregado e a matriz cimentícia.

No quadro 11 são apresentados os principais compostos cristalinos identificados nos registos DRX das amostras de betão das diferentes composições, com o respectivo espaçamento característico da fase cristalina e a notação usada nos difractogramas (figuras 69 a 81).

Da análise dos difractogramas, verifica-se a presença em todos de alguns picos característicos, nomeadamente, compostos anidros do OCP (alite, belite e calcite) e minerais característicos do agregado utilizado (quartzo, mica e feldspatos). Nas composições com adições constata-se ainda a presença de compostos característicos do tipo de material empregue, nomeadamente nas composições com cinzas (mulite, hematite e magnetite) e com filer calcário (calcite), não acontecendo o mesmo no caso das composições com metacaulino.

Nas composições sem adições (figuras 71 e 72) o composto hidratado detectado em maior proporção é o Ca(OH)<sub>2</sub>, e ainda monosulfoaluminato de cálcio e também etringite mas apenas na composição Ref-0.45. Na composição Ref-0.45 sem tratamento térmico, estes dois últimos compostos ainda não são visíveis, o que confirma a menor expansibilidade desta composição.

Quadro 11 – Compostos cristalinos identificados nas diversas amostras de betão, com o espaçamento característico e a respectiva notação apresentada nos difractogramas.

Composto	Fórmula química	Espaçamento característico (Å)	Notação
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) <sub>2</sub>	4,90	H
Alite	3CaO.SiO <sub>3</sub>	2,77	Cp
Belite	2CaO.SiO <sub>3</sub>		
Etringite	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3CaSO <sub>4</sub> .32H <sub>2</sub> O	9,70	E
Monosulfoaluminato de cálcio hidratado	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaSO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	8,92	MS
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	3,03	C
Aluminoferrosilicato de cálcio hidratado	6CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .1,9SiO <sub>2</sub> .8,16H <sub>2</sub> O	12,40	CAH
Mulite	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	5,40	Mu
Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,51	Mag
Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,69	He
Caulinite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>	7,14	K
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	3,34	Q
Mica	KAl <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	10,00	M
Feldspato	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3,24	F



Nas composições com metacaulino (figuras 75 a 79), comparativamente às composições de betão com cinzas volantes, observa-se logo à partida uma importante diferença, relativamente à presença de  $\text{Ca(OH)}_2$ . A partir da composição com 10% de metacaulino observa-se uma menor proporção deste composto, tal como já se havia notado pela ATG.

Além disso, outro pormenor importante verificado nas composições com metacaulino, é a existência da formação de um aluminato de cálcio (CAH), que é mais evidente nas composições com taxa de substituição superior a 15%, não detectado em mais nenhuma composição com outro tipo de adição.

Ainda comparando os difractogramas das composições com metacaulino com o das composições com cinzas volantes, constata-se que as primeiras possuem uma maior proporção de silicatos de cálcio anidros do OCP. Este facto poderá ser atribuído também à forte reactividade pozolânica do metacaulino, que provoca uma forte diminuição no teor de água intersticial associado ao refinamento da microestrutura que dificulta a mobilidade da água para o interior do betão, impedindo e retardando o processo de hidratação do OCP [Santos Silva, 2005].

Todos estes factores permitem compreender melhor a acção mais eficaz do metacaulino face à inibição da formação de DEF.

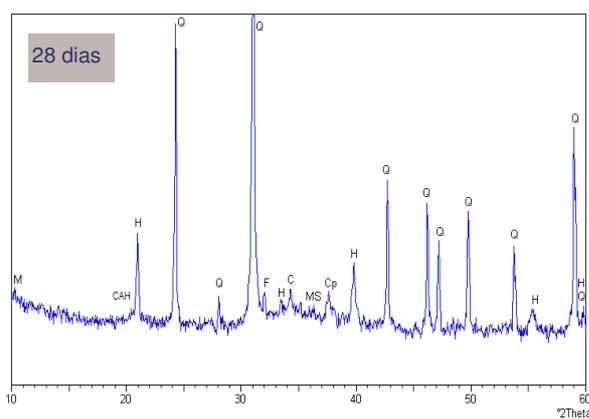


Figura 75 – Registo DRX da composição 5MK-0.45.

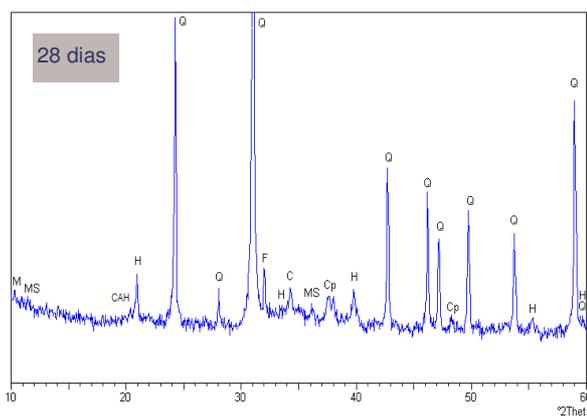


Figura 76 – Registo DRX da composição 10MK-0.45.

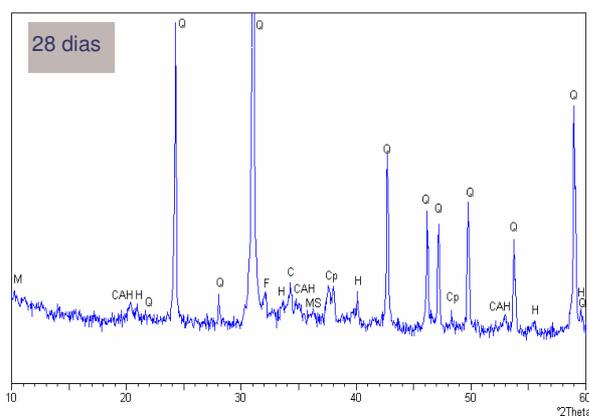


Figura 77 – Registo DRX da composição 15MK-0.45.

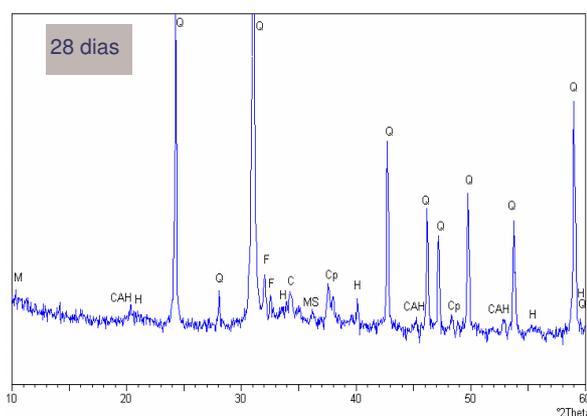


Figura 78 – Registo DRX da composição 20MK-0.45.



## 8. CONCLUSÕES

---

Nos últimos anos tem-se verificado em Portugal um aumento do número de casos de estruturas de betão afectadas por reacções químicas expansivas de origem interna, nomeadamente a RSI com formação de DEF. Esta reacção é muito difícil de combater, não existindo actualmente um método eficaz de reparação de estruturas degradadas por RSI. Tendo em conta este facto, existe uma necessidade premente de encontrar métodos preventivos que possibilitem a inibição da RSI em novas construções.

Este trabalho teve por objectivos contribuir para o esclarecimento dos mecanismos da formação da DEF no betão endurecido e o da sua inibição pelo emprego de adições minerais.

Para se atingir tal objectivo foram feitos dois tipos de estudo. Numa primeira parte avaliou-se o desenvolvimento de formação da DEF em betões sujeitos a condições aceleradoras da reacção através da análise da sua microestrutura e da evolução da expansão das respectivas composições a longo prazo. Relativamente a este estudo os resultados obtidos permitiram evidenciar os seguintes aspectos:

- Na análise do valor da expansão do betão deve ter-se em consideração a metodologia associada à medida das expansões. Em provetes cilíndricos, em que se mede a expansão em três pontos de medida com 100 mm de espaçamento, as expansões são mais facilmente detectadas do que em provetes prismáticos, em que se mede a expansão entre um único ponto de medida com 285 mm de espaçamento, situação que estará provavelmente relacionada com o carácter não aleatório da expansão.
- A natureza dos agregados é um factor que influi no desenvolvimento de formação da DEF. De facto, os resultados obtidos indicam que, a longo prazo, o emprego de agregados graníticos conduz a menores taxas de expansão comparativamente a agregados calcários, embora estes últimos apresentem um maior período de indução.
- A adição em substituição de 20% (em volume) de cimento por cinzas volantes ou metacaulino causa uma inibição significativa da expansão, sendo que as cinzas volantes parecem ser mais eficazes nesta acção a longo prazo. De salientar, no entanto, que nas primeiras idades o metacaulino parece ser mais efectivo.
- O aumento da razão A/C é um factor que ajuda a inibir o aparecimento da DEF. De facto, comparativamente a uma razão A/C=0.45 a utilização de A/C=0.55 permitiu inibir a expansão, quer com brita granítica como calcária.

Na segunda parte do trabalho testaram-se menores percentagens de substituição, e também uma adição não pozolânica, como forma de tentar definir os limites de utilização deste tipo de compostos como medida preventiva da formação de DEF. Deste estudo as principais conclusões obtidas foram:

- Os ensaios de expansão, em simultâneo com a medição da variação de massa, permitem verificar que a expansão do betão está relacionada com a absorção de água pelos produtos de reacção, o que salienta a importância da água no mecanismo de formação da DEF.
- Relativamente às propriedades mecânicas verificou-se que a resistência à compressão parece não ser influenciada pela expansão, enquanto que módulo de elasticidade diminui com o aumento da expansão por DEF.

- As adições pozolânicas (cinzas volantes e metacaulino) aparentam ser eficientes na inibição da reacção sulfática. O filer calcário, adição não pozolânica, não parece ser eficaz na inibição da DEF, como seria de esperar.
- O grau de inibição da RSI depende do teor mínimo de adição mineral a empregar em substituição do cimento portland. Verificou-se que uma substituição na ordem dos 10-20% de metacaulino e 20-30% de cinzas volantes (em massa) são suficientes para inibir a expansão causada pela formação de DEF.
- A determinação do teor de álcalis solúveis, que permite determinar a alcalinidade residual existente no betão para a continuação da RSI, demonstrou um aumento do teor de álcalis com o aumento do teor de adição, o que evidencia que a redução da expansão não depende do consumo de álcalis pelos CSH produzidos na reacção pozolânica.
- A avaliação do teor de hidróxido de cálcio mostra que existe um consumo dependente do teor de substituição das adições, não sendo, no entanto, ainda possível verificar o seu consumo ao longo do tempo. Estes dados mostram que o consumo de hidróxido de cálcio será um dos principais factores responsáveis pela inibição da formação da DEF.
- A análise mineralógica permitiu identificar o tipo de compostos cristalinos formados no decorrer das reacções de hidratação e das reacções pozolânicas, assim como identificar a presença de etringite. Permitiu ainda avaliar qualitativamente, a evolução do consumo de hidróxido de cálcio e extensão da reacção de hidratação pela proporção de compostos anidros do cimento presentes no betão.

### **Propostas de Trabalhos Futuros**

Perante os objectivos e conclusões retiradas deste trabalho há aspectos que requerem estudos de investigação mais aprofundados e prolongados no tempo, a fim de confirmar os resultados obtidos nas primeiras idades de ensaio.

Relativamente à adição não inibidora do filer calcário haverá que confirmar qual ou quais os factores que contribuem para o aumento da expansão com o aumento do teor de substituição.

Outro aspecto a ter em conta em trabalhos futuros é a aplicação de outros tipos de adições minerais disponíveis em Portugal, nomeadamente subprodutos industriais como escórias de alto-forno e sílica de fumo, entre outras, para inibição da formação de DEF em novas estruturas.

A modelação do processo expansivo é outro assunto que pode ser objecto de estudos futuros, que visem a obtenção de modelos cinéticos mais eficazes e capazes de reproduzir o comportamento expansivo de todos os tipos de betões.

Será também importante estudar soluções de tratamento e de reparação de estruturas já afectadas por este tipo de degradação do betão.

## Colaborações

Colaboraram nos ensaios as Técnicas Ludovina Matos, Ana Paula Menezes e Luzia Barracha do NMM/DM e João Balsinha do NB/DM.

## Agradecimentos

Aos Professores Doutores António Estêvão Candeias e José Castanheira da Universidade de Évora respectivamente pelo trabalho de orientação durante o trabalho de estágio e pela colaboração na modelação matemática dos resultados experimentais.

Lisboa e Laboratório Nacional de Engenharia Civil, I.P. em Agosto de 2008

### VISTOS

A Chefe do Núcleo de Materiais Metálicos



Maria Manuela Salta  
Investigadora Coordenadora

O Chefe do Núcleo de Betões



Arlindo Gonçalves  
Investigador Coordenador

A Directora do Departamento de Materiais

Adélia Rocha  
Investigadora Coordenadora



### AUTORIAS



Dora Cristina Marques Soares  
Licenciada em Química, Bolseira FCT



António Manuel Santos Silva  
Investigador Auxiliar

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Barnard, J.L., “Corrosion of sewwers”, Report R4689, CIRSO, Pretoria, 1967. Citado de [Ferreira, R. M., 2000].
- Bensted, J., Barnes, P., “Structure and performance of cements” 2ª Ed., Spon Press, London, 2002.
- Berry, E.E., Hemmings, R.T., Langley, W.S., Carette, G.G., “Beneficiated land cement”, Proceeding of the First International Conference on Fly Ash, Silica de Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, SP-114 (1), Thronnheim, Norway, 1989. Citado de [Jaturapitakkul, 2004].
- Bérubé, M.A., Frenette, J., Vézina, D., “Measurement of the alkali content of concrete using hot-water extraction”, Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Québec, Canada, 2000.
- Bérubé, M.A., Duchesne, J., Dorion, J.F., Rivest, M., “Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity”, Cem. Concr. Res. 32 (8) (2002) 1215-1227. Citado de [Santos Silva, 2005a].
- Blanco, F., Garcia, M.P., Ayala, J., Mayoral, G., Garcia, M.A., “The effect of mechanically and chemically activated fly ashes on mortar properties”, Fuel 85 (2006) 2018-2026.
- Bouny, V.B.; Rougeau, P.; et al., “Étude comparative de la durabilité des bétons B30 et B80 des ouvrages jumeaux de Bourges – Étude expérimentale de la pénétration des ions chlorures par différentes méthodes”, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n° 217, 1998. Citado de [Ferreira, 2000].
- Bouzoubaâ, N., Zhang, M.H., Malhotra, V.M., “Mechanical properties and durability of concrete made with high-volume fly ash blended cements using a coarse fly ash”, Cem. Concr. Res. 31 (2001) 1393-1402.
- Bouzoubaâ, N., Fournier, B., “Optimization of fly ash content in concrete. Part I: Non-air-entrained concrete made without superplasticizer”, Cem. Concr. Res. 33 (2003) 1029-1037.
- Brunetaud, X., “Etude de l’influence de différents paramètres et de leurs interactions sur la cinétique et l’amplitude de la réaction sulfatique interne au béton”, Thèse de Doctorat, École Centrale des Arts et Manufactures – École Central de Paris, 2005.
- Cabrera, J.G., “The use of pulverised fuel ash to produce durable concrete”, Improvement of concrete durability, Thomas Telford, London, 1985. Citado de [Ferreira, 2000].
- Camões, A., “Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes”, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2002.
- Camões, A., “Influência da presença de adições minerais no comportamento do betão fresco em composições com incorporação de superplastificantes”, Engenharia Civil – UM, Vol. 23, 2005.
- Catarino, J.M., Santos Silva, A., “A recent bridge affected by AAR and internal sulphate attack”, Seminário Luso-Francês – Degradação de estruturas por reacções expansivas de origem interna, LNEC/LCPC, Lisboa, 2001.

- Ceesay, J., “The influence of exposure conditions on Delayed Ettringite Formation in mortar specimens”, Thesis of Master, University of Maryland, 2004.
- Christensen, B.J., Coverdale, R.T., Olson, R.A., Ford, S.J., Garboczi, E.J., Jennings, H.M., Mason, T.O., “Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, interpretation, and application”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, 11 (1994) 2789-2804. Citado de [Santos Silva, 2005a]
- Ciência Química. [on-line]. Disponível na Internet em: <http://www.cienciaquimica.hpg.ig.com.br/interessante/cimento/cimento.htm>. Arquivo consultado em Abril de 2006
- Cimento. [on-line]. Disponível na Internet em: <http://www.cimento.com.br/historia.htm>. Arquivo consultado em Abril de 2006.
- Colleparidi, M., “A State-of-the-Art Review on Delayed Ettringite Attack on Concrete”, Civil Engineering Faculty, Leonardo Da Vinci, Politechnic Milan, Italy, 2004.
- Courad, L., Darimont, A., Schouterden, M., Ferauche, F., Willem, X., Degeimbre, R., “Durability of mortars modified with metakaolin”, *Cem. Concr. Res.* 22 (2003) 1473-1479.
- Coutinho, A.S., “Fabrico e propriedades do betão.”, Vol. I, 3ª Ed., LNEC, Lisboa, 1997.
- Coutinho, A.S., Gonçalves, A., “Fabrico e propriedades do betão.”, Vol. III, 2ª Ed., LNEC, Lisboa, 1994.
- Cristino, A., “Degradação do betão por reacções álcalis-agregado. Influência do emprego de subprodutos industriais em substituição do cimento na inibição da reacção.”, Relatório de Estágio de Licenciatura em Química, Universidade de Lisboa – Faculdade de Ciências, 2004.
- Cusend, A.R., Cabrera, J.G., “Porosity and permeability as indicators of concrete performance. Durability of structures.”, IABSE Symposium, Lisboa, 1988. Citado de [Ferreira, 2000]
- Day, R.L., “The Effect of Secondary Ettringite Formation on the Durability of Concrete: A Literature Analysis”, *Research and Development Bulletin RD108T*, Portland Cement Association, Skokie, Ill., 1992
- Divet, L., “Les réactions sulfatiques internes au béton: contribution à l’étude des mécanismes de la formation différée de l’ettringite.”, Laboratoire Central de Ponts et Chaussées (LCPC), Paris, 2001a.
- Divet, L., “Les réactions sulfatiques internes: les différentes sources de sulfates, les mécanismes et les facteurs déterminants, Seminário Luso-Francês – Degradação de estruturas por reacções expansivas de origem interna, LNEC/LCPC, Lisboa, 2001b.
- Divet, L., “Normes et recommandations françaises vis-à-vis des réactions sulfatiques”, Seminário Luso-Francês – Degradação de estruturas por reacções expansivas de origem interna, LNEC/LCPC, Lisboa, 2001c.
- Divet, L., “Les ouvrages d’art affectés par la réaction sulfatique interne”, Seminário Luso-Francês – Degradação de estruturas por reacções expansivas de origem interna, LNEC/LCPC, Lisboa, 2001d.

- Divet, L., “La formation différée de l’ettringite dans les bétons de parties d’ouvrages massives. Synthèse des études de ponts dégradés.”, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 244-245, Mai-Juin-Juillet-Août 2003a.
- Divet, L., Pavoine, A., Clement, J. L., Le Mestre, G., “La réaction de gonflement interne des bétons due la formation différée de l’ettringite. Méthodes de diagnostic et bilan d’expertises.”, Environment, Sécurité, Patrimoine, Paris, 2003b.
- Divet, L., Fariseu, P., Santos Silva, A., “Optimisation du choix du liant pour réduire l’expansion des bétons due a la formation différée de l’ettringite.” Aceite ao 7th CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Montreal, Canada.
- FD P 18-011, “Environnements chimiquement agressifs. Définition et classification des environnements – Recommandations pour la formulation des bétons”, AFNOR, 1998.
- Feldman, R.F., Cheng-Yi, H., “Properties of Portland cement-silica de fume pastes. I. Porosity and surface properties”, Cem Concr. Res. 15 (5) (1985) 765-774. Citado de [Santos Silva, 2005a]
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., “Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements.”, Fuel 82 (2003) 2259-2265.
- Ferreira, R.M., “Avaliação de ensaios de durabilidade de betão.”, Tese de Mestrado, Escola de Engenharia da Universidade do Minho, Guimarães, 2000.
- “Fly Ash Facts for Highway Engineers, Chapter 2 – Alkali-silica reaction”, U. S. Department of Transportation, Federal Highway Administration. Disponível na Internet em: [www.tfhr.gov/pavement/pccp/pubs/03047/02.htm](http://www.tfhr.gov/pavement/pccp/pubs/03047/02.htm). Arquivo consultado em Julho de 2006
- “Fly Ash Facts for Highway Engineers, Chapter 3 – Fly Ash in Portland Cement”, U. S. Department of Transportation, Federal Highway Administration. Disponível na Internet em: [www.fhwa.dot.gov/pavement/fach03.htm](http://www.fhwa.dot.gov/pavement/fach03.htm). Arquivo consultado em Julho de 2006
- Frias, M., Cabrera, J., “Influence of MK on the reactions kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20° C”, Cem. Concr. Res. 31 (2001) 519-527. Citado de [VU, 2002]
- Glossário Geológico. [on-line]. Disponível na Internet em: <http://www.dct.fct.unl.pt/GGeo/GG.html>. Arquivo consultado em Julho de 2006.
- Glossário Geológico Ilustrado. [on-line]. Disponível na Internet em: <http://www.unb.br/ig/glossario/>. Arquivo consultado em Julho de 2006.
- Godart, B., Divet, L., “Une nouvelle réaction de gonflement interne des bétons: la réaction sulfatique”, Ouvrages d’Art, nº 34, 2000.
- Gutt, W.H., “Chemical resistance of concrete”, Concrete 12, 35, 1997. Citado de [Ferreira, 2000]
- Heinz, D., Ludwig, U., Rudiger, I., “Delayed ettringite formation in heat treated mortars and concretes”, Concrete Precasting Plant and Technology, Issue 11, 1989. Citado de [Divet, 2003]
- ISE, “Structural effects of alkali-silica reaction – Technical guidance on the appraisal of existing structures”, The Institution of Structural Engineers, London, 1992. Citado de [Santos Silva, 2005]

- Jakobsen, U.H., Thaulow, N., “Sulphate Attack as Observed by Optical and Scanning Electron Microscopy”, *Cemente and Concrete Technology – Second International Symposium*, Istanbul, Turkey, 2000.
- Jaturapitakkul, C., Kiattikomol, K., Sata, V., Leekeeratikul, T., “Use of ground coarse fly ash as a replacement of condensed silica fume in producing high-strength concrete”, *Cem. Concr. Res.* 34, 549-555, 2004.
- John, D.A., Poole, A.W., Sims, I., “Concrete petrography. A handbook of investigative techniques”, Arnold, London, 1998.
- Kantro, D.L., Copelan, L.E., Anderson, E.R., “An X-ray Diffraction Investigation of Hydrated Portland Cement Pastes”, Portland Cement Association, Research and Development Laboratoires, Illinois.
- Kelham, S., “The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated with Delayed Ettringite Formation”, *Cem. Concr. Compos.* 18 (1996) 171-179.
- Khatib, J.M., Hibbert, J.J., “Selected engineering properties of concrete incorporating slag and metakaolin” *Construction and Buildings Materials* 19 (2005) 460-472.
- Kiattikomol, K., Jaturapitakkul, C., Songpiriyakij, S., Chutubtim, S., “A study of ground coarse fly ashes with different fineness from various sources as pozzolanic materials”, *Cem. Concr. Compos.* 23 (2001) 335-343. Citado de [Jaturapitakkul, 2004]
- Kormann, A.C.M., Pereira, P.N., Portella, K.F., Nogueira, J.R.G., Santos, R.P., “Metodologias de reparos em estruturas hidráulicas de barragens. Parte I. Estudos preliminares”, 43º Congresso Brasileiro do Concreto, Instituto Brasileiro do Concreto, Foz do Iguaçu, Brasil, 2001.
- Lima, R.A., “Estudo da resistência à corrosão das armaduras de betão armado.”, Relatório de estágio, Universidade do Minho, 1998. Citado de [Ferreira, 2000]
- LNEC E 226, “Betão. Ensaio de compressão”, Especificação LNEC, Lisboa, 1968.
- LNEC E 375, “Escória granulada de alto-forno moída para betões. Características e verificação da conformidade”, Especificação LNEC, 1993.
- LNEC E 376, “Filer calcário para betões. Características e verificação da conformidade”, Especificação LNEC, 1993.
- LNEC E 377, “Sílica de fumo para betões. Características e verificação da conformidade”, Especificação LNEC, 1993.
- LNEC E 397, “Betões. Determinação do módulo de elasticidade em compressão”, Especificação LNEC, Lisboa, 1993.
- LNEC E 461, “Betão. Metodologias para prevenir reacções expansivas internas.”, Especificação LNEC, Lisboa, 2004.
- Mailvaganam, N.P., “Durability design of concrete structures.”, CRC Press, Ottawa, Canada, 1996. Citado de [Ferreira, 2000]

- Malhotra, V.M., Ramezaniapour, A.A., “Fly ash in concrete”, CANMET – Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa, Canada, 1994. Citado de [Santos Silva, 2005a]
- “Materiais e Técnicas de Conservação e Reparação de Estruturas de Betão Armado”, Conservação e Reabilitação de Edifícios, ESTT/IPT. Disponível na Internet em: [http://www.estt.ipt.pt/download/disciplina/1162\\_\\_Patologias%20em%20estruturas%20de%20bet%C3%A3o.pdf](http://www.estt.ipt.pt/download/disciplina/1162__Patologias%20em%20estruturas%20de%20bet%C3%A3o.pdf). Arquivo consultado em Junho de 2006
- McCarter, W.J., Starrs, G., Chrisp, T.M., “Immittance spectra for Portland cement/fly ash-based binders during early hydration”, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 377-387. Citado de [Santos Silva, 2005a].
- Metha, P.K., “Pozzolanic and cementitious by-products as mineral admixtures for concrete – a critical review. Fly-ash, silica de fume, slag and other minerals by-products in concrete”, SP-79. Detroit: American Concrete Institute, 1983. Citado de [Khatib and Hibbert, 2005]
- Neville, A.M., “Properties of concrete”, Longman, England, 1995. Citado de [Coutinho, 1998]
- Neville, A., “The confused world of sulfate attack on concrete”, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 1275-1296.
- NP EN 196-21, “Métodos de ensaio de cimentos. Determinação do teor de cloretos, dióxido de carbono e álcalis nos cimentos”, IPQ, 1990.
- NP EN 197-1, “Cimento – Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes”, IPQ, 2001.
- NP EN 206-1, “Betão – Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade”, IPQ, 2005.
- NP EN 450, “Cinzas volantes para betão. Definições, exigências e controlo da qualidade”, IPQ, 1995.
- Nunes, S., Figueiras, H., Coutinho, J.S., Figueiras, J., “Método para definição da composição de betão auto-compactável”, Revista de Ciência e Tecnologia de Materiais de Construção Civil, Vol. 2, n. 1 (2005) 1 - 11.
- Papadakis, V.G., Fardis, M.N., “Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation.”, Material and Structures, 25, nº 149, 1992.
- Pavoine, A., “Méthodes de mesure de l’avancement de la réaction sulfatique interne”, Seminário Luso-Francês – Degradação de estruturas por reacções expansivas de origem interna, LNEC/LGPC, Lisboa, 2001.
- Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M.V., Peris-Mora, E., “Mechanical treatment of fly ashes: Part I. Physico-chemical characterization of ground fly ashes”, Cem. Concr. Res. 25 (7) (1995) 1469-1479. Citado de [Jaturapitakkul, 2004]
- Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M.V., Peris, E., Gonzalez-lopez, E., “Mechanical treatment of fly ashes: Part III. Studies o strength development of ground fly ashes (GFA)-cement mortar”, Cem. Concr. Res. 27 (9) (1997) 1365-1377. Citado de [Jaturapitakkul, 2004]
- Poon, C.S., Azhar, S., Anson, M., Wong, Y.L., “Performace of metakaolin concrete at elevated temperatures”, Cem. Concr. Compos. 25 (2003) 83-89.

- Poon, C.S., Kou, S.C., Lam, L., “Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica de fume concrete”, *Construction and Building Materials* 20 (2006) 858-865.
- Portal de Recursos Minerais. [on-line]. Disponível na Internet em: [http://www4.prossiga.br/recursosminerais/glossario/glossario\\_f.html](http://www4.prossiga.br/recursosminerais/glossario/glossario_f.html). Arquivo consultado em Julho de 2006
- Qian, X., Li, Z., “The relationships between stress and strain for high-performance concrete with metakaolin”, *Cem. Concr. Res.* 31 (11) (2001) 1607-1611. Citado de [Santos Silva, 2005a]
- “Réactivité d’une formule de béton vis-à-vis d’une réaction sulfatique interne. Essai de performance.” *Projet de méthode d’essai des LPC n° 59*, Laboratoire Central de Ponts et Chaussées (LCPC), Paris, 2003.
- Reis, M.O., Silva, A.M., “Recomendações gerais para prevenir a deterioração do betão por reacções álcalis-sílica”, LNEC, Lisboa, 1999.
- RGCU – Mesures des grandeurs associées à la durabilité des bétons, “Détermination de la teneur en alcalins dans un béton durci”, *Projet de mode opératoire*, 2005.
- Richardson, M.G., “Carbonation of reinforced concrete. It’s causes and management”, Citis Ltd, Publishers, Dublin, 1988. Citado de [Ferreira, 2000]
- Rojas, M.F., Cabrera, J., “The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems”, *Cem. Concr. Res.* 32 (1) (2002) 133-138. Citado de [VU, 2002]
- Rojas, M.F., Rojas, M.I.S., “The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60° C”, *Cem. Concr. Res.* 33 (3) (2003) 643-649.
- Roy, D.M., Arjunan, P., Silsbee, M.R., “Effect of silica de fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete”, *Cem. Concr. Res.* 31 (12) (2001) 1809-1813. Citado de [Santos Silva, 2005a]
- Salta, M.M., “Inspeção e controle da corrosão das armaduras do betão”, *Informação Técnica, Materiais de Construção*, LNEC, Lisboa, 1990.
- Salta, M.M., Braga Reis, M.O., Rodrigues, P., Vaz Pereira, E., Santos Silva, A., Sá da Costa, M., Fernandes, H., “Técnicas de Caracterização Química e Físico-Química de Materiais”, LNEC, Lisboa, 1994.
- Salta, M.M., Fontinha, R., “Utilização de armaduras revestidas e de materiais resistentes à corrosão”, *Prevenção da Corrosão em Estruturas de Betão Armado*, LNEC, Lisboa, 1996.
- Sampaio, J., Coutinho, J.S., Sampaio, M.N., “Melhoria do desempenho de betões pelo metacaulino”, 43º Congresso Brasileiro do Concreto, Instituto Brasileiro do Concreto, Foz do Iguaçu, Brasil, 2001.
- Santos Silva, A., Salta, M.M., Braga Reis, M.O., “Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise de Raios X por Dispersão de Energia”, LNEC, Lisboa, 1994.

- Santos Silva, A., “Análise difractométrica quantitativa de raios x de cinzas volantes e de cimentos Portland”, Trabalho de síntese para acesso à categoria de Assistente de Investigação, LNEC, Lisboa, 2001.
- Santos Silva, A., “Degradação do betão por reacções álcalis-sílica. Utilização de cinzas volantes e metacaulino para a sua prevenção.”, Tese de Doutoramento, LNEC/Universidade do Minho, 2005a.
- Santos Silva, A., “Degradação do betão por reacções expansivas internas. Métodos de prevenção”, Curso Reabilitação de Pontes de Betão Armado Pré-Esforçado - LNEC/DM, Lisboa, 2005b.
- Sarja, A., Vesikari, E., “Durability design of concrete structures”, RILEM Report 14, E&FN Spon, CRC Press, Ottawa, 1996. Citado de [Ferreira, 2000]
- Sibbick, R., Nixon, P.J., “Investigation into effects of metakaolin as a cement replacement material in ASR reactive concrete”, Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Québec, Canada, 2000, p. 763-772.
- Simões, F., Santos Silva, A., “Estudo da influência das cinzas volantes sobre a reacção sulfática de origem interna no betão”, Relatório LNEC 269/03 - NMM, LNEC, Lisboa, 2003.
- Skalny, J., Johansen, V., Thaulow, N., Palomo, A., “DEF: As a form of sulfate attack”, Materials de Construcción, Vol. 46, nº 244, 1996, 5-29.
- Songpiriyakij, S., Jaturapitakkul, C., “A study of ground Mae Moh fly ash as a pozzolan for increasing concrete strength”, KMITT Res. Dev. J. 18 (1995) 52-64. Citado de [Jaturapitakkul, 2004]
- Sousa Coutinho, J., “Melhoria da durabilidade dos betões por tratamento da cofragem”, Tese de Doutoramento, FEUP, 1998.
- Sousa Coutinho, J., “Agregados para Argamassas e Betões”, Materiais de Construção 1, DEC FEUP, 1999.
- Sousa Coutinho, J., “Ataque por sulfatos” (apontamentos), FEUP, 2001.
- Sousa Coutinho, J., Materiais de Construção 2, DEC FEUP, 2002.
- Stark, J., Bollmann, K., “Delayed Ettringite Formation in Concrete”, Nor. Concr. Res. 23, <http://www.itn.is/ncr/>, 2005.
- Swab, H.B., “Effect of H<sub>2</sub>S on concrete structures”, Journal of Sanitation Engineering Division, 1, 1961. Citado de [Ferreira, 2000]
- Tang, L., “Electrical accelerated methods for determination chloride diffusivity in concrete-current development”, Magazine of Concrete Research, Vol. 48, nº 176, 1996, 173-180.
- Vieira, M.G., “Betões de elevado desempenho com agregados leves. Durabilidade e Microestrutura.” Tese de Mestrado, UTL - IST, Lisboa, 2000.
- Vu, Dinh Dau, “Strength properties of metakaolin-blended paste, mortar and concrete”, Thesis of Doctorate, Hanoi Polytechnic University, Vietnam, 2002.
- Warpechowshi da Silva, N.I., Calarge, L.M., Chies, F., Mallmann, J.E., Zwonok, O., “Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico”, Cerâmica, Vol. 45, nº 296, 1999.

## ANEXO 1. MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DO BETÃO

No quadro 12 apresenta-se uma lista de factores de degradação e o seu efeito sobre o desempenho do material, componente ou sistema [Sarja, 1996].

Quadro 12 – Factores de degradação e o efeito sobre o desempenho. Adaptado a partir de [Sarja, 1996].

Factor de degradação	Processo	Degradação
<b>Mecânicos</b>		
Carregamento estático	Deformação	Deflexão, fendilhação, rotura
Carregamento cíclico	Fadiga, deformação	
Carregamento por impacto	Fadiga	Vibração, deflexão, fendilhação, rotura
<b>Biológicos</b>		
Microrganismos	Produção de ácido	Lixiviação
Bactérias		
<b>Químicos</b>		
Água pura	Lixiviação	Desagregação do betão
Ácido		
Ácido e gases ácidos	Neutralização	Despassivação do aço
Dióxido de carbono	Carbonatação	
Cloretos	Penetração, destruição da camada de passivação	
Despassivação do aço+H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	Corrosão	Expansão do aço, perda de secção e de aderência
Tensão + cloretos	Corrosão do aço	Rotura de tendões de pré-esforço
Sulfatos	Pressão dos cristais	Desagregação do betão e também expansão
Agregado (sílica) + álcalis	Reacção da sílica	Expansão, desagregação
Agregado (carbonato) + álcalis	Reacção do carbonato	
<b>Físicos</b>		
Variação da temperatura	Expansão/Contração	Deformação restringida
Variação da humidade	Retração e expansão	
Baixa de temperatura + água	Formação de gelo	Desagregação do betão
Sal descongelante + geada	Transferência de calor	Destacamento do betão
Gelo (mar)	Abrasão	Destacamento, fendilhação
Trânsito		Desgaste e rotura
Água corrente	Erosão	Danos superficiais
Água turbulenta	Cavitação	Cavidades
<b>Electromagnéticos</b>		
Electricidade	Corrosão	Expansão do aço, perda de secção e de aderência
Magnetismo		

### A 1.1. Degradação do betão por reacções químicas

#### A 1.1.1. Ataque por sulfatos

Nos últimos anos uma nova patologia tem surgido em peças de betão massivas, principalmente em pontes betonadas in situ. Trata-se de uma reacção de expansão interna cuja origem é uma reacção sulfática. Os sintomas correntemente observados em casos de obra são por vezes semelhantes aos devidos à reacção

álcalis-agregado, nomeadamente uma fissuração multidireccional, sendo por vezes esta fissuração acompanhada de um abaulamento da superfície [Godart et al, 2000].

Como este tipo de degradação química é o tema central deste trabalho, os dois tipos de ataque sulfático foram descritos em mais pormenor na secção 2.

### A 1.1.2. Reacções álcalis-agregado

As reacções álcalis-agregado (RAA) correspondem a uma designação atribuída a um grupo de reacções químicas que ocorrem entre certos tipos de minerais dos agregados e os iões alcalinos (sódio e potássio) e hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) presentes na solução intersticial da pasta de cimento no betão. Estas reacções, que são de dissolução, ocorrem em resultado da grande solubilidade que as formas amorfas, desordenadas ou mal cristalizadas da sílica apresentam em soluções muito alcalinas. A reacção origina um gel hidroscópico alcalino que absorve água e expande, originando tensões internas no betão que provocam a sua fissuração [Santos Silva, 2005]. A expansão cessa quando o teor de humidade no betão for inferior a 4-8%, o que corresponde a um valor de humidade relativa de cerca de 85% [Ferreira, 2000].

Geralmente considera-se a existência de três tipos de RAA: reacções álcalis-sílica, reacções álcalis-silicato e reacções álcalis-carbonato. Estas reacções são destrutivas e manifestam-se através de fendilhação (ver figura A-1), podendo em casos extremos afectar a integridade estrutural.

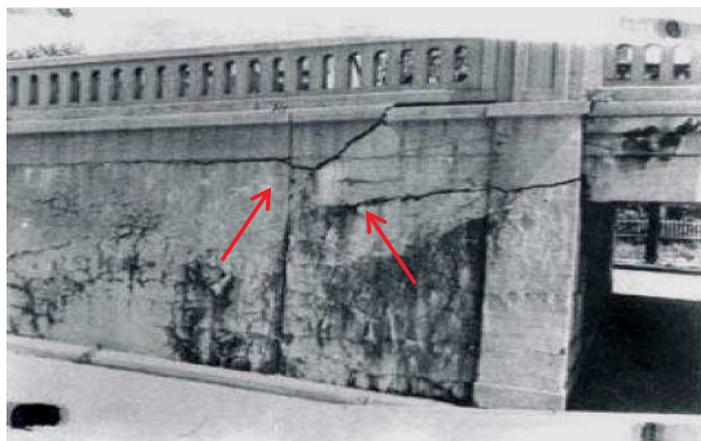


Figura 82 – Encontro de uma ponte que evidencia fendilhação [Ferreira, 2000].

#### A 1.1.2.1. Reacções álcalis-sílica

Nas reacções álcalis-sílica (RAS) intervêm formas de sílica amorfas (por ex.: opala<sup>10</sup>) ou mal cristalizadas (por ex.: calcedónia<sup>11</sup>) que se encontram presentes nos agregados [Santos Silva, 2005]. A reacção consiste num ataque a certas formas de sílica reactiva, que possuem uma estrutura mais ou menos

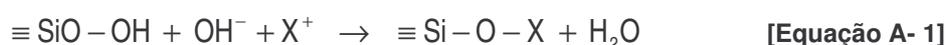
<sup>10</sup> Mineral de sílica criptocristalina a amorfa com quantidades de água variáveis ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [Glossário Geológico Ilustrado, 2006].

<sup>11</sup> Mineral de sílica fibrosa e criptocristalina, e por vezes mais especificamente aplicada a uma variedade, que ao microscópio óptico tem uma coloração castanho translúcido com brilho [Santos Silva, 2005].

desordenada e por isso instável num meio de elevado pH, como é a solução intersticial do betão. O ataque é feito pelos iões alcalinos (Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>) e hidroxilos (OH<sup>-</sup>) presentes na referida solução, do qual resulta um gel de silicato alcalino de complexidade variável.

A composição do gel álcalis-sílica varia muito: SiO<sub>2</sub> desde 28 a 86%, K<sub>2</sub>O desde 0,4 a 19%, Na<sub>2</sub>O desde 0 a 20% e CaO desde 0,1 a 60%. A presença de hidróxido de cálcio parece ter um papel essencial para a formação do gel, e a composição deste possui uma grande influência na sua mobilidade e consequentemente na sua capacidade para gerar tensões internas [Bensted et al, 2002].

Esquemáticamente a RAS pode representar-se pela reacção de neutralização dos grupos silanol ácidos (-Si-OH) pelos iões hidroxilos e álcalis, seguida da ruptura das pontes siloxano (-Si-O-Si-) [Santos Silva, 2005]:



Em que X representa os iões Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>.



A velocidade do ataque dependerá da concentração dos hidróxidos alcalinos na solução intersticial e da estrutura da sílica [Santos Silva, 2005].

O gel álcalis-sílica puro pode reagir com os iões cálcio (Ca<sup>2+</sup>) provenientes da portlandite ou de outros produtos de hidratação do cimento originando em torno dos agregados um complexo branco e opaco – gel de silicato de cálcio, sódio e potássio – com capacidade para absorver água. O consequente aumento de volume, à medida que mais água é absorvida, gera forças expansivas que originam tensões de tracção dentro do betão e provocam a sua fissuração [Ferreira, 2000; Santos Silva, 2005]. A abertura de fendas normalmente demora muitos anos e é precedida pelo destacamento da superfície do betão [Ferreira, 2000].

#### **A 1.1.2.2. Reacções álcalis-silicato**

A reacção álcalis-silicato, também designada por reacção álcalis-sílica de expansão lenta e retardada, é semelhante à RAS, no entanto, neste caso o constituinte reactivo do agregado não é a sílica livre, mas a sílica constituinte de sistemas siliciosos polifásicos (ex.: granitos, xistos, grauvaques<sup>12</sup>) [Reis e Silva, 1999; Santos Silva, 2005].

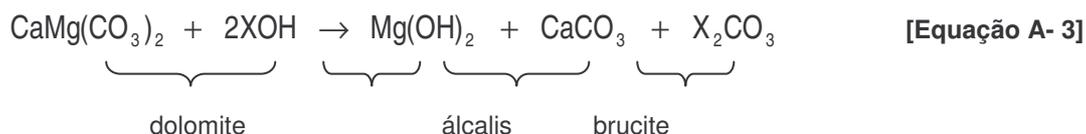
---

<sup>12</sup> Rocha sedimentar de cores cinza a esverdeada devido aos minerais máficos e fragmentos de rocha que a compõe. O elemento característico do grauvaque é a matriz de granulometria fina, formada pelo intercrescimento de clorite e sericite e grãos do tamanho de selite de quartzo e feldspato [Glossário Geológico Ilustrado, 2006].

Este tipo de reacção é mais lenta do que a álcalis-silica, podendo coexistir os dois tipos de reacção no betão, pois normalmente nas rochas contendo filossilicatos<sup>13</sup> existe quartzo microcristalino [Santos Silva, 2005].

### A 1.1.2.3. Reacções álcalis-carbonato

A reacção álcalis-carbonato (RAC) envolve a reacção dos iões hidroxilos e alcalinos do betão com certos calcários dolomíticos argilosos<sup>14</sup>, provocando uma desdolomitização<sup>15</sup> – decomposição do carbonato duplo de cálcio e magnésio – que pode ser representada pela seguinte reacção [Santos Silva, 2005]:



onde X representa os iões sódio ou potássio.

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

### A 1.1.3. Mecanismos de corrosão das armaduras

O betão confere ao aço uma acção protectora de dupla natureza:

- constitui uma barreira física entre o aço das armaduras e o meio exterior;
- possibilita a formação de uma película passivante à superfície das armaduras, devido à elevada alcalinidade do meio, que impede a corrosão do aço no betão [Conserv. Reabilit. Edifícios, 2006].

No entanto, apesar da protecção que o betão confere ao aço das armaduras, verifica-se que a presença de agentes agressivos no meio ambiente ou a sua adição durante o fabrico de betão, podem destruir a camada protectora de passivação e originar a corrosão das armaduras.

Actualmente, a corrosão das armaduras do betão, devida à carbonatação do betão de recobrimento ou à presença de cloretos, é a principal causa de degradação das estruturas de betão em Portugal. A recuperação destas estruturas leva, na maioria dos casos, à remoção de todo o betão carbonatado ou contaminado e à sua substituição [Conserv. Reabilit. Edifícios, 2006].

---

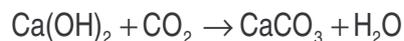
<sup>13</sup> Subdivisão do grupo dos silicatos. A estrutura cristalina apresenta camadas paralelas de que resulta clivagem basal perfeita. Pertencem a esta divisão as micas, clorites e cloritóides, talco, serpentina e a pirofilita, bem como minerais das argilas (caulinites, montmorilonóides e ilites) [Glossário Geológico, 2006].

<sup>14</sup> Os dolomitos são rochas sedimentares (> 50% de carbonatos), em que o carbonato duplo de cálcio e magnésio (dolomite) entra em quantidade superior à do carbonato de cálcio [Glossário Geológico, 2006].

<sup>15</sup> Processo geoquímico em que o magnésio de dolomitos ou calcários dolomíticos é substituído por cálcio.

### A 1.1.3.1. Carbonatação

A carbonatação é o processo pelo qual o dióxido de carbono presente na atmosfera reage na presença de humidade com os minerais do cimento hidratado. O CO<sub>2</sub> reage principalmente com o material hidratado, nomeadamente o hidróxido de cálcio para formar carbonato de cálcio:



[Equação A- 4]

Na realidade o agente agressivo é o ácido carbónico porque o CO<sub>2</sub> gasoso não é reactivo. A reacção poderá ocorrer em três fases. Na primeira fase, o CO<sub>2</sub> difunde-se para o interior do betão. Na segunda fase, o CO<sub>2</sub> reage com as moléculas de água, e numa terceira fase, o produto resultante, ácido carbónico, reage com os componentes alcalinos do betão. A carbonatação penetra para além da camada superficial muito lentamente, à medida que a humidade libertada da reacção acima descrita, se difunde para fora para preservar o equilíbrio da humidade entre a atmosfera e o interior do betão [Salta e Fontinha, 1996].

O processo traduz-se num progressivo abaixamento do valor de pH do betão [Conserv. Reabilit. Edifícios, 2006] que por si só, não causa a deterioração do betão, no entanto em conjunto com outros mecanismos pode contribuir para a debilitação de estruturas do betão. No que diz respeito à durabilidade, a importância da carbonatação reside no facto de reduzir o pH da solução intersticial do betão de valores de 12.6 a 13.5 para um valor inferior a 9.0 [Richardson, 1988]. Quando todo o Ca(OH)<sub>2</sub> estiver carbonatado, o valor de pH é reduzido para 8.3 [Papadakis, 1992].

Uma vez que o interior do betão é um meio extremamente alcalino, o aço presente no betão armado tende a criar uma fina camada de óxido, denominada de camada de passivação, que adere fortemente ao aço, protegendo-o da reacção com o oxigénio e a água. Para que esta camada protectora se mantenha intacta é necessário que o betão mantenha um pH elevado.

No entanto, se ocorrer carbonatação, o pH tende a baixar e o filme de óxido protector, que se forma sobre as armaduras durante a moldagem da estrutura, começa a ser destruído, deixando o aço exposto à corrosão [Conserv. Reabilit. Edifícios, 2006].

Iniciada a corrosão, os óxidos e hidróxidos de ferro que se formam, ao aumentarem de volume provocam a expulsão ou delaminação da camada de recobrimento das armaduras, e conseqüentemente surgem fissuras e manchas de ferrugem que adulteram a construção e que, com o passar do tempo, levam à perda de resistência da estrutura, com o inerente risco de colapso.

O principal factor que controla o processo carbonatação, é a difusividade da pasta de cimento endurecido. A difusividade é função do sistema poroso. Daí que, o tipo de cimento, a razão água/cimento e o teor de humidade sejam factores importantes [Ferreira, 2000].

Um método comum e simples para avaliar a profundidade de carbonatação de uma superfície recentemente exposta, resulta da aplicação de uma solução de fenolftaleína diluída em álcool na superfície exposta do betão. O Ca(OH)<sub>2</sub> livre reage tornando-se cor de rosa, enquanto que as partes carbonatadas permanecem incolores – figura 85.



Figura 83 – Amostra de betão sujeita ao teste de carbonatação.

### A 1.1.3.2. Cloretos

O ataque dos cloretos distingue-se dos restantes tipos de ataques químicos, pois neste caso a sua acção principal é ao nível da corrosão das armaduras, sendo a deterioração do betão na região circundante apenas uma consequência desta corrosão [Ferreira, 2000]. Este problema é sem dúvida, uma das causas principais de deterioração das estruturas de betão armado.

Os cloretos podem ter uma origem interna – incorporação no betão fresco a partir dos agregados contaminados, da água da amassadura ou através da utilização de adjuvantes com estes (são ex.:  $\text{CaCl}_2$ ) [Bouny, 1998], ou origem externa – introdução no betão por difusão através dos poros no estado líquido ou gasoso [Conserv. Reabilit. Edifícios, 2006].

Apesar de ainda não se saber ao certo o mecanismo pelo qual os iões cloro se fixam ao betão, parte dos cloretos fixam-se quimicamente e são incorporados nos produtos de hidratação do cimento e uma outra parte é fixada fisicamente e absorvidos na superfície dos microporos [Tang, 1996]. Mas apenas os cloretos livres, que ocupam uma terceira parte, é que são capazes de destruir a camada de passivação sobre a armadura de aço, e dar origem ao processo de corrosão [Ferreira, 2000].

Os cloretos que penetram no betão reagem quimicamente com os aluminatos, e por isso a sua concentração está intimamente ligada ao tipo de cimento (teor de C3A e C4AF) [Bouny, 1998].



Figura 84 – Corrosão de um pilar num cais [Lima, 1998].

## A 1.1.4. Ataques ácido e básico

### A 1.1.4.1. Soluções ácidas

O ataque ácido resulta de uma reacção entre a solução atacante (com pH < 7) e os compostos hidratados do betão (hidróxido de cálcio, silicatos hidratados de cálcio e aluminatos hidratados de cálcio), conduzindo à formação de compostos secundários que são lixiviados do betão, ou permanecem numa forma não aderente ao betão, resultando na perda gradual de resistência [Gutt, 1997, Sousa Coutinho, 1998]. Apesar de todos os compostos do OCP serem susceptíveis de serem degradados, o hidróxido de cálcio é normalmente aquele que sofre um ataque mais vigoroso.

Em função do tipo de ácido (ver quadro 13), o ataque poderá ser unicamente ácido, ou então seguido de um ataque salino. Neste último caso a agressividade dos ácidos depende da solubilidade dos sais formados [FD P 18-011, 1998].

Quadro 13 – Substâncias que provocam o ataque químico no betão [Neville, 1995].

Ácidos	
Inorgânicos	Orgânicos
Carbónico	Acético
Hidroclórico	Cítrico
Hidrofluórico	Fórmico
Nítrico	Húmico
Fosfórico	Láctico
Sulfúrico	Tânico
Outras substâncias	
Cloretos de alumínio	Gorduras animais e vegetais
Sais de amoníaco	Óleos vegetais
Sulfuretos de hidrogénio	Sulfatos

Devido à elevada alcalinidade do betão, o ácido não consegue penetrar no betão denso sem ser neutralizado à medida que penetra para o interior. Deste modo, não pode provocar a deterioração do betão no interior sem que, a pasta de cimento na superfície esteja completamente destruída. A velocidade de penetração é inversamente proporcional à quantidade de material capaz de neutralizar o betão, tal como o hidróxido de cálcio, gel C-S-H, e agregados [Ferreira, 2000].

O ácido atacante, normalmente deposita o produto de reacção (sal) na superfície do betão. Por exemplo, o ácido sulfúrico reage com o hidróxido de cálcio do cimento, produzindo sulfato de cálcio que é depois depositado como gesso [Ferreira, 2000]:



A reacção pode ainda prosseguir, resultando na cristalização do produto da reacção, que origina forças expansivas [FD P 18-011, 1998; Ferreira, 2000]. Por exemplo, quando o sulfato de cálcio reage com os aluminatos de cálcio hidratados no cimento, formando trissulfoaluminato de cálcio hidratado (também conhecido por etringite). A subsequente cristalização do sulfoaluminato de cálcio, pode provocar a rotura expansiva do betão [Ferreira, 2000]:



Por sua vez, os ácidos que não contém o ião sulfato, causam uma corrosão ácida que poderá não ter uma acção expansiva. Por exemplo, os ácidos orgânicos, que geralmente são mais agressivos que os ácidos inorgânicos [FD P 18-011, 1998], exercem um efeito nocivo no betão pois provocam a produção de uma massa sem coesão e com pouca resistência em que o cimento é dissolvido [Ferreira, 2000].

As águas ácidas, devido à presença de dióxido de carbono, ácidos orgânicos ou inorgânicos, são mais agressivas para o betão, uma vez que o grau de ataque aumenta como o aumento da acidez e a diminuição do valor de pH.

Uma boa resistência a soluções ácidas é obtida com a utilização de cimentos com baixos teores em aluminato tricálcico e teores moderados em silicato tricálcico limitando assim o teor em portlandite do betão [FD P 18-011, 1998].

#### **A 1.1.4.2. Soluções básicas**

Os betões fabricados com OCP geralmente resistem bem a soluções básicas (pH > 7) de concentração moderada (ex.: NaOH<10%); os fabricados com OCP compostos resistem, à priori, um pouco melhor a estas soluções. No entanto, algumas precauções (endurecimento cuidado, impermeabilidade) devem ser tomadas se o betão tem uma das faces em contacto com a solução básica, e a outra face sujeita à evaporação. Nestes casos, a acumulação de sais pode provocar degradação, mesmo em baixas concentrações [FD P 18-011, 1998].

## **ANEXO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E FÍSICO-QUÍMICA DE BETÕES**

---

A caracterização das propriedades do betão pode ser feita com recurso a diversas técnicas que requerem uma observação a nível macroscópico e/ou microscópico consoante, por exemplo, se tratam de propriedades mecânicas ou análises ao nível da sua microestrutura.

A avaliação macroscópica é por vezes insuficiente para explicar a ocorrência de alguns fenómenos. Assim, é frequente fazer também uma avaliação química e física, a nível microscópico, que se centra essencialmente na zona de transição entre o agregado e a matriz.

### **A 2.1. Resistência à compressão**

A resistência à compressão de um material é medida através da sua tensão de ruptura. A rotura de um material de construção pode ser definida essencialmente por dois aspectos: separação de um sólido contínuo em dois ou mais pedaços distintos ou por um estado de deformação ou de fissuração de tal modo excessivo que o material já não é utilizável.

No ensaio de resistência à compressão, a cada provete é aplicada uma carga de uma forma gradualmente crescente, de modo contínuo, sem choques ao ritmo de  $2400 \pm 200$  N/s até à rotura do provete, registando-se a força máxima de rotura por compressão. A partir desta é possível então determinar o valor de resistência à compressão (MPa) do betão, tendo em conta a dimensão do provete.

### **A 2.2. Módulo de elasticidade**

O módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão aplicada e a deformação resultante, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão.

Neste limite de reversibilidade o material é perfeitamente elástico e retorna completamente ao seu formato original, após a retirada da carga aplicada, devido ao realinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis. Tensões posteriores podem acarretar escoamento macromolecular com o rompimento de ligações secundárias entre cadeias adjacentes, resultando em deformações permanentes.

### **A 2.3. Difractometria de Raios X (DRX)**

A difracção de raios X é uma técnica muito importante e poderosa no campo da análise qualitativa e quantitativa dos materiais sólidos cristalinos.

Uma substância cristalina é caracterizada pela disposição regular dos seus átomos no espaço, definindo uma rede cristalina. Uma estrutura cristalina pode ser descrita como a repetição periódica indefinida nas três direcções do espaço de um motivo base formado por um átomo ou grupo de átomos e designado por célula unitária.

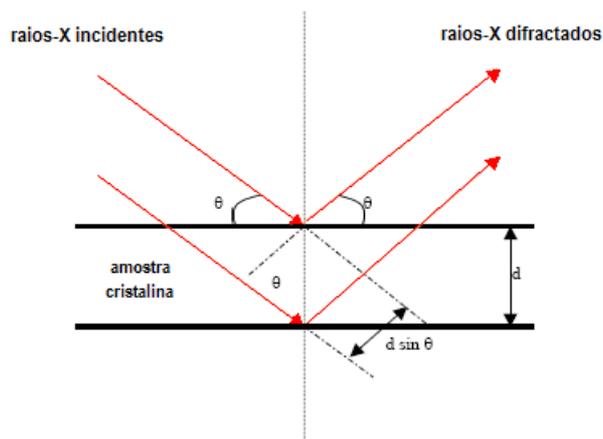


Figura 85 – Representação da Lei de Bragg.

O fenómeno de difracção dos raios X pelos cristais resulta de um processo de difusão, no qual os raios X são difundidos pelos electrões dos átomos sem variação do comprimento de onda. Porém, só se verificará radiação difractada, se forem satisfeitas certas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{[Equação A- 7]}$$

A lei de Bragg está na base da radiocristalografia, pois mostra como por medidas de ângulos de difracção se podem calcular as distâncias reticulares dos cristais, quando se conhece o comprimento de onda dos raios X utilizados.

Analisando a lei de Bragg, verifica-se que para ser aplicável na prática é necessário dispor de uma série de valores de  $\lambda$  ou de  $\theta$ . Para criar estas séries existem três métodos fundamentais de análise por difracção de raios X: método de Laue, método do cristal girante e método dos pó, sendo este o mais utilizado.

No método dos pó é utilizada uma radiação monocromática sobre uma amostra finamente moída, sendo a variável a detectar o ângulo  $\theta$ . Neste contexto, uma amostra de material reduzido a pó muito fino será constituída por milhares de cristalites diferentemente orientadas. Numa dada cristalite, se um conjunto de planos (h k l) fizer um ângulo  $\theta$  conveniente com a direcção dos raios X incidentes, ocorre reflexão numa direcção bem definida fazendo um ângulo  $2\theta$  com a direcção do feixe incidente. Então, dado existir uma repartição totalmente ao acaso das orientações dos planos reticulares de todas as cristalites, produz-se-á um diagrama de difracção muito simples.

Estes diagramas permitem uma análise qualitativa em termos de identificação das diversas fases cristalinas presentes numa substância. O facto de cada espécie cristalina ser caracterizada pelo seu diagrama de difracção e de, numa mistura, cada componente produzir o seu diagrama independentemente uns dos outros, confere a esta técnica vantagens muito importantes.

Outras vantagens da difracção de raios X são o facto de não ser destrutiva, requerer pequena quantidade de amostra, permitir a determinação directa das espécies cristalinas presentes no material analisado, e ainda permitir a distinção das diferentes variedades alotrópicas ou polimórficas de um composto.

A análise qualitativa, além de determinar a natureza mineralógica de um material, pode também dar uma ideia, só pelo aspecto dos diagramas, do grau de cristalinidade dos compostos presentes e do seu grau de finura.

A identificação de compostos químicos é feita por comparação com diagramas de difracção padrões (diagramas JCPDS).

No entanto, quando se trata de uma mistura, é frequente levantarem-se alguns problemas na identificação de todos os constituintes, dificuldade que aumenta com o número destes. Para tal contribuem vários factores: sobreposição de riscas que alteram as relações de intensidade; espécies existentes em fraca proporção, cujas riscas mais intensas ficam mascaradas pelas dos outros compostos; presença de substâncias cujas reflexões são muito fracas; ocorrência de soluções sólidas, etc.

No que concerne à análise quantitativa, o seu princípio baseia-se no facto de que, no diagrama de difracção de raios X de uma mistura, a relação das intensidades das riscas das diferentes fases depende da concentração destas na mistura. Então, por comparação com misturas de concentrações conhecidas, torna-se possível o cálculo das proporções das mesmas fases noutras misturas, por medidas das intensidades relativas das riscas.

## **A 2.4. Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)**

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica em que as variações numa amostra (ganho ou perda) são determinadas em relação a uma variação contínua e uniforme de temperatura. Existem três modos de termogravimetria, mas a maior parte dos estudos refere-se ao modo de termogravimetria dinâmico, em que a amostra é aquecida num ambiente em que a temperatura vai subindo, de preferência, com velocidade linear [Salta, et al., 1994].

A curva termogravimétrica, resultante da variação de massa em função da temperatura, fornece informações acerca da estabilidade térmica e composição de qualquer composto intermédio que se forme, e da composição do resíduo se o houver.

O termo estabilidade térmica é definido como a propensão de uma substância para manter as suas propriedades o mais inalteradas possível com o aquecimento.

Numa curva típica de termogravimetria, quando ocorre uma perda de massa são visíveis duas temperaturas características de qualquer reacção não isotérmica: a temperatura inicial ( $T_i$ ) à qual a variação de massa cumulativa atinge um valor que já é detectado pela termobalança, e a temperatura final ( $T_f$ ) que corresponde à temperatura na qual a variação de massa cumulativa atinge o seu valor máximo, correspondendo à reacção completa da transformação que ocorre aquela temperatura. Para uma velocidade de aquecimento uniforme,  $T_f$  deve ser maior que  $T_i$  e a diferença  $T_f - T_i$  é denominada de intervalo de reacção [Salta, et al., 1994].

Na termogravimetria convencional, a massa da amostra ( $m$ ), é continuamente registada em função da temperatura,  $T$ , ou tempo,  $t$ :

$$m = f(T \text{ ou } t)$$

[Equação A- 8]

É possível medir quantitativamente as variações de massa pela determinação da distância, no eixo de massa da curva TG, entre dois pontos de interesse ou entre dois níveis horizontais de massa.

Na termogravimetria diferencial (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo,  $dm/dt$ , ou em relação à temperatura,  $dm/dT$ , podem ser registadas em função do tempo ( $t$ ) ou temperatura ( $T$ ):

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad \text{ou} \quad \frac{dm}{dT} = f(T \text{ ou } t) \quad \text{[Equação A- 9]}$$

Nestas curvas derivadas da curva TG, obtêm-se uma série de picos, em vez da curva em patamares, em que as suas áreas são proporcionais à variação de massa na amostra.

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica em que a temperatura da amostra, comparada com a de um material termicamente inerte, é registada em função dela própria, do material inerte ou da temperatura do forno a que é aquecida ou arrefecida a velocidade uniforme. As variações na temperatura da amostra são devidas a transições de entalpia endotérmicas ou exotérmicas, a reacções devidas a alterações de fase (fusão, inversão da estrutura cristalina, ebulição, sublimação e vaporização), reacções de desidratação, decomposição (ou dissociação), oxidação e redução, destruição da estrutura cristalina, etc. [Salta et al., 1994].

As variações de temperatura ocorridas durante estas alterações químicas ou físicas são detectadas por um método diferencial, e sendo a temperatura da amostra e da referência, respectivamente,  $T_a$  e  $T_{ref}$ , a diferença entre as temperaturas ( $T_a - T_{ref}$ ) é a função que é registada.

A curva DTA consiste numa série de picos dirigidos para cima e para baixo no eixo  $\Delta T$  ( $T_a - T_{ref}$ ) ou de fluxo de calor. As posições (no eixo da temperatura ou eixo X), forma e número de picos são utilizadas para identificação qualitativa de uma substância, enquanto que as áreas do picos, dado que estão relacionadas com a entalpia da reacção, são utilizadas para a determinação quantitativa da substância reactiva ou para determinações termomecânicas.

Por vezes uma única técnica de análise térmica pode não fornecer informação suficiente sobre um determinado sistema, sendo bastante comum complementar, por exemplo, dados de DTA com a termogravimetria. Assim, as técnicas de análise térmica simultânea são extremamente úteis, dado que se obtêm vários tipos de dados a partir da mesma amostra em condições de pirólise idênticas.

## A 2.5. Espectrofotometria de Absorção Atómica (EAA)

A técnica de Absorção Atómica é bastante utilizada quando se pretende determinar pequenas quantidades de elementos presentes numa amostra, devido às suas inúmeras vantagens: boa sensibilidade, elevada selectividade, relativa liberdade de interferências, boa segurança e precisão aceitável.

O princípio fundamental desta técnica baseia-se na introdução da amostra, sob a forma de solução homogénea, no sistema de atomização (neste caso, a chama), no qual sofre reacções térmicas e químicas originando a dissociação das moléculas em átomos livres. Quando uma radiação, de determinado comprimento de onda, atravessa o vapor contendo esses átomos livres no estado fundamental, ocorre uma

diminuição da energia radiante correspondente à energia dos fotões ( $h\nu$ ) necessários à excitação dos átomos relativos aos comprimentos de onda específicos [Salta et al., 1994].

É possível relacionar a absorção da energia radiante com a concentração através da lei de Lambert-Beer:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = \epsilon l C$$

[Equação A- 10]

em que,

A – absorvância;  $\epsilon$  – coeficiente de absorção molar ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ );  
 $I_0$  – intensidade de radiação emitida pela lâmpada;  $l$  – comprimento da célula (cm);  
 $I_t$  – intensidade de radiação transmitida; C – concentração da espécie absorvente ( $\text{mol.dm}^{-3}$ ).

### Métodos microscópicos

O estudo da deterioração do betão por métodos microscópicos é importante para conhecer e perceber as características típicas dos vários mecanismos típicos de degradação de modo a fazer um diagnóstico apropriado [Jakobsen, 2000]. A microscopia óptica fornece informação em termos de fissuras e porosidade presente, enquanto que a microscopia electrónica de varrimento proporciona informação em termos de composição química dos constituintes.

A combinação das microscopias óptica e electrónica de varrimento no estudo das reacções sulfáticas nos betões permite elucidar diferentes características microestruturais possibilitando ainda a distinção dos dois tipos de ataques sulfáticos possíveis (interno e externo).

## A 2.6. Microscopia Óptica (MO)

A caracterização das propriedades microestruturais dos materiais exige, na maior parte dos casos, que haja uma correlação entre as suas características macroscópicas e os fenómenos que ocorrem à escala microscópica e submicroscópica. A avaliação a esta escala é feita recorrendo ao microscópio óptico, que possibilita não somente a ampliação de imagens, como também a obtenção de um conjunto de informações sobre a estrutura do material, como a cor, dimensão, porosidade, fissuração, etc..

No caso das amostras a analisar serem opacas, o que não permite a sua observação directa pelo microscópio corrente, existem duas técnicas que podem ser utilizadas: a microscopia de reflexão e a microscopia de transmissão. No presente estudo, as amostras de betão foram analisadas pela técnica de reflexão.

No entanto, apesar das informações que se pode obter, os microscópios ópticos utilizados na observação e estudo da matéria, apresentam limitações não apenas no que respeita à resolução máxima que é possível obter, mas fundamentalmente ao conteúdo de informação que as características ópticas de um material pode revelar.

### **A 2.6.1. Microscopia de reflexão**

A microscopia de reflexão baseia-se no facto de, quando as propriedades ópticas de um meio mudam abruptamente, somente parte da luz passa através dele, sendo a restante reflectida na descontinuidade dos dois meios. A proporção de luz que se transmite e que se reflecte depende das características do corpo e, em particular, da sua superfície, do ângulo de incidência e do estado de polarização da luz.

O sistema de iluminação é constituído pela fonte de alimentação, condensador, filtros e iluminador. Normalmente, é utilizada a lupa estereoscópica ou binocular para este tipo de observações. A observação à lupa binocular permite observar algumas características gerais como minerais constituintes, análise de texturas superficiais, etc.. Sendo uma técnica relativamente expedita e pouco dispendiosa, recorre-se a ela, habitualmente, as fases preliminares de um estudo, pois possibilita uma primeira caracterização geral dos materiais. Em microscopia óptica de reflexão é necessário que as superfícies a observar estejam planas e polidas.

### **A 2.7. Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)**

O microscópio electrónico de varrimento é um poderoso instrumento, pois permite obter não só valores de resolução incomparavelmente superiores aos dos microscópios ópticos (na ordem dos micrómetros e submicrómetros), como também permite a obtenção de outro tipo de informação de grande interesse acerca das características da amostra, como a composição e a topografia.

O domínio de aplicação do MEV é bastante vasto e a sua crescente utilização deve-se às inúmeras vantagens que apresenta, como as facilidades operacionais de utilização (possibilidade de observação de amostras de grande dimensões, na ordem do cm<sup>3</sup>, com necessidade de reduzida ou nula preparação das mesmas), e à quantidade de informação que é possível obter (grande quantidade de informação proveniente dos diversos tipos de sinais obtidos a partir da interacção do feixe de electrões com a superfície da amostra, assim como elevada resolução numa vasta gama de ampliações, de amostras com superfícies bastantes irregulares e topografia complexa) [Salta et al., 1994].

No entanto nem todas as amostras (materiais) podem ser observadas ao MEV, existindo algumas exigências, nomeadamente: estabilidade nas condições de vácuo em que são observadas (10<sup>-4</sup> Pa); boa condutividade eléctrica superficial (o que pode requerer a aplicação de um revestimento condutor); estabilidade física e química nas condições de observação, ou seja, na interacção com o feixe electrónico.

Enquanto que nos microscópios de transmissão convencionais o feixe irradia toda a amostra, e são as alterações produzidas no feixe por interacção com esta que vão ser convertidas na imagem, nos microscópios de varrimento o feixe irradia apenas um ponto da amostra. O feixe percorre sistematicamente toda a amostra por um processo de varrimento, e a interacção do feixe com a amostra gera sinais que podem ser medidos por detectores apropriados. A imagem forma-se ponto por ponto em tubos de raios catódicos nos quais o feixe de electrões se move de um modo sincronizado com o movimento do feixe de radiação do microscópio de modo que a cada ponto do objecto corresponde um ponto da imagem.

Estes diversos tipos de sinais, permitem realizar imagens da morfologia, composição (de acordo com o número atómico), estrutura cristalina e da variação da composição elementar, desde que ao MEV seja

associado um espectrómetro de raios X. Estas informações obtidas em simultâneo, podem ser directamente correlacionadas com a morfologia da superfície.

A versatilidade e a grande quantidade de informação que é possível obter com um microscópio electrónico, na caracterização de materiais, deriva assim da grande variedade de interações que podem ocorrer entre o feixe de electrões e a amostra.

Na microscopia electrónica de varrimento podem ser usados na caracterização dos materiais dois modos de observação: electrões secundários e electrões retrodifundidos.

Designam-se por electrões secundários (ES) os electrões emitidos a partir da superfície da amostra com energia inferior a 50 eV. Estes electrões têm origem nos processos de interacção dos electrões primários (incidentes) e retrodifundidos com os electrões de menor energia de ligação, e provêm de uma vizinhança próxima do ponto de impacto do feixe electrónico.

Os metais, que possuem electrões mais fracamente ligados, emitem melhor que as substâncias em que os electrões se ligam mais firmemente aos átomos, caso dos compostos orgânicos. Por este motivo, a superfície das amostras é recoberta com finas películas metálicas. Como o detector se localiza num dos lados da câmara de observação, a intensidade do sinal recolhido é maior para os pontos das superfícies viradas para o detector. Por este motivo, o método é ideal para revelar a topografia das superfícies.

A imagem de ES apresenta um forte contraste topográfico, apresentando-se o relevo da amostra com um aspecto semelhante ao que teria à observação visual directa ou com a lupa. O MEV, no seu modo de funcionamento mais habitual (imagem de electrões secundários) permite obter imagens semelhantes às obtidas por microscopia óptica de reflexão mas numa gama de ampliações que vai desde 10x a 300.000x e com uma profundidade de campo superior [Santos Silva, et al., 1994].

Os electrões retrodifundidos (ER) são os electrões do feixe que, através de sucessivas colisões elásticas com os átomos da amostra são desviados do seu trajecto o suficiente para se libertar da amostra e reentrar no vácuo da câmara de observação (retro-difusão). Como se trata de electrões do feixe de radiação do microscópio, desviados por colisões elásticas, a sua energia é muito maior que a dos electrões secundários. Estes electrões penetram na amostra a maior profundidade e são deflectidos mais intensamente nas regiões de maior densidade de massa. Portanto, a intensidade do sinal reflecte não apenas a topografia da amostra mas também a sua composição química.

As resoluções típicas situam-se na ordem de alguma centenas de nanómetros, bastante inferiores às resoluções obtidas por ES.

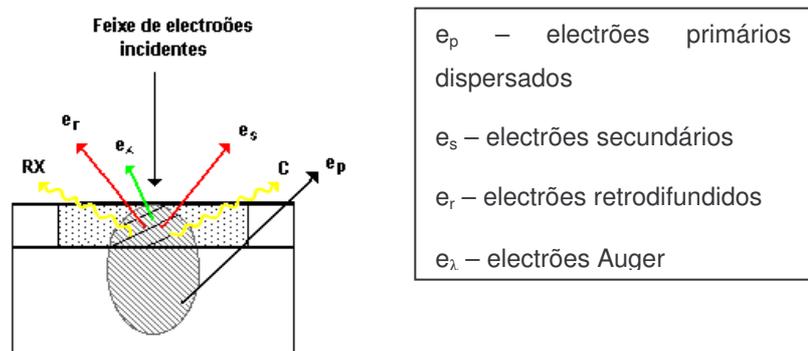


Figura 86 – Radiações emitidas pela amostra em análise no MEV

### **A 2.7.1. Microanálise de raios X por dispersão de energia (EDS)**

A espectrografia de raios X por dispersão de energia (EDS) permite a realização de uma análise química elementar em termo quantitativos, semiquantitativos e qualitativos.

A análise qualitativa corresponde à identificação dos elementos presentes num ponto ou numa determinada área da superfície da amostra sobre a qual incide o feixe electrónico, obtendo-se um espectro de RX. A análise destes espectros é feita com recurso a bibliotecas de espectros, tornando todo o processo bastante simples e rápido.

A determinação da composição elementar quantitativa é feita por comparação da intensidade das riscas espectrais características da amostra com a intensidade das mesmas riscas obtidas nas mesmas condições instrumentais, em amostras de elementos puros ou de composição bem conhecida.

Em relação à análise semiquantitativa pode-se dizer que é semelhante à análise quantitativa, diferindo desta apenas no facto de recorrer a espectros de referência ou a intensidades padrão calculadas teoricamente. Este tipo de análise é vulgarmente usada, pois permite obter uma estimativa bastante aproximada da composição real e por ser rápida.

## ANEXO 3. CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE BETÕES POR MICROSCOPIA ÓPTICA E MEV/EDS

### A 3.1. Preparação das amostras de betão

Das composições utilizadas neste estudo foram retiradas provetes para análises aos microscópios óptico e electrónico, de modo a se obter dois tipos de superfície de observação: polida e de fractura, como está esquematizado na figura 89.



Figura 87 – a) Pormenor de uma carote extraída de um dos provetes de betão; com indicação dos provetes de superfície b) de fractura e c) polida, retirados da carote.

#### □ Superfície de fractura

Os provetes de superfície de fractura foram obtidos por fracturação de pequenas carotes extraídas dos cilindros de betão, de modo a obter-se um fragmento com dimensão de aproximadamente 1,5 cm. Após a fracturação, foram mantidos 14 dias em álcool de modo a garantir o término do processo de hidratação. Posteriormente foram recobertos com carbono de modo a poderem ser observadas ao MEV.



Figura 88 – Sequência de operações efectuadas para a preparação de uma superfície de fractura: (a) fracturação da amostra; (b) metalização com carbono.

#### □ Superfície polida

Os provetes de superfície polida foram obtidos por corte de um fragmento com dimensão aproximada de 2 cm. Após o corte foram igualmente mantidos 14 dias em álcool. Posteriormente foram impregnados com uma resina epoxy e polidos, primeiramente com óxido de alumínio e depois com pasta de diamante de 6 e 3  $\mu\text{m}$ , respectivamente, para obter uma superfície perfeitamente plana e impregnada. Por fim foram recobertos com uma liga de ouro-paládio, de modo a poderem ser observados ao MEV.



Figura 89 – Sequência de operações efectuadas para a preparação de uma superfície polida: (a) corte da superfície plana; (b) impregnação da amostra; (c) polimento com óxido de alumínio; (d) polimento com pasta de diamante de 6 e 3  $\mu\text{m}$ ; (e) metalização com ouro-paládio.

### A 3.2. Análise por Microscopia Óptica

Nas figuras 92 a 94 são apresentadas algumas imagens obtidas no microscópio óptico de superfícies polidas obtidas a partir de amostras retiradas das várias composições de betão estudadas.

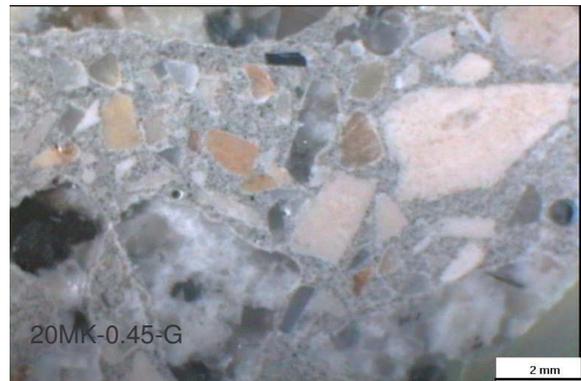


Figura 90 – Aspectos das observações ao MO, obtidas a uma ampliação 1x7.5, das superfícies polidas das amostras Ref-0.45-C, Ref-0.45-G, 20MK-0.45-C, 20MK-0.45-G e 20MK-SLK-G.

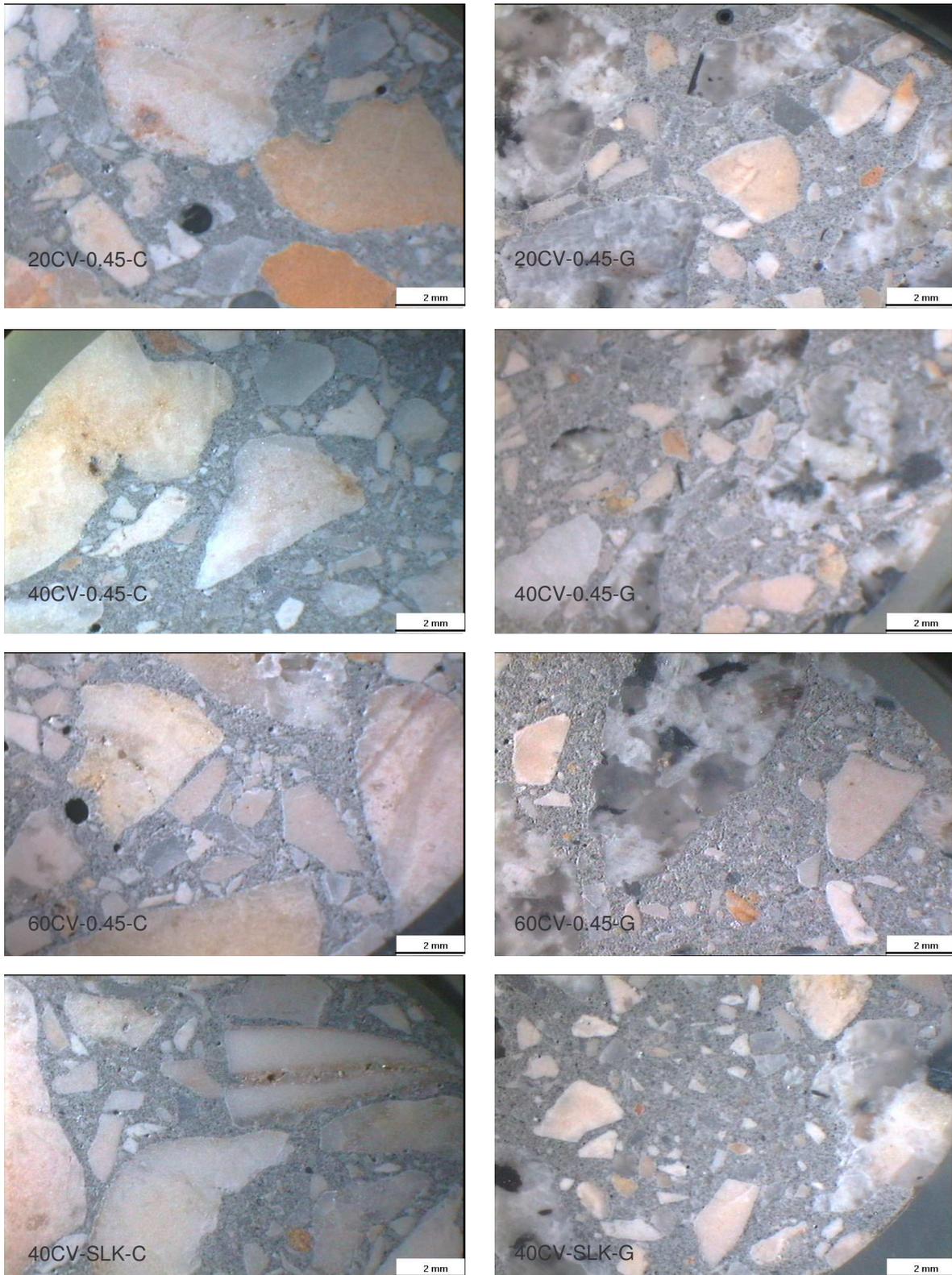


Figura 91 – Aspectos das observações ao MO, obtidas a uma ampliação 1x7.5, das superfícies polidas das amostras 20CV-0.45-C, 20CV-0.45-G, 40CV-0.45-C, 40CV-0.45-G, 60CV-0.45-C, 60CV-0.45-G, 40CV-SLK-C e 40CV-SLK-G.



Figura 92 – Aspectos das observações ao MO, obtidas a uma ampliação 1x7.5, das superfícies polidas das amostras Ref-0.55-C, Ref-0.55-G, 40CV-0.55-C e 40CV-0.55-G.

### A 4.1. Caracterização dos materiais

#### A – Teor de álcalis totais do cimento e adições

Para a determinação do teor de álcalis totais no cimento e nas adições minerais recorreu-se a vários procedimentos experimentais de modo a obter o valor mais rigoroso possível.

O primeiro método operatório utilizado [RGCU,2005] foi desenvolvido com base numa norma francesa de métodos de ensaios em cimentos (NF EN 196-2). O procedimento consiste num ataque ácido com ácido nítrico diluído 1/50 (1,2 mol/l). Para tal adicionou-se a 1 g de amostra, 100 cm<sup>3</sup> de água destilada e colocou-se em agitação durante 2 minutos. De seguida adicionou-se 40 cm<sup>3</sup> do ácido nítrico diluído e 60 cm<sup>3</sup> de água destilada, e deixou-se em agitação durante mais 30 minutos à temperatura ambiente.

Passado o tempo indicado foi verificado se o pH da solução era igual a 1. Nos casos em que esta condição não era verificada, era adicionada mais uma pequena quantidade de ácido nítrico diluído e agitada a solução durante 15 minutos, repetindo o procedimento até se obter um pH = 1.

O segundo e terceiro métodos foram baseados numa norma portuguesa de métodos de ensaios de cimentos [NP EN 196-21, 1990]. O primeiro destes procedimentos consiste em colocar 0,2 g de amostra em suspensão com 3 cm<sup>3</sup> de água e 20 cm<sup>3</sup> de ácido clorídrico diluído 1 + 9, num cadinho de platina, e evaporar até à secura num banho de areia. Posteriormente adicionou-se ao resíduo água quente e 2 cm<sup>3</sup> de ácido clorídrico diluído 1 + 9, filtrou-se a solução para um balão volumétrico de 100 cm<sup>3</sup> e lavou-se o resíduo com água ultra-pura quente até o balão estar quase cheio até à marca. Deixou-se arrefecer a 20<sup>o</sup> C e perpez-se o volume até à marca com água ultra-pura.

No segundo método desta norma colocou-se igualmente 0,2 g de amostra em suspensão com 3 cm<sup>3</sup> de água mas desta vez com 5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado e 15 cm<sup>3</sup> de ácido fluorídrico concentrado. Evaporou-se até à secura no banho de areia, adicionando posteriormente ao resíduo água quente e 2 cm<sup>3</sup> de ácido clorídrico 1 + 19, e seguindo o modo operatório de filtração como o indicado no procedimento anterior.

Em todos os casos a determinação das concentrações de sódio e potássio foi efectuada por EAA com recurso a um espectrofotómetro de absorção atómica “Shimadzu AA-6300”. O cálculo do teor de álcalis é efectuado de modo análogo ao apresentado no Anexo 5 para os betões.

Todo o material corrente de laboratório utilizado foi previamente lavado com ácido nítrico 6M e água ultra-pura. E quando a determinação por EAA não foi feita de imediato, as soluções foram transferidas para frasco de polietileno.

Quadro 14 – Teor (em %) de Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O<sub>eq.</sub>, utilizando os três métodos de ataque ácido para o cimento e adições minerais e determinados por EAA.

Método utilizado	Amostras	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% Na <sub>2</sub> O <sub>equiv.</sub>
Ataque com HNO <sub>3</sub>	CEM	0,1118	0,6698	0,55
	CV	0,0238	0,0246	0,04
	MK	0,0238	0,0155	0,03
	FC	0,0053	0,0008	0,01
	ES	0,2019	0,5054	0,53
	SF	0,1049	0,1322	0,19
Ataque com HCl	CEM	0,1799	0,6218	0,59
	CV	0,2325	0,3353	0,45
Ataque com HF	CEM	0,0793	0,6395	0,50
	CV	0,4312	1,1795	1,21
	MK	0,1859	0,0750	0,24
	ES	0,1460	0,3246	0,36
	SF	0,2035	0,3891	0,46

### B – Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais (ATG/DTG) do cimento e das adições foram realizadas sob as amostras no seu estado original, não sendo necessário qualquer preparação especial uma vez que todas se encontravam numa granulometria < 106 µm.

Os termogramas foram traçados num sistema de análise térmica SETARAM TGA 92, sob atmosfera inerte (árgon – 3 l/h), com uma velocidade de aquecimento uniforme de 10<sup>o</sup> C/min, desde a temperatura ambiente até 1000<sup>o</sup> C, tendo-se utilizado, uma massa de aproximadamente 40 mg de amostra, correspondente a cerca de 2/3 do volume do cadinho de platina da termobalança.

As perdas de massa do cimento e adições nas respectivas gamas de temperatura, assim como a perda ao rubro (PR) são apresentadas no quadro 15, e os respectivos registos ATG/DTG nas figuras 95 a 100.

Quadro 15 – Perdas de massa (em %) determinadas por ATG.

Amostras	Gama de temperatura (° C)				
	25→220	220→350	350→500	500→900	P.R. <sup>16</sup>
	Perda de massa (%)				
Cimento	0,44	0,10	0,52	0,59	1,66
Cinzas volantes	-	-	-	-	1,10
Metacaulino	0,47	0,13	0,13	0,08	0,85
Fíler calcário	0,03	0	0	43,81	43,93
Escória granulada de alto-forno	0,86	0,21	0,16	0,52	1,75
Sílica de fumo	0,76	0,19	0,32	1,14	3,04

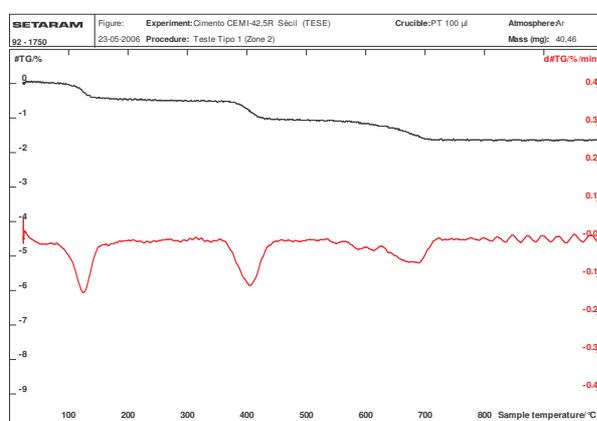


Figura 93 – Curvas termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do cimento CEM I 42.5R.

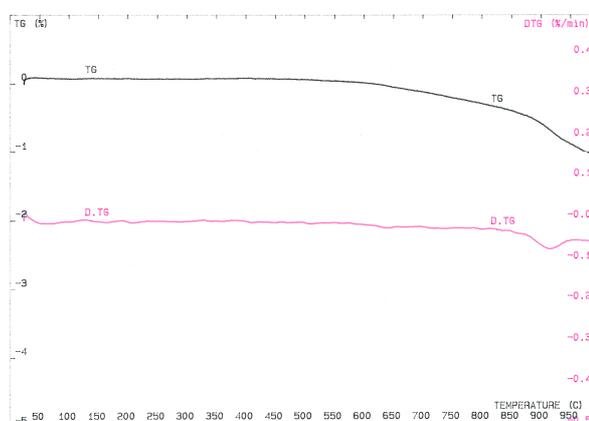


Figura 94 – Curvas termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das cinzas volantes.

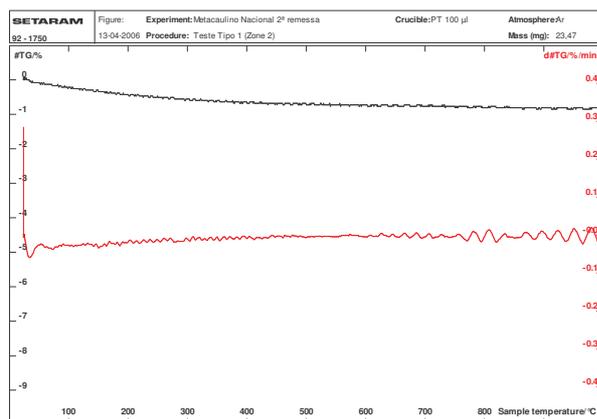


Figura 95 – Curvas termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do metacaulino.

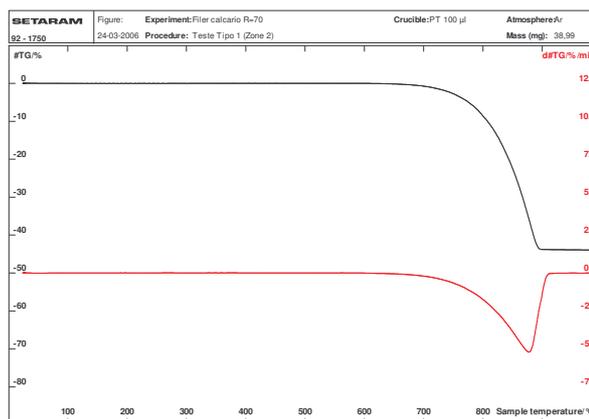


Figura 96 – Curvas termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do fíler calcário.

<sup>16</sup> Perda ao rubro é a perda de massa total sofrida pela amostra desde a temperatura ambiente até 1000° C.

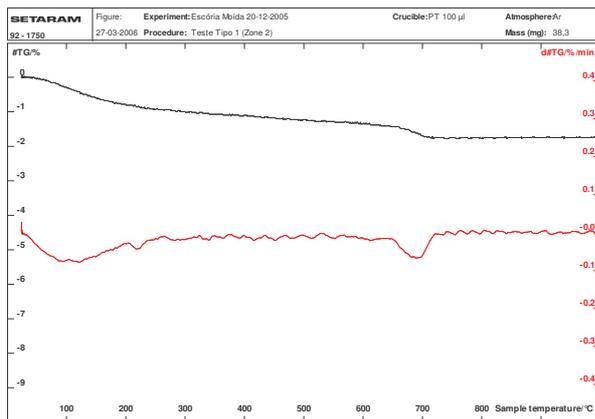


Figura 97 – Curvas termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da escória de alto-forno.

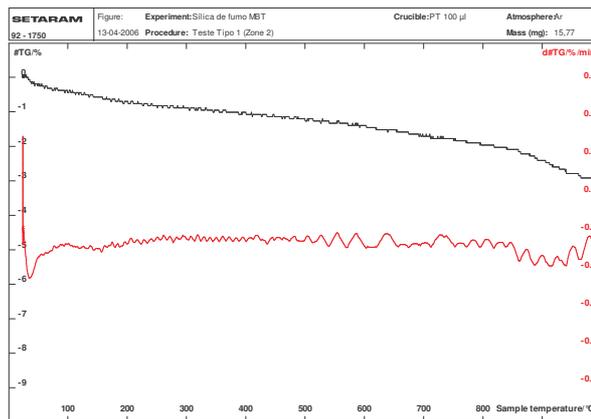


Figura 98 – Curvas termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da sílica de fumo.

### C – Análise mineralógica por difractometria de raios X (DRX)

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

De seguida apresentam-se os registos difractométricos obtidos do cimento, adições e agregados utilizados (figuras de 101 a 107), e um quadro com os principais picos identificados.

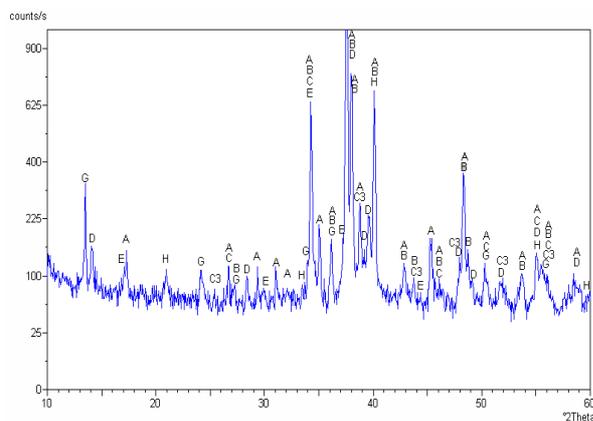


Figura 99 – Registo DRX do cimento CEM I 42.5 R (Notação: G - Gesso; D –  $C_4AF$ ; E – Bassanite; A –  $C_3S$ ; B –  $C_2S$ ; H – CH; C3 -  $C_3A$ ; C – Calcite)

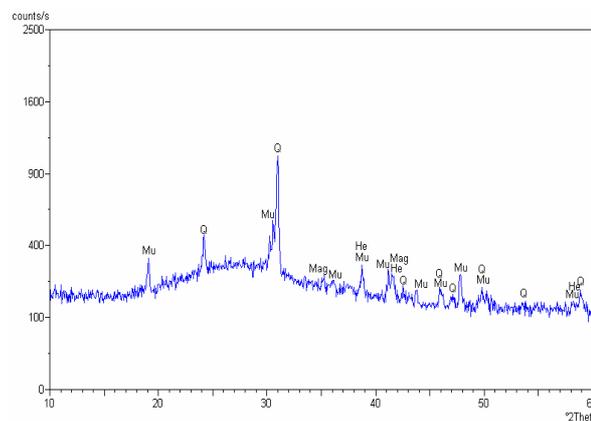


Figura 100 – Registo DRX das cinzas volantes. (Notação: Mu – Mulite; Q – Quartzo; He – Hematite; Mag – Magnetite)

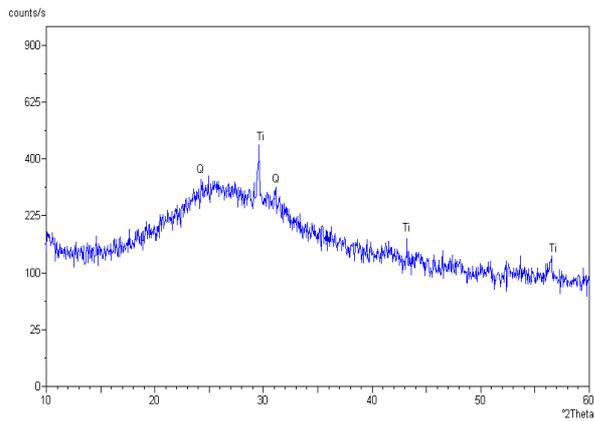


Figura 101 – Registo DRX do metacaulino. (Notação: Q – Quartz; Ti – Anatase)

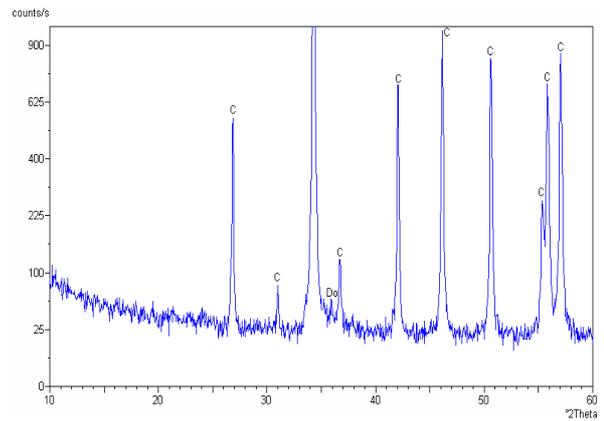


Figura 102 – Registo DRX do filer calcário. (Notação: C – Calcite; Do – Dolomite)

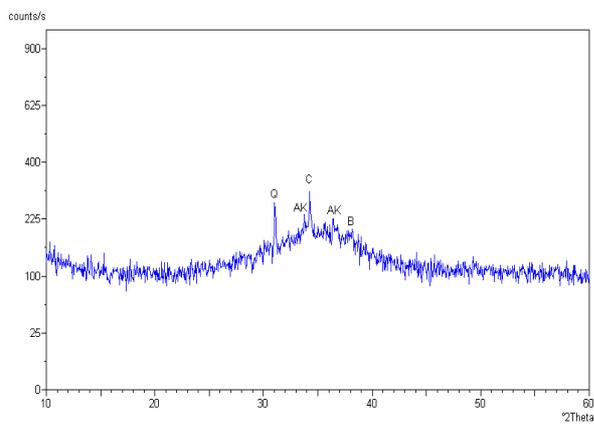


Figura 103 – Registo DRX da escória granulada de alto-forno. (Notação: Q – Quartz; AK – Akermanite; C – Calcite; B – C<sub>2</sub>S)

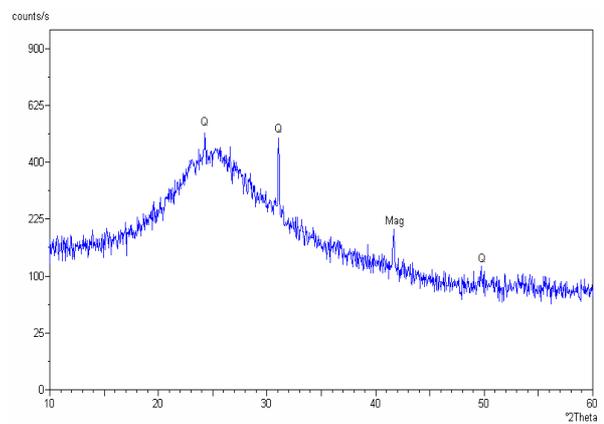


Figura 104 – Registo DRX da sílica de fumo. (Notação: Q – Quartz; Mag – Magnetite)

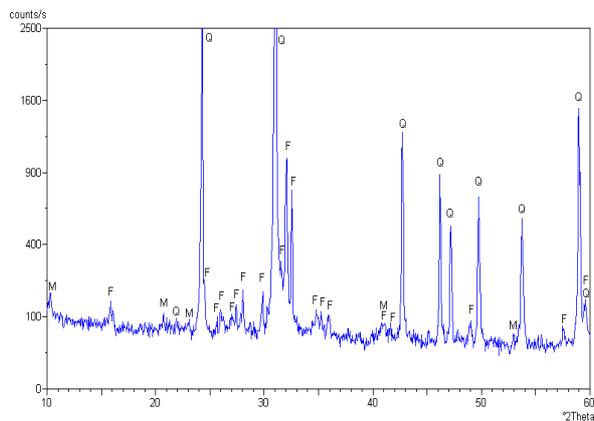


Figura 105 – Registo DRX do agregado (areia siliciosa). (Notação: M – Mica; F – Feldspatos; Q – Quartz)

Quadro 16 – Resultados da análise por DRX.

Compostos cristalinos identificados	Cimento	Cinzas volantes	Metacaulino	Fíler calcário	Escória granulada	Sílica de fumo	Agregado silicioso
A – Alite: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	+++	-	-	-	-	-	-
B – Belite: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	+++	-	-	-	+/vtg	-	-
C <sub>3</sub> – Aluminato tricálcico: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	+/>++	-	-	-	-	-	-
D – Aluminoferrato tetracálcico: $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	+/>++	-	-	-	-	-	-
E – Bassanite: $2\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	vtg	-	-	-	-	-	-
G – Gesso: $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+/>++	-	-	-	-	-	-
H – Hidróxido de cálcio: $\text{Ca}(\text{OH})_2$	vtg	-	-	-	-	-	-
Q – Quartzo: $\text{SiO}_2$	-	+/>++	+	-	+++	++++	++++
C – Calcite: $\text{CaCO}_3$	vtg	-	-	++++	++	-	-
Do – Dolomite: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-	-	-	vtg	-	-	-
Mag – Magnetite: $\text{Fe}_3\text{O}_4$	-	vtg	-	-	-	++	-
He – Hematite: $\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	vtg	-	-	-	-	-
Mu – Mullite: $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	-	+/>++	-	-	-	-	-
AK – Akermanite: $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	-	-	-	-	+/>++	-	-
Ti – Anatase: $\text{TiO}_2$	-	-	++	-	-	-	-
F – Feldspatos	-	-	-	-	-	-	+++
M – Mica	-	-	-	-	-	-	+

Notação: +++++ - composto predominante

+++ - proporção elevada

++ - proporção média

+ - proporção baixa

vtg - vestígios

- - não detectado

## A 4.2. Dosagens das composições de betão

Quadro 17 – Dosagens (Kg) das composições de betão estudadas e respectivo teor de álcalis.

	Betão sem adições	Betões com cinzas volantes				Betões com metacaulino				Betões com filer calcário	
		Ref-0.45	10CV-0.45	15CV-0.45	20CV-0.45	30CV-0.45	5MK-0.45	10MK-0.45	15MK-0.45	20MK-0.45	10FC-0.45
Cimento	442	398	376	354	310	420	398	376	354	398	376
Cinzas volantes	0	44	66	88	133	0	0	0	0	0	0
Metacaulino	0	0	0	0	0	22	44	66	88	0	0
Fíler calcário	0	0	0	0	0	0	0	0	0	44	66
Brita	1191	1191	1191	1191	1191	1191	1191	1191	1191	1191	1191
Areia	522	522	522	522	522	522	522	522	522	522	522
Água	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
NaOH/m <sup>3</sup>	4,76	4,86	4,91	4,96	5,06	4,87	4,99	5,11	5,22	4,99	5,11
Massa volúmica do betão (kg/m <sup>3</sup> )	2356	2356	2356	2356	2356	2356	2356	2356	2356	2356	2356
Razão A/C	em massa	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
	em volume	1,43	1,38	1,36	1,34	1,29	1,41	1,40	1,38	1,37	1,41
Volume mistura (m <sup>3</sup> )	1,00	1,00	1,01	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /mistura	2,21	2,08	2,02	1,95	1,82	2,11	2,01	1,91	1,81	1,99	1,88
Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> . adicionado/m <sup>3</sup>	3,29	3,42	3,48	3,55	3,68	3,39	3,49	3,59	3,69	3,51	3,62
Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup>	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50
Na <sub>2</sub> O/m <sup>3</sup>	3,64	3,75	3,80	3,86	3,97	3,73	3,81	3,90	3,98	3,82	3,91
K <sub>2</sub> O/m <sup>3</sup>	2,83	2,62	2,52	2,42	2,22	2,69	2,55	2,40	2,26	2,54	2,40
% Na <sub>2</sub> O	0,15	0,16	0,16	0,16	0,17	0,16	0,16	0,17	0,17	0,16	0,17
% K <sub>2</sub> O	0,12	0,11	0,11	0,10	0,09	0,11	0,11	0,10	0,10	0,11	0,10
% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup>	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23

Os cálculos serão exemplificados para a composição em que se utiliza 10 % de cinzas volantes (10CV-0.45), sendo análogos para as restantes composições.

#### ✧ Cálculo da massa de cimento

Tendo em conta que a percentagem de cimento necessária por m<sup>3</sup> de betão é 14%, e considerando m<sub>c</sub> a massa de cimento e ρ<sub>c</sub> a sua massa volúmica, tem-se:

$$m_c = 0,14 \times \rho_c = 0,14 \times 3160 = 442 \text{ Kg}$$

Esta será a dosagem de cimento para a composição de referência (Ref.-0,45). No caso de se utilizar uma adição mineral, por exemplo 10% de cinzas volantes em massa, tem-se:

$$m_c = 442 \times 0,9 = 398 \text{ Kg}$$

#### ✧ Cálculo da massa de adições

Para o mesmo exemplo em que se utiliza 10% de cinzas volantes, e considerando m<sub>cv</sub> a massa de cinzas volantes, tem-se:

$$m_{cv} = 0,1 \times 0,14 \times \rho_{cv} = 0,1 \times 0,14 \times 3160 = 44 \text{ Kg}$$

O cálculo das massas com diferentes percentagens para as restantes adições efectua-se de modo análogo ao apresentado para a composição com 10% de cinzas volantes.

#### ✧ Cálculo da massa de agregados

No caso dos agregados há que distinguir a percentagem de agregado grosso e fino, e dentro desta separar as diferentes fracções.

##### - Cálculo da massa de brita

Assim para 46% em volume de brita, e considerando m<sub>b</sub> a massa de brita e ρ<sub>g</sub> a sua massa volúmica, tem-se:

$$m_b = 0,46 \times \rho_b = 0,46 \times 2590 = 1191 \text{ Kg}$$

Tendo em conta que nesta quantidade de 46% existem 18% (em massa) de brita com granulometria entre 4-8 mm e 82% (em massa) de brita com granulometria entre 8-12,5 mm, e considerando m<sub>4-8</sub> a massa necessária de brita da fracção 4-8 mm, e igualmente para m<sub>8-12,5</sub>, tem-se:

$$m_{4-8} = 0,18 \times 0,46 \times \rho_b = 0,18 \times 0,46 \times 2590 = 214 \text{ Kg}$$

$$m_{8-12,5} = 0,82 \times 0,46 \times \rho_b = 0,82 \times 0,46 \times 2590 = 977 \text{ Kg}$$

- Cálculo da massa de areia

No caso da areia tem-se uma percentagem de 20% em volume, e considerando  $m_a$  a massa de areia e  $\rho_a$  a respectiva massa volúmica, tem-se:

$$m_a = 0,20 \times \rho_a = 0,20 \times 2610 = 522 \text{ Kg}$$

A percentagem de areia encontra-se também dividida em várias fracções, de acordo com as seguintes percentagens: 30% (em massa) de areia com granulometria entre 2-4 mm, 28% (em massa) da fracção 1-4 mm, 27% (em massa) da fracção 0,315-1 mm e 15% (em massa) da fracção mais fina (0-0,315 mm).

$$m_{0-0,315} = 0,15 \times 0,20 \times \rho_a = 0,20 \times 0,20 \times 2610 = 78 \text{ Kg}$$

$$m_{0,315-1} = 0,27 \times 0,20 \times \rho_a = 0,20 \times 0,20 \times 2610 = 141 \text{ Kg}$$

$$m_{1-4} = 0,28 \times 0,20 \times \rho_a = 0,28 \times 0,20 \times 2610 = 146 \text{ Kg}$$

$$m_{2-4} = 0,30 \times 0,20 \times \rho_a = 0,30 \times 0,20 \times 2610 = 157 \text{ Kg}$$

#### ✦ Cálculo da massa de água

Tendo em conta que o betão deve possuir uma percentagem de água de 20%, e considerando  $m_{H_2O}$  a massa de água e  $\rho_{H_2O}$  a sua densidade, tem-se:

$$m_{H_2O} = 0,20 \times \rho_{H_2O} = 0,20 \times 1000 = 200 \text{ Kg}$$

#### ✦ Cálculo da massa de NaOH

De acordo com a recomendação RILEM TC 106-3, a composição de betão deve ter um teor fixo de 5,5 Kg de  $Na_2O_{equivalente}/m^3$  de betão. Assim, e tendo em conta que uma alcalinidade elevada da pasta é um factor determinante para o desenvolvimento da reacção sulfática interna, foi necessário ajustar o teor de álcalis dos betões a fabricar através da adição de NaOH.

- Cálculo de  $Na_2O$  equivalente no cimento

Tendo em conta os teores de álcalis determinados, verifica-se que o cimento contém 0,64% de  $K_2O$  e 0,08% de  $Na_2O$ . A partir destes valores é possível determinar o teor de  $Na_2O_{equivalente}$  de acordo com a seguinte fórmula:

$$\%Na_2O_{\text{equivalente}} = \%Na_2O + 0,658 \times K_2O$$

Assim,

$$\%Na_2O_{\text{equivalente}} = 0,08 + 0,658 \times 0,64 = 0,50\%$$

- Cálculo de Na<sub>2</sub>O equivalente nas adições

Tomando como exemplo a adição de cinzas volantes e usando o mesmo tipo de cálculo que o apresentado para o cimento, tem-se 0,43% de Na<sub>2</sub>O e 1,18% de K<sub>2</sub>O, ou seja, 1,21% de Na<sub>2</sub>O<sub>equivalente</sub>.

No entanto, de acordo com uma recomendação do LCPC para a prevenção da degradação devida à reacção álcalis-sílica, só 17% dos álcalis equivalentes das cinzas volantes são activos. Assim dever-se-á considerar apenas 0,21% (1,21x0,17) de Na<sub>2</sub>O<sub>equivalente</sub> nas cinzas volantes, assim como para as restantes adições.

- Cálculo de Na<sub>2</sub>O equivalente nos betões

O cálculo do Na<sub>2</sub>O<sub>equivalente</sub> no betão (Na<sub>2</sub>O<sub>equiv. Betão</sub>), para o mesmo exemplo em que estão presentes 10% de cinzas volantes, é o obtido da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \%Na_2O_{\text{equiv. Betão}} &= 0,0050 \times m_c + 0,0021 \times m_{CV} \\ &= 0,0050 \times 398 + 0,0021 \times 44 \\ &= 2,08 \text{ Kg} \end{aligned}$$

- Cálculo do teor de NaOH a adicionar

Como já foi referido o betão deve possuir um teor de 5,50 Kg de Na<sub>2</sub>O<sub>equivalente</sub>/m<sup>3</sup> de betão. Assim, como o cimento utilizado em conjunto com as adições apresentam um teor de álcalis inferior ao valor enunciado é necessário adicionar uma determinada quantidade de NaOH de modo a corrigir este valor. Assim, visto se ter 2,08 kg de Na<sub>2</sub>O<sub>equivalente</sub> no betão 10CV-0.45 terá de se adicionar 3,42 Kg para se ter os 5,50 Kg recomendados. Para tal, recorreu-se à adição de hidróxido de sódio, tendo em conta o factor de conversão entre óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O) e hidróxido de sódio (NaOH), que se obtém da relação estequiométrica:



Tendo em conta que para duas moles de NaOH (M=39,99 g mol<sup>-1</sup>) se tem uma mole de Na<sub>2</sub>O (M=61,98 g mol<sup>-1</sup>), o factor de conversão será 1,291 (2 x 39,99 / 61,98). Assim, para o exemplo anterior terá de se adicionar 4,41 Kg (1,291 x 3,42) de NaOH/m<sup>3</sup>.

#### ✦ Cálculo dos álcalis no betão

- Cálculo da massa de Na<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> de betão

A massa de óxido de sódio é calculada a partir das contribuições dos elementos que compõe o betão, nomeadamente cimento, adições e hidróxido de cálcio.

Assim o cimento contribui com 0,08% em Na<sub>2</sub>O, as cinzas volantes com 0,43%, e o hidróxido de sódio contribui com a sua massa a dividir por 1,291 (o metacaulino contribui com 0,19% e o filer com 0,01%, para os betões com este tipo de adições).

No caso das adições há ainda outro parâmetro a considerar, que é o contributo dos álcalis solúveis para a solução intersticial, que é de apenas 17% do teor de álcalis totais.

$$\begin{aligned} m_{\text{Na}_2\text{O}/\text{m}^3} &= [(0,0008 \times m_c) + (0,17 \times 0,0043 \times m_{\text{CV}}) + (m_{\text{NaOH}} / 1,291)] / V_{\text{mistura}} \\ &= (0,0008 \times 398) + (0,17 \times 0,0043 \times 44) + (4,41 / 1,291) \\ &= 3,75 \text{ Kg/m}^3 \end{aligned}$$

- Cálculo da massa de K<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> de betão

A massa de óxido de potássio é calculada igualmente a partir das contribuições dos elementos que compõe o betão. Assim o cimento contribui com 0,64% em K<sub>2</sub>O e as cinzas volantes com 1,18% (o metacaulino contribui com 0,08% e o filer não contribui com K<sub>2</sub>O, para os betões com este tipo de adições).

$$\begin{aligned} m_{\text{K}_2\text{O}/\text{m}^3} &= [(0,00064 \times m_c) + (0,17 \times 0,00118 \times m_{\text{CV}})] / V_{\text{mistura}} \\ &= (0,00064 \times 398) + (0,17 \times 0,00118 \times 66) \\ &= 2,62 \text{ Kg/m}^3 \end{aligned}$$

- Cálculo da % de Na<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> de betão

O cálculo das percentagens de óxidos é feito recorrendo a massa volúmica calculada para o betão.

$$\begin{aligned} \% \text{Na}_2\text{O} &= (m_{\text{Na}_2\text{O}} \times 100) / \rho_{\text{betão}} \\ &= (3,75 \times 100) / 2356 \\ &= 0,16\% \end{aligned}$$

- Cálculo da % de K<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> de betão

$$\begin{aligned} \% \text{K}_2\text{O} &= (m_{\text{K}_2\text{O}} \times 100) / \rho_{\text{betão}} \\ &= (2,62 \times 100) / 2356 \\ &= 0,11\% \end{aligned}$$

- Cálculo da % de Na<sub>2</sub>O<sub>equivalente</sub>/m<sup>3</sup> de betão

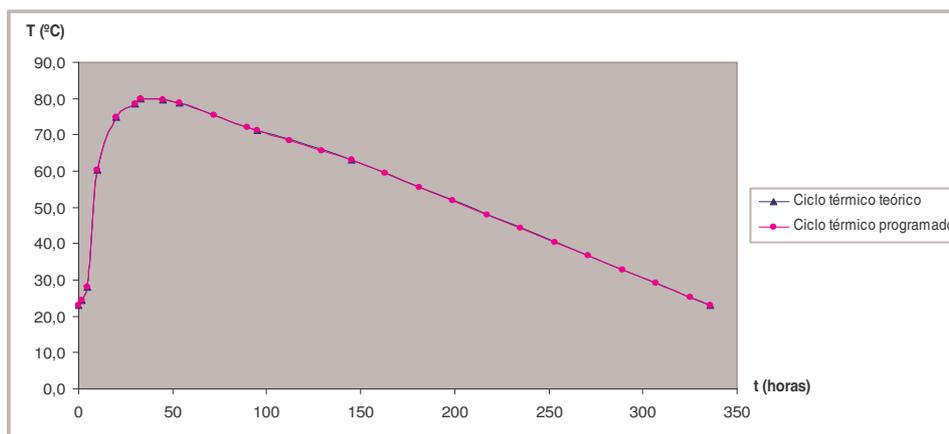
$$\begin{aligned} \% \text{Na}_2\text{O}_{\text{equivalente}} &= \% \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \times \% \text{K}_2\text{O} \\ &= 0,16 + 0,658 \times 0,11 \\ &= 0,23\% \end{aligned}$$

## ANEXO 5. CICLOS TÉRMICOS

### A 5.1. Dados do ciclo térmico

Quadro 18 – Evolução da temperatura em função do tempo nos tratamentos térmicos.

Tratamento térmico (teórico)		Tratamento térmico (ciclo programado)	
Tempo (h)	T (°C)	Tempo (h)	T (°C)
0	23,0	0	23,0
2	24,3	2	24,3
5	27,9	5	27,9
10	60,3	10	60,3
20	74,8	20	74,8
30	78,6	30	78,6
33	79,9	33	79,9
45	79,5	45	79,5
54	78,8	54	78,8
95	71,2	72	75,4
145	63,2	90	72,1
336	23,0	95	71,2
		112	68,4
		129	65,7
		145	63,2
		163	59,4
		181	55,6
		199	51,8
		217	48,0
		235	44,3
		253	40,5
		271	36,7
		289	32,9
		307	29,1
		325	25,3
		336	23,0



Quadro 19 – Ciclo térmico teórico e ciclo térmico programado na câmara climática.

## A 5.2. Registo das temperaturas dos ciclos térmicos

Quadro 20 – Evolução da temperatura em função do tempo no decorrer dos ciclos térmicos efectuados.

Tratamento térmico (ciclos efectuados)							
Série 1		Série 2		Série 3		Série 4	
t (h)	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	T (°C)
0	23,0	0	23,0	0	23,0	0	23,0
17	70,7	16,2	69,4	17	70,6	3	25,4
18	72,1	17,2	71,0	18	71,9	5	27,6
24	76,3	23,2	76,0	24	76,2	22	75,4
42	79,7	41,2	79,6	41	79,7	29	78,1
48	79,3	47,2	79,4	48	79,3	94	71,5
66	76,7	113,2	68,2	65	76,7	101	70,2
72	75,4	119,2	67,3	72	75,4	118	67,5
138	64,2	137,2	64,6	137	64,8	125	66,4
144	63,4	143,2	63,5	144	63,9	142	63,7
162	59,7	161,2	59,7	185	55,9	149	62,3
168	58,4	167,2	58,5	192	54,5	166	58,8
186	54,7	185,2	54,7	233	46,1	173	57,4
192	53,2	191,2	53,6	240	44,9	190	53,9
210	49,5	209,2	49,7	305	31,5	197	52,2
216	48,4	215,2	48,2	312	29,8	262	38,6
234	44,6	281,2	34,6	329	25,6	269	37,0
240	43,2	287,2	33,3	334	24,0	286	33,6
306	29,5	305,2	29,5			293	32,2
312	28,3	311,2	28,3			310	28,5
330	24,3	329,2	24,2			317	27,1
334	23,0	334	23,2			334	23,1

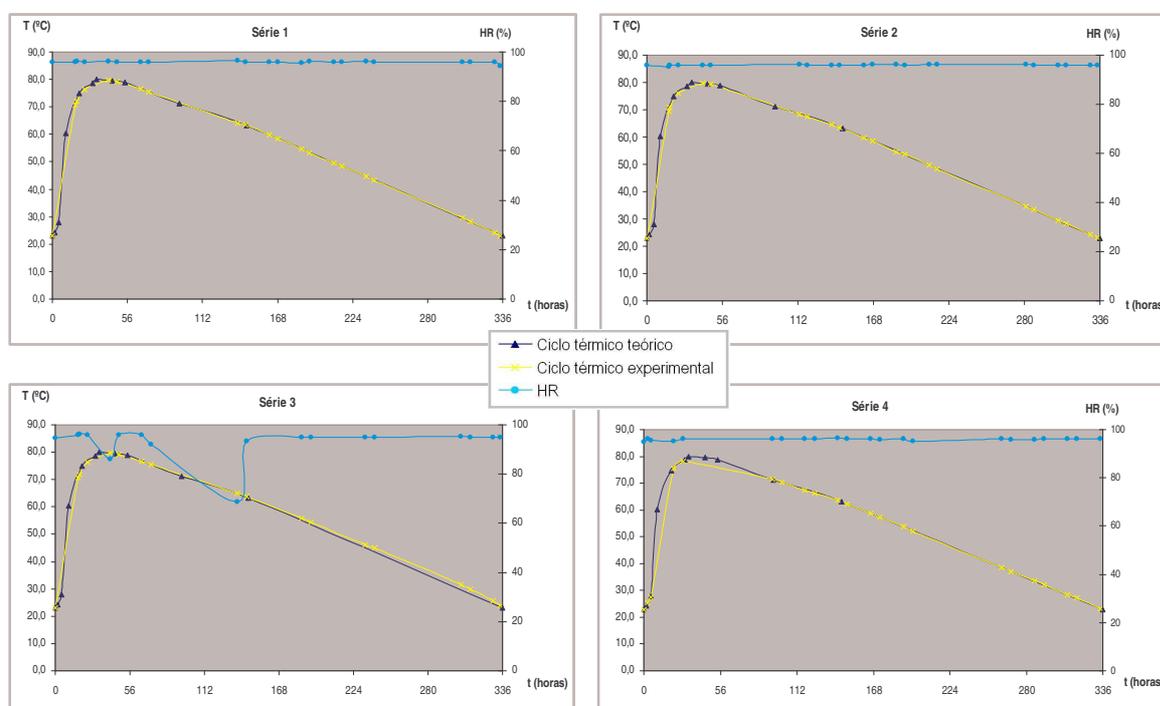


Figura 106 – Ciclos térmicos efectuados nas diversas amassaduras.

## ANEXO 6. MÉTODOS DE ENSAIO E CARACTERIZAÇÃO

### A 6.1. Preparação das amostras de betão para caracterização química e mineralógica

Para caracterização química e mineralógica, de cada composição retiraram-se amostras para ensaio às idades de 28 e 90 dias. Cortou-se uma fatia com 5 cm da carote de betão que foi seca em estufa ventilada a 40° C durante +/- 15 horas.

Após esta pré-secagem, procedeu-se à desagregação do betão, com recurso a martelo e escopro, de modo a obterem-se fragmentos de pequenas dimensões, e tendo sempre o cuidado de seleccionar as zonas mais afastadas da superfície externa do provete, para evitar as zonas mais afectadas por carbonatação e lixiviação.

Parte da amostra de betão depois de fragmentada foi britada, até obtenção de partículas inferiores a 2.0 mm. Ambas as partes de amostra obtidas, fragmentada e britada, foram mantidas durante 7 dias em estufa a 40° C sob vácuo, tendo depois uma fracção da parte britada sido moída num moinho de bolas de porcelana até passar o peneiro de malha inferior a 106 µm. A amostra moída e peneirada foi utilizada para os ensaios de EAA, ATG e DRX.

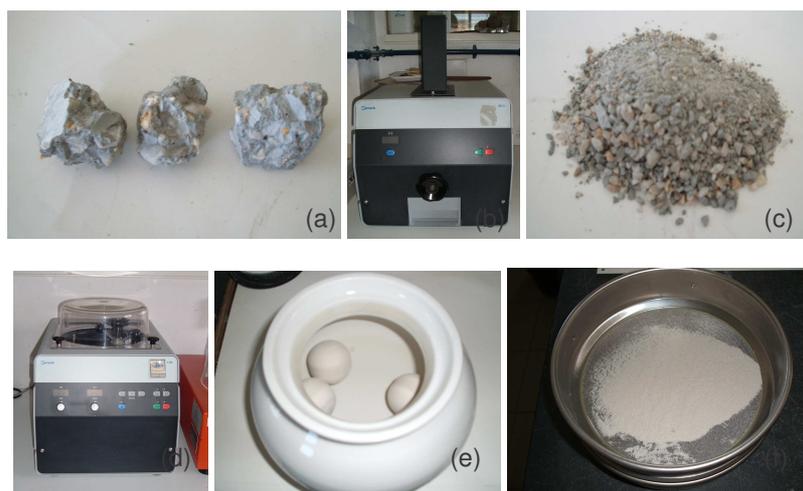


Figura 107 – Preparação das amostras de betão – a) amostra desagregada; b) britadeira; c) amostra britada; d) moinho de bolas; e) pote de porcelana para uso no moinho de bolas; f) amostra moída no peneiro de 106 µm.

### A 6.2. Determinação do teor de álcalis solúveis no betão por EAA

Para a análise do teor de álcalis solúveis no betão foi utilizado um protocolo de ensaio desenvolvido no Canadá [Bérubé et al., 2000]. A par da determinação através deste protocolo, foi ainda testado um outro método operatório [RGCU, 2005] desenvolvido com base numa norma francesa de métodos de ensaios em cimentos (NF EN 196-21). A principal diferença entre os dois métodos é o modo de extracção de álcalis utilizado, ou seja, enquanto o primeiro recorre ao uso de água quente, o segundo é feito a frio. A utilização de um segundo método serviu para testar a validade do método mais correntemente utilizado neste tipo de determinações.

O primeiro procedimento, proposto por Bérubé e colaboradores, consiste em colocar 5 g de amostra, preparada como descrito no ponto anterior e seca posteriormente a 105° C, em 100 cm<sup>3</sup> de água ultra-pura a ferver durante 10 minutos. A mistura é deixada em repouso até ao dia seguinte, após o qual é filtrada e o resíduo lavado com água ultra-pura. O volume final da solução é aferido a 100 cm<sup>3</sup> num balão volumétrico com água ultra-pura.

Quanto ao segundo procedimento consiste em colocar 1g de amostra e 200 cm<sup>3</sup> de água ultra-pura fria em agitação durante 24 horas. A solução é posteriormente filtrada e o resíduo lavado com água ultra-pura, recolhendo o filtrado num balão volumétrico de 250 cm<sup>3</sup> e perfazendo o volume do mesmo com água ultra-pura.

Em ambos os casos a determinação das concentrações de sódio e potássio foram efectuadas por EAA com recurso a um espectrofotómetro de absorção atómica “Shimadzu AA-6300”.

Todo o material corrente de laboratório utilizado foi previamente lavado com ácido nítrico 6M e água ultra-pura. Nos casos em que a determinação por EAA não foi feita de imediato, as soluções foram transferidas para frasco de polietileno.

Através da espectrofotometria de absorção atómica obtém-se as concentrações dos iões livres ([X<sup>+</sup>]) na amostra diluída em ppm (mg/1000 ml). No entanto, como os balões de diluição utilizados são de 100 e 250 ml, respectivamente para os dois métodos referenciados, é preciso fazer a conversão para o correspondente volume ([X<sup>+</sup>]mg/100 ml ou [X<sup>+</sup>]mg/250 ml) através das relações:

$$[X^+]_{\text{mg}/100\text{ ml}} = ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ ml}} \times 100) / 1000$$

ou

$$[X^+]_{\text{mg}/250\text{ ml}} = ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ ml}} \times 250) / 1000$$

**[Equação A- 11]**

em que X<sup>+</sup> representa os iões Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>.

Uma vez que as concentrações obtidas são normalmente muito elevadas, e tendo em conta que é sempre necessário ter as amostras com matriz igual à dos padrões de sódio e potássio (HNO<sub>3</sub> 1%), há que ter em conta o factor de diluição aplicado em cada uma das soluções, multiplicando a concentração anterior por este factor:

$$[X^+]_{\text{mãe}} = ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ ml}} \times 100 \times \text{fd}) / 1000$$

ou

$$[X^+]_{\text{mãe}} = ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ ml}} \times 250 \times \text{fd}) / 1000$$

**[Equação A- 12]**

Tendo em conta a massa de amostra de betão inicialmente pesada, em mg, obtém-se a percentagem dos iões na amostra:

$$X^+ (\%) = \left[ ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ ml}} \times 100 \times \text{fd}) / (1000 \times m_{\text{amostra}}) \right] \times 100$$

ou

$$X^+ (\%) = \left[ ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ ml}} \times 250 \times \text{fd}) / (1000 \times m_{\text{amostra}}) \right] \times 100$$

**[ Equação A- 13]**

Simplificando:

$$X^+ = ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ml}} \times 10 \times \text{fd}) / (m_{\text{amostra}})$$

OU

$$X^+ = ([X^+]_{\text{mg}/1000\text{ml}} \times 25 \times \text{fd}) / (m_{\text{amostra}})$$

**[Equação A- 14]**

Esta percentagem é então convertida em percentagem dos respectivos óxidos de sódio e potássio, representante da forma em que as espécies se encontram:

$$X_2O (\%) = X (\%) \times [M_{X_2O} / (2 \times M_{X^+})]$$

**[Equação A- 15]**

em que X (%) representa a percentagem de sódio ou potássio,  $M_{X_2O}$  a massa molecular do óxido de sódio ou potássio e  $M_{X^+}$  a massa molecular do sódio ou potássio.

A percentagem em álcalis é expressa em termos de percentagem de  $Na_2O_{\text{eq}}$ , que se obtém através da relação entre os teores dos dois óxidos, sódio e potássio:

$$Na_2O_{\text{eq}} = Na_2O (\%) + 0,658 \times K_2O (\%)$$

**[Equação A- 16]**

em que o factor de multiplicação 0,658 representa a divisão entre as massas moleculares do óxido de sódio pelo óxido de potássio.

Para todas as composições de betão dispõe-se ainda de um valor teórico que corresponde à soma dos álcalis de todos os constituintes do betão, o qual foi calculado como indicado no Anexo 4.

### A 6.3. Determinação do teor de hidróxido de cálcio no betão por ATG

A determinação do teor de  $Ca(OH)_2$  foi realizada por análise termogravimétrica, no sistema de análise térmica ATG/DTA SETARAM TGA 92, sob as mesmas condições utilizadas na análise dos materiais (Anexo 3). Utilizou-se igualmente uma massa de aproximadamente 40 mg de betão, preparada como anteriormente descrito, correspondendo esta massa a cerca de 2/3 do volume do cadinho de platina da termobalança.

A partir da perda de massa que ocorre à temperatura 400-500° C, calculou-se o teor de  $Ca(OH)_2$  nas amostras de betão. No entanto, dado que ocorre uma ligeira carbonatação da amostra durante a sua preparação, é necessário considerar uma outra contribuição que, embora pequena, influencia o teor total de  $Ca(OH)_2$ . Esta contribuição é determinada a partir da perda de massa no intervalo 500-900° C, zona de decomposição dos carbonatos.

A quantidade de  $Ca(OH)_2$  total (pm) é dada por:

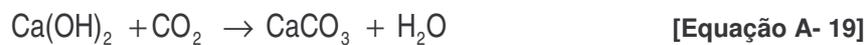
$$pm [Ca(OH)_2] = (pm_{400-500^\circ C}) \times \frac{74}{18} + (pm_{500-900^\circ C}) \times \frac{74}{44}$$

**[Equação A- 17]**

onde  $pm_{400-500^\circ C}$  e  $pm_{500-620^\circ C}$ , correspondem, respectivamente, às perda de massa de  $H_2O$  e  $CO_2$  nos intervalos de temperatura 400-500° C e 500-900° C:



A razão 74/18 resulta da relação molar  $\text{Ca(OH)}_2/\text{H}_2\text{O}$  e a 74/44 da relação  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CO}_2$ . No entanto, como este carbonato resulta da carbonatação do  $\text{Ca(OH)}_2$  do ligante, pode-se exprimir o teor de  $\text{CO}_2$  na forma de  $\text{Ca(OH)}_2$ , de acordo com a reacção:



sendo então a razão 74/44 devida à relação molar  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ .

## ANEXO 7. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE EXPANSÃO E VARIAÇÃO DE MASSA

---

Os resultados destes ensaios são registados em folhas próprias para o efeito, contendo as expansões longitudinais, as variações de massa, a expansão média e a variação de massa média para cada composição, assim como os respectivos desvios padrões.

As **deformações longitudinais (em %)** são obtidas através da seguinte fórmula:

$$E_n = \frac{C_n - C_0}{L} \times 100 \quad \text{[Equação A- 20]}$$

em que:

$E_n$  = expansão medida no dia  $n$

$C_n$  = leitura da medida de deformação efectuada no dia  $n$

$C_0$  = leitura da medida do zero (inicial)

$L$  = comprimento efectivo de medida (100 mm para cilindros e 250 mm para prismas)

As **variações de massa (%)** são obtidas através da seguinte fórmula:

$$V_n = \frac{M_n - M_0}{M_0} \times 100 \quad \text{[Equação A- 21]}$$

em que:

$V_n$  = variação de massa no dia  $n$

$M_n$  = leitura da medida de massa efectuada no dia  $n$

$M_0$  = leitura da medida de massa zero (inicial)

## A 7.1. Ensaio de expansão

Quadro 21 – Resultados dos ensaios de expansão (%).

Tempo (dias)	Betões sem adições			Betões com cinzas volantes				Betões com metacaulino				Filer calcário	
	Ref-0.45	Ref-0.45 s/ T.T.	Ref-0.45 armado	10CV-0.45	15CV-0.45	20CV-0.45	30CV-0.45	5MK-0.45	10MK-0.45	15MK-0.45	20MK-0.45	10FC-0.45	15FC-0.45
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
7	0,002	0,003	0,004	0,001	0,002	0,003	0,003	0,006	0,006	0,003	0,004	-0,008	0,001
14	0,008	0,006	-	0,003	0,005	0,007	0,005	0,010	0,009	0,004	0,007	-0,006	0,004
21	0,021	0,006	0,009	0,004	0,007	0,009	0,006	0,013	0,013	0,006	0,008	0,015	0,006
30	0,044	0,010	0,015	0,006	0,008	0,014	0,009	0,015	0,013	0,007	-	-	-
35	0,059	0,009	0,015	0,008	0,010	0,013	0,009	0,017	0,014	0,008	0,009	0,001	0,012
42	0,078	0,010	0,019	0,009	0,011	0,015	0,010	-	-	-	0,010	0,005	0,015
49	0,102	0,011	0,024	0,013	0,012	0,015	0,010	0,019	0,014	0,008	0,010	0,012	0,022
56	0,125	0,011	0,028	0,017	0,014	0,015	0,011	0,022	0,016	0,008	0,012	0,022	0,031
70	0,170	0,014	0,043	0,022	0,015	0,018	0,013	0,023	0,016	0,009	0,013	0,041	0,050
84	0,215	0,013	0,058	0,030	0,017	0,017	0,012	0,028	0,019	0,010	0,013	0,072	0,081
98	0,248	0,014	0,083	0,036	0,017	0,018	0,013	0,033	0,045	0,013			
112	0,275	-	-	0,042	0,018	-	-						
126	-	0,015	0,133	-	-	0,020	0,015						
140	0,324	0,016	0,168	0,060	0,022	0,021	0,015						
154	0,338	0,017	0,202	0,066	0,024	0,021	0,016						
168	0,354	0,018	0,235	0,077	0,026	0,023	0,017						

## A 7.2. Ensaio de variação de massa

Quadro 22 – Resultados da variação de massa (%).

Tempo (dias)	Betões sem adições			Betões com cinzas volantes				Betões com metacaulino				Fíler calcário	
	Ref-0.45	Ref-0.45 s/ T.T.	Ref-0.45 armado	10CV-0.45	15CV-0.45	20CV-0.45	30CV-0.45	5MK-0.45	10MK-0.45	15MK-0.45	20MK-0.45	10FC-0.45	15FC-0.45
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
7	0,058	0,056	0,095	0,077	0,065	0,067	0,051	0,077	0,050	0,033	0,018	0,081	0,075
14	0,098	0,102	0,137	0,126	0,108	0,111	0,087	0,118	0,080	0,053	0,041	0,124	0,112
21	0,152	0,112	0,142	0,177	0,138	0,124	0,093	0,141	0,093	0,053	0,045	0,128	0,121
30	0,194	0,126	0,147	0,209	0,165	0,136	0,098	0,174	0,119	0,074	-	-	-
35	0,217	0,151	0,171	0,227	0,167	0,157	0,118	0,193	0,132	0,082	0,049	0,160	0,146
42	0,247	0,162	0,178	0,250	0,180	0,161	0,124	-	-	-	0,069	0,180	0,166
49	0,290	0,166	0,189	0,275	0,195	0,172	0,128	0,233	0,161	0,104	0,070	0,186	0,176
56	0,324	0,189	0,211	0,289	0,198	0,181	0,138	0,260	0,177	0,116	0,068	0,195	0,188
70	0,395	0,195	0,236	0,328	0,217	0,187	0,135	0,298	0,209	0,139	0,089	0,242	0,240
84	0,454	0,226	0,291	0,343	0,217	0,202	0,152	0,322	0,221	0,148	0,101	0,289	0,295
98	0,520	0,244	0,345	0,382	0,242	0,215	0,163	0,360	0,253	0,162			
112	0,561	-	-	0,398	0,244	-	-						
126	-	0,277	0,450	-	-	0,230	0,172						
140	0,640	0,298	0,520	0,449	0,262	0,240	0,178						
154	0,674	0,314	0,588	0,479	0,284	0,257	0,192						
168	0,703	0,333	0,646	0,501	0,289	0,265	0,202						

## ANEXO 8. RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICOS

### A 8.1. Resistência à compressão

A determinação da resistência à compressão foi realizada de acordo com a Especificação LNEC E226 em provetes cilíndricos de dimensão aproximada 110 x 110 mm. Os resultados da tensão de ruptura obtidos são apresentados no quadro 23.

Quadro 23 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão.

Composição	Tensão de ruptura (MPa)		
	28 dias	90 dias	180 dias
Ref-0.45	44,6	39,1	44,9
Ref-0.45 s/ T.T.	47,9	49,5	54,9
10CV-0.45	47,5	43,5	52,5
15CV-0.45	45,9	42,1	50,6
20CV-0.45	33,4	34,5	41,4
30CV-0.45	30,3	33,2	34,2
5MK-0.45	41,6	48,6	
10MK-0.45	41,9	46,9	
15MK-0.45	40,4	46,0	
20MK-0.45	43,8	48,0	
10FC-0.45	28,4	33,2	
15FC-0.45	26,1	31,2	

### A 8.2. Módulo de elasticidade

A determinação do módulo de elasticidade em compressão foi realizada de acordo com a Especificação LNEC E 397 em provetes cilíndricos de dimensão 110 x 220 mm (diâmetro x altura). Os resultados obtidos são apresentados no quadro 24.

Quadro 24 – Resultados dos ensaios de módulo de elasticidade.

Composição	Módulo de elasticidade (GPa)					
	28 dias		90 dias		180 dias	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Ref-0.45	28,60	0,28	23,35	0,35	23,05	0,49
Ref-0.45 s/ T.T.	32,45	0,49	34,35	0,49	35,45	0,35
10CV-0.45	33,15	0,21	31,70	0,14	32,95	0,35
15CV-0.45	32,45	0,21	33,05	0,78	35,10	0,57
20CV-0.45	28,60	2,26	30,00	1,84	31,30	1,13
30CV-0.45	25,75	0,92	27,90	1,41	28,25	1,20
5MK-0.45	32,05	0,78	31,70	0,85		
10MK-0.45	32,15	0,64	32,85	0,07		
15MK-0.45	30,80	0,42	31,70	0,00		
20MK-0.45	31,05	1,20	31,90	1,41		
10FC-0.45	26,75	0,35	25,10	1,13		
15FC-0.45	25,35	0,49	22,95	0,21		

## ANEXO 9. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁLCALIS SOLÚVEIS

Os resultados dos teores de  $\text{Na}_2\text{O}$ , de  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , obtidos por EAA são apresentados nos quadros 25 a 27. Os valores designados por teóricos correspondem ao teor obtido através da soma dos álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ) de todos os constituintes do betão, e que são apresentados no Anexo 2.

Quadro 25 – Teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  (em %) obtidos para as diversas composições de betão.

Composição	Teórico	28 dias		90 dias	
		média	desvio padrão	média	desvio padrão
Ref-0.45*	0,155	0,084	0,020	-	-
Ref-0.45**	0,155	0,073	0,019	0,061	0,004
Ref-0.45 s/ T.T.	0,155	0,144	0,004	0,122	0,006
10CV-0.45	0,159	0,079	0,007	0,074	0,003
15CV-0.45	0,162	0,063	0,002	0,103	0,004
20CV-0.45	0,164	0,163	0,001	0,181	0,002
30CV-0.45	0,168	0,161	0,009	0,213	0,000
5MK-0.45	0,158	0,186	0,005		
10MK-0.45	0,162	0,171	0,002		
15MK-0.45	0,165	0,201	0,002		
20MK-0.45	0,168	0,127	0,001		
10FC-0.45	0,162	0,141	0,003		
15FC-0.45	0,166	0,138	0,000		

\* ataque com água fria; \*\* ataque com água quente

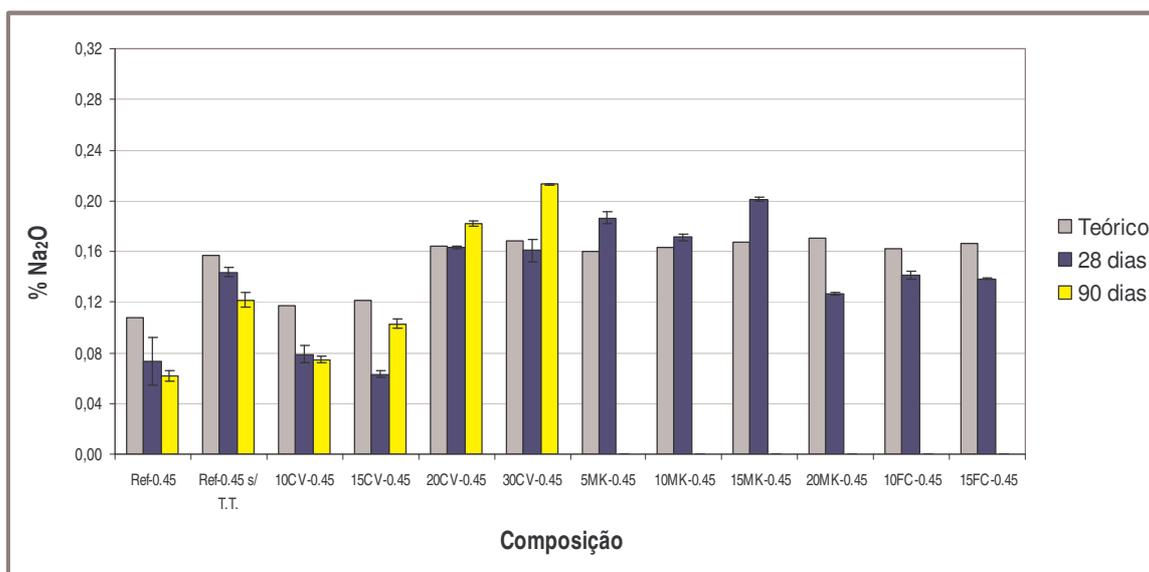


Figura 108 – Evolução do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  ao longo do tempo para as diversas composições de betão.

Quadro 26 – Teores de K<sub>2</sub>O (em %) obtidos para as diversas composições de betão.

Composição	Teórico	28 dias		90 dias	
		média	desvio padrão	média	desvio padrão
Ref-0.45*	0,120	0,090	0,003	-	-
Ref-0.45**	0,120	0,087	0,000	0,069	0,002
Ref-0.45 s/ T.T.	0,120	0,106	0,003	0,084	0,005
10CV-0.45	0,111	0,106	0,006	0,100	0,004
15CV-0.45	0,107	0,106	0,002	0,123	0,002
20CV-0.45	0,103	0,096	0,000	0,122	0,010
30CV-0.45	0,094	0,087	0,001	0,145	0,002
5MK-0.45	0,114	0,129	0,001		
10MK-0.45	0,108	0,110	0,011		
15MK-0.45	0,102	0,110	0,001		
20MK-0.45	0,096	0,077	0,000		
10FC-0.45	0,108	0,082	0,001		
15FC-0.45	0,102	0,094	0,000		

\* ataque com água fria; \*\* ataque com água quente

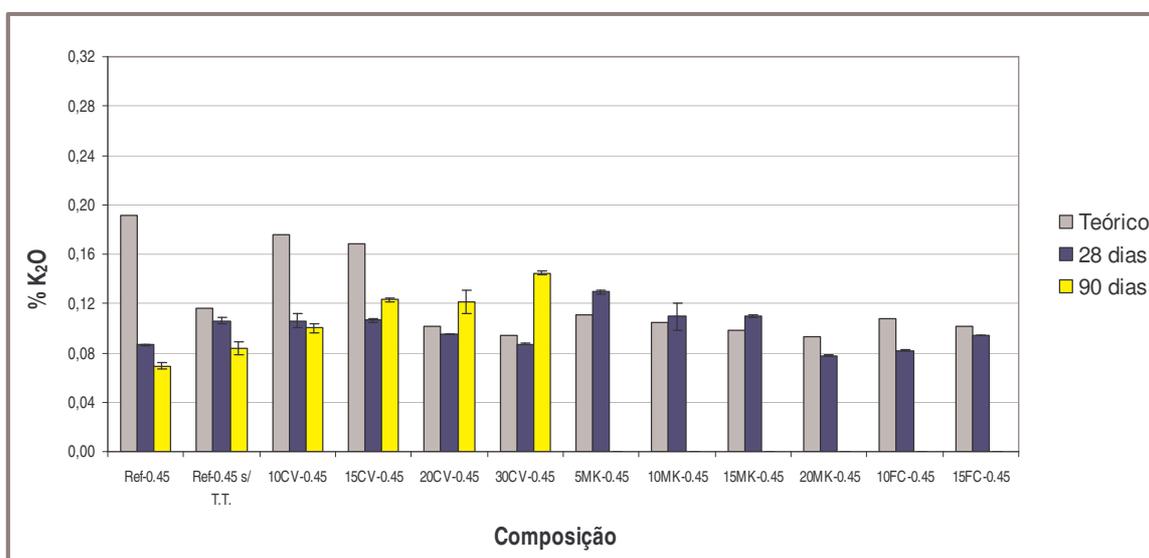


Figura 109 – Evolução do teor de K<sub>2</sub>O ao longo do tempo para as diversas composições de betão.

Quadro 27 – Teores de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  (em %) obtidos para as diversas composições de betão.

Composição	Teórico	28 dias		90 dias	
		média	desvio padrão	média	desvio padrão
Ref-0.45*	0,234	0,144	0,021	-	-
Ref-0.45**	0,234	0,130	0,019	0,107	0,006
Ref-0.45 s/ T.T.	0,234	0,213	0,002	0,177	0,009
10CV-0.45	0,233	0,149	0,011	0,140	0,005
15CV-0.45	0,232	0,133	0,003	0,184	0,005
20CV-0.45	0,231	0,226	0,001	0,261	0,004
30CV-0.45	0,230	0,218	0,008	0,308	0,001
5MK-0.45	0,233	0,271	0,006		
10MK-0.45	0,233	0,243	0,010		
15MK-0.45	0,233	0,273	0,001		
20MK-0.45	0,232	0,178	0,001		
10FC-0.45	0,233	0,195	0,003		
15FC-0.45	0,233	0,200	0,001		

\* ataque com água fria; \*\* ataque com água quente

## ANEXO 10. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

A partir das curvas de ATG/DTG/ATD dos betões, determinaram-se as perdas de massa nas várias gamas de temperaturas, assim como a perda ao rubro, que constam nos quadros 28 e 29.

Uma vez que os termogramas destas amostras ao longo do tempo são muito semelhantes, variando apenas a intensidade das perdas, são apresentados apenas os dos 28 dias.

Quadro 28 – Perdas de massa (em %) para as várias composições de betão aos 28 dias.

Composição	Gama de temperatura (° C)				
	25→220	220→400	400→500	500→900	P.R.
	Perda de massa (%)				
Ref-0.45	1,51	0,80	0,85	0,83	4,04
Ref-0.45 s/ T.T.	1,76	0,85	1,06	0,73	4,45
10CV-0.45	1,54	0,79	0,67	0,77	3,82
15CV-0.45	1,62	0,82	0,80	0,75	4,04
20CV-0.45	1,41	0,72	0,57	0,65	3,37
30CV-0.45	1,82	0,91	0,63	0,86	4,53
5MK-0.45	2,59	1,16	0,93	0,88	5,62
10MK-0.45	2,30	1,04	0,52	0,67	4,56
15MK-0.45	2,57	1,19	0,41	0,70	4,90
20MK-0.45	2,16	0,88	0,26	0,50	3,80
10FC-0.45	1,65	0,78	0,88	1,38	4,68
15FC-0.45	1,15	0,79	0,76	2,38	4,61

Quadro 29 – Perdas de massa (em %) para as várias composições de betão aos 90 dias.

Composição	Gama de temperatura (° C)				
	25→220	220→400	400→500	500→900	P.R.
	Perda de massa (%)				
Ref-0.45	1,94	1,01	1,11	0,76	4,86
Ref-0.45 s/ T.T.	2,52	0,95	1,24	0,70	5,46
10CV-0.45	2,11	1,02	0,95	0,80	5,00
15CV-0.45	2,23	1,03	0,91	0,77	5,28
20CV-0.45	2,42	0,93	0,81	0,95	5,46
30CV-0.45	2,70	1,03	0,69	1,10	6,00

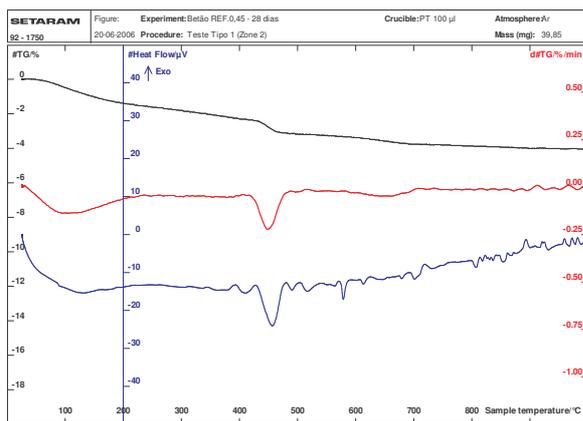


Figura 110 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição Ref-0.45 aos 28 dias.

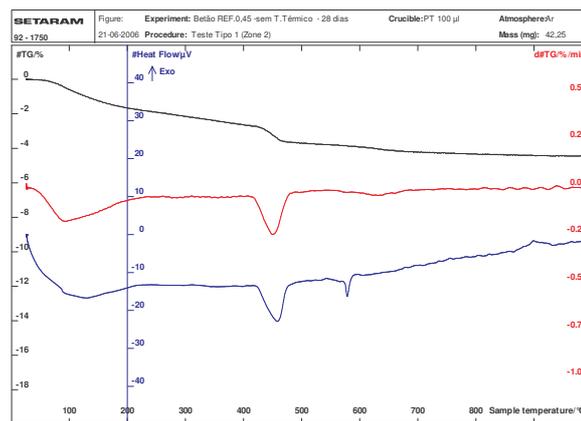


Figura 111 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição Ref-0.45 sem tratamento térmico aos 28 dias.

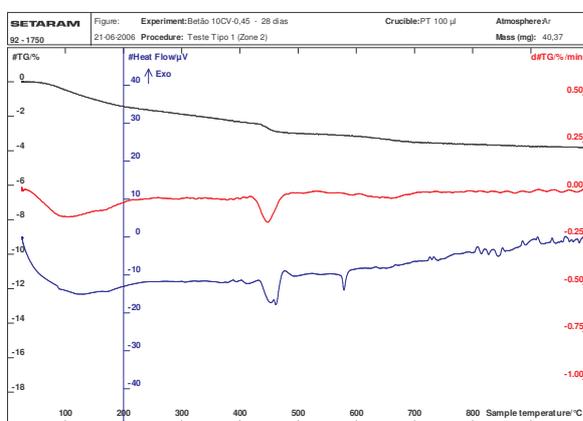


Figura 112 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 10CV-0.45 aos 28 dias.

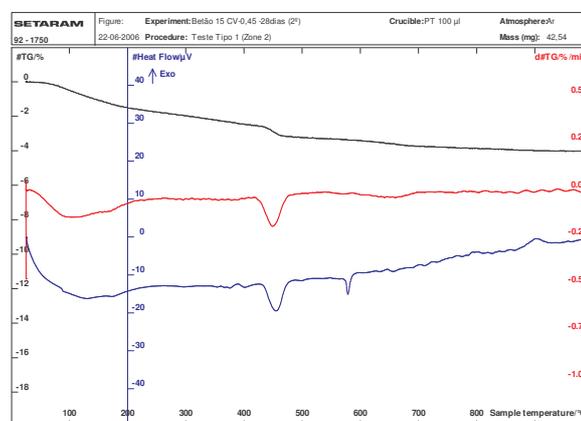


Figura 113 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 15CV-0.45 aos 28 dias.

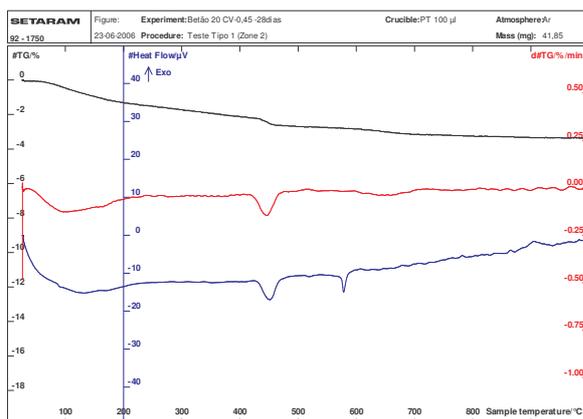


Figura 114 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 20CV-0.45 aos 28 dias.

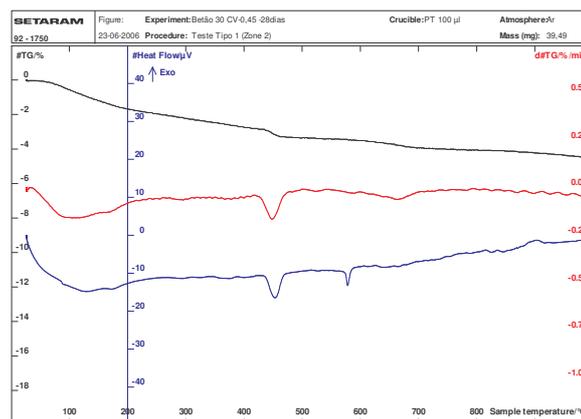


Figura 115 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 30CV-0.45 aos 28 dias.

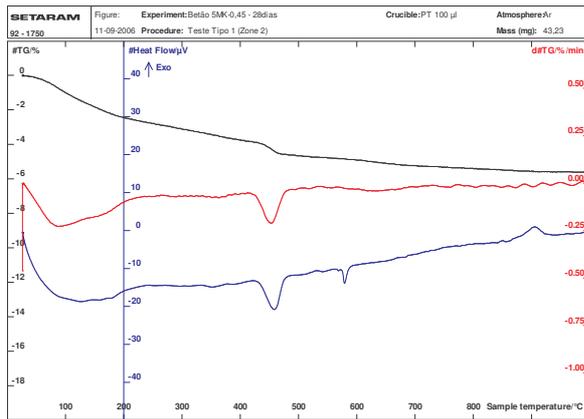


Figura 116 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 5MK-0.45 aos 28 dias.

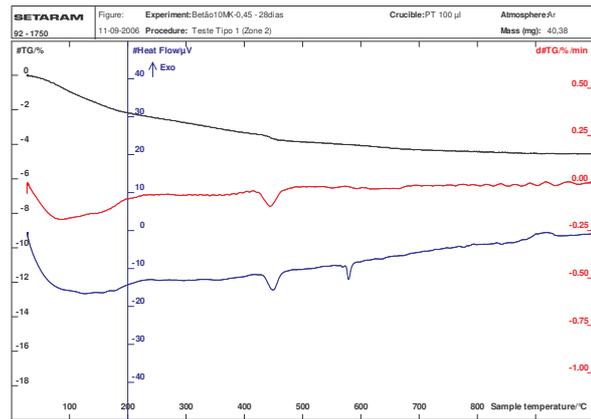


Figura 117 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 10MK-0.45 aos 28 dias.

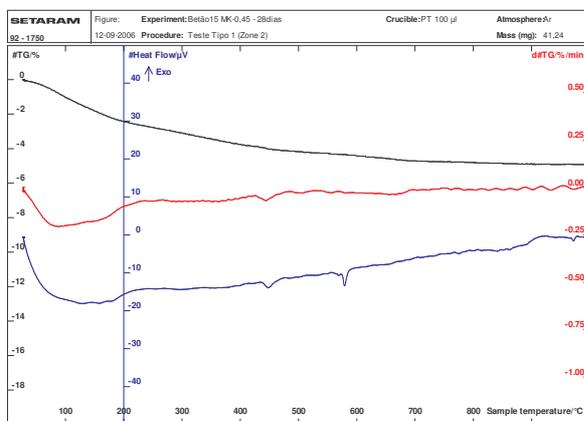


Figura 118 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 15MK-0.45 aos 28 dias.

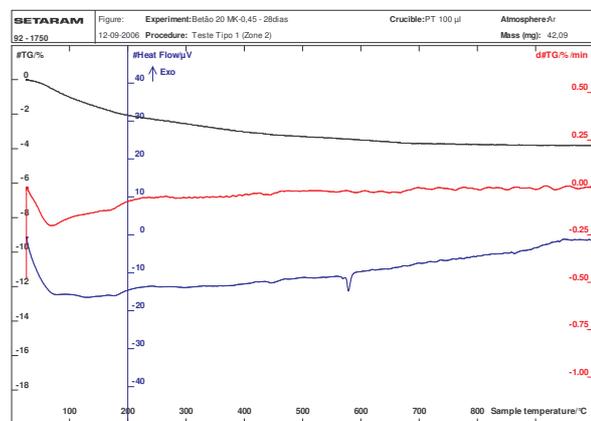


Figura 119 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 20MK-0.45 aos 28 dias.

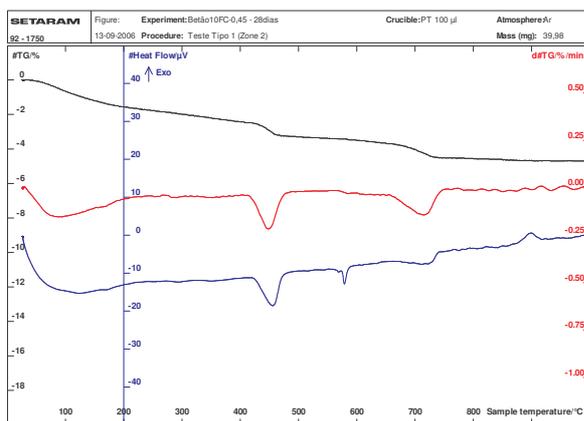


Figura 120 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 10FC-0.45 aos 28 dias.

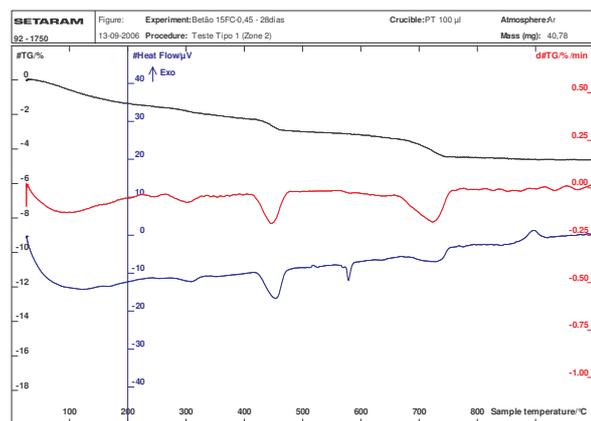


Figura 121 – Curvas ATG/DTG/ATD da composição 15FC-0.45 aos 28 dias.

Os resultados da determinação do teor de hidróxido de cálcio por análise termogravimétrica dos betões foi efectuada como indicado no Anexo 6 e apresentam-se no quadro 30.

Quadro 30 – Teores de  $\text{Ca(OH)}_2$  obtidos para as diversas composições de betão.

Composição	Teor de $\text{Ca(OH)}_2$	
	28 dias	90 dias
Ref-0.45	4,73	5,97
Ref-0.45 s/ T.T.	5,59	6,51
10CV-0.45	3,99	5,32
15CV-0.45	4,52	5,17
20CV-0.45	3,58	4,74
30CV-0.45	3,82	4,24
5MK-0.45	5,04	
10MK-0.45	3,37	
15MK-0.45	2,93	
20MK-0.45	2,31	
10FC-0.45	4,83	
15FC-0.45	4,36	

