



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Mariana Rezende Doria

ATIVÇÃO ALCALI-SÍLICA POR APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS E
PASSIVAÇÃO DE AGREGADO REATIVO POR TRATAMENTO COM
NITRATO DE LÍTIO

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Março de 2020

ATIVAÇÃO ALCALI-SÍLICA POR APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS E
PASSIVAÇÃO DE AGREGADO REATIVO POR TRATAMENTO COM
NITRATO DE LÍTIO

MARIANA REZENDE DORIA

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE
DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SERGIPE, COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

ORIENTADOR: PROF^aDR^a LEDJANE SILVA BARRETO

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL
MARÇO DE 2020

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

D696a Doria, Mariana Rezende
Ativação alcali-silica por aplicação de micro-ondas e passivação de agregado reativo por tratamento com nitrato de lítio / Mariana Rezende Doria ; orientador Ledjane Silva Barreto. - São Cristóvão, 2020.
95 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Ciência dos materiais. 2. Microondas. 3. Lítio. 4. Reações químicas. I. Barreto, Ledjane Silva orient. II. Título.

CDU 66.017

ATIVÇÃO ALCALI-SÍLICA POR APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS E
PASSIVAÇÃO DE AGREGADO REATIVO POR TRATAMENTO COM
NITRATO DE LÍCIO

Mariana Rezende Doria

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

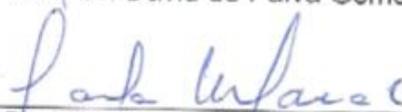
Aprovada por:



Prof. Dra. Ledjane Silva Barreto



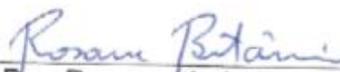
Prof. Dr. David de Paiva Gomes Neto



Prof. Dr. Carlos Henrique de Carvalho



Prof. Dra. Zélia Soares Macedo



Prof. Dra. Rosane Maria Pessoa B. Oliveira

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Março/2020

Dedico este trabalho aos meus avós Antônio e Marlete, Gratidão.

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus, por ter permitido o início desta jornada e ter segurado em minha mão durante todo o caminho, sem Ele não conseguiria superar todos os obstáculos.

Aos Meus avós, Antônio e Marlete, por todo amor incondicional, dedicação, por sempre me acolherem e apoiarem minhas escolhas, serei eternamente grata por tudo que fizeram em toda minha existência.

Aos meus pais, Elenilze e Carlos, meus irmãos, pelo apoio e acolhimento, sendo meu porto seguro sempre.

Aos amigos que fiz no P²CEM, Thamasia, Jorge, Nanda, Giva. Não só ajudaram ativamente na pesquisa, como, sem dúvidas, foram as melhores descobertas desse período tão árduo. Aos meus colegas de laboratório, Juliana, Michela e Lucas Vinícius, que foram essenciais nessa jornada. Todo meu carinho e gratidão para vocês.

A professora Dra. Ledjane, por ter me orientado durante todo o curso; professora Dra. Zélia (P²CEM/UFS) que vem avaliando meu trabalho desde o início, contribuindo ativamente para o aprimoramento deste; professor Dr. Nivan (P²CEM/UFS) que me auxiliou nas análises estatísticas; a professora Dra. Rosane (P²CEM/UFS) por ter dado todo o suporte com os experimentos realizados no galpão. Agradeço a toda equipe do Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, professores e pessoal da secretaria, que sempre se dispuseram a ajudar todas as vezes que solicitei.

A professora Dra. Loudes do departamento de geologia pela realização dos experimentos de caracterização dos feldspatos.

Ao Instituto de Química de São Carlos (Universidade de São Paulo) por disponibilizar a realização das análises de Ressonância Magnética Nuclear, essenciais para o desenvolvimento deste estudo.

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

ATIVAÇÃO ALCALI-SÍLICA POR APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS E PASSIVAÇÃO DE AGREGADO REATIVO POR TRATAMENTO COM NITRATO DE LÍTIO

Mariana Rezende Doria

Março/2020

Orientadora: Ledjane Silva Barreto

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

A reação álcali-sílica é um dos tipos de reação álcali-agregado, desenvolvida na presença de agregados minerais reativos, e responsável por inúmeros casos de fissuração e até colapsos de estruturas de concreto. Este estudo apresenta uma contribuição para o desenvolvimento de um método químico para a ativação álcali-sílica de um agregado em sua granulometria comercial, em um curto espaço de tempo, através da aplicação de micro-ondas e verificação da influência da adição de nitrato de lítio para mitigação da reação. Foi utilizado um agregado granítico comprovadamente reativo, em diferentes tempos de aplicação de micro-ondas, a uma potência fixa de 700W, em meios neutro e básico. Foram obtidos resultados acerca da reatividade do agregado em 5 minutos de aplicação de micro-ondas equivalentes estatisticamente a ensaios com 30 dias de imersão. Foi observado que as fases mais afetadas durante o processo são de sílica não cristalina, além de obter-se ao final dos ensaios uma fase tipo gel semelhante ao produto da reação álcali-sílica. Em acréscimo, foi realizado um tratamento do agregado com adições de 0,5 a 2% de nitrato de lítio, com e sem micro-ondas, em meios neutro e básico. Constatou-se que adições de no mínimo 0,5% inibem significativamente a dissolução da sílica e que há a formação de um revestimento não cristalino de silicato de lítio, que impede a dissolução de sílica e, conseqüentemente o prosseguimento do mecanismo da RAS.

Palavras chaves: reação álcali-agregado, microondas, lítio, reação álcali-sílica.

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

ACTIVATION OF ALKALI-SILICA REACTIVITY BY MICROWAVE
APPLICATION AND REACTIVE AGGREGATE PASSIVATION BY LITHIUM
NITRATE

Mariana Rezende Doria

December/2019

Advisors: Ledjane Silva Barreto

Postgraduate Program: Materials Science and Engineering

The alkali-silica reaction (ASR), is a type of alkali-silica reaction, developed in the presence of reactive mineral aggregates, is responsible for numerous cases of cracking and even collapse of concrete structures. This work presents a contribution to the development of a chemical method for the activation of the alkali-silica reactivity of an aggregate in its commercial granulometry, in a short time, through the application of microwaves and verification of lithium nitrate addition influence to mitigate the reaction. A proven reactive granite aggregate was used at different microwave application times with a fixed power of 700 W, in neutral and basic media. Results on the aggregate reactivity were obtained in 5 minutes of microwave application, statistically equivalent to tests with 30 days immersion. It was observed that the most affected phases during the process are non-crystalline silica, and a gel-like phase similar to the alkali-silica reaction product was also obtained at the end of the tests. In addition, a pre-treatment of the aggregate was performed with 0.5 to 2% lithium nitrate additions, with and without microwaves, in neutral and basic media. It was observed that additions of at least 0.5% significantly inhibit the silica dissolution, and that there is the formation of a non-crystalline coating of lithium silicate, which prevents the dissolution of silica and, consequently, the continuation of the RAS mechanism.

Key words: alkali-aggregate reaction, microwave, lithium, alkali-silica reaction.

Sumário

1.0	Introdução	1
1.1	Justificativa da Tese	2
1.2	Objetivos gerais.....	3
1.3	Objetivos específicos.....	3
2.0	Fundamentação teórica	3
2.1	Silicatos	3
2.2	Tipologia e mecanismos da RAA	5
2.3	Tipos de RAA	7
2.3.1	Reação álcali-sílica	7
2.3.2	Reação álcali-silicato.....	9
2.3.3	Reação álcali-carbonato.....	9
2.4	Formas de identificação de estruturas afetadas pela RAA.....	10
2.5	Normatização para a deteção da reatividade de agregado	10
2.5.1	Análise petrográfica.....	11
2.5.2	Método acelerado de barras de argamassa.....	11
2.5.3	Método dos prismas de concreto	11
2.5.4	Método dos prismas de concreto acelerado.....	12
2.5.5	Método químico.....	12
3.0	Revisão Bibliográfica	13
3.1	Métodos de aceleração das reações álcali-agregados	13
3.1.1	O uso da técnica de micro-ondas nas misturas cimentícias.....	15
3.2	Características morfológicas e microestruturais de fases reativas.....	17
3.2.1	Características físico-químicas dos feldspatos.....	18
3.3	Características morfológicas e composicionais dos produtos da RAA.....	20
3.4	Análises de RMN em grupos silicatos	21
3.4.1	Características das fases presentes na RAA	22

3.5 Medidas de Mitigação da Reação Álcali-agregado	23
3.5.1 Adições para mitigação da RAA.....	24
3.5.2 Uso do lítio para controle da RAA	26
4. Metodologia.....	30
4.1 Materiais.....	30
4.2 Caracterização do agregado	31
4.3 Condições de Tratamento químico dos agregados	31
4.4 Caracterização das amostras após o tratamento químico dos agregados e análise química das soluções de imersão.....	33
4.5 Caracterização do resíduo formado após os tratamentos	34
4.6 Caracterização das lâminas de superfícies dos agregados antes e após o tratamento químico.....	34
4.7 Verificação do comportamento de um feldspato mineral em presença de micro-ondas e adição de nitrato de lítio.....	36
5.0 Resultados e discussão.....	37
5.1 Caracterização do agregado antes do tratamento químico.....	37
5.2 Análises das amostras de agregado e das soluções de imersão pós-tratamentos	37
5.2.1 Difração de raios X das amostras de agregado	38
5.2.2 Espectrofotometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido /ICP-OES das soluções de imersão	39
5.2.3 Microscopia de Varredura (MEV/EDS) do agregado.....	40
5.3 Caracterização do resíduo sedimentado.....	43
5.3.1 Difração de raios X do resíduo sedimentado.....	43
5.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do resíduo sedimentado.....	45
5.3.3 Análises térmicas do resíduo sedimentado	48
5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) do resíduo sedimentado	51

5.4	Análise das lâminas de superfície do agregado tratado	53
5.4.1	Análise RMN ²⁹ Si das lâminas de superfície	53
5.4.2	Análise RMN ⁷ Lítio das lâminas de superfície	55
5.4.3	Análise RMN ²⁷ Al das lâminas de superfície	56
5.4.4	Espectrofotometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido /ICP-OES da solução de lixiviação	57
5.5	Verificação do comportamento da fase de feldspato para a condição de micro-ondas e adição de nitrato de lítio.....	59
5.5.1.	Caracterização do feldspato de referência	59
5.5.2.	Caracterização do feldspato após tratamento	60
6.0	Conclusão	65
7.0	Sugestões de estudos futuros	66
	Referência bibliográficas	68

Lista de Figuras

Figura 1 - Modelos dos silicatos cristalino, amorfo e do vidro d'água. Fonte: Isenmann 2018.....	4
Figura 2 - Representação esquemática dos grupos Q_n no tetraedro de silicatos. Fonte: Florindo 2009	21
Figura 3 - Intervalos de desvios químicos das unidades de silicatos Q^n . Fonte: Gomes Neto (2014).....	22
Figura 4 - Fluxograma de produção das amostras e condições de tratamento – Fonte: A autora.....	32
Figura 5 - Fluxograma de análises das frações das amostras tratadas (solução de imersão, resíduo e agregado). Fonte: A autora.....	32
Figura 6 - Difratoograma amostra de referência. Fonte: A autora.....	37
Figura 7 - Difratoograma das amostras tratadas: (a) por 30 dias de imersão em água deionizada. (b) por 5 minutos com micro-ondas em água deionizada. (c) por 30 dias de imersão em solução de NaOH (0,1Mol/L). (d) por 5 minutos com micro-ondas em solução de NaOH (0,1Mol/L). Fonte: A autora.....	38
Figura 8 - (a) Teor de silício nas soluções de imersão das amostras de agregado com adição de nitrato de lítio em água deionizada analisado pela técnica de ICP/OES. (b) Teor de silício nas soluções de imersão das amostras de agregado com adição de nitrato de lítio em NaOH analisado pela técnica de ICP/OES. Fonte: A autora.	40
Figura 9 - Partículas da agregado não tratado. (a), (c) e (e) Partícula do agregado. (b), (d), (f) Detalhe da superfície da partícula. Fonte: A autora.	41
Figura 10 - Superfície das partículas do agregado após tratamento de micro-ondas em meio básico- partículas com “poços de lixiviação”. Fonte: A autora.	42
Figura 11 - (a) e (c) agregado após tratamento de micro-ondas em meio básico com adição de nitrato de lítio- (b) e (d) detalhe da superfície da partícula. Fonte: A autora.....	43
Figura 12 - Difratoogramas de raios x do resíduo das amostras imersas em H_2O . Fonte: A autora.....	44
Figura 13 - Difratoogramas de raios x do resíduo das amostras imersas em NaOH (0,1Mol/L). Fonte: A autora.....	45
Figura 14 - Espectro de absorção na região do infravermelho de 2600 a 800 cm^{-1} do resíduo.Fonte: A autora.....	46

Figura 15 - Espectro de absorção na região do infravermelho de 900 a 400 cm ⁻¹ do resíduo. Fonte: A autora.....	47
Figura 16- Curvas DTA E DTG dos resíduos dos agregados tratados com micro-ondas e amostra de referência. a)Referência b)H ₂ O-5MIN-MO c)NaOH-5MIN-MO. Fonte: A autora.	50
Figura 17 - Curvas DTA E DTG dos resíduos dos agregados tratados com micro-ondas e nitrato de lítio. a) NaOH-5MIN-MO-0,5%Li b)NaOH-5MIN-MO-2%Li c)H ₂ O-5MIN-MO-0,5%Li d)H ₂ O-5MIN-MO-2%Li. Fonte: A autora.	51
Figura 18 - Imagens MEV do Pó sedimentado sem adição de nitrato de lítio (a) Partículas (b) detalhe de poros na superfície. Fonte: A autora.	52
Figura 19- (a) Partícula do pó sedimentado; (b) Detalhe das fases aderidas a superfície da partícula; (c) Análise de EDS da partícula; (d) Análise de EDS do aluminossilicato recobrando a partícula. Fonte: A autora.	52
Figura 20 - RMN 29Si. (a) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L); (b) 30 dias em NaOH (0,1Mol/L); (c) 5 minutos com micro-ondas em H ₂ O. Fonte: A autora.	53
Figura 21- RMN 29Si. (d) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L)+0,5% de LiNO ₃ ; (e) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L)+ 2,0% de LiNO ₃ . Fonte: A autora.....	54
Figura 22 - RMN 7Li. (a) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L)+0,5% de LiNO ₃ ; (b) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L)+ 2,0% de LiNO ₃ . Fonte: A autora.....	56
Figura 23 - RMN 27Al.) Amostras tratadas: (a) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L); (b) 5 minutos com micro-ondas em água deionizada; (c) 30 dias de imersão em NaOH (0,1mol/L); (d) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L)+0,5% de LiNO ₃ ; (e) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L)+ 2,0% de LiNO ₃ . Fonte: A autora.....	57
Figura 24 - Teor de lítio (mg/L) identificado por ICP/OES. Fonte: A autora.	58
Figura 25 - Difratoograma de raios x da amostra de referência de Feldspato. Fonte: A autora.....	59
Figura 26 - Diagrama de fases para classificação do feldspato.Fonte: A autora.	60

Figura 27- Difratogramas de raios X do feldspato com tratamento de micro-ondas em solução de NaOH (1mol/L) (a) sem adição de nitrato de lítio (b) com adição de nitrato de lítio. Fonte: A autora.....	62
Figura 28 - Imagens MEV doFeldspato de potássio sem tratamento. (a) partículas (b) e (c) detalhes da superfície das partículas. Fonte: A autora.	63
Figura 29 - (a) Grão de feldspato-K após 5 minutos de micro-ondas com adição de nitrato de lítio. (b, d e e) Análise de EDS de fase de aluminossilicato contendo sódio e potássio (c) Análise de EDS da superfície do feldspato-K. Fonte: A autora.....	64

Lista de Tabelas

Tabela 1- Medidas de mitigação da RAA pela NBR 15577-1 (2018). Fonte: ABNT 2018.....	24
Tabela 2 - Condições de exposição das amostras. Fonte: A autora	31
Tabela 3 - Análise estatística do teor de silício das soluções medido por ICP/OES. Fonte: A autora	40
Tabela 4 - Desvio químico (δ (ppm)), área relativa (A (%)) das gaussianas dos espectros de RMN de ^{29}Si e NBO. Fonte: A autora	55
Tabela 5 - Quantificação dos elementos do Feldspato. Fonte: A autora.	60

1.0 Introdução

Devido a sua estrutura porosa, o concreto apresenta suscetibilidade à entrada de gases e líquidos do ambiente em sua matriz interna, que podem trazer danos para o desempenho e durabilidade da edificação, como por exemplo, a exposição a sulfatos, cloretos e até mesmo à água. O contato com estes agentes pode gerar reações químicas com produtos expansivos, como a reação álcali-agregado (RAA).

Durante anos, acreditava-se que os agregados utilizados na confecção do concreto eram elementos quimicamente inertes, possuindo apenas função estrutural na mistura. Atualmente, sabe-se que alguns agregados podem conter fases reativas, que em presença de água e os álcalis contidos nas soluções de poros do concreto, podem desenvolver a RAA.

Apesar de ser associado a construções de grande porte, em especial barragens, o fenômeno da reação álcali agregado (RAA) pode ser observado em qualquer estrutura de concreto, desde que haja presença de agregado reativo e água. Esta reação pode resultar em danos como expansão e, conseqüentemente, fissuração da estrutura de concreto, sendo subdividida em três tipos de reação: álcali-sílica (a que ocorre mais rapidamente), álcali-silicato (a que mais afeta agregados graníticos no Brasil) e álcali carbonato (que não resulta em gel expansivo).

Um ponto alarmante desta manifestação patológica do concreto é que, normalmente, ela demora anos para se manifestar. Grattan-Bellew e Mitchell (2002) relatam que há registros no Canadá de edificações com 5 a 10 anos de construídas que vieram apresentar fissuração proveniente de reação álcali-agregado. Já Helene (2007) relata ocorrência desta reação após 15 anos de conclusão da obra.

Observa-se uma necessidade de detecção precoce desta reação, visto que a norma brasileira NBR 15577 em sua atualização de 2008, afirmava como método mais confiável o método dos prismas de concreto, que possui duração de aproximadamente um ano, sendo incompatível com a maioria dos cronogramas de obras. Em 2018, esta norma sofreu alteração, incluindo o método dos prismas acelerado, cuja duração do ensaio é reduzida para 20 semanas. Mesmo sendo um método reconhecido por norma, observa-se que alguns estudos que abordaram uma metodologia semelhante ao método dos prismas acelerado (MIZUMOTO *et al.*, 2009), mostraram diferentes comportamentos reativos dos agregados graníticos em relação ao método dos prismas convencional.

A variabilidade composicional dos agregados utilizados nos concretos acarreta em comportamentos reativos diferentes, que resulta em dificuldades de padronização de métodos para mitigação da reação.

Adições de compostos contendo lítio destacam-se das demais medidas de mitigação pela sua eficácia, sem alterar propriedades fundamentais do concreto como, por exemplo, a resistência à compressão. Entretanto, ainda não há um consenso científico de como o lítio atua no combate da RAA. São observadas variações nos procedimentos adotados para inserção de íons de lítio no concreto, tanto em seu estado fresco, como em estruturas já afetadas. Nestes processos, há uma perda não mensurada de íons de lítio disponíveis para mitigação da RAA em situações como adsorção dos íons na estrutura do C-S-H da pasta de cimento fresca, profundidade de penetração dos íons e processos de lixiviação destes ao longo dos anos (SHINEIDER *et al.*, 2008).

A RAA é uma reação recorrente, silenciosa e que ainda há grandes lacunas de conhecimento quanto às medidas de mitigação e formas rápidas e eficazes de diagnosticar precocemente sua presença.

1.1 Justificativa da Tese

A reação Álcali-agregado pode comprometer seriamente a vida útil das edificações. Esta reação é intimamente associada à presença de fases reativas dos agregados, que compõem o concreto, sendo que estes são usualmente de origem mineral, apresentando assim grande variabilidade composicional. Esta inconstância nos seus componentes, e, conseqüentemente, em suas propriedades, leva a uma dificuldade de padronização de medidas de mitigação e até mesmo métodos de detecção, visto que, conforme o que consta no item 3.0 desta tese, dependendo da sua mineralogia, os agregados podem ter comportamentos reativos diferentes para os diferentes métodos de detecção e mitigação. O controle de qualidade das matérias primas é condição relevante para garantir a durabilidade dos materiais, componentes e sistemas na construção civil, e os agregados são parte fundamental, uma vez que podem desencadear processos químicos deletérios as estruturas.

Por ser uma reação lenta, observou-se necessidade de procedimentos de ativação da reatividade do agregado, que, para isso, é imprescindível à compreensão do comportamento das possíveis fases reativas. Pretendeu-se desenvolver neste trabalho uma metodologia de ativação da reatividade, com finalidade de gerar uma contribuição para o desenvolvimento de um método de identificação precoce do potencial reativo, possibilitando a adoção de medidas preventivas para mitigar a reação.

É importante salientar que a própria norma brasileira inviabiliza o uso do agregado com um alto potencial reativo, o que gera desperdício do material extraído

para este fim. Diante deste panorama, este trabalho foi motivado a contribuir para o desenvolvimento de um tratamento prévio do agregado, o qual visa garantir que ao ser utilizado na matriz cimentícia sua reatividade seja inibida, de tal forma a evitar a reação álcali-agregado na condição de uso em concretos, por exemplo.

1.2 Objetivos gerais

Esta tese pretende contribuir para o desenvolvimento de um método químico de ativação de um agregado granítico, comprovadamente reativo, quanto às reações álcali-agregado, através da aplicação de micro-ondas. Adicionalmente, propõe-se avaliar a influência de um pré-tratamento do agregado potencialmente reativo com nitrato de lítio, quanto à inibição da dissolução de sílica, baseado na formação de uma camada passivante com compostos contendo lítio.

1.3 Objetivos específicos

- a) Desenvolver uma metodologia de ensaio para ativação química de agregados utilizando micro-ondas.
- b) Analisar a influência do pH nos produtos de reação na presença de micro-ondas.
- c) Analisar a influência do tratamento dos agregados com nitrato de lítio nos produtos de reação.
- d) Contribuir para a melhor compreensão e controle do mecanismo de mitigação da RAA na presença do nitrato de lítio, sob ação de micro-ondas.
- e) Avaliar a contribuição de feldspatos para a reatividade do agregado sob presença de micro-ondas e nitrato de lítio.

2.0 Fundamentação teórica

2.1 Silicatos

Os silicatos são formados por tetraedros de SiO_4 , dependendo do tipo de polimerização envolvido, podem formar diferentes grupos de compostos. Estas unidades são extremamente estáveis, as quais podem compor silicatos por tetraedros independentes, arranjos tetraédricos múltiplos, de cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais (FONSECA e AIROLDI, 2003).

O dióxido de silício, SiO_2 , é denominado sílica, podendo apresentar polimorfos de estruturas cristalinas ou amorfa. O quartzo é o polimorfo mais cristalino da sílica

enquanto a chamada sílica gel é a sua forma amorfa. Dentre suas propriedades, pode-se destacar que a sílica é um polímero inorgânico inerte, resistente, de alta porosidade, no qual apresenta em sua superfície grupos silanóis, que permitem a ligação com outros íons formando assim outros compostos (PRADO *et al.*, 2005; WEI *et al.*, 2014).

Dentre os polimorfos da sílica, pode-se listar, partindo da estrutura mais cristalina para a menos cristalina: quartzo alfa (trigonal), quartzo beta (hexagonal), cristobalita (tetragonal), tridimita (triclínica), coesita e moganita (monoclínica), sílica (amorfa) (Figura 1).

A estrutura dos géis e de vidros apresentam átomos com ordem de curto alcance, onde número e tipo de átomos vizinhos guardam um grau de organização local, sem ordem a longo alcance. Esta situação gera incerteza sobre posição, número e tipo do átomo além da primeira esfera de coordenação (ISENMANN, 2018).

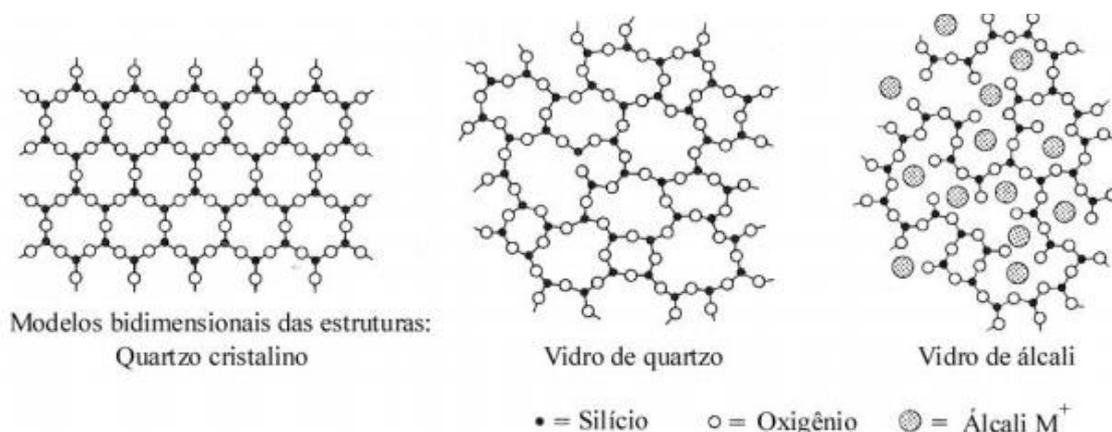


Figura 1-Modelos dos silicatos cristalino, amorfo e do vidro d'água. Fonte: Isenmann 2018.

Um método para a produção de géis de silicatos baseia-se na utilização de uma solução precursora de silicato de sódio (Na_2SiO_3), sendo seu desenvolvimento descrito em três etapas. A primeira é constituída pela polimerização de monômeros para formar partículas; a segunda é caracterizada pelo crescimento de partículas; e por fim, a terceira é a ligação de partículas em cadeias ramificadas, que em seguida formam redes, estendendo-se por todo o meio líquido, espessando-o até formar um gel, onde as moléculas de água são retidas (PHAN, 2013), via forças de solvatação e ligação de hidrogênio (ALDEMAN *et al.*, 2015).

Ressalta-se como fator favorável a polimerização o aumento na proporção de sílica e a presença de sais, que atuam como catalisadores. Outro fator preponderante para a formação de géis é a temperatura, a qual quanto mais alta for, mais rápido é o processo (PHAN, 2013).

Os géis resultantes da RAA são da categoria dos silicatos, possuindo uma estrutura semelhante à estrutura em camadas do filossilicato kanemita hidratada, formado por camadas de tetraedros de SiO_4 e átomos de potássio. As camadas de silicato contêm seis anéis de tetraedros com conectividade tipo Q^3 , onde três oxigênios em ponte são compartilhados entre os tetraedros e o oxigênio sem ponte aponta para a região entre camadas, e podem conter ligações O-H conectadas com os locais Q^1 , Q^2 e Q^4 (FLORINDO 2009; BENMORE e MONTEIRO, 2010).

Os átomos de K^+ coordenam-se com seis moléculas de água, formando cadeias intercaladas de octaedros compartilhados de bordas distorcidas, que são ligadas com cadeias adjacentes. O espaçamento entre camadas de SiO_4 é de $\pm 10 \text{ \AA}$ (BENMORE e MONTEIRO, 2010). Nota-se também que os íons K^+ são uniformemente distribuídos sobre as diferentes espécies Q^n , devido à abundância de água na estrutura do gel da reação, o que lhe confere alta mobilidade (Florindo 2009). Observa-se assim que os géis de RAA possuem uma estrutura em camadas, intercaladas com moléculas de água, sendo estas as responsáveis pelo aumento de volume do gel.

2.2 Tipologia e mecanismos da RAA

O mecanismo complexo dessas reações está associado aos concretos com saturação em água, permanente ou semipermanente, sendo que, em alguns casos, os efeitos só irão se manifestar após vários anos de construção da estrutura.

De acordo com Lemarchand *et al.* (2002), o mecanismo da reação álcali-agregado é caracterizado quando os álcalis (K^+ e Na^+) e os íons hidroxila (OH^-) provenientes dos componentes solúveis do cimento, que estão presentes numa solução que ocupa os poros do concreto, reagem com a sílica reativa) provenientes dos agregados, resultando no gel álcali-sílica. Este gel possui propriedades hidrofílicas, apresentando um aumento de volume quando é exposto ao contato com água.

O processo químico da RAA é explicado por Rajabipour *et al.* (2015) e Esposito e Hendriks (2014), sendo composto por duas fases, a primeira caracterizada pela dissolução da sílica presente na superfície dos agregados e reação desta com os álcalis presentes na solução contida nos poros da matriz de concreto. Na segunda fase, o gel resultante da primeira etapa entra em contato com a água e se expande. A energia de deformação interna acumulada é mais elevada do que a energia de superfície do próprio agregado, sendo esse excesso de energia é responsável por desencadear dinamicamente o processo de fissuração para a matriz e interface dos

agregados. Entretanto, antes que ocorra a fissuração visível macroscopicamente, o gel preenche os poros existentes na matriz, para posteriormente elevar a pressão interna do material resultando na fissuração. A reação só é controlada quando há um teor muito baixo de álcalis para reagir ou quando não há fluxo de água no local reativo.

A reação álcali-agregado está mais correlacionada à quantidade total de álcalis, expressa como porcentagem equivalente de $\text{Na}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O})$, do que às quantidades individuais de óxidos de sódio ou potássio. Barbosa e Pires (2016) afirmam que apenas o sódio e o potássio apresentam quantidade significativa no cimento (0,5 a 1,3%) em relação aos outros álcalis existentes. O elevado pH do sistema é atribuído à concentração de álcalis na forma de hidróxido contidos nos poros do cimento. Ambos os hidróxidos são responsáveis pela formação do gel expansivo, entretanto, estudos indicam que o hidróxido de sódio é mais reativo que o de potássio.

Além de criar uma condição de enfraquecimento da resistência a esforços mecânicos da estrutura, as fissuras resultantes da RAA podem propiciar o desenvolvimento de outras manifestações patológicas, como a carbonatação, corrosão de armaduras, desprendimento de revestimento cerâmico, ataque por cloretos, dentre outras.

A reatividade dos agregados está ligada a sua estrutura cristalina. Os silicatos amorfos ou com baixíssima cristalinidade são mais permeáveis aos íons (OH^- , Na^+ e K^+) em sua rede, resultando assim numa maior reatividade. Ao observar silicatos cristalinos, que possuem uma estrutura relativamente fechada, há uma maior dificuldade de penetração desses íons, sendo assim menos reativos (PRISZKULNIK, 2005 *apud* GOMES NETO, 2014).

Mehta e Monteiro (2008), assim como as normas americanas, declaram que quando o teor de álcalis é menor que 0,6%, não ocorrem danos por RAA, mas quando o consumo de cimento na massa de concreto é relativamente alto, a reação ocorre mesmo para níveis inferiores a 0,6%. Grattan-Bellew e Mitchell (2002) quantificam o teor alcalino para desencadear a reação em presença de agregado reativo em 3 kg para cada metro cúbico de concreto, havendo expansão dos produtos da RAA em umidade superior a 85%. Entretanto, para grandes estruturas submetidas à umidade intermitente, como barragens, há indícios de reações com teor de álcalis de até 2 kg/m³. Normalmente, o cimento contém cerca de 0,9% de álcalis em sua composição, portanto, um concreto com 350 kg de cimento por m³ apresentaria 3,15kg de álcalis.

A partir de um experimento feito por Swamy (1992) *apud* Esposito E Hendriks (2014), houve comprovação de expansão do gel formado na reação para teores de umidade a partir de 50%. Também foi salientado que o processo de formação do gel pode ser influenciado pelas condições ambientais, como o aumento de temperatura,

que resulta em aceleração da reação. Lindgard *et al.* (2012) afirmam que quanto mais altas as temperaturas, mais acelerada será a reação, levando a formação de géis maiores e mais estáveis pela maior adsorção de íons de cálcio dos produtos de hidratação do cimento.

2.3 Tipos de RAA

De acordo com a NBR 15577 (2018), existem três tipos de reação álcali-agregado em função dos tipos de minerais presentes nos agregados, sendo elas: reação álcali-sílica, reação álcali-silicatos e a reação álcali-carbonato.

2.3.1 Reação álcali-sílica

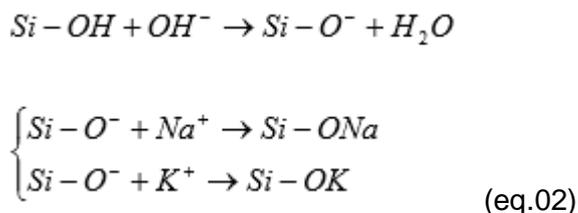
Dos tipos existentes de RAA, a reação que ocorre mais rapidamente é a reação álcali-sílica (RAS). Neste tipo de reação há a participação de sílica reativa (sílica amorfa) dos agregados e dos álcalis, na presença de hidróxido de cálcio originado pela hidratação do cimento, formando um gel expansivo, sendo exemplos de sílica ativa a opala, tridimita, cristobalita, vidro vulcânico, entre outros (ABNT NBR 15577, 2018). Hobbs (1988) cita também a calcedônia como sílica reativa (uma variação do quartzo fibroso) e que a forma mais reativa de sílica é a opala ou sílica amorfa, por apresentar maior desordem em sua estrutura molecular. Esse tipo de reação produz o gel álcali-sílica. Rajabipour *et al.* (2015) acrescenta que o aumento de temperatura pode resultar no aumento de solubilidade da sílica e contribuir para a diminuição de sílica em sua forma cristalina.

Além de processar-se mais rapidamente, a RAS é o tipo de reação álcali-agregado mais comum. De acordo com Barbosa e Pires (2016), as propriedades químicas da sílica são significativamente influenciadas pelo seu grau de subdivisão ou pelas imperfeições em sua estrutura cristalina. As partículas macroscópicas que possuem baixa superfície específica não apresentam caráter ácido perceptível, uma vez que o número de íons de hidrogênio por moles de SiO_2 é extremamente pequeno, pois são produzidos unicamente nas extremidades da partícula. Havendo a subdivisão da partícula, o número de moléculas da água de adsorção aumentará, aumentando também o número de íons de hidrogênio livre e, conseqüentemente, a reatividade do material.

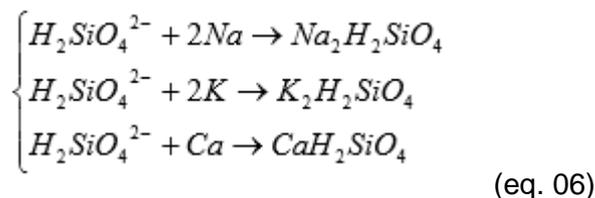
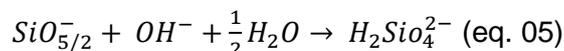
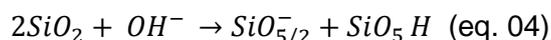
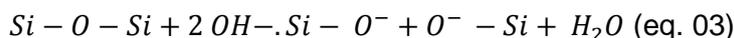
Hobbs (1988) explica que esta reação acontece em dois momentos, entretanto, Couto (2008) ressalta que antes de iniciarem as reações, os íons hidroxila (OH^-) que são responsáveis pelo alto pH da solução dos poros do concreto, reagem com a superfície da sílica presente no agregado, formando ligações silanol (Si-OH), conforme equação 01.



A primeira etapa descrita consiste na reação ácido-base entre os íons hidroxilas (OH^-), presentes na solução dos poros do concreto, e o silanol ($Si-OH$) da superfície da sílica, onde a sílica (SiO_2) adquire um caráter ácido. A equação é balanceada pelos íons alcalinos de hidroxila, formando o gel sílica alcalino, conforme a equação 02.



A segunda etapa é caracterizada pela destruição das ligações internas da sílica pelos íons hidroxila, conforme equações 03 e 04, gerando a dissolução da estrutura da sílica e aparecimento de monômeros de silicatos (H_4SiO_4 , $H_3SiO_4^-$ e $H_2SiO_4^{2-}$) solúveis (equação 05), permitindo assim a adsorção de água e dos íons alcalinos (equação 06) (COUTO, 2008).



De acordo com Couto (2008), Hansen (1944) publicou a primeira teoria a respeito do mecanismo de expansão deste tipo de reação baseada na pressão osmótica exercida pelos produtos da reação álcali-sílica (RAS) que se encontravam confinados no interior de uma membrana semipermeável de pasta de cimento.

Segundo essa teoria, ao iniciar as reações de hidratação do cimento, os aluminatos, silicatos e os íons alcalinos são dissolvidos, e, a partir daí, com precipitação dos compostos hidratados que estão ionizados, o pH do meio se eleva. Com isto, os íons hidroxilas atacam as partículas do agregado reativo dando origem a um gel alcalino, que por sua vez é higroscópico, atraindo moléculas aquosas da pasta de cimento, por osmose, causando assim sua expansão.

A expansão do gel pode ser dividida em duas partes, iniciada com a hidratação que, conseqüentemente, gera o aumento de volume, finalizada com a difusão do gel na pasta de cimento (MULTON *apud* FIGUEIRA *et al.*, 2019). Devido à diferença de potencial químico entre a solução contida no gel e a solução de poro de concreto, há uma maior adsorção e expansão do gel.

2.3.2 Reação álcali-silicato

Neste tipo de reação, há participação dos álcalis e dos silicatos presentes em alguns tipos de rochas, sendo os minerais da classe dos filossilicatos presente em ardósias, filitos, xistos, gnaisses, quartzitos dentre outros, os silicatos mais reativos. Esta reação geralmente ocorre mais lentamente do que a reação álcali-sílica (ABNT NBR 15577, 2018).

No Brasil, devido aos tipos de minerais contidos nos agregados usados na fabricação do concreto, esta é a reação que ocorre em maior parte dos casos. De acordo com Hobbs (1988), os produtos da reação álcali-sílica e a reação álcali silicatos são semelhantes, podendo ser encontrados ambos num mesmo concreto, não havendo influência da diferença de velocidades das reações.

A menor velocidade de reação, se comparada a da reação álcali-sílica, ocorre, pois os minerais reativos encontram-se mais disseminados no retículo cristalino. Essa reação ocorre numa zona de contato entre o agregado e a pasta de cimento e por depósito sobre os agregados, nos planos de clivagem. Esta zona é constituída do gel expansivo contendo silicato alcalino que, dependendo do excesso de álcalis ou hidróxido de cálcio, poderá ser mais ou menos expansivo (BARBOSA E PIRES, 2016).

Van Aardt e Visser 1977 *apud* Barbosa e Pires (2016) desenvolveram a “Solution Theory”, uma teoria que explica que silicatos, como os feldspatos, podem tornar-se um material reativo. Um dos fatores que contribuem para a reatividade do feldspato é a sua finura, que propicia uma maior superfície específica e, conseqüentemente, uma maior reatividade com o hidróxido de cálcio.

2.3.3 Reação álcali-carbonato

A reação álcali-carbonato (RAC) é um tipo de reação em que participam os álcalis e os agregados rochosos carbonáticos. O pior dano gerado no concreto por esta reação é o enfraquecimento da ligação pasta/agregado, não havendo formação de gel expansivo (ABNT NBR 15577, 2018). Segundo Valduga (2007), o resultado da combinação dos álcalis do cimento com a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) é a formação de

brucita, processo denominado desdolomização. Juntamente com este processo, os carbonatos alcalinos se combinam com a portlandita, gerando hidróxido alcalino (NaOH), que leva novamente a desdolomização. Esta série de reações resulta no enfraquecimento da zona de transição entre os agregados e a pasta de cimento, provocando fissuras devido à perda de aderência dos materiais.

2.4 Formas de identificação de estruturas afetadas pela RAA

Superficialmente, as fissuras provenientes da RAA propagam-se de forma entrelaçada, apresentando um aspecto de “mapa”. Quando se tem estruturas densamente armadas, a fissuração tende a ocorrer na direção paralela à armadura. Além da RAA, as fissuras do tipo “mapa” podem ser provenientes de outras causas, como retração por secagem. Entretanto, esse tipo de manifestação patológica tende a aparecer dias ou até mesmo horas após a concretagem, já a reação álcali-agregado tende a ocorrer anos após a execução (GRATTAN-BELLEW e MITCHELL, 2002).

Em se tratando de reação álcali-agregado, expansões de mais de 0,1% não são incomuns. Analisando uma estrutura não armada, uma expansão de 0,1% poderia resultar em um aumento do comprimento de 1 cm para cada 10 m de comprimento, que pode gerar danos, como por exemplo, em calçadas longas, que poderão apresentar tensão por confinamento na direção longitudinal resultando em ondulações. Expansões em estruturas como barragens e hidroelétricas podem interferir no funcionamento das portas de fluxo ou turbinas, gerando assim danos catastróficos (*op. cit.*).

Análises baseadas na morfologia da fissura são mais propensas a erros, pois seus resultados podem ser confundidos com os de outras manifestações patológicas (ataque por sulfatos, efeitos de congelamento, retração por secagem), sendo necessárias análises profundas, tomando amostras de concreto para efetuar exames petrográficos e mineralógicos dos agregados (HELENE, 2007).

2.5 Normatização para a detecção da reatividade de agregado

A norma brasileira NBR 15577 (2018) é dividida em seis partes, e baseia-se nas normas canadenses (CSA A23.2-25A Canadian Standards Association e CSA A23.2-14A Canadian Standards Association) e americana norma (C-1293 (ASTM, 2005)). Há o acréscimo da análise petrográfica do agregado em seus processos, avaliando características estruturais, mineralógicas e químicas da amostra, verificando se há potencial reatividade, além do método de Prismas Acelerado.

Entretanto, há casos registrados na própria norma que pode haver inconsistências com relação aos resultados dos ensaios e danos causados pela RAA. Análises complementares como, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termodiferencial (ATD), difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho, e a análise de raios X por energia dispersiva (EDX), podem gerar resultados mais conclusivos quanto às características do agregado, como aspectos de deformação dos quartzos, que podem gerar maiores expansões.

2.5.1 Análise petrográfica

Este método consiste na análise através de microscópio ótico de luz transmitida, observando-se lâminas delgadas com cerca de 30 µm de espessura e confeccionados com as amostras de agregados. São analisados aspectos como a textura, estrutura, dimensão e presença de possíveis agentes deletérios que possam resultar em reatividade álcali-agregado (ABNT NBR 15577, 2018).

2.5.2 Método acelerado de barras de argamassa

Consiste em preparar três barras de argamassa com relação água/cimento igual a 0,47, proporção cimento: agregado de 1:2, 25 e dimensões 2,5 cm x 2,5 cm x 28,5 cm, utilizados os agregados com faixa granulométrica de 0,15 a 2,36 mm. As barras são retiradas dos moldes com 24h de moldagem e imersas em água por mais 24h, a uma temperatura de 80°C. Após, faz-se a medida dos comprimentos de cada barra, colocando-as em uma solução aquosa de NaOH 1N, a 80°C, sendo feita uma nova medida dos comprimentos das barras aos 30 dias de idade. Os agregados pertencentes às amostras que apresentarem expansão maior que 0,19% são considerados potencialmente reativos (ABNT NBR 15577, 2018). Este método assemelha-se ao recomendado pela norma americana (ASTM C1293-08) e a canadense (CSA A23.2-25A Canadian Standards Association), diferenciando-se apenas pelo tempo de cura para a medição, que na norma canadense estima-se em 14 dias de idade, e critérios de expansão, acima de 0,15% como amostra contendo agregados potencialmente reativos.

2.5.3 Método dos prismas de concreto

Este ensaio de longa duração (um ano) utiliza como amostra pelo menos três corpos de prova de concreto, com dimensões 75x75x283 mm, denominados prismas. Os prismas são confeccionados com o teor de cimento de 420 kg para cada m³ de concreto, e um equivalente alcalino de 1,25 % NaOH, obtido a partir da adição de solução de NaOH à água de amassamento, totalizando um teor de álcalis de 5,25 kg/m³. Utiliza-se um volume de 70% de agregado graúdo em relação ao volume do concreto, com dimensão máxima de 19 mm. A relação água/ cimento deve ser entre 0,42 e 0,45, e o cimento deve possuir 0,9 % ± 0,1 % de equivalente alcalino (% Na₂O + 0,658 x % K₂O) (ABNT NBR 15577, 2018).

Os prismas permanecem saturados a uma temperatura de 38°C, em recipientes especiais, sendo que não pode haver contato entre os prismas e a água, nem paredes do recipiente. As expansões são limitadas por uma taxa de 0,04%, ou seja, para expansões inferiores a 0,04% os agregados são considerados inócuos (ABNT NBR 15577, 2018).

Este mesmo valor é preconizado pelas normas canadense A.23.2-27A (CSA, 2000c) e na norma americana C-1293 (ASTM, 2005). A norma brasileira recomenda que o agregado seja previamente avaliado por análise petrográfica para que, caso os resultados deste ensaio não revele fases reativas, seja executado o ensaio de prismas.

2.5.4 Método dos prismas de concreto acelerado

Recentemente, a norma brasileira NBR 15577 sofreu atualização (2018) e apresentou o ensaio de Prismas de concreto acelerado, cuja duração total do ensaio é de 20 semanas. Este ensaio apresentou alteração da temperatura em relação ao método de prismas de concreto tradicional de 38°C para 60°C, obtendo respostas mais rápidas acerca da reatividade.

2.5.5 Método químico

Os métodos químicos possibilitam a avaliação da reatividade do agregado em um curto espaço de tempo, como o caso do método descrito na ASTM C289 (2007) cuja duração é de 24h e consiste em utilizar 25g de agregados com granulometria de 0,15 a 0,30mm em 25 ml de solução de NaOH (1Mol/L), em banho a 80°C. Este método baseia-se na quantificação da reatividade a partir do teor de sílica dissolvida e redução da alcalinidade, entretanto, este método apresentou ineficiência para alguns tipos de agregados, como os agregados de reação lenta (GOMES NETO, 2014).

3.0 Revisão Bibliográfica

3.1 Métodos de aceleração das reações álcali-agregados

Devido à falta de homogeneidade própria do concreto, existem dificuldades técnicas em monitorar a velocidade e potencialidade da RAA. Pappalardo *et al.* (1999) cita como fatores determinantes para essa dificuldade, a distribuição de temperatura ao longo da estrutura, a quantidade de água distribuída pelos poros e capilares da matriz do concreto, a porosidade do agregado e o confinamento estrutural. A má distribuição espacial da quantidade de reagentes também é um fator agravante, sendo influenciada principalmente pelo tamanho e tipo de agregado. A temperatura exerce influência sobre a velocidade de reação acelerando-a, sendo que em uma mesma estrutura, pode haver elementos estruturais expostos a maiores temperaturas que outros.

Um problema relacionado à detecção da reatividade do agregado está no tempo de duração dos ensaios normatizados. Atualmente, o ensaio preconizado por norma brasileira considerado mais confiável para a detecção de agregado potencialmente reativo é o método dos Prismas de concreto, descrito na ABNT NBR 15577 (2018), destacando-se que, neste método, o agregado graúdo é utilizado em sua granulometria comercial. Entretanto, este ensaio possui duração de cerca de um ano, sendo assim incompatível com o cronograma da maior parte das obras de construção civil. Johnson *et al.* (2016) acrescenta que neste ensaio ocorre a lixiviação dos álcalis durante o longo período do teste, levando a redução de concentração dos íons disponíveis nos prismas, reduzindo assim a confiabilidade.

Estudos como o de Mizumoto (2009) e Falcone *et al.* (2011) adaptaram o método dos prismas acelerando a reação através do aumento da temperatura de ensaio de 38°C para 60°C, obtendo resultados em seus experimentos em até 4 e 12 semanas, respectivamente. Estudos englobando modificações da temperatura do ensaio de prismas de concreto (SANCHESZ *et al.*, 2011) serviram de apoio para o desenvolvimento do Método dos Prismas Acelerado (ABNT 2018), entretanto, ao comparar resultados do método acelerado com o método tradicional, foi observado no experimento de Mizumoto *et al.* (2009) que um mesmo agregado apresentou comportamentos reativos diferentes, onde alguns apresentaram reatividade apenas no método acelerado de Prismas. Fournier *et al.* (2004) observaram que os comportamentos de expansão diferentes a 38 e 60 ° C para um mesmo agregado em testes de prismas de concreto. Foi observado que a expansão final era

consideravelmente menor a 60 ° C. Esse comportamento foi atribuído a uma maior extensão da lixiviação de álcalis para maiores temperaturas, além de proporcionar maior solubilidade da entringita, que podem aumentar a concentração de íons sulfatos, diminuindo o pH da solução de poros (LOTHENBACH *et al.*, 2008 *apud* KAWABATA *et al.*, 2019). Ressalta-se que testes de laboratório em temperaturas mais altas podem superestimar os danos resultantes ao agregado em relação aos de temperaturas mais baixas, devido ao comportamento viscoelástico da pasta de cimento (*op. cit.*).

Grande parte dos estudos, como por exemplo, os desenvolvidos por Zheng (2016), Rashidi *et al.* (2016) e Grymin *et al.* (2017) analisam a reatividade do agregado através do método acelerado de barras de argamassa devido ao menor tempo de duração do ensaio (cerca de 30 dias), mesmo apresentando nível de confiabilidade inferior ao método dos prismas, por utilizar o agregado graúdo em granulometria reduzida, que pode levar a uma falsa reatividade de um agregado classificado como potencialmente inócuo pelo método dos prismas.

Em seus experimentos, Johnson *et al.* (2016) além de utilizar o ensaio acelerado de barras de argamassa, adotou em seus estudos do potencial expansivo de agregados reciclados o método Concrete Microbar test, desenvolvido com base no método acelerado de barras de argamassa chinês, onde se utiliza uma proporção 1:1 de pasta de cimento e agregado em sua granulometria comercial. O autor observou que o mesmo agregado apresentou diferenças significativas em seu potencial expansivo em faixas inferiores (os contidos na faixa de 5-10 mm apresentaram maior potencial expansivo do que na faixa de 10-14 mm).

Outro estudo que visava acelerar a formação dos produtos da RAA e, conseqüentemente, ajudar a detectar precocemente a reatividade do agregado, foi elaborado por Gomes Neto (2014), que fez uso da técnica de micro-ondas, onde é possível obter temperaturas relativamente altas em frações de minutos. O experimento foi baseado numa variação do método de barras proposto pela norma brasileira e o método químico descrito pela ASTM C289 (2007). Foram utilizados corpos-de-prova em escala menor, além do uso de micro-ondas para acelerar a reação. Obtiveram-se resultados relevantes quanto a maior reatividade relacionada com as características superficiais, composição química e mineralógica dos agregados, caracterizando-os como agregados de reações rápidas e agregados de reações lentas.

O experimento Gomes Neto (2014) conseguiu identificar fases reativas de seus agregados em menor tempo que outros estudos como os de Falcone *et al.* (2011) e Mizumoto (2009). Foi observado que a condição experimental de ensaio onde a amostra com agregados de reações rápidas foi exposta à temperatura de 200°C e concentração de solução de 1 mol/L de NaOH por 10 minutos, apresentou dissolução

de 66% de sílica mais elevada que a condição a 80°C por 192 horas. Já para agregados de reação lenta, os melhores resultados ocorreram nas mesmas condições de exposição dos agregados de reações rápidas, porém por 60 minutos. Comprovou-se que a temperatura e concentração da solução são fatores dominantes para a previsão da RAA em relação ao tempo de ensaio. Entretanto, mesmo o experimento tendo apresentado relevância na análise prévia da reatividade dos agregados, houve modificação na granulometria do agregado, distanciando-se de um modelo real, havendo uma necessidade de aprimorar a metodologia de ensaio.

3.1.1 O uso da técnica de micro-ondas nas misturas cimentícias

O cimento é um material aglomerante hidráulico, fonte de álcalis (K^+ , Na^+), responsável por propriedades que influenciam na durabilidade da estrutura de concreto, como resistência, permeabilidade, retração e fluência. Há uma relação direta entre estas propriedades e a configuração microestrutural da pasta de cimento, apresentando assim extrema importância o estudo da formação dos produtos de hidratação do cimento, para entendimento dos mecanismos reacionais da RAA.

O cimento ao ser hidratado é composto majoritariamente por C-S-H (50 a 60% do volume da pasta), que são silicatos de cálcio hidratados e possuem baixa cristalinidade. Também são formados cristais grandes, com formato hexagonal denominados Portlandita ($Ca(OH)_2$) que ocupam de 20 a 25% do volume da pasta. Outra parcela significativa é representada pela Etringita (Sulfoaluminato de Cálcio), que ocupa cerca de 15 a 25% do volume da pasta e tem configuração estrutural semelhante a agulhas (PETRUCCI, 2005).

A formação dos produtos de hidratação do cimento está correlacionada ao processo de cura, que consiste em manter condições favoráveis de umidade e temperatura para garantir que o grau de hidratação seja suficiente para reduzir a porosidade até um nível no qual as propriedades desejadas possam ser alcançadas (MAKUL *et al.*, 2014). O método mais comum utilizado é a cura úmida com água, que proporciona a manutenção de água constantemente para que haja completa formação dos produtos hidratados. O processo de cura pode ser acelerado a partir de aumento da temperatura e o uso de micro-ondas, sendo que este método apresenta diversas vantagens como taxas de aquecimento rápidas, proporcionando economia de energia e curtos tempos de processamento. Qin *et al.* (2017) define a atuação das micro-ondas como “campos elétricos de alta frequência”, que têm a capacidade de aquecer qualquer material que contenha cargas elétricas móveis.

Autores como Kong *et al.* (2016) e Mangat *et al.* (2016) afirmam que processos de cura onde se eleva a temperatura nas primeiras idades, como por exemplo, a cura a vapor, proporciona distribuição de calor não uniforme, levando a formação de grandes quantidades de cristais de C-S-H revestidos de grãos de cimento não hidratados que ocasiona a perda de resistência mecânica no material, sendo que, de acordo com Makul *et al.* (2016), esta modalidade de cura pode também ocasionar a formação de etringita em idades tardias.

Os materiais cimentícios exibem propriedades dielétricas excelentes sendo capazes de absorver a energia de micro-ondas de forma muito eficiente, e instantaneamente, convertê-la em calor. A absorção seletiva, por parte destes materiais, na faixa de micro-ondas por moléculas polares, produz aceleração significativa na reação (*op. cit.*). As micro-ondas penetram profundamente nas misturas cimentícias, proporcionando uma distribuição de energia além da superfície do material, que de acordo com Kong *et al.* (2016), esta situação ocorre quando se adota potências mais baixas e tempos mais elevados, proporcionando aumento das propriedades nas idades iniciais, como por exemplo, o aumento da resistência mecânica, conforme comprovado em seu experimento onde argamassas curadas em micro-ondas com 4 intervalos de tempos de 5 minutos e potência de 240W apresentaram resistência à compressão aos 28 dias superior a argamassas curadas a vapor de 80 °C por 4 dias. Fato que também foi comprovado por Qin *et al.* (2017), onde se utilizou amostras contendo cimento com adição de 5% de óxido de grafeno, que apresentaram aumento na resistência à compressão inicial de argamassas de $19,4 \pm 0,9$ MPa para $32,4 \pm 0,7$ MPa, ao aplicar-se a cura por micro-ondas por 5 minutos numa potência de 900W.

Observa-se que os experimentos envolvendo micro-ondas são desenvolvidos em tempos relativamente curtos comparando-os com os métodos tradicionais de cura, atingindo em média um tempo máximo de 60 minutos (MANGAT *et al.* 2016; KONG *et al.* 2016; QIN *et al.* 2017).

Além de acelerar a formação de produtos de hidratação do cimento, a técnica de micro-ondas apresenta grande potencial para ensaios não destrutivos de detecção da reação álcali-sílica em estruturas, visto que as propriedades dielétricas das amostras de argamassa com gel proveniente da reação álcali-sílica são diferentes daquelas sem a presença do gel (DONNELL *et al.*, 2013a; DONNELL *et al.*, 2013b). Os sinais de micro-ondas são sensíveis à presença de água livre, logo, à medida que a reação prossegue, nota-se que as propriedades dielétricas de poros contendo géis da RAS são diferentes dos que contém ar ou água livre.

3.2 Características morfológicas e microestruturais de fases reativas

A sílica (SiO_2) é formada por um átomo de silício central rodeado por átomos de oxigênio. As unidades tetraédricas são ligadas através dos vértices de oxigênio, sendo o ângulo central fixado em 109° e nas ligações entre os tetraedros, os ângulos podem variar de 100 a 170° . Como resultado, existe uma grande quantidade de estruturas de sílica que podem ser cristalinas ou amorfas (RAJABIPOUR *et al.*, 2015).

A primeira etapa da ativação da RAA é associada ao processo de dissolução da Sílica, quando os íons hidroxila (OH^-) provenientes dos componentes solúveis do cimento, que estão presentes na solução que ocupa os poros do concreto, atacam as ligações silício oxigênio (LEMARCHAND *et al.*, 2002; RAJABIPOUR *et al.*, 2015; ESPOSITO e HENDRIKS, 2014). De acordo com os estudos sobre a influência do cálcio na dissolução da sílica e na formação de produtos da reação (LEEMANN *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2019), quando a portlandita está presente, ela reage com a sílica dissolvida formando C-S-H, com uma baixa relação Ca / Si e com a participação de álcalis. Com a formação do C-S-H, diminuem-se os teores de sílica dissolvida em solução, reduzindo a saturação, o que permite a continuidade do processo de dissolução e sílica. Notou-se que a quantidade de portlandita presente determina a quantidade de sílica que pode ser dissolvida.

Em rochas graníticas, alguns estudos associam a quebra das ligações silício-oxigênio a aspectos morfológicos dos grãos de quartzo, como tamanho de grão e deformação (WIGUM, 1995; WENK e MONTEIRO, 2008; LEEMANN e HOLZER, 2005). Velasco-Torres *et al.* (2010), ao comparar 2 agregados graníticos usados em barragens, constataram que a principal influência na velocidade do desenvolvimento da RAA estava relacionada à microfissuras dos grãos de quartzo.

Observa-se que alguns trabalhos atribuem a potencial reatividade do sistema ao efeito *pessimum* que é descrito como o equilíbrio entre a concentração de hidróxido alcalino de uma solução porosa e a reatividade dos agregados (FIGUEIRA *et al.*, 2019).

A potencial reatividade do agregado é constantemente associada à presença de microgrãos de quartzo ou quartzos deformados (STASNÁ *et al.*, 2015; ROBLER *et al.*, 2017; WIGUM, 1995; WENK e MONTEIRO, 2008; LEEMANN e HOLZER, 2005), incorporada a norma brasileira NBR 15577-3 (ABNT, 2008), que determina a porcentagem máxima de fases reativas nos agregados graníticos em termos do teor de quartzo deformado. São permitidas quantidades máximas de 5% de quartzo deformado, 3% de calcedônia (variedade de quartzo fibroso), 1% de tridimita (polimorfo de alta temperatura do quartzo), 3% de vidro vulcânico (sílica impura

presente nas rochas ígneas, produzido pelo resfriamento rápido da lava fundida) e 0,5% de opala (mineral conhecido como uma sílica hidratada amorfa ou coloidal). Dependendo de suas configurações estruturais, as diferentes fases de um agregado podem mostrar diferentes potenciais reativos. As fases reativas podem reagir rapidamente, como o caso das fases opala, tridimita, cristobalita, vidro vulcânico, ou lentamente, como calcedônia, quartzo criptocristalino e quartzo forçado (FIGUEIRA *et al.*, 2019).

Entretanto, alguns estudos (KERRICK e HOOTON, 1992; YAN *et al.*, 2004; YUAN *et al.*, 2017; STASNÁ *et al.*, 2015) associam a susceptibilidade das rochas graníticas ao ataque de íons hidroxila não só a presença de distorções na estrutura dos quartzos, como a presença de feldspatos deformados.

Os feldspatos contribuem para a potencial reatividade do agregado à medida que sofrem dissolução em meio básico, liberando íons alcalinos (Na^+ , Ca^{2+} e K^+) para a formação do gel expansivo (LU *et al.*, 2006; CONSTATINER e DIAMOND, 2002; STASNÁ *et al.*, 2015).

3.2.1 Características físico-químicas dos feldspatos

Os feldspatos pertencem ao grupo dos tectosilicatos, que assim como o grupo dos quartzos, apresentam uma estrutura tridimensional de tetraedros de silicatos, pertencentes aos minerais alumino-silicatos (YANG *et al.*, 2014, POLLET-VILLARD *et al.*, 2016) do tipo AB_4O_8 ($\text{A}=\text{Ca}$, Na , K e $\text{B}=\text{Al}$, Si), com uma relação de Si: Al que variam de 3: 1 a 1: 1. Constituem 60% da crosta terrestre e compreendem os silicatos de alumínio combinados com sódio, potássio, cálcio e, eventualmente, bário. Os principais minerais pertencentes a este grupo são: ortoclásio/microclína ($\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$); albita ($\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$); anortita ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$). Em sua configuração, os feldspatos costumam ter um de cada quatro Si^{4+} do tetraedro substituído por Al^{3+} , resultando no desequilíbrio de cargas, compensado por íons de sódio e/ou íons de potássio. No caso das anortitas, metade do silício é substituída por alumínio, sendo o equilíbrio das cargas estabelecido pelo íon de cálcio (LIRA e NEVES, 2013).

Nos tectosilicatos, os íons de oxigênio de cada tetraedro são compartilhados com outros tetraedros vizinhos, resultando em uma estrutura fortemente unida e estável. Entretanto, durante processos formação da rocha, há imposição de tensões ou gradientes de temperatura, ocasionando deformações microestruturais com o objetivo de reduzir as tensões acumuladas e energia livre nos cristais (GOMES NETO, 2014).

No processo de formação de feldspatos há a interferência de minerais previamente formados dentro da mesma massa, que ocasiona o surgimento de grãos de formato irregular (LIRA e NEVES, 2013). Essas deformações na configuração microestrutural são responsáveis pela maior suscetibilidade destas fases ao ataque de hidroxilas (KERRICK e HOOTON, 1992; YAN *et al.*, 2004; YUAN *et al.*, 2015; STASNÁ, *et al.*, 2015). Em estrutura de concreto, a solução contida nos poros da matriz cimentícia contém íons hidroxilas capazes de reagir com espécies minerais mais suscetíveis, rompendo ligações silício-oxigênio deixando os oxigênios livres para reagir por ligações iônicas com íons metálicos alcalinos.

A microclina e o ortoclásio são feldspatos potássicos com mesma composição química e diferentes ordenamentos microestruturais. A microclina apresenta sistema triclinico, apresentando simetria translacional ou inversão, enquanto o ortoclásio possui sistema monoclinico, onde geralmente apresentam apenas um eixo de simetria binário, ou um único plano de simetria, ou a combinação de ambos. Observa-se na microclina distribuição ordenada do silício e do alumínio dentro dos tetraedros, enquanto no ortoclásio esses elementos são distribuídos parcialmente ordenados dentro dos tetraedros (COSTA, 2013; LIRA e NEVES, 2013). A microestrutura ordenada da microclina é justificada pela sua formação a baixas temperaturas ou resfriamento muito lento em temperaturas mais elevadas. A ordenação parcial da microestrutura do ortoclásio é resultante da formação em temperaturas intermediarias ou em altas temperaturas, seguido de resfriamento bastante lento.

A investigação da organização microestrutural de feldspatos revela que a classe dos plagioclásios (Cálcico-sódicos) possui um ordenamento da microestrutura mais estável do que o feldspato de potássio. O tamanho relativamente grande dos íons de potássio atribui uma estrutura monoclinica ou com simetria monoclinica moderadamente distorcida, enquanto cátions com raios iônicos menores como sódio e cálcio resultam em estruturas distorcidas com simetria triclinica (*op. cit.*). Quanto mais ordenada e cristalina a estrutura do mineral, maior estabilidade e menor suscetibilidade a ação de íons hidroxilas.

Para compreender o processo de dissolução mineral, deve-se observar que há um equilíbrio químico (por exemplo, adsorção ou troca iônica) entre a superfície mineral e espécies dissolvidas na solução. A constante de equilíbrio da reação pode ser expressa em função do pH e as concentrações superficiais de elementos serão precursores reativos. Os precursores reativos transformam-se então em complexos ativados e se decompõem liberando átomos da estrutura (YANG *et al.*, 2014).

Pollet-Villard *et al.* (2016) em seus experimentos constatou que as taxas de dissolução dos feldspatos ocorrem de forma anisotrópica, estando intimamente correlacionada com a orientação cristalográfica, onde algumas faces do cristal seriam mais susceptíveis a dissolução em meio aquoso. A face do feldspato tipo ortoclásio situada no plano (111) teria maior taxa de dissolução do que as faces (001), (010) e (110). Ademais, percebeu-se que os defeitos pontuais superficiais acentuaram a taxa de dissolução na em face de qual estava presente, propondo assim que não é cabível uma taxa de dissolução padronizada de um mineral, pois há influência dos defeitos superficiais da microestrutura e faces expostas.

3.3 Características morfológicas e composicionais dos produtos da RAA

Na literatura, observa-se que o gel da RAA ocorre preferencialmente nos poros e zona de transição pasta/agregado. Este gel apresenta uma grande variação em sua composição, podendo apresentar silicato de cálcio, silicato de sódio e carbonato de cálcio, como os géis estudados por Hasparyk (2005), e conter teores relevantes de potássio (de 0,4 a 19,2%) e Magnésio (0,0 a 10%) como descrito por Mizumoto *et al.* (2009). Entretanto, um estudo de caracterização de duas estruturas afetadas pela RAA feito por Leemann (2017) apresentou composição química semelhante dos géis formados, sendo que cerca de 61% foi representado por compostos de silício, 20,5% de Cálcio e uma menor parcela seria a soma de compostos de sódio, potássio e magnésio (cerca de 15,2%).

O cálcio desempenha um papel importante na formação dos produtos da reação, pois controla os processos de agregação e gelificação em soluções silico-alcalinas (LEEMANN *et al.*, 2011). De acordo com Hou *et al.* 2004, o gel produzido na RAA é formado quando a solução presente nos poros da matriz cimentícia é rica em silício e pobre em cálcio, apresentando baixa relação Ca/Si e composição altamente variável (HASPARYK, 2005), entretanto, o gel não se forma na ausência de cálcio. No experimento de Gholizadeh-Vayghan *et al.* (2019), o qual utilizou géis sintéticos com diferentes composições químicas contendo teores variáveis de cálcio, silício, sódio e potássio, com finalidade de assemelhar-se com os géis produzidos na RAA, constatou-se que géis com maiores teores de álcalis apresentaram menores módulos de elasticidade e viscosidade, diferentemente de géis com altas concentrações de cálcio. As propriedades físicas do gel podem modificar a magnitude dos danos gerados com a RAA, visto que a ao ter maior módulo de elasticidade, o gel terá menor capacidade de moldar-se aos vazios internos do concreto, aumentando assim a tensão de contato com a matriz cimentícia, propiciando a fissuração.

Hou *et al.* (2004) ressaltou que grande parte dos trabalhos de caracterização do gel são realizados através de MEV/EDS, com amostras de ordem de microns, podendo assim haver outras fases além do gel da RAA.

3.4 Análises de RMN em grupos silicatos

O parâmetro geralmente utilizado em análises de ^{29}Si em grupos de silicatos é a observação dos tetraedros de silicatos (SiO_4) (Figura 2). São observados os números de pontes Si-O-Si e Si-O-Al através dos desvios químicos correspondentes. Os tetraedros são identificados com a nomenclatura Q^nAl , onde n é o número dos oxigênios em pontes Si-O-Si ($n=0, 1, 2, 3$ ou 4) e m o número de oxigênios em pontes Si-O-Al. Os sítios Q^n apresentam uma distribuição de desvios químicos isotrópicos causados pelo ordenamento estrutural de cada um dos ambientes de ^{29}Si , o que origina formas de linha de tipo gaussianas. Cada ponte Si-O-Si produz um deslocamento do desvio isotrópico de aproximadamente -10ppm . As faixas de desvios químicos para sítios Q^n são típicas, conforme Figura 2. Quando existem pontes Si-O-Al, cada uma contribui com um deslocamento da ressonância de ^{29}Si em aproximadamente $+5\text{ppm}$ (FLORINDO, 2009) (Figura 3).

Para o tetraedro de sílica o valor do desvio químico é próximo de -107ppm e a tendência é que na inserção de átomos no tetraedro diferentes do silício, como o alumínio, o sódio e o potássio, os desvios químicos fiquem mais positivos, deslocando-se para a esquerda nos espectros (GOMES NETO, 2014), com deslocamentos de aproximadamente $+5\text{ppm}$ (FLORINDO, 2009).

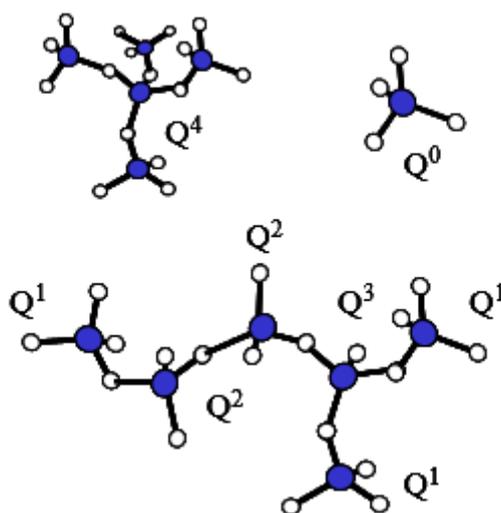


Figura 2 Representação esquemática dos grupos Q_n no tetraedro de silicatos. Fonte: Florindo 2009

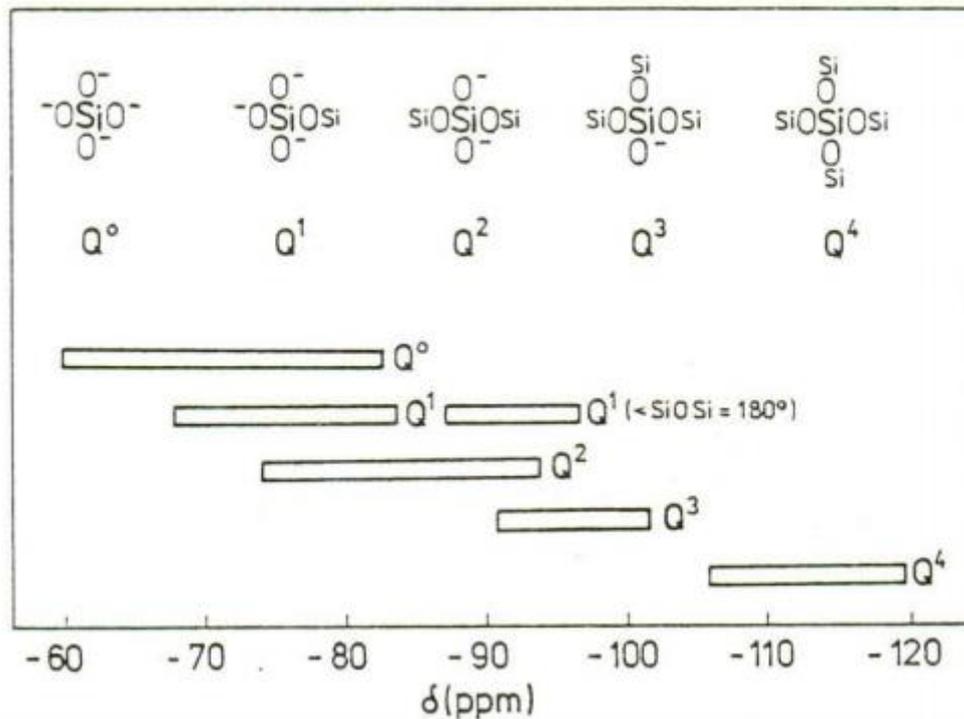


Figura 3- Intervalos de desvios químicos das unidades de silicatos Qⁿ. Fonte: Gomes Neto (2014).

O número médio de oxigênios não ligados com silício (NBO) é calculado através da média das áreas (AQⁿ) das curvas gaussianas correspondentes a cada espécie Qⁿ de acordo com a equação 07, onde as áreas são expressas em percentual das áreas dos espectros (FLORINDO, 2009).

$$\overline{NBO} = \frac{\sum_{n=0}^4 (A_{Q^n} (4-n))}{100} \quad \text{eq. (07)}$$

3.4.1 Características das fases presentes na RAA

O mecanismo da RAA está relacionado à ruptura de ligações Si-O-Si em estruturas com conectividade Q⁴, por íons hidroxila, resultando em estruturas com sítios de silício tipo Q³ (KHOUCRAF *et al.*, 2005; LEEMANN *et al.*, 2011). Prado *et al.* (2019) afirma que fases amorfas coexistem no agregado durante o processamento da reação, aumentando gradualmente o número de sítios Q³ e também podem ocorrer fases com conectividade Q⁴; Os sítios Q³ pertencem em sua maioria a produtos de reação amorfos, dentro das partículas agregadas, e que estes teriam propriedades expansivas. Em estudos de géis provenientes da RAA, através da técnica de

Ressonância Magnética Nuclear, nota-se que a maior proporção de grupos silicatos presentes tem conectividade tipo Q³ (HASPARYK, 2005; SCHNEIDER *et al.*, 2008; FLORINDO, 2009; HOU *et al.*, 2004). Nos estudos de Leemann *et al.* (2011) a quantidade relativa de Q³ sítios nos produtos da reação diminui em presença de maiores teores de portlandita, que por sua vez favorece a aparição de sítios tipo Q¹ e Q².

A literatura aponta que a polimerização dos géis ocorre em 50% do gel associado aos grupos H (Si-OH) e os 50% restantes associados a cátions alcalinos. Além disso, concluíram que o gel é compatível com um C-S-H com baixo teor de Ca²⁺ e que o K⁺ e o Na⁺ têm comportamento similar na estrutura afetada pela RAA (PRADO *et al.*, 2019).

3.5 Medidas de Mitigação da Reação Álcali-agregado

Algumas medidas de tratamento e prevenção da RAA concentram-se em controlar a incidência de fissuras, como por exemplo, os estudos desenvolvidos por Berubé *et al.* (2000), que comprovou a eficácia de usar resinas epóxi, silanosos e argamassas com adição de polímeros, e o de Furnas (2001), que utilizou calda de cimento enriquecida com sílica ativa e superplastificantes. Estes materiais apresentaram menor módulo de elasticidade que o concreto, adaptando-se as movimentações do crescimento das trincas, suavizando os efeitos da expansão do gel.

As medidas adotadas para minimizar os danos gerados com a RAA, descritas na NBR 15577 (2018), se concentram em prevenir ou minimizar a formação do gel expansivo através da diminuição da alcalinidade do cimento com adições, como escória de alto forno, cinza volante, metacaulim e sílica ativa. Existem estudos, como Leemann *et al.* (2014), que atentam para o fato de que estas adições inibem as reações em níveis muito baixos, sendo necessário um grande volume de substituição do cimento por compostos com menor teor de álcalis para evitar uma reação potencialmente prejudicial.

Considerando a NBR 15577(2018), as medidas de mitigação da reação álcali-agregado são adotadas de acordo com o grau de potencial reatividade do agregado, classificado a partir do ensaio de barras de argamassa acelerado, prismas de concreto, e classificação da estrutura de acordo com seu uso.

A partir da combinação destes fatores, a norma brasileira apresenta medidas de mitigação (Tabela 01) que variam entre grau zero, onde não haveria necessidade

de prevenção, até grau 4, onde são abordadas as condições mais críticas para inibi-lo o desenvolvimento da RAA.

Tabela 1-Medidas de mitigação da RAA pela NBR 15577-1 (2018). Fonte: ABNT 2018.

Intensidad e da ação preventiva	Medidas de Mitigação
Mínima	1) Limitar o teor de álcalis do concreto a valores menores que 3,0 Kg/m ³ de Na ₂ O equivalente ou 2) Utilizar cimentos CII-E ou CII-Z, conforme ABNT NBR 11578, OU CIII conforme ABNT NBR 5735 ou CIV, conforme NBR 5736 ou 3) Usar uma das medidas mitigadoras previstas na ação preventiva de intensidade moderada
Moderada	1) Limitar o teor de álcalis do concreto a valores menores que 2,4 Kg/m ³ de Na ₂ O equivalente ou 2) Utilizar cimento CIII, com no mínimo 60% de escória, conforme ABNT NBR 5735 ou 3) Utilizar cimento CIV, com no mínimo 30% de pozolana, conforme ABNT NBR 5736 ou 4) Usar uma das medidas mitigadoras previstas na ação preventiva de intensidade forte
Forte	1) Utilizar material inibidor de reação, de acordo com a Tabela 3 (NBR 15577-1), comprovando a mitigação da reatividade potencial pelo ensaio previsto no item 7.2 (NBR 15577-1) ou. 2) Substituir o agregado em estudo

Medidas de mitigação para graus 1 e 2 atuam de forma a diminuir o teor de álcalis na mistura cimentícia, como limitar o teor de NaO_{eq} para 2,4 kg/m³ de concreto e utilizar cimento CIII com substituição mínima de 60% de escória. Já os graus 3 e 4, são usados materiais que comprovem sua eficácia através dos ensaios acelerados (barras de argamassa e prismas de concreto).

3.5.1 Adições para mitigação da RAA

A adição de nano partículas na mitigação da RAA propriamente dita, ainda se encontra pouco explorada, destacando-se o experimento feito por Irshidat *et al.* (2015), que revelou benefícios quanto à substituição de parte do cimento por nano-argila montmorilonita em argamassas com potencial expansivo, analisadas através do método acelerado de barras da ASTM ASR C1567. Foram avaliadas propriedades como resistência à compressão, a composição química e a microestrutura dos compósitos. Os resultados experimentais mostraram que a expansão da argamassa de cimento pode ser mitigada pela substituição de parte do cimento por 2% de nano-argila.

Existe um conjunto de técnicas, que englobam desde o uso de organismos vivos, até compostos encapsulados e micropartículas, denominadas de auto cura do concreto que apresentam grande potencial para solucionar danos com fissurações e garantir a vida útil e durabilidade das construções.

O estudo de Adak (2015) obteve resultados significativos ao analisar um agente de auto cura constituído de bactérias e um composto mineral precursor orgânico. Ao ocorrerem fissuras, a água presente na estrutura ativa as bactérias, que convertem compostos orgânicos em carbonato de cálcio, que precipita e sela as fissuras.

Na área de compostos encapsulados, Dong et. al (2013) estudou a auto cura de compósitos cimentícios usando uréia-formaldeído/epóxi projetados em microcápsulas de resina, onde foi observado que quanto maior a dosagem de microcápsulas e temperatura de cura, maior a eficiência do processo. Para temperatura de 40°C foi observado que o processo de fechamento das fissuras ocorreu de forma linear, enquanto para temperaturas de 50 a 60 °C houve maior eficiência durante os primeiros cinco dias e uma diminuição da ação dos agentes nos dias posteriores. Por análises de MEV e DRX, foi possível constatar que na formação da fissura, a microcápsula é rompida, liberando o agente da auto cura, fechando as aberturas. Foi percebido também que a ação dos agentes de auto cura fica dependente dos canais capilares na matriz do compósito, sendo mais eficientes em canais mais finos.

Tittelboom et. al (2016) testou a eficiência de dois métodos, tanto de compostos encapsulados, como o de adição de partículas, em vigas de proporções reais, com seção de 15cm por 25cm e comprimento de 300cm, sendo os componentes adicionados no concreto ainda em estado fresco. O primeiro método baseou-se na encapsulação de poliuretano através de uma seringa e agulha em cápsulas de vidro um comprimento de 50 mm e um diâmetro interno e externo de 3 mm e 3,35 mm, respectivamente. O segundo mecanismo utilizou a adição de cerca de 1% de partículas de polímeros superabsorventes a base de acrilamida e acrilato. Ambas as técnicas apresentaram eficácia, entretanto a adição de polímeros mostrou maior praticidade, visto que a eficiência do primeiro mecanismo depende a orientação das cápsulas em relação às fissuras. Para situação como a de estruturas que manifestam a RAA, o segundo mecanismo apresenta boa compatibilidade, pois os polímeros precisam estar em presença de água para aumentarem o volume e vedarem as fissuras.

Um estudo desenvolvido por Takagi *et al.* (2015) testou amostras com adições de catalisadores a base de BFS que eram também eram ativados em presença de

água. Foram induzidas microfissuras através de carregamentos de compressão a 90% da carga de ruptura. As amostras foram imersas em água para desencadear o mecanismo de auto cura, seguido de vários testes após 28, 56 e 84 dias. Recuperação das propriedades mecânicas e estanqueidade indicou uma maior auto cura nas amostras com cimentos CP III, CP V e CP II, respectivamente. À medida que a proporção do teor BFS foi aumentada para 55%, houve um aumento significativo nas propriedades de recuperação e redução da permeabilidade devido à adição de catalisadores.

3.5.2 Uso do lítio para controle da RAA

Em 1951, McCoy e Caldwell testaram mais de 100 compostos químicos diferentes para mitigar a reação álcali-agregado. Dentre eles, compostos que continham lítio apresentaram grande eficácia para o controle da reação.

É de comum conhecimento que compostos contendo lítio são eficazes para a mitigação da reação álcali-agregado, entretanto ainda não há um consenso científico acerca de como o lítio atua na mitigação, não havendo assim a padronização de um procedimento para sua aplicação.

Estudos precursores realizados por Lawrence e Vivian (1961) mostram que a solubilidade da sílica aumenta com o aumento das concentrações de hidróxido de sódio ou potássio, pois há grande quantidade de íons hidroxila disponíveis para atacar a sílica, favorecendo o desenvolvimento da reação álcali-agregado. Entretanto, no mesmo experimento, notou-se que a solubilidade da sílica diminuiu com concentrações crescentes de hidróxido de lítio, constatando-se que mesmo havendo quantidades crescentes de íons hidroxila disponíveis, os íons de lítio atuam de maneira a minimizar os efeitos do meio básico agressivo. Em anos posteriores Rajabipour *et al.* (2015) reafirmou que o lítio pode atuar como inibidor da dissolução da sílica, impedindo a formação do gel da RAA, e em estruturas que já apresentam danos devido à reação álcali-agregado.

Um possível mecanismo de contenção da reação álcali-agregado gerado pelo uso do lítio é a reação destes íons com a sílica reativa, que de acordo com Kim e Olek (2016) os íons de lítio reagem mais rapidamente com o composto silício-oxigênio, evitando a ação dos álcalis (Na^+ K^+), criando uma barreira física a formação do gel resultante da RAA. Esta hipótese é reforçada pelos resultados dos estudos de Feng *et al.* (2010), o qual defende que o mecanismo de atuação do nitrato de lítio iniciaria posteriormente à fase de dissolução da sílica, onde haveria a ligação preferencial de Si-O-Li, formando silicato de lítio do que compostos contendo sódio e potássio,

presentes na solução dos poros da matriz cimentícia. No experimento de Feng, onde foram utilizadas placas de vidro imersas em solução de NaOH contendo pastilhas de nitrato de lítio e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, houve o recobrimento da superfície do vidro por cristais de silicatos de lítio e baixo teor de gel de silicato de lítio, cálcio, sódio ou potássio. Na análise da estrutura da célula unitária de compostos formados pelos íons de lítio e sílica reativa realizada por Leemann *et al.* (2014), observou-se certo grau de desordem.

Em 2003 Folliard propôs diretrizes para a utilização de lítio, para amenizar ou impedir a RAA, adotando uma razão de 0,74, em termos de razão molar lítio/sódio, entretanto nos estudos de casos relatados pelo autor em 2006, alguns agregados requereram significativamente mais lítio, para controlar a expansão abaixo limites prescritos em norma (a expansão de 0,04 por cento prescritos nas normas da ASTM C 1293, A.23.2-27A CSA, 2000c e ABNT NBR 15577, 2008). Rajabipour *et al.* (2015) explica essa variação no teor de adição através da variabilidade composicional dos agregados, sendo que a estabilidade dinâmica dos minerais de sílica diminui à medida que o grau de desordem da estrutura aumenta, podendo ocorrer a reação na superfície, defeitos internos ou microfissuras.

Para simular o contato do agregado reativo com a solução alcalina presente nos poros da matriz cimentícia, Kim e Olek (2016) desenvolveram um experimento onde se utilizou 5g de α -cristobalita em 20 mL de uma mistura aquosa de 0,7 mol.L⁻¹ de solução de KOH e 0,05g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mantidos num recipiente fechado com pressão e temperatura constante, onde parte das amostras recebeu adição de nitrato de lítio. Foi utilizada uma fração molar entre o nitrato de lítio e teor alcalino de 0,8, maior que o valor de 0,74 recomendado, pois os autores pretendiam assegurar que não fosse desencadeada a RAA. A temperatura adotada foi de 80°C, constante, para que não houvesse alteração da sequência da reação. Neste experimento, percebeu-se que o lítio estabilizou a massa de α -cristobalita e impediu a dissolução da sílica. Estes fenômenos foram comprovados através da análise da solução por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, onde se verificou a diminuição da concentração de lítio nas soluções ao longo do tempo de exposição.

Outro ponto relevante é que o lítio não afeta propriedades do concreto, como a resistência à compressão (KIM e OLEK, 2015). De acordo com os experimentos feitos por Yuhai *et al.* (2014), o uso de sulfato de lítio, em proporções de até 1,5% de adição, gerou concretos com maior resistência inicial e tempo de pega reduzidos de 4 a 20%. Testes de tempo de pega, resistência à compressão e resistividade elétrica feitos com amostras com mesma dosagem de sulfato de sódio indicaram que os dois aditivos diferentes causam mudanças significativas no desenvolvimento da resistência à

compressão, o que prova que são os íons de lítio que produzem efeitos sobre a reação de hidratação do cimento comum. O experimento confirmou que os íons de lítio podem diminuir a solubilidade dos íons de cálcio, bem como auxiliam no crescimento uniforme dos cristais produzidos no processo de hidratação, ao aumentar a barreira de nucleação da formação de etringita. Bragança *et al.* (2016) explica que a etringita, em presença de umidade e sulfatos advindos do meio externo ou da própria estrutura, com o aumento do calor de hidratação no processo de cura, pode recristalizar-se em espaços vazios, expandindo-se e gerando fissuras no material.

Outro ponto abordado na literatura é que o lítio reduz a repulsão entre partículas do gel coloidal, diminuindo a propriedade expansiva do gel. No estudo de Schneider *et al.* (2008), do tratamento com solução de nitrato de lítio e hidróxido de sódio de géis extraídos de estruturas afetadas pela RAA, foi observada a presença de silicato de lítio amorfo, comprovado pelos experimentos de RMN, onde foi identificada uma rede desordenada com conectividade média de silicato inferior à do gel original, tendo uma incorporação substancial de íons Li^+ na vizinhança próxima do tetraedro de silicato. Também foram observados compostos cristalinos contendo potássio, indicando a troca destes íons de potássio provenientes do gel com íons de lítio em solução.

Observa-se em estudos envolvendo silicatos tratados com adições de lítio a produção de compostos cristalinos (MO *et al.*, 2010) e géis estáveis com baixo teor de cálcio (FENG *et al.*, 2010) que não possuem propriedades expansivas. Nestes experimentos são observados compostos tipo silicato de lítio (HARGIS *et al.*, 2013; KIM e OLEK 2016; LU *et al.*, 2006; FENG *et al.*, 2010), carbonato de lítio (LU *et al.*, 2006) e géis de silicato de lítio (FENG *et al.*, 2010).

No estudo de formação de géis de silicatos de lítio, sódio, cálcio e potássio apresentado por Hatzignatiou *et al.* (2018) observou-se que a formação do gel foi mais rápida para maior concentração de silício, menor pH e menor tamanho de cátions. Neste estudo concluiu-se que a força da interação eletrostática cátion-água se torna menos importante à medida que o tamanho dos cátions aumenta, levando a perda de estabilidade do gel. Ressaltou-se que géis formados por silicato de lítio possuem maior resistência mecânica do que géis formados por íons alcalinos de maior raio, como sódio e potássio, que são característicos em produtos da RAA.

Dentre os diferentes compostos de lítio que podem ser utilizados na mitigação da RAA, o nitrato de lítio (LiNO_3) é considerado o mais eficaz, destacando-se por não aumentar a concentração de íons (OH^-), como também apresenta compatibilidade com outros aditivos químicos.

Devido à alta reatividade dos íons de lítio, ao adicioná-los nas misturas cimentícias em seu estado fresco, há sorção preferencial destes íons do que dos de sódio e potássio por hidratos de cálcio, resultando na incorporação de boa parte (cerca de 50%) dos íons de lítio aos produtos de hidratação do cimento, sendo a quantidade final de íons para mitigação da RAA bastante reduzida (OLEK e KIM, 2015; EKOLU *et al.*, 2017). É importante salientar que o lítio, com seu raio iônico de 0,76 Å, é menor do que os íons sódio e potássio, que possuem raios de 1,02 Å e 1,38 Å, respectivamente. Sendo assim, mesmo apresentando a mesma carga, o lítio apresenta relação carga/raio maior que confere força de interação maior que os íons de sódio e potássio. O cálcio tem um raio iônico de 0,99 Å, que também é maior que o do lítio, entretanto, sua carga 2⁺ faz com que apresente relação carga/raio semelhante à do lítio, havendo facilidade de substituição do cálcio por lítio no gel produzido na RAA. Kim e Olek (2015) desenvolveram um modelo empírico matemático para determinar o grau de perda de íons de lítio para a reação de hidratação, baseados no monitoramento das quantidades de íons de lítio disponíveis na solução alcalina presente nos poros da mistura cimentícia relatados nas obras de Bérubé *et al.*, Diamond e Kim. Percebeu-se que a maior parte dos íons de lítio é perdida nos dois primeiros dias de fabricação da mistura e que quanto maior a relação água/cimento, menor a perda de íons de lítios por processos de hidratação.

Outros fatores limitantes na utilização do lítio para mitigação da RAA são observados em estruturas que já apresentam danos resultantes da RAA. Em seus estudos, Folliard *et al.* (2006) observou que estruturas existentes com manifestações da RAA poderiam ser tratadas com soluções contendo lítio através de tratamento superficial, impregnação eletroquímica, impregnação a vácuo e injeção pressurizada de solução. Mesmos os resultados demonstrando a eficiência do composto à base de lítio em mitigar as expansões residuais, ainda surgiram diversas dúvidas quanto ao uso destas técnicas no que diz respeito à profundidade de penetração dos íons no concreto. Além desta incógnita, Granttan-Bellew e Mitchell (2002) ressaltam que ainda há outras dúvidas quanto ao processo de lixiviação do lítio ao longo dos anos, tanto em casos de tratamento de estruturas que já apresentam danos por RAA, como ao adicionar compostos de lítio na mistura fresca de cimento.

A partir destas limitações, Hargis *et al.* (2013) propõe um pré-tratamento do agregado reativo com compostos contendo lítio, sugerindo a formação de uma barreira física estável de silicato de lítio, a qual estaria aderida à superfície do agregado reativo, não sofrendo processos de lixiviação nem perda de íons de lítio na formação de estruturas de C-S-H da pasta de cimento, além de não permitir que os íons alcalinos presentes no cimento se difundam no agregado.

Este procedimento, baseado no isolamento do agregado reativo a partir de uma barreira física, apresenta relevância, visto que estudos mais recentes sobre a compreensão do sequenciamento da reação, como o de Leemann e Munch (2019), que analisou este fenômeno através da introdução de céσιο no sistema, constatou que a reação inicia-se pela difusão de íons alcalinos através de poros e fissuras do agregado. Neste estudo, foi relatado que a dissolução da sílica e, posteriormente, a formação do produto da RAA, ocorrem no interior do agregado, sendo assim medidas de mitigação altamente eficazes para a prevenção da RAA aquelas fundamentadas na formação da barreira isolante de silicato de lítio.

A partir da teoria de formação de uma barreira física estável de silicato de lítio, observou-se a relevância quanto ao desenvolvimento de um método envolvendo o pré-tratamento do agregado reativo com compostos de lítio.

4. Metodologia

4.1 Materiais

Para a realização dos ensaios, foi utilizado um agregado granítico, disponível no estado de Sergipe, comprovadamente reativo através do teste de barras de argamassa (GOMES NETO, 2014). Dentre os três agregados estudados por Gomes Neto (2014) foi escolhido o agregado GRC, pois o mesmo apresentou alta reatividade, sendo classificado como agregado de reações rápidas. Nas análises de microscópio óptico das características texturais das fases do agregado, observou-se ausência de orientação de grãos da matriz tectônica, subgrãos de quartzo na ordem de 20 µm e feldspato de potássio tipo microclina com grãos anédricos (grãos que não apresentam faces de crescimento cristalino que lhe são típicas em toda superfície externa).

Para avaliar as interações entre o agregado e os íons de lítio, utilizou-se nos experimentos o nitrato de lítio anidro (LiNO_3), teor 95% de pureza, com ponto de fusão em 95 °C.

Conforme constam no item 3.2 da revisão bibliográfica, alguns estudos associam a reatividade dos agregados graníticos à presença de fases de feldspatos. Para este trabalho, foi considerada oportuna a elaboração de amostras com um feldspato mineral submetidas às condições de micro-ondas e presença do nitrato de lítio, para que fosse observado o comportamento dessa fase isoladamente, sem haver interferências de outras fases coexistentes no agregado granítico, como sílica e quartzo. A metodologia de ensaios destas amostras encontra-se detalhada no item 4.7.

4.2 Caracterização do agregado

Para identificar o diâmetro médio do agregado empregado, a primeira etapa constituiu em analisar o agregado utilizado quanto a sua granulometria de acordo com a NBR NM 53 (ABNT,2009).

Posteriormente, separou-se 10 kg de agregado, os quais foram lavados com água deionizada e secos por 24h em estufa a vácuo a 105°C, para posteriormente serem usados nas condições experimentais adotadas.

Identificou-se as fases cristalinas existentes através da técnica de difração de raios-X (DRX), no equipamento Brucker D8 Advance, modo varredura com 2θ entre 5° e 40° , $1^\circ/\text{min}$. Para isso, a amostra foi triturada, e moída em almofariz de ágata até passar na peneira 100 mesh, abertura 0,149mm.

4.3 Condições de Tratamento químico dos agregados

Foram preparadas amostras compostas de 05 exemplares do agregado, com massa total entre 19-22 g, de agregado reativo em sua granulometria comercial. Para simular situação real que ocorre na mistura cimentícia, definiu-se um traço de concreto de proporções 1:2:3 (cimento:areia:brita) e relação água/cimento de 0,45.

As amostras foram imersas a: a) água deionizada; b) solução de hidróxido de sódio em concentração 0,1mol/L, para simular a condição que ocorre nas misturas cimentícias; c) solução aquosa de nitrato de lítio com 0,5% e 2% de adição em massa d) solução de hidróxido de sódio, concentração 0,1mol/L, e nitrato de lítio (0,5% e 2% em massa). As amostras foram submetidas a seis condições diferentes de tempo e temperatura com e sem exposição a micro-ondas, descritas na Tabela 02, conforme a Figura 4.

Tabela 2-Condições de exposição das amostras. Fonte: A autora

Condição de exposição	Sigla
Temperatura ambiente por 3 dias sem micro-ondas	3D-SM
Temperatura ambiente por 7 dias sem micro-ondas	7D-SM
Temperatura ambiente por 30 dias sem micro-ondas	30D-SM
1 Minuto no micro-ondas potência 700 W	1MIN-MO
2,5 Minutos no micro-ondas potência 700 W	2,5MIN-MO
5 Minutos no micro-ondas potência 700 W	5MIN-MO

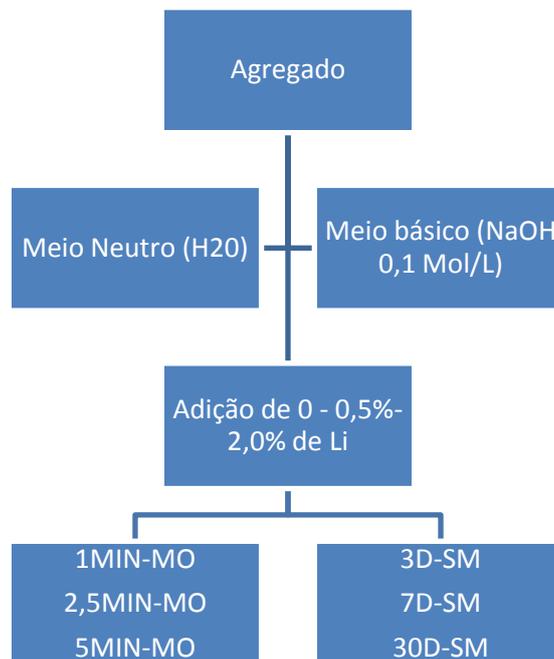


Figura 4- Fluxograma de produção das amostras e condições de tratamento – Fonte: A autora

Após os tratamentos, as amostras foram fracionadas, separando para análises as soluções de imersão, os agregados e um resíduo formadas após a exposição às condições de tratamento. As análises de cada fração (solução de imersão, agregado e resíduo) foram realizadas de acordo com o fluxograma da Figura 5, e detalhados nos subitens 4.4, 4.5 e 4.6.

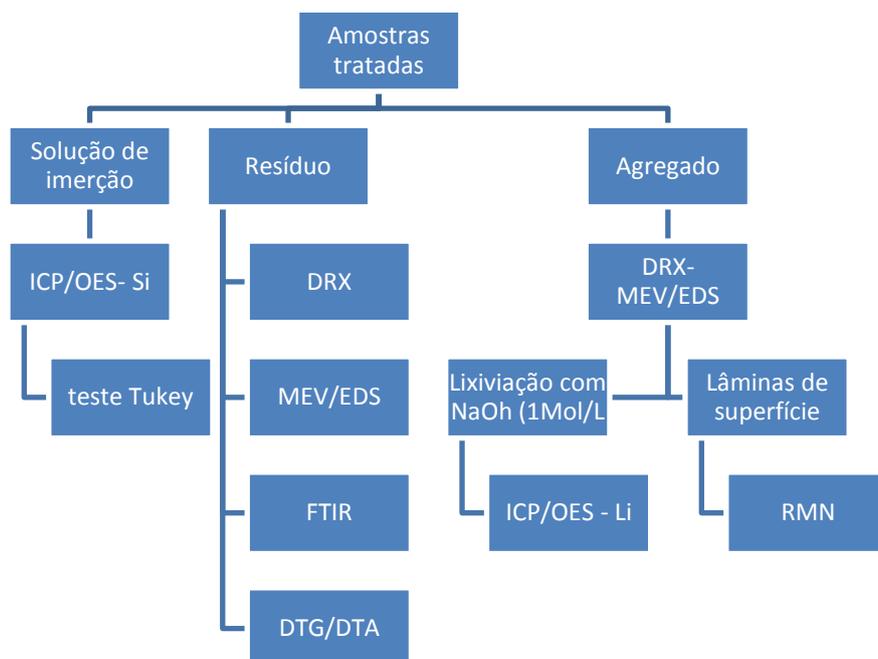


Figura 5- Fluxograma de análises das frações das amostras tratadas (solução de imersão, resíduo e agregado). Fonte: A autora

4.4 Caracterização das amostras após o tratamento químico dos agregados e análise química das soluções de imersão

As amostras foram tratadas nas condições experimentais, e, posteriormente, foram secas em estufa a 105° por 4h e conservadas em embalagem selada a vácuo. Os agregados contidos nas amostras foram triturados, e moídos em almofariz de ágata até passarem na peneira 100 mesh, abertura 0,149mm.

Para a verificação de formação de novas fases ou alterações das fases cristalinas existentes, as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), no equipamento Brucker D8 Advance, modo varredura com 2 Θ entre 5° e 40°, 1°/min.

A partir do método descrito na ASTM C289 (2007), o qual se baseia em medir o teor de sílica dissolvida em solução para avaliar a reatividade do agregado, as soluções de imersão foram analisadas, em triplicata, pela técnica de Espectrofotometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido /ICP-OES segundo o Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (SMEWW, 2012, 4500-SiO₂ C em Fotômetro Spectroquant Nova 60, marca Merck. Foi medida a massa de íon silício por volume de solução após o tratamento do agregado nas condições experimentais.

A preparação das amostras para a leitura de ICP OES foi feita através da digestão ácida por HNO₃, com pH<2, em placa de aquecimento até redução do volume inicial de 50mL para 20mL. Posteriormente, a solução foi filtrada em papel filtro nº 41 para ser analisada.

Com finalidade de contribuir para a compreensão das alterações morfológicas das fases presentes, antes e após os tratamentos, foram realizadas análises de fragmentos do agregado através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM), em um microscópio JEOL JCM-570, com análise química por EDS. Os fragmentos foram previamente metalizados com recobrimento de prata para a realização dos ensaios.

Os resultados obtidos pelos ensaios de ICP/OES foram analisados estatisticamente através do teste Tukey, com $\alpha= 0,05$, através do software R Studio. Pretendeu-se analisar a influência das três variáveis (tratamento, concentração de lítio e pH), duas a duas, no teor de composto de silício medido pelos ensaios. Escolheu-se este teste estatístico por ser considerado exato, que de acordo com Walpole *et al.*

(2009) o Tukey apresenta intervalos menores em comparação com outros métodos que resultam em intervalos de confiança com mesmo tamanho para todas as diferenças duas a duas e com coeficiente de confiança de pelo menos $1-\alpha$.

A partir das análises estatísticas dos resultados através do Tukey test, foram selecionadas as condições de ensaios mais pertinentes para que fossem analisadas as outras frações da amostra (agregado e resíduo).

4.5 Caracterização do resíduo formado após os tratamentos

Após os tratamentos, as amostras apresentaram resíduos sedimentados no fundo dos recipientes, sendo estes coletados e caracterizados. Os resíduos foram secos em estufa a 70°C por 24h e identificadas as fases presentes por difração de raios X (2θ de 0 a 70 °, 1° por minuto). Foram observados aspectos morfológicos das fases através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM), em um microscópio JEOL JCM-570, acoplado ao EDS para análise química semiquantitativa do pó previamente metalizado com recobrimento de prata.

Após a identificação das fases cristalinas presentes, parte dos resíduos das amostras tratadas com micro-ondas foi analisados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e termogravimetria.

A análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com o principal intuito de avaliar as modificações nos grupos SiO_4^{4-} , através de um espectrofotômetro de infravermelho Varian modelo 640-IR no modo transmitância, operando na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com passo de 4 cm^{-1} , utilizando pastilhas de brometo de potássio KBr.

Para a avaliação da variação de massa em função da temperatura e identificação e eventos térmicos, foram realizadas análises termogravimétricas em Analisador térmico simultâneo modelo NETZSCH STA 449 F1 Jupiter, em atmosfera N_2 , com porta amostras de alumina, com aquecimento da temperatura ambiente em torno de 25°C a 1100 °C com taxa de 10°C/min.

Em todas as análises, a amostra de referência foi o agregado não tratado triturado, passando na peneira 75 mesh.

4.6 Caracterização das lâminas de superfícies dos agregados antes e após o tratamento químico

Após o agregado ser tratado com e sem nitrato de lítio, com e sem micro-ondas, em meio básico e neutro, parte das amostras foi submetida a um processo de remoção mecânica de lâminas da superfície.

As lâminas superficiais foram maceradas em almofariz de ágata, peneiradas (100 mesh), sendo coletada a parte que passou na peneira e analisada pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), através do equipamento Marca Agilent Technologies, modelo 500/54 premium shielded, 500 MHz. Foram analisados os núcleos ^{29}Si , ^7Li e ^{27}Al . A identificação dos sinais nos espectros das amostras foi feito pelo reconhecimento de curvas gaussianas (deconvolução), com auxílio do software OriginPro (2016).

Para esta técnica, foram analisados os agregados tratados nas condições:

- 5 minutos em micro-ondas com potência 700W em solução de NaOH (0,1 mol/L)
 - 5 minutos em micro-ondas com potência 700W em água deionizada
 - 30 dias de imersão em solução de NaOH (0,1 mol/L)
 - Adição de 0,5% de LiNO_3 com aplicação de 5 minutos em micro-ondas com potência 700W em solução de NaOH (0,1 mol/L)
 - Adição de 2,0% de LiNO_3 com aplicação de 5 minutos em micro-ondas com potência 700W em solução de NaOH (0,1 mol/L)

Um exemplar do agregado de cada amostra tratada de agregado foi seca em estufa a 70°C por 24h, e, posteriormente, imersas em solução de hidróxido de sódio (1mol/L) submetidas a 5 minutos em micro-ondas (potência 700W). Este processo foi adotado para promover a decomposição da camada superficial de um possível composto de lítio, sendo feita análise da solução de imersão para a detecção da presença de íons de lítio. As amostras foram submetidas à técnica de Espectrofotometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido /ICP-OES segundo o Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (SMEWW, 2012, 4500-SiO₂ C em Fotômetro Spectroquant Nova 60, marca Merck). A preparação das amostras para a leitura de ICP-OES foi feita através da digestão ácida por HNO_3 , com $\text{pH} < 2$, em placa de aquecimento até redução do volume inicial de 50mL para 20mL. Posteriormente, a solução foi filtrada em papel filtro nº 41.

Para esta técnica, foram submetidos ao processo de lixiviação, descrito neste capítulo, e posterior análise, os agregados tratados nas condições:

- 5 minutos em micro-ondas com potência 700W em solução de NaOH (0,1 mol/L)

- 5 minutos em micro-ondas com potência 700W em água deionizada
- 30 dias de imersão em solução de NaOH (0,1 mol/L)
- 30 dias de imersão em água deionizada
- Adição de 0,5% de LiNO₃ com aplicação de 5 minutos em micro-ondas com potência 700W em solução de NaOH (0,1 mol/L)
 - Adição de 2,0% de LiNO₃ com aplicação de 5 minutos em micro-ondas com potência 700W em solução de NaOH (0,1 mol/L)
 - Adição de 0,5% de LiNO₃ com 30 dias de imersão em solução de NaOH (0,1 mol/L)
 - Adição de 0,5% de LiNO₃ com 30 dias de imersão em água deionizada

Para fins de comparação, foi usada uma solução de referência, que foi coletada após imergir um exemplar do agregado GRC, sem tratamento prévio, em NaOH (1 mol/L) por 5 minutos em micro-ondas (700W), na qual foi constatado um teor de 0,06mg de lítio por litro de solução.

4.7 Verificação do comportamento de um feldspato mineral em presença de micro-ondas e adição de nitrato de lítio.

Para avaliação do comportamento da fase feldspato, isoladamente, com o tratamento de micro-ondas e adição de nitrato de lítio em meio básico, foram preparadas amostras com feldspato mineral, em condições semelhantes às fases encontradas nos agregados graníticos.

Para a correta classificação do tipo de feldspato, o material utilizado foi caracterizado por difração de raios-X, modo varredura com 2Θ de 0 a 40°, 1° por minuto. Foram necessárias análises complementares de fluorescência de raios-X e elaboração do diagrama de fases.

Imergiu-se 25g de feldspato, na forma de pó (passando pela peneira 100 mesh) em 25 mL de solução de NaOH (0,1mol/L). As amostras foram tratadas pela aplicação de micro-ondas em tempos de 5 minutos a 700W, 10 minutos a 350W e 15 minutos a 210W. O mesmo processo foi executado adicionando 0,5% de nitrato de lítio. A amostra foi centrifugada e a solução separada da fração sólida através de pipeta. A fração sólida foi seca em estufa a 60°C por 24h.

Após os tratamentos, as amostras de feldspatos foram submetidas a ensaios de difração de raios-X e metalizadas com recobrimento de prata para serem

analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), com análise química por EDS em um microscópio JEOL JCM-570.

5.0 Resultados e discussão

5.1 Caracterização do agregado antes do tratamento químico

Após a realização da análise granulométrica, constatou-se que o diâmetro máximo do agregado foi de 40mm, variando a faixa granulométrica de 20mm a 40mm.

Ao analisar o material através da técnica de difração de raios X (DRX), identifica-se a predominância de fases de quartzo e de feldspatos alcalinos - albita (plagioclásio) ($\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$) e/ou microclina (KAlSi_3O_8), observadas através de picos de maior intensidade dentre os demais (Figura 6).

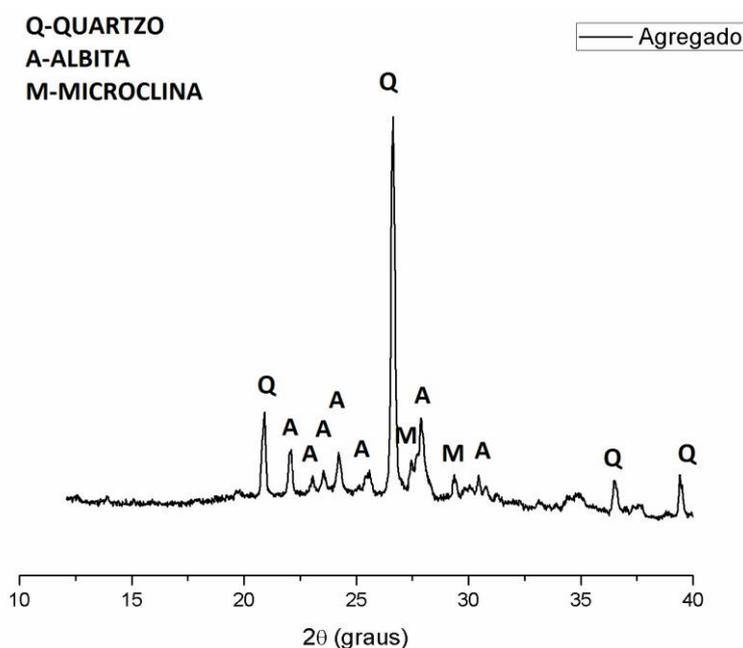


Figura 6-Difratograma amostra de referência. Fonte: A autora.

Este agregado possui natureza metamórfica e apresentou expansão de 0,27% em ensaio de barras de argamassa acelerado, sendo classificado como potencialmente reativo, tendo forte tendência à dissolução de fases compostas por microgrãos de quartzos quando submetido a micro-ondas (GOMES NETO, 2014).

5.2 Análises das amostras de agregado e das soluções de imersão pós-tratamentos

5.2.1 Difração de raios X das amostras de agregado

Assim como no experimento desenvolvido por Kim e Olek (2016), a exposição do agregado reativo ao nitrato de lítio não apresentou a formação de uma nova fase cristalina identificada em resultados ensaios de DRX. Conforme se pode observar na Figura 7, mesmo nas condições mais extremas com e sem micro-ondas, os difratogramas apresentam aspectos semelhantes, tanto para as amostras que ficaram imersas em água deionizada, como amostras que ficaram imersas em solução de NaOH.

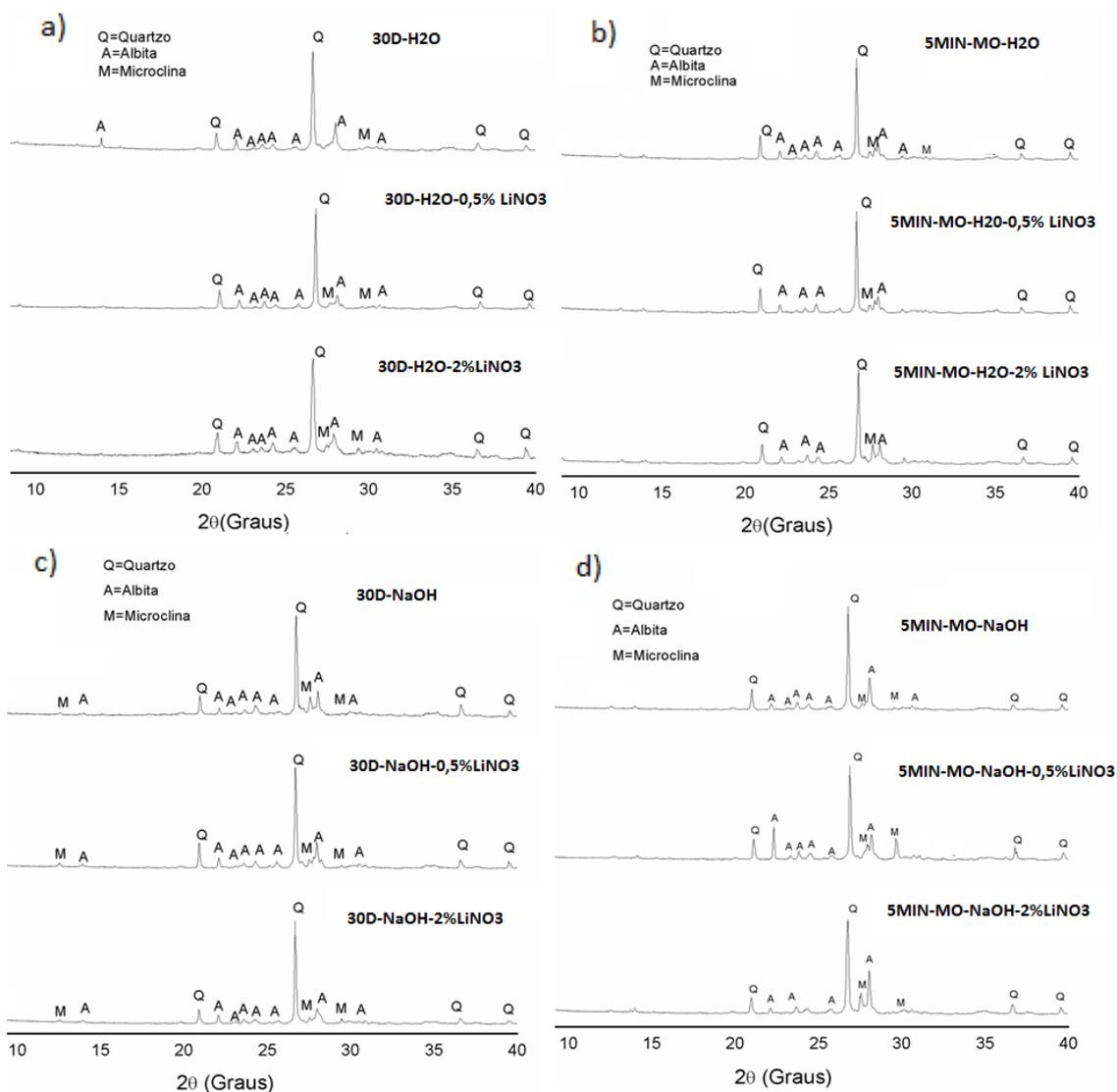


Figura 7-Difratograma das amostras tratadas: (a) por 30 dias de imersão em água deionizada. (b) por 5 minutos com micro-ondas em água deionizada. (c) por 30 dias de imersão em solução de NaOH (0,1Mol/L). (d) por 5 minutos com micro-ondas em solução de NaOH (0,1Mol/L). Fonte: A autora.

5.2.2 Espectrofotometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido /ICP-OES das soluções de imersão

Ao avaliar os resultados do ensaio de Espectrofotometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido /ICP-OES para detecção de teor de silício dissolvido nas soluções de imersão a partir das fases lixiviadas, observa-se um aumento no teor de silício dissolvido nas soluções de NaOH em relação às soluções contendo água deionizada (Figura 8). No experimento de Gomes Neto (2014) este mesmo material, submetido a micro-ondas apresentou maiores teores de silício dissolvido em soluções de NaOH em concentração mais altas, 1 mol/L, por 10 minutos, do que em os imergidos em solução de concentração 0,1 mol/L por 60 minutos, para uma mesma temperatura.

Estatisticamente, as amostras que não receberam adições de nitrato de lítio apresentaram teor significativo de silício dissolvido em relação às que receberam (Tabela 03). Resultado semelhante a este foi constatado por Kim e Olek (2016), onde os autores sugeriram que adições de lítio impedem a dissolução da sílica, justificado pelo maior teor de silício presente em amostras de α -cristobalita que receberam adição de nitrato de lítio em fração molar de 0,8, mantidas a 80°C por até 30 dias. Entretanto, as análises estatísticas revelaram que não houve diferença significativa de teor de silício dissolvido nas soluções entre os grupos que receberam adições de 0,5% e 2%. Sendo assim, a adição de 0,5%, para este agregado, já seria suficiente para controlar a dissolução de compostos contendo silício, e adições superiores não resultariam em maior inibição da dissolução.

Os resultados obtidos por ICP/OES pelos dois tratamentos aplicados (30 dias sem micro-ondas e 5 minutos no micro-ondas) não apresentaram diferenças significativas estatisticamente (Tabela 03), o que indica uma equivalência entre eles nos estudos de dissolução de sílica para este agregado.

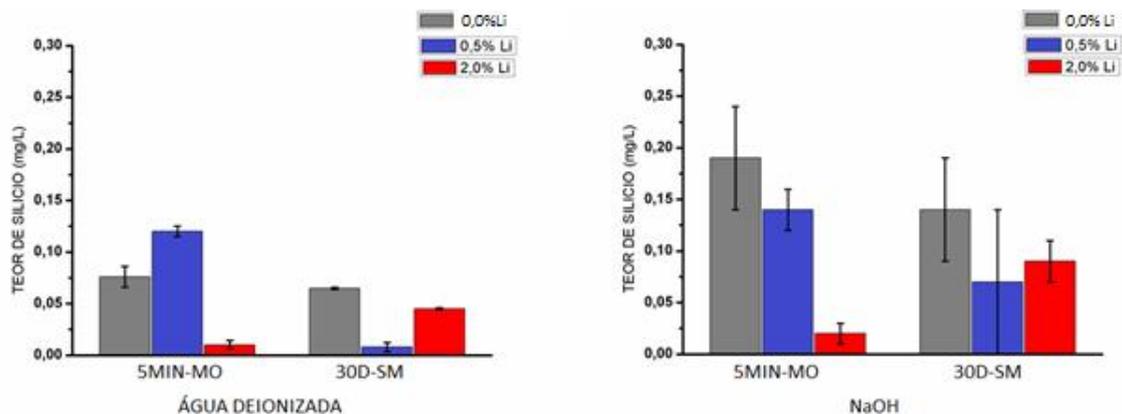


Figura 8(a) Teor de silício nas soluções de imersão das amostras de agregado com adição de nitrato de lítio em água deionizada analisado pela técnica de ICP/OES. (b) Teor de silício nas soluções de imersão das amostras de agregado com adição de nitrato de lítio em NaOH analisado pela técnica de ICP/OES. Fonte: A autora.

Tabela 3-Análise estatística do teor de silício das soluções medido por ICP/OES. Fonte: A autora

		D.M.S	LIM. INF	LIM.SUP	P.VALOR
Adição de nitrato de lítio	0,5% - 0%	-0,0536775	-0,08507112	-0,02228388	0,0005832
	2% - 0%	-0,0707225	-0,10211612	-0,03932888	0,0000132
	2% - 0,5%	-0,0170450	-0,04843862	0,01434862	0,3863255
Solução	H ₂ O - NaOH	0,07975667	0,05851555	0,1009978	0
Tratamento	30D-SM - 5MIN-MO	-0,006602	-0,02784334	0,0146389	0,5307786

5.2.3 Microscopia de Varredura (MEV/EDS) do agregado

Após extensa varredura da amostra de agregado não tratado, algumas partículas foram selecionadas e observadas características comuns aos grãos como arestas vivas e irregularidades decorrentes do processo de trituração. Ao avaliar aspectos superficiais, notou-se que as partículas apresentavam predominantemente superfície plana (Figura 09).

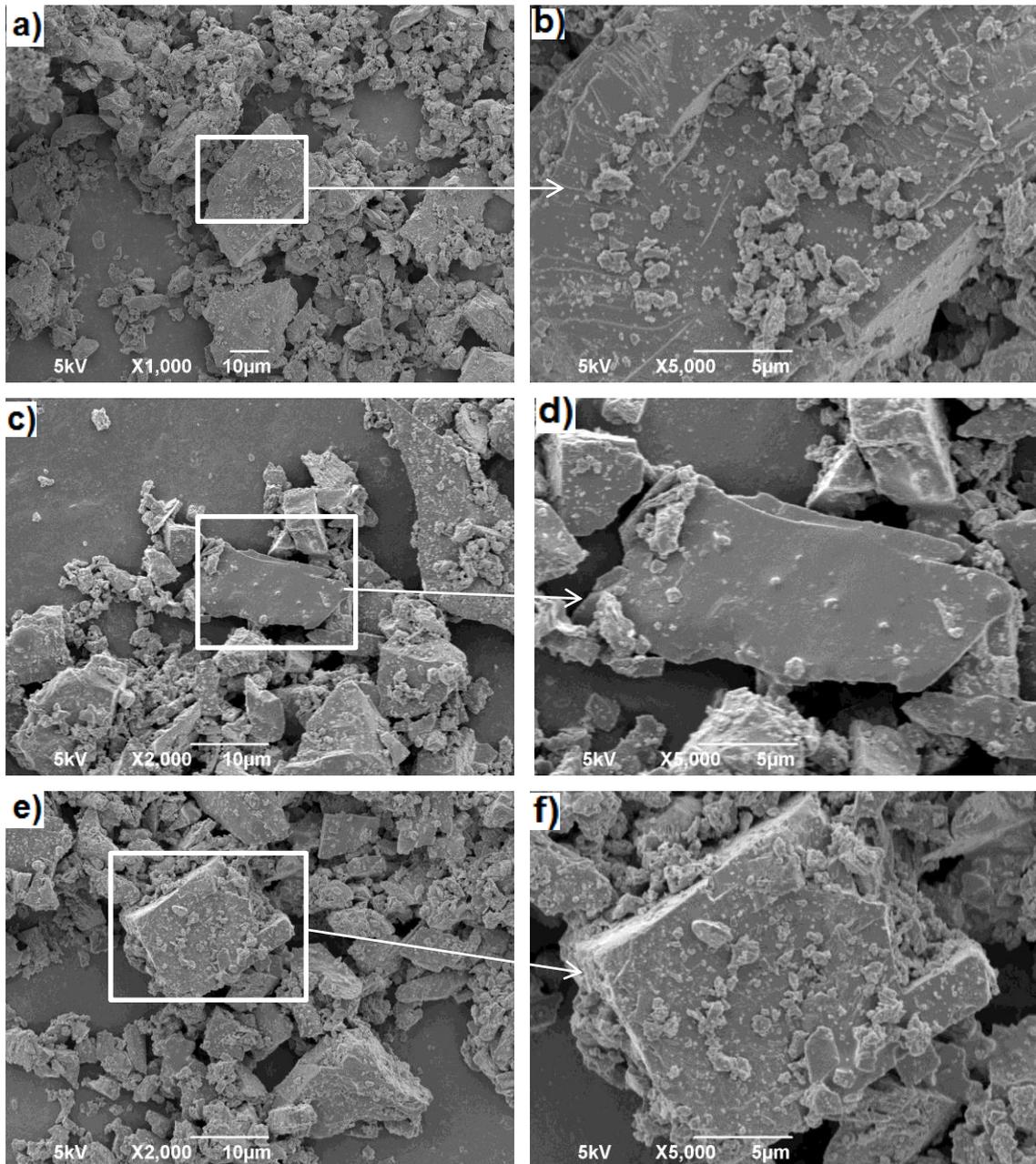


Figura 9- Partículas da agregado não tratado. (a), (c) e (e) Partícula do agregado. (b), (d), (f) Detalhe da superfície da partícula. Fonte: A autora.

Com o tratamento de micro-ondas por 5 minutos a 700W, foram observadas modificações na superfície das partículas, mostrando a degradação da superfície com a formação de furos prismáticos, denominados por Gautier *et al.* (2001) como “poços de lixiviação” (Figura 10).

Os resultados são semelhantes aos obtidos por Gomes Neto (2014), que associou a formação de poços à lixiviação de sílica e grãos de quartzo deformados, ocorrendo preferencialmente em microfissuras (WENK e MONTEIRO, 2008) e defeitos na microestrutura, sendo o mais recorrente a ocorrência de discordâncias (GAUTIER *et al.*, 2001, GOMES NETO, 2014). Em soluções de pH alto (acima de 9), as fases

vítreas da sílica ou fases menos cristalinas apresentam maior suscetibilidade ao ataque dos íons hidroxila, destruindo as ligações Si-O, sendo facilmente dissolvidas.

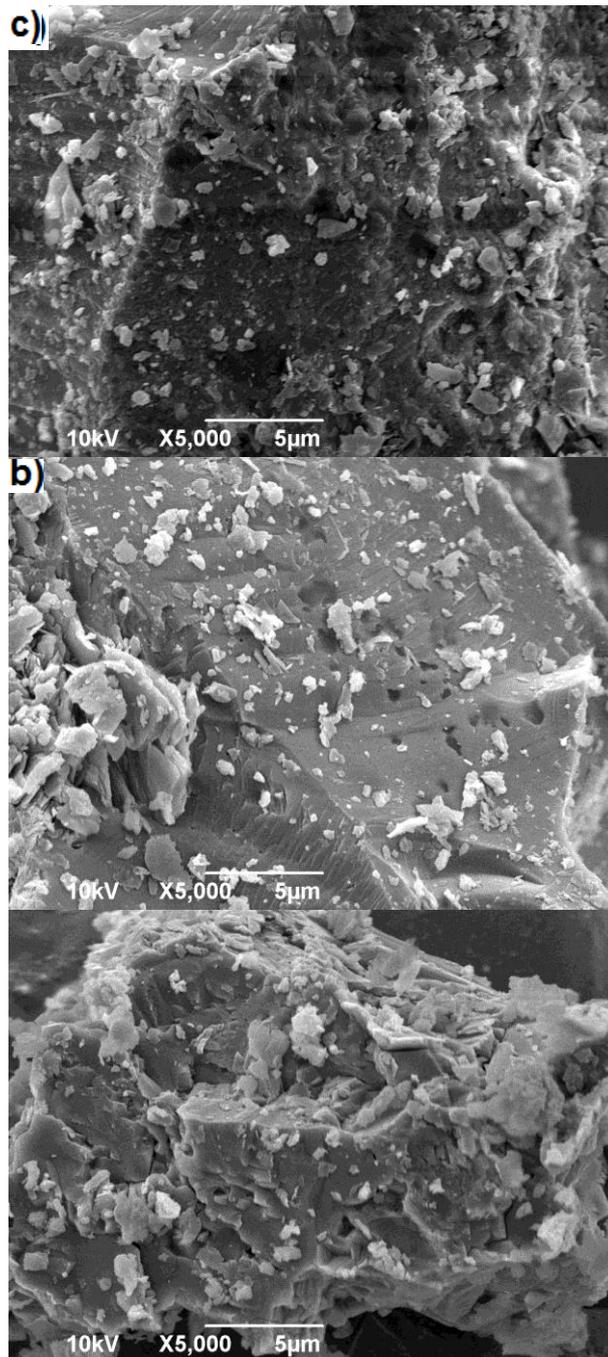


Figura 10- Superfície das partículas do agregado após tratamento de micro-ondas em meio básico- partículas com “poços de lixiviação”. Fonte: A autora.

Ao analisar a superfície das partículas da amostra que recebeu adição de nitrato de lítio imersa em solução de NaOH (0,1 Mol/L,) submetidas ao tratamento de micro-ondas, não foram observadas ocorrências de “poços de lixiviação” (Figura 11). Esse resultado reforça a hipótese na qual os íons de lítio reagem rapidamente com as ligações livres na superfície dos compostos silício-oxigênio, evitando a destruição das

ligações Si-O pela ação dos íons hidroxila, criando um recobrimento de silicato de lítio sobre a superfície do mineral (KIM e OLEK, 2016, FENG *et al.*, 2010, TREMBLAY *et al.*, 2010).

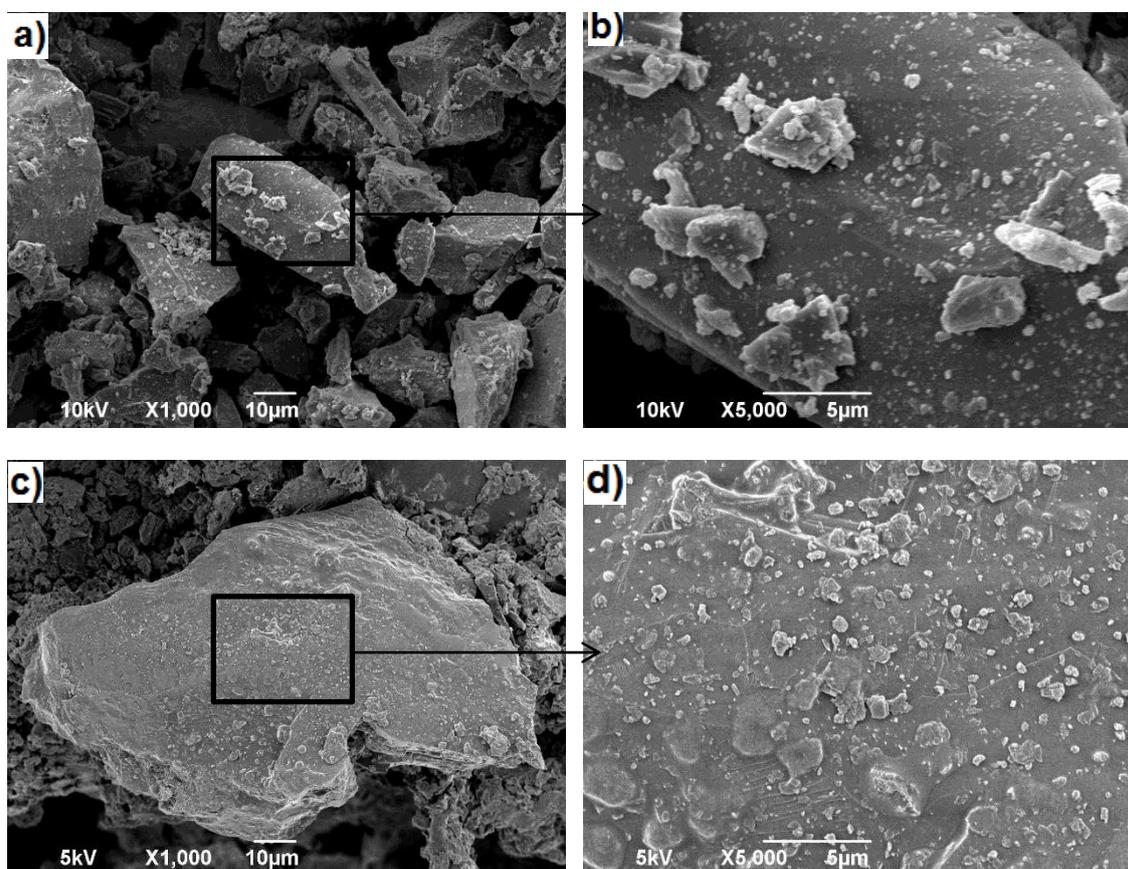


Figura 11- (a) e (c) agregado após tratamento de micro-ondas em meio básico com adição de nitrato de lítio- (b) e (d) detalhe da superfície da partícula. Fonte: A autora.

5.3 Caracterização do resíduo sedimentado

5.3.1 Difração de raios X do resíduo sedimentado

Na análise de DRX do resíduo sedimentado no fundo do recipiente das amostras tratadas sem adição de nitrato de lítio (Figura 12 e 13) foram identificadas a fase quartzo, albita e microclina, que já haviam sido identificadas durante a etapa de caracterização do agregado não havendo indícios de formação e precipitação de novas fases cristalinas para a condição adotada.

A partir das análises dos difratogramas (Figura 13), foi constatada a presença de silicato de lítio ($\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) apenas nos resíduos das amostras que foram tratadas em meio básico (solução NaOH 0,1Mol/L), assim como a presença de nitrato de sódio,

sendo este composto observado em géis de RAA tratados com nitrato de lítio em solução de NaOH (SCHNEIDER *et al.*, 2008; HASPARYK, 2005). A presença de fases cristalinas de silicatos de lítio também foi constatada em alguns estudos de agregados e géis resultantes da RAA tratados em solução básica (SCHNEIDER, 2008; FENG *et al.*, 2010; HARGIS *et al.*, 2013), concordando com a hipótese de que o lítio se combina com a superfície negativa da sílica formando um revestimento passivante de silicato de lítio. Este composto funcionaria como uma barreira física estável, evitando a reação dos silicatos reativos na superfície do agregado com os álcalis presentes na pasta de cimento.

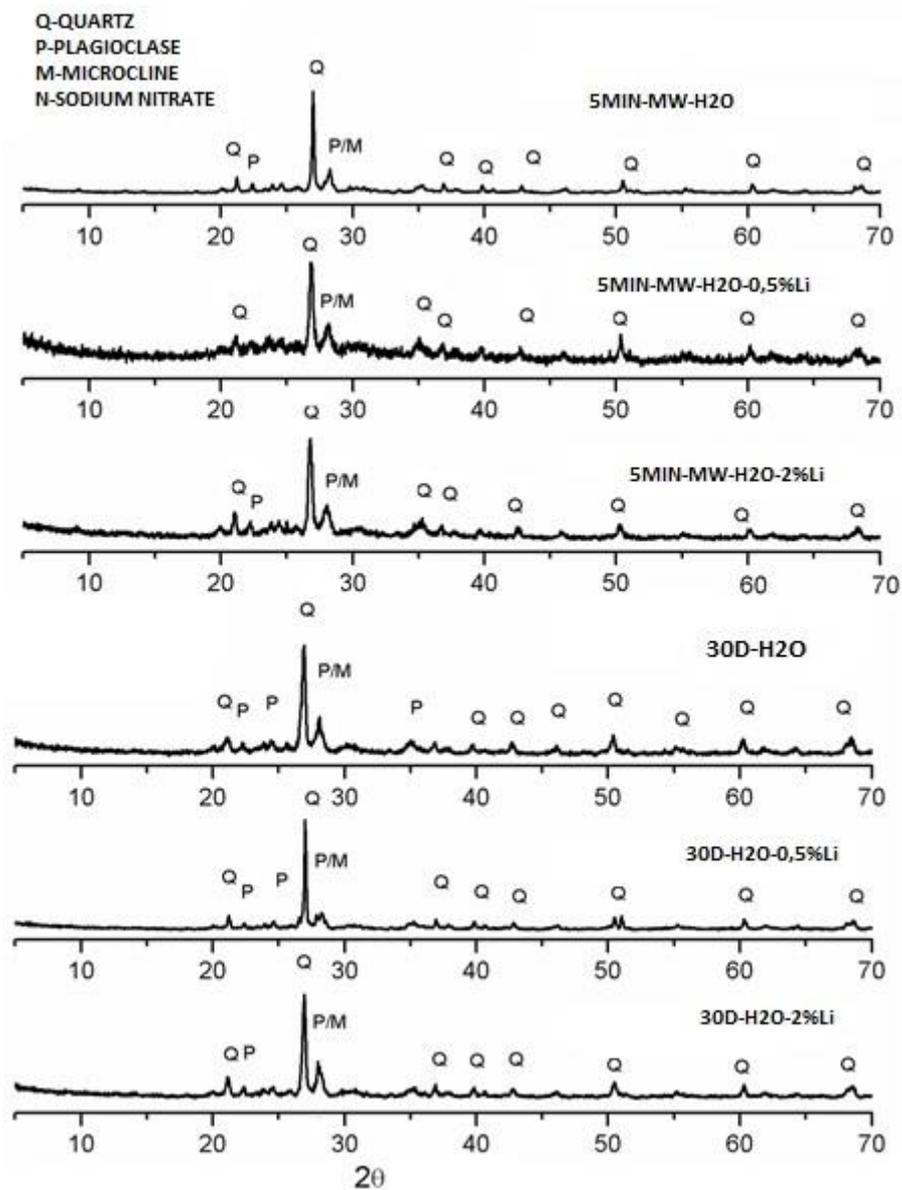


Figura 12-Difratogramas de raios x do resíduo das amostras imersas em H₂O.
Fonte: A autora.

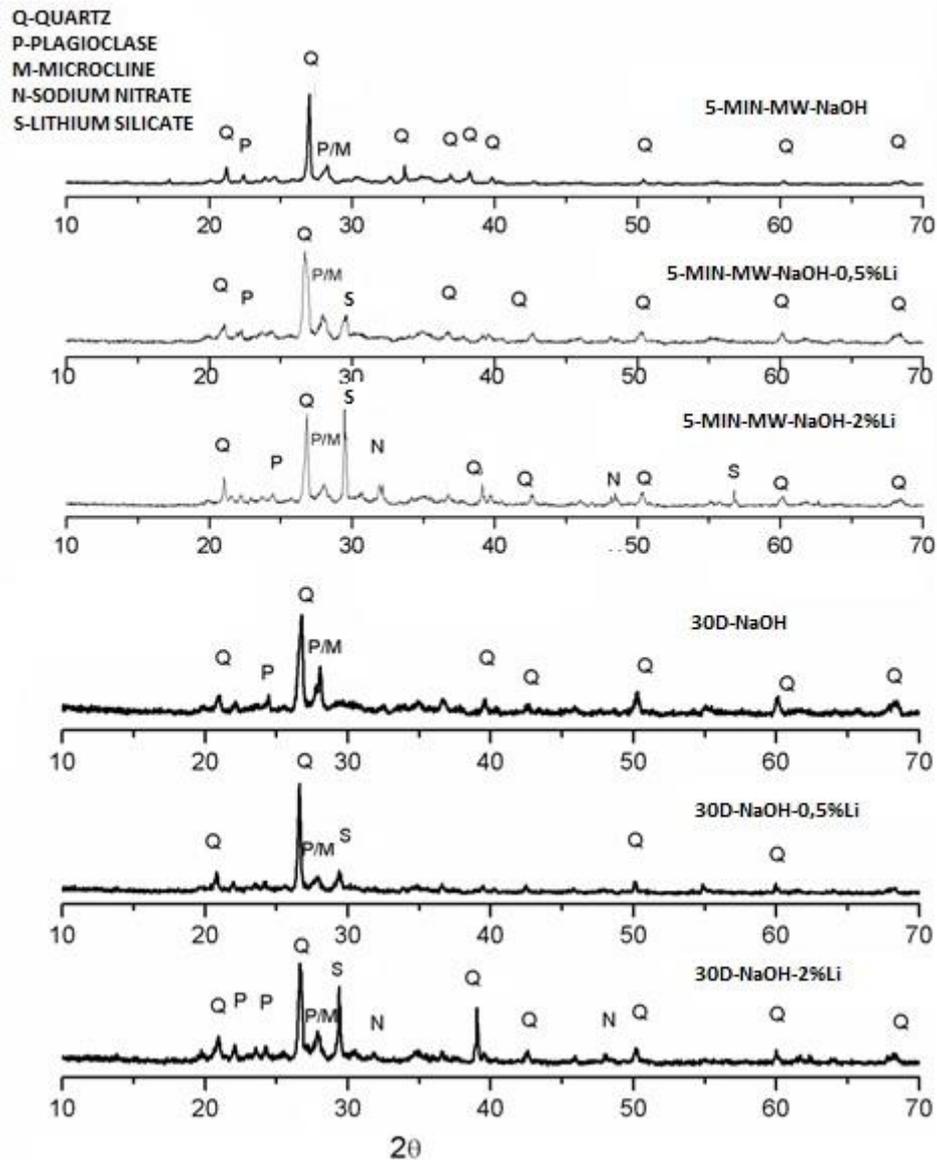


Figura 13-Difratogramas de raios x do resíduo das amostras imersas em NaOH (0,1Mol/L). Fonte: A autora.

5.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do resíduo sedimentado

Observa-se que todos os resíduos apresentaram bandas localizadas em aproximadamente 1642 a 1660 cm^{-1} (Figura 14, atribuições complementares na tabela 01 anexo I), sendo atribuídas à vibração da deformação de moléculas de água, normalmente associada à água adsorvida na estrutura de géis (SCHNEIDER *et al.*, 2008).

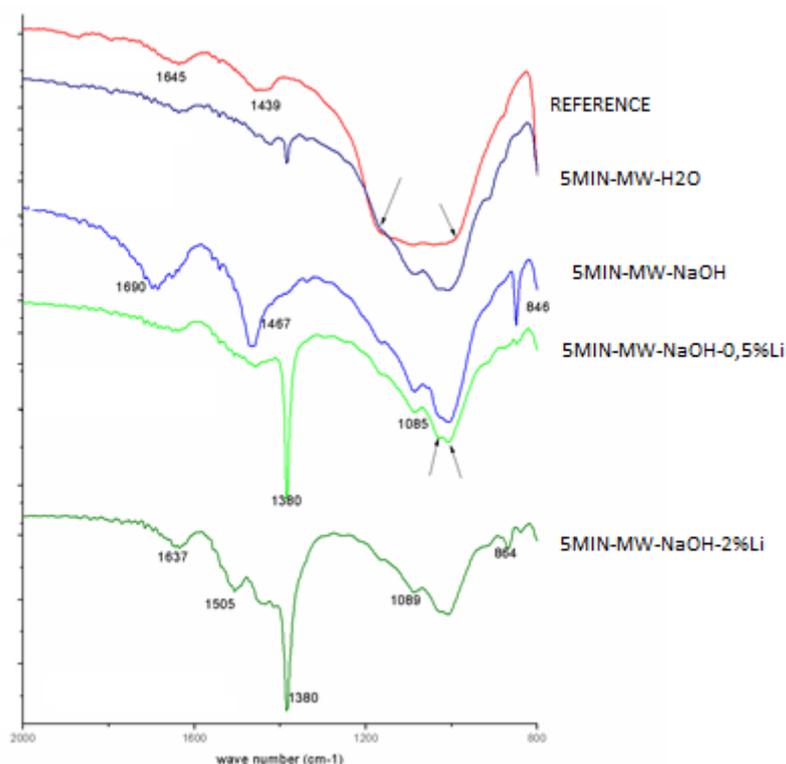


Figura 14- Espectro de absorção na região do infravermelho de 2000 a 800 cm^{-1} do resíduo. Fonte: A autora.

Ao analisar o pH das soluções de imersão que continham o agregado imerso em água deionizada, com e sem nitrato de lítio, com e sem aplicação de micro-ondas, observou-se a alteração de pH neutro para básico (de 7 para 8). Já nas soluções de hidróxido de sódio, manteve-se o pH 13 após tratamentos e adições de nitrato de lítio. É importante salientar que a presença de íons hidroxila favorece a dissolução de silicatos formando grupos silanois, sendo que estes grupos superficiais também são dissolvidos pelos íons hidroxila (ESPOSITO e HENDRIKS, 2014). A ação da hidroxila resulta numa superfície carregada negativamente nos silicatos, onde ânions se combinam com a superfície, podendo formar géis de silicatos (FENG *et al.*, 2010, HATZIGNATIOU *et al.*, 2018; KIM e OLEK, 2015).

A amostra tratada em meio básico com micro-ondas apresenta uma banda alargada com um leve deslocamento para maior comprimento de onda, em relação à amostra de referência, localizada em 1630 cm^{-1} , sendo um indício da presença de H_2O absorvida (HOFMEISTER & BOWEY, 2006), o que indica a presença de estruturas tipo gel.

A faixa de 1300 cm^{-1} a 1450 cm^{-1} é característica dos modos vibracionais dos carbonatos (SOARES, 2016), sendo as bandas localizadas nesta região nos espectros das amostras (Figura 14) associadas à presença de grupos carbonatos provenientes da reação de íons alcalinos com o gás carbônico atmosférico. Em especial, o resíduo

da amostra tratada em meio básico com adição de 2% de nitrato de lítio é observado um ombro largo em 1505 cm^{-1} , que pode ser atribuído a fase LiCO_3 , devido a reação entre os íons de lítio e o gás carbônico atmosférico (JAEN *et al.* 2015).

Os resíduos das amostras que receberam lítio apresentaram banda intensa próxima a 1320 cm^{-1} , atribuída a presença de grupo de nitratos (SCHNEIDER *et al.*, 2008; HASPARYK, 2005), confirmando a presença de nitrato de sódio, conforme observado nos resultados de DRX.

A amostra de referência apresenta uma banda larga localizada entre 1200 e 900 cm^{-1} , região de bandas de absorção dos silicatos (GAGGIANO *et al.* 2013; Fu *et al.* 2017), demonstrando uma desordem química proveniente da presença de fases de silicatos amorfos. Com os tratamentos de micro-ondas, observam-se alterações desta banda, sendo evidenciadas duas bandas estreitas em 1000 e 1050 cm^{-1} , correspondente a modos vibracionais de moléculas de silicatos com conectividade Q^3 . Esta alteração indica que com o processo de tratamento com micro-ondas, houve lixiviação de fases de silicatos amorfos (Figura 15).

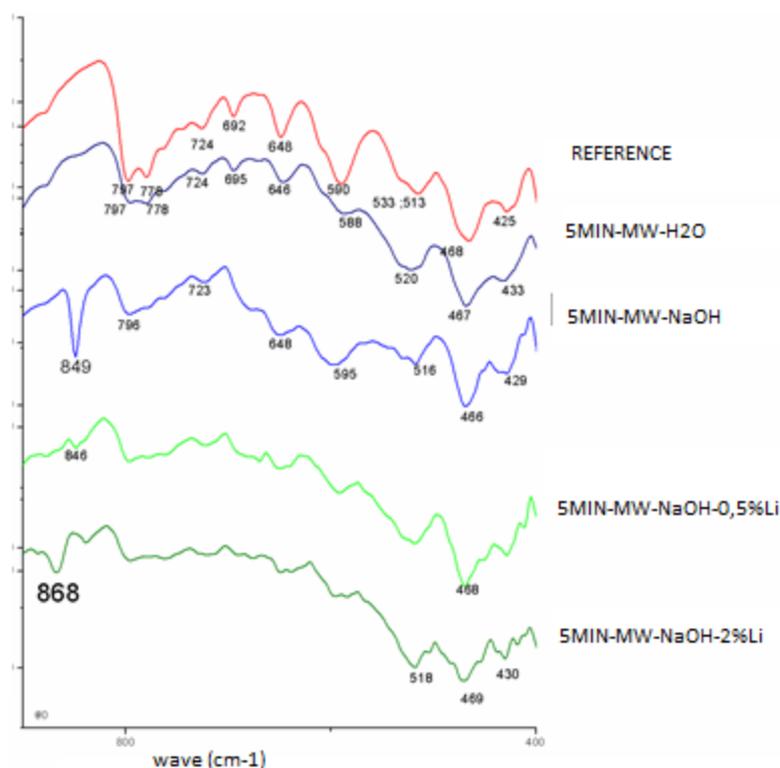


Figura 15- Espectro de absorção na região do infravermelho de 900 a 400 cm^{-1} do resíduo. Fonte: A autora.

Vários autores relatam que a estrutura isolada de silicatos (SiO_4^{4-}) apresenta uma banda intensa em torno de 900 cm^{-1} pela vibração de alongamento assimétrica de Si-O, e na região próxima a 800 cm^{-1} (CARELLA e HENANDEZ, 2014; SCHNEIDER *et al.*, 2008, SOARES 2016). O resíduo da amostra tratada apenas com hidróxido de

sódio em micro-ondas apresenta banda bastante intensa em 847cm^{-1} (Figura 15), sendo que esta banda está associada a presença de monômero de sílica (GAGGIANO et al. 2013), resultantes da ação dos íons hidroxila, que atacam as ligações Si-O, resultando em estruturas menos polimerizadas.

Situação semelhante ocorreu nos resíduos das amostras com adição de lítio, entretanto, a banda supracitada apresenta-se deslocada para comprimento de onda maior na amostra com adição de 2% (868 cm^{-1}), indicando a formação de ligações Si-O-Li. Devido a grande relação carga/raio dos íons de lítio, as ligações O-Li possuem um grau de covalência maior que as ligações O-Na, por exemplo, o que causa o deslocamento da banda para número de onda maior, observando assim a presença de silicato de lítio nesta amostra.

Os resíduos das amostras tratadas com micro-ondas apresentaram, na região de flexão das ligações Si-O (600 cm^{-1} a 580 cm^{-1}), alargamento das bandas estreitas identificadas na referência (Figura 15), indicando a amorfização das fases (CARELLA e HERNANDEZ, 2014). Na amostra tratada com micro-ondas em meio básico observa-se o desaparecimento da banda estreita em 692 cm^{-1} , e o aparecimento de um ombro em 679 cm^{-1} . Esta alteração é atribuída a distorções de ligações Si-O pela inserção de íons Na^+ provenientes da solução de imersão. O mesmo ocorre na região das bandas estreitas em 797 e 778 cm^{-1} , que se transforma em uma banda alargada centrada em 796 cm^{-1} . Estas distorções revelam a formação de compostos não cristalinos, semelhantes aos produtos da RAS.

Em todas as amostras, são observadas bandas próximas a 469 cm^{-1} , associada a grupos silicatos (SiO_4^{4-}), sendo a banda localizada em 450 cm^{-1} típica da presença de quartzo (SOARES, 2016). Nakazawa (2005) afirma que as vibrações dos grupos $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, presentes no silicato de lítio, ocorrem nas regiões 457 e 480 cm^{-1} , havendo assim dificuldade de identificar estes grupos em amostras que contém quartzo.

5.3.3 Análises térmicas do resíduo sedimentado

Os eventos presentes em todas as amostras localizados entre 100 e 150°C , com perda de massa, estão associados à perda de água livre (CHEN *et al.*, 2016; HASPARYK, 2005) (Figuras 16 e 17).

Em superfícies de silicatos, a água adsorvida fisicamente (das camadas mais externas) é eliminada em torno de 485°C , enquanto que a água adsorvida quimicamente não pode ser eliminada abaixo de 705°C (LIRA, 1997; HASPARYK, 2005). O resíduo da amostra que foi imersa em água deionizada sem adição de nitrato

de lítio apresentou pequena diminuição de massa (2%) (Figura 02 anexo I) associada a dois eventos térmicos em 90°C e 700°C (Figura 16), sendo estes atribuídos a saída de água livre e a água adsorvida fisicamente.

A amostra que foi imersa em solução de hidróxido de sódio sem adição de nitrato de lítio (Figura 16) apresentou perda mais acentuada (7%) (Figura 02 anexo I) de água livre em seu resíduo, associada a um pico endotérmico em 180°C. Outros dois eventos térmicos com perda de massa em 550 °C e 800°C são observados nesta amostra, podendo ser associados à perda de água fortemente ligada a estruturas tipo gel (HASPARYK, 2005). Perda de massa pode representar a perda de água ou decomposição de fases existentes. Ao observar o difratograma do resíduo da amostra imersa em hidróxido de sódio com micro-ondas sem lítio, as fases cristalinas presentes são o quartzo e feldspatos (Albita e microclina), que se decompõe em temperaturas acima de 1200°C e 1140°C, respectivamente, sendo as perdas de massa associadas à desidratação de géis de silicatos.

O resíduo da amostra que foi imersa em NaOH com adição de 0,5% de Lítio (Figura 17), apresentou dois eventos térmicos relacionados a perda de água livre em 100°C e 150°C. Sabendo-se que a fusão do silicato de lítio acontece em aproximadamente 1030°C (FUJIMOTO e MUCCILO, 2013), o evento endotérmico com perda de massa em 600°C está associado à desidratação de géis de silicatos.

No resíduo da amostra que recebeu 0,5% de nitrato de lítio em meio neutro foram observados dois eventos térmicos com perda de massa antes de 200°C associados à saída de água livre, e outro evento com perda de massa em 590°C que podem ser relacionados a perda de água quimicamente combinada com géis de silicatos (Figura 17). Na curva de DTA são presentes dois picos endotérmicos sem perda de massa em 850 e 1030 °C, temperaturas as quais ocorre a decomposição de nitrato de lítio e silicato de lítio, respectivamente, entretanto, nos difratograma não são observadas fases cristalinas contendo lítio, havendo indícios da presença de silicato de lítio amorfo nesta amostra.

Os resíduos das amostras que receberam 2% de nitrato de lítio apresentaram propriedades higroscópicas, absorvendo umidade do ar aprisionado nos frascos de armazenamento das amostras, mesmo após a secagem na estufa. A amostra que recebeu este teor de adição em meio básico apresentou perda de 7% (Figura 2, anexo I) de seu peso associado a água livre, em 80°C, enquanto a amostra que recebeu o mesmo teor de adição em meio neutro apresentou 23% de perda de água livre em até 110°C. Foram observados eventos (em 380°C), com perda de massa, e três eventos (em 160°C, 240°C e 590°C), com perda de massa, nas duas amostras supracitadas, respectivamente, associados à saída de água adsorvida de possíveis géis de silicato.

Na amostra que recebeu 2% de lítio observa-se um evento térmico com perda de massa em 690°C, estando associado à vaporização de íons de lítio não reagidos (CARELLA e HERNADEZ 2014).

Observa-se que, assim como as análises por espectroscopia na região do infravermelho dos resíduos, existem indícios da presença de géis em todos os resíduos, salientando-se que o resíduo da amostra tratada com micro-ondas em meio básico, sem adição de lítio, apresenta fortes indícios da formação de uma estrutura amorfa semelhante ao gel da RAS.

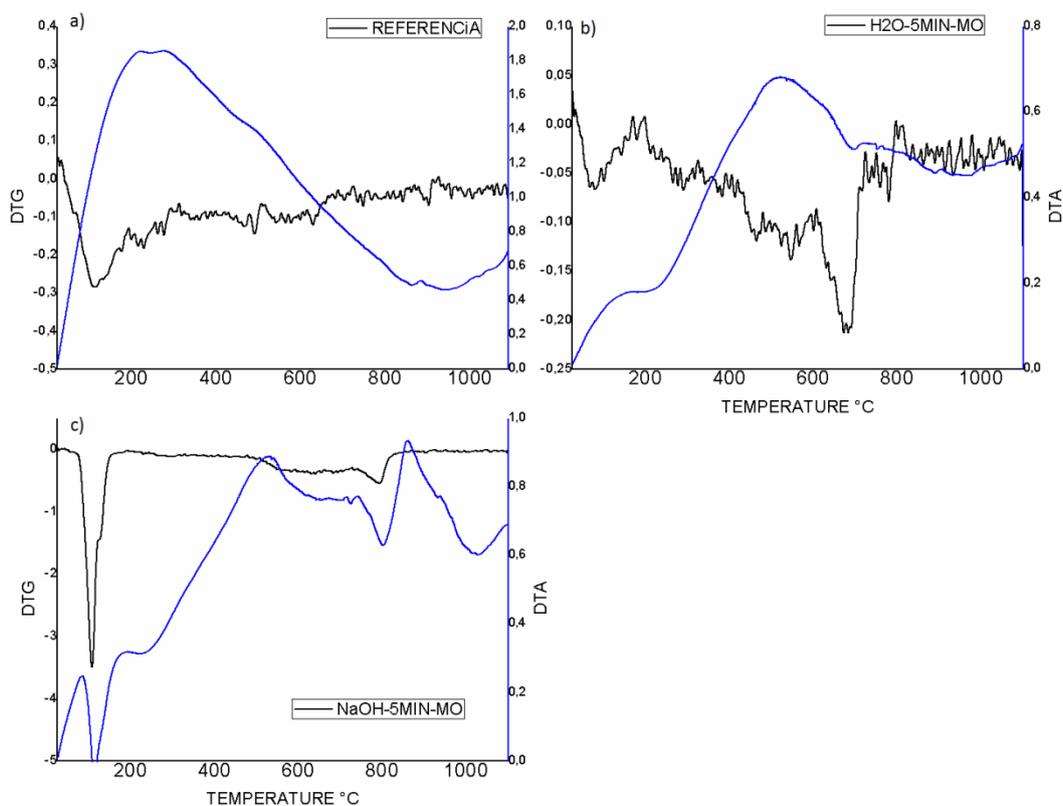


Figura 16-Curvas DTA E DTG dos resíduos dos agregados tratados com micro-ondas e amostra de referência. a)Referência b)H₂O-5MIN-MO c)NaOH-5MIN-MO. Fonte: A autora.

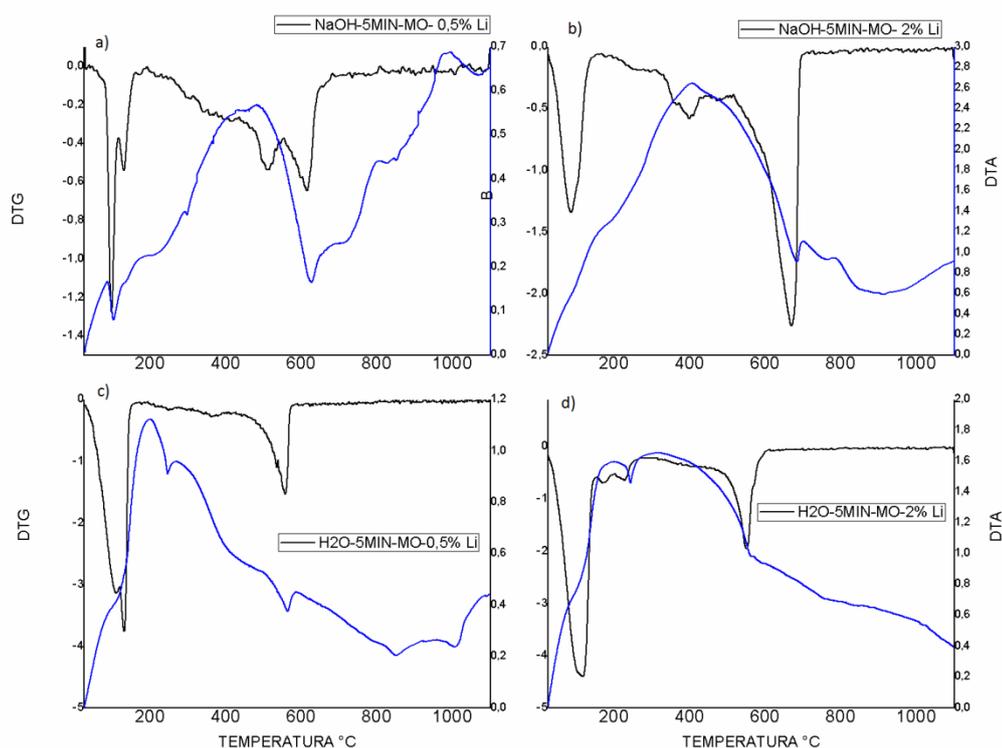


Figura 17- Curvas DTA E DTG dos resíduos dos agregados tratados com microondas e nitrato de lítio. a) NaOH-5MIN-MO-0,5%Li b)NaOH-5MIN-MO-2%Li c)H₂O-5MIN-MO-0,5%Li d)H₂O-5MIN-MO-2%Li. Fonte: A autora.

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) do resíduo sedimentado

Constataram-se nas imagens de MEV do resíduo sedimentado das amostras que não receberam nitrato de lítio, partículas com diferentes graus de degradação, algumas apresentando fissuras na superfície e poços de lixiviação (Figura 18).

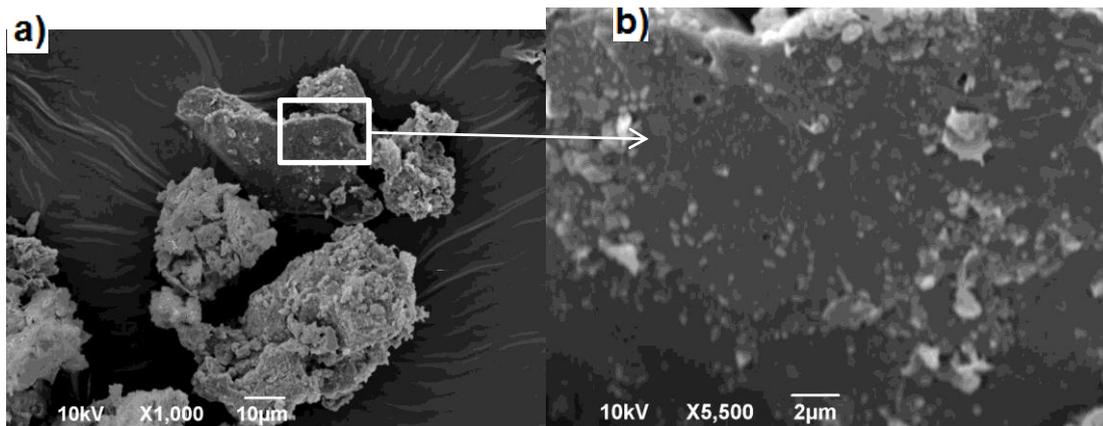


Figura 18-Imagens MEV do Pó sedimentado sem adição de nitrato de lítio (a) Partículas (b) detalhe de poros na superfície. Fonte: A autora.

O resíduo sedimentado das amostras que receberam nitrato de lítio apresentaram partículas com bordas bem definidas e microfissuras na superfície, conforme mostra a Figura 19, apresentando na superfície fases de aluminossilicatos de sódio e potássio, conforme gráficos de EDS (Figura 19 (d)), correspondendo aos minerais feldspatos. Após extensa varredura da amostra, não foram identificadas partículas com a presença de poços de lixiviação.

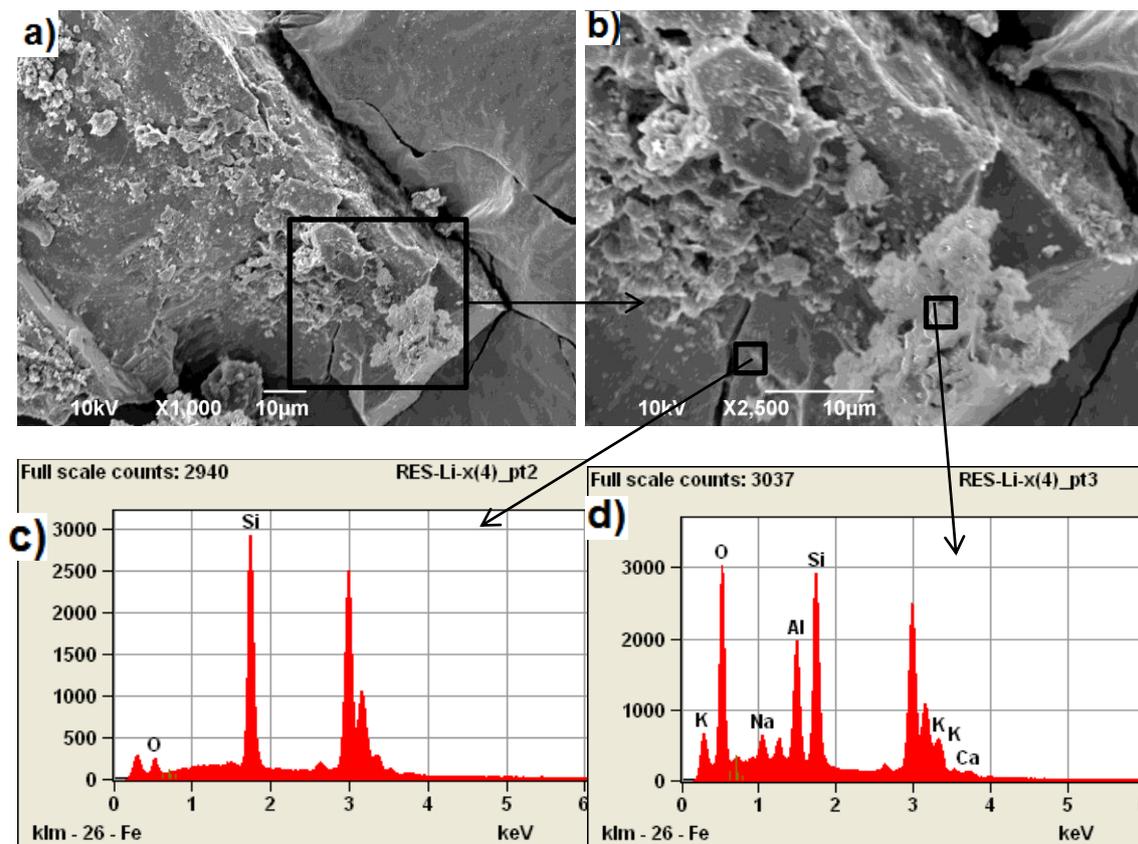


Figura 19-(a) Partícula do pó sedimentado; (b) Detalhe das fases aderidas a superfície da partícula; (c) Análise de EDS da partícula; (d) Análise de EDS do aluminossilicato recobrando a partícula. Fonte: A autora.

5.4 Análise das lâminas de superfície do agregado tratado

5.4.1 Análise RMN ^{29}Si das lâminas de superfície

Resultados de RMN mostram baixo grau de polimerização de silicatos na superfície das amostras tratadas em meio básico com micro-ondas (Figura 20), resultante da ação de micro-ondas combinada com os íons hidroxilas que acarretam no rompimento de ligações Si-O. Em todas as amostras tratadas, sem adição de nitrato de lítio, observa-se uma maior proporção de silicatos com grau de conectividade Q^3 , com picos entre -94 e -98 ppm, associados à presença de grupos silanois (Leeman *et al.* 2011). Estes grupos são formados a partir da dissolução da sílica, e participam da primeira etapa de formação do gel da RAS, que consiste na reação ácido-base entre os íons hidroxilas (OH^-), presentes na solução dos poros do concreto, e o silanol (Si-OH) da superfície da sílica, onde a sílica adquire um caráter ácido, sendo esta equação balanceada pelos íons alcalinos, formando o gel sílica alcalino.

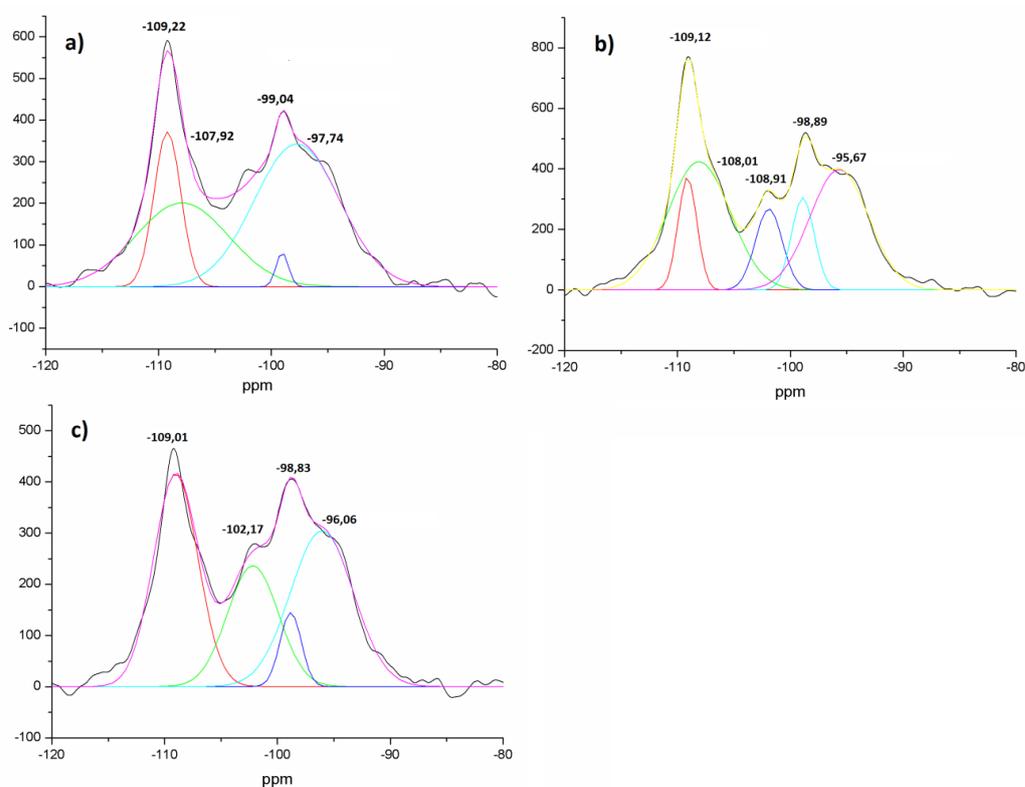


Figura 20-RMN ^{29}Si . (a) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L); (b) 30 dias em NaOH (0,1Mol/L); (c) 5 minutos com micro-ondas em H₂O. Fonte: A autora.

Com a adição de nitrato de lítio há uma diminuição do percentual de sítios Q^3 e maior proporção de silicatos com conectividade tipo Q^4 (Figura 21), em relação às amostras tratadas com micro-ondas em meio básico. Esta mudança sistemática das ressonâncias do silício pode ser justificada com a substituição de íons alcalinos, como o Na^+ , presentes em estruturas semelhantes ao gel da RAS, identificadas nas análises de FTIR dos resíduos, por cátions com maior campo de força, como Li^+ (SCHNEIDER *et al.*, 2008), resultando em estruturas mais polimerizadas em relação a amostra tratada com micro-ondas em meio básico sem lítio (tabela 04). A presença de maiores teores de silicatos com alto grau de conectividade na superfície demonstra concordância com os resultados das análises de teor de silício dissolvido em solução e das imagens obtidas por MEV/EDS dos resíduos, as quais se observam que a presença do lítio acarretou na menor dissolução de sílica, sendo assim a superfície tratada com lítio composta por silicatos mais polimerizados.

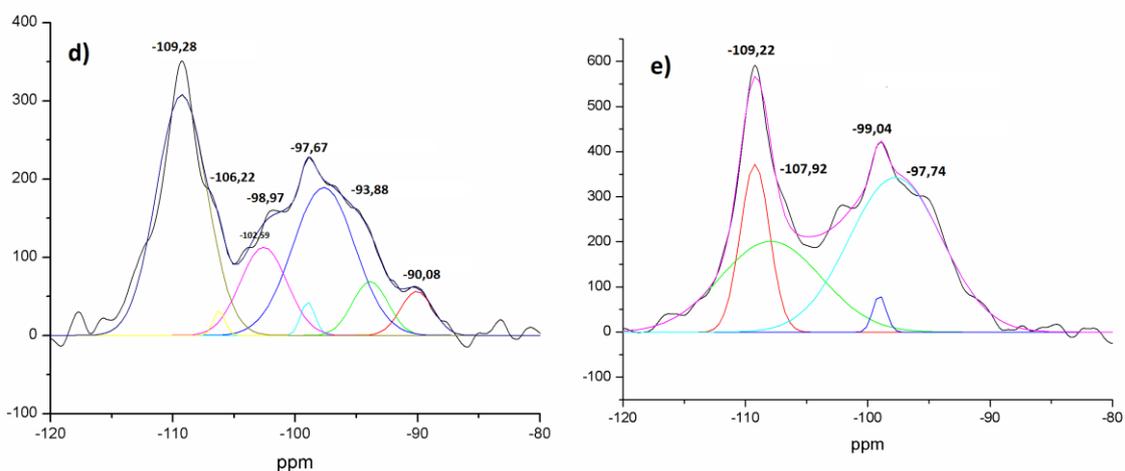


Figura 21-RMN 29Si. (d) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L)+0,5% de LiNO₃; (e) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L)+ 2,0% de LiNO₃. Fonte: A autora.

Tabela 4-Desvio químico (δ (ppm)), área relativa (A (%)) das gaussianas dos espectros de RMN de ^{29}Si e NBO. Fonte: A autora

	Q0		Q1		Q2		Q3		Q4		NBO
	δ ppm	%	δ ppm	%	δ ppm	%	δ ppm	%	δ ppm	%	
5MIN-MW- NaOH					-89,3	5,0	101,5	16,0	-109,1	7,41	0,70
							-98,6	8,8	-108,3	27,5	
							-95,2	35,2			
5MIN-MW- H ₂ O							102,2	22,8	-109,0	35,0	0,65
							-98,8	5,9			
							-96,1	36,3			
30D-NaOH							108,9	10,1	109,12	9,9	0,53
							-98,9	9,8	-108,0	37,2	
							-95,7	32,9			
5MIN-MW- NaOH-0,5%Li					-90,1	4,8	-93,9	6,5	-106,2	1,01	0,63
							-97,7	31,1	-109,3	41,0	
							-98,9	1,60			
5MIN-MW- NaOH- 2%Li							102,6	13,9			0,51
							-99,0	1,7	-109,2	17,0	
									-		
							-97,7	49,6	107,9	31,7	

5.4.2 Análise RMN ^7Li das lâminas de superfície

Estudos mostram que espectros de RMN do ^7Li de nitrato de lítio apresentam pico na região próxima a 0,3 ppm (HASPARYK, 2005) e 0,2ppm (SCHNEIDER *et al.*, 2008). A amostra que recebeu adição de 0,5% de lítio em meio básico e aplicação de micro-ondas apresentou pico na posição 0,64ppm, enquanto a amostra que recebeu 2% apresentou em -0,15ppm (Figura 22). Estes resultados demonstram que para adição de 0,5% há nitrato de lítio não reagido na superfície do agregado, enquanto na superfície da amostra que recebeu 2% observa-se a presença do lítio combinado com os silicatos na superfície. Esta afirmação é apoiada no fato de que géis de RAA tratados com LiNO_3 apresentam fases de silicato de lítio e desvios no espectro de ^7Li em regiões mais negativas (desvio de -0,25 ppm, no estudo de Hasparyk (2005) e -1,5

ppm no de Schneider *et al.*(2008)). Estes resultados corroborando com as análises de FTIR dos resíduos, à medida que apenas para o resíduo desta amostra foi identificada a presença do silicato de lítio.

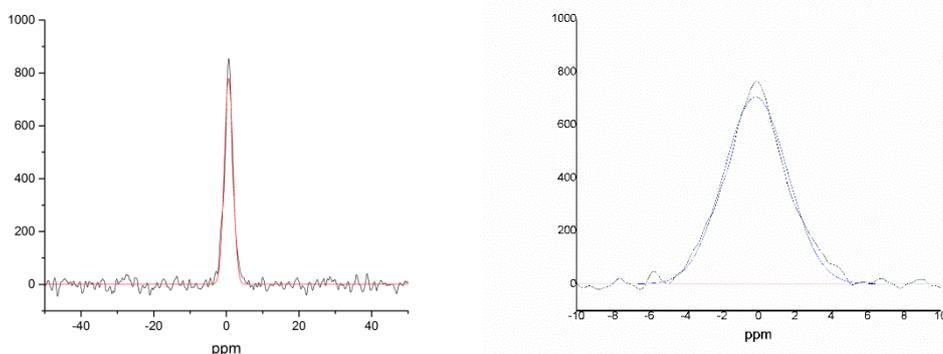


Figura 22- RMN ^7Li . (a) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L)+0,5% de LiNO_3 ; (b) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L)+ 2,0% de LiNO_3 . Fonte: A autora.

5.4.3 Análise RMN ^{27}Al das lâminas de superfície

Os espectros de RMN referentes ao alumínio mostram picos situados na região de 49 a 55 ppm (Figura 23) atribuídos ao alumínio tetracoordenado (SILVA, 2018; LEONEL, 2016; ANANTHANARAYANAN *et al.*, 2010), sendo que para este agregado (GRC), estes picos correspondem principalmente a fase feldspato (GOMES NETO, 2014). Todas as amostras apresentaram um pico de menor intensidade próximo a 56 ppm, o qual está relacionado a presença de alumínio tetracoordenado (50-80ppm), entretanto eles não são típicos da fase feldspatos, e sim da moscovita tetracoordenada (HAGAMAN *et al.*, 2010), que foi identificada neste agregado em análises preliminares de difração de raios-X e petrografia (GOMES NETO, 2014).

Após a aplicação dos tratamentos, não se observa alteração quanto a coordenação do alumínio, demonstrando similaridade aos resultados obtidos pela metodologia aplicada por Gomes Neto (2014) para este mesmo agregado, onde foi observado que após os tratamentos com micro-ondas as fases de feldspatos mantiveram-se inalteradas.

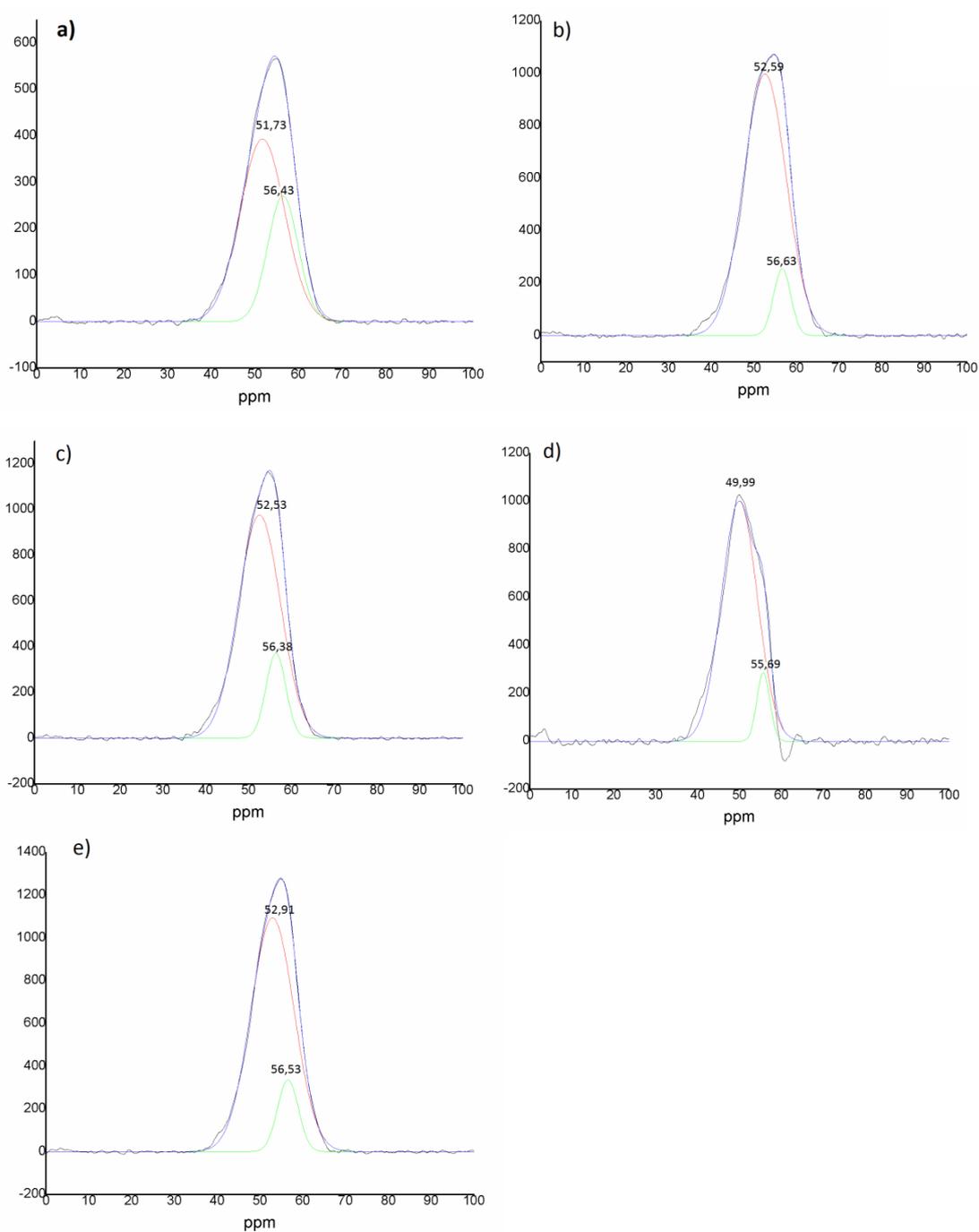


Figura 23- RMN 27Al.) Amostras tratadas: (a) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L); (b) 5 minutos com micro-ondas em água deionizada; (c) 30 dias de imersão em NaOH (0,1mol/L); (d) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L)+0,5% de LiNO₃; (e) 5 minutos com micro-ondas em NaOH (0,1mol/L)+ 2,0% de LiNO₃. Fonte: A autora.

5.4.4 Espectrofotometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido /ICP-OES da solução de lixiviação

Em todas as soluções dos agregados tratados com lítio, com e sem micro-ondas, em meio básico ou neutro, foi observado aumento significativo no teor de íons de lítio em solução, se comparado ao teor de íons de lítio da solução de referência (Figura 24).

Os resultados concordam com os difratogramas de raios-X dos resíduos obtidos após o tratamento, os quais apresentaram a presença do silicato de lítio cristalino nas condições de tratamento em meio básico, com adição de lítio. Observa-se também coerência com os resultados de RMN tanto do núcleo ^{29}Si , como o ^7Li , na amostra tratada com 2% de lítio em micro-ondas em solução de NaOH, nos quais se observam picos com desvio químico compatível com a presença de silicato de lítio.

É importante salientar que as soluções de agregados tratados em meio neutro também apresentaram aumento significativo do teor de lítio, mesmo não mostrando evidências da presença de silicato de lítio cristalino em seus resíduos. Os compostos contendo lítio na superfície do agregado podem estar presentes com sua estrutura desordenada, assim como foi constatado no estudo de Feng *et al.* (2010), no qual se observou géis de silicato de lítio na superfície de vidros tratados com nitrato de lítio. Esta afirmação é respaldada pelas análises de termogravimétricas (TG) e de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos resíduos de tratamento, as quais apresentaram evidências da presença de estruturas tipo gel para todos os resíduos. Neste caso, nestas amostras onde não haveria compostos cristalinos de lítio, não seria possível identificar as estruturas amorfas específicas contendo lítio pela técnica de difração de raios-X.

Observa-se que nas condições de tratamento em meio neutro se formam os grupos silanóis na superfície do agregado e aumenta a polimerização, favorecendo a formação de um gel de silicato de lítio que irá recobrir o agregado, enquanto no meio básico há dissolução dos silicatos e o pH deste meio favorece a precipitação do silicato de lítio cristalino.

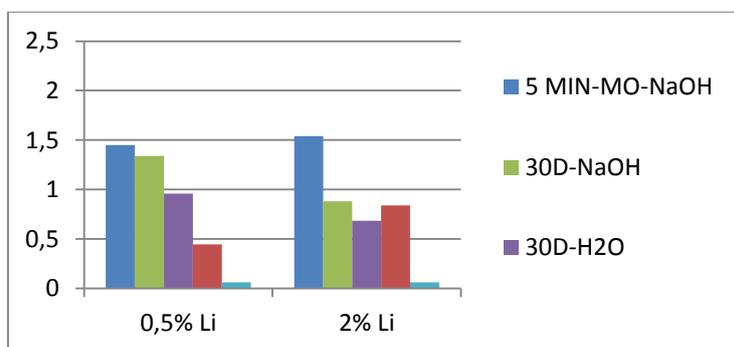


Figura 24-Teor de lítio (mg/L) identificado por ICP/OES. Fonte: A autora.

5.5 Verificação do comportamento da fase de feldspato para a condição de micro-ondas e adição de nitrato de lítio

5.5.1. Caracterização do feldspato de referência

Na caracterização inicial do feldspato, observaram-se as fases quartzo, albita (feldspato de sódio - plagioclásio) e ortoclásio (feldspato de potássio) (Figura 25).

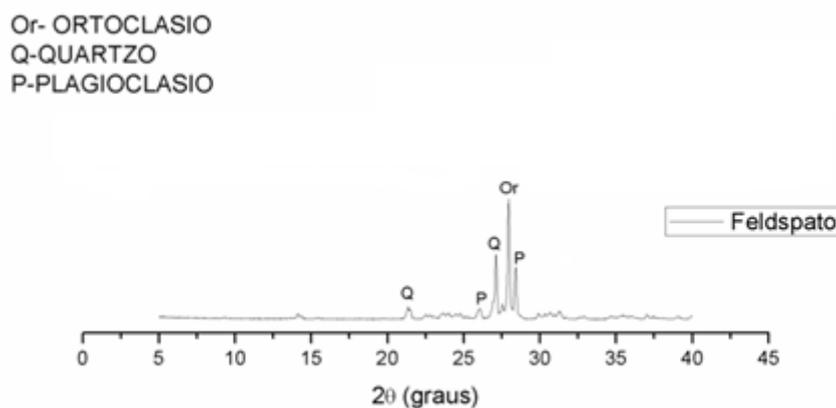


Figura 25-Difratograma de raios x da amostra de referência de Feldspato. Fonte: A autora.

Para a correta classificação do feldspato, foram realizadas análises de fluorescência de raios γ -X (Tabela 05) e classificação pelo o diagrama de fases (Figura 26). Os resultados de DRX, FRX e o diagrama de fases apresentaram coerência, pois o pico de maior intensidade do difratograma (Figura 25) corresponde ao ortoclásio, sendo confirmado pelo maior teor de potássio (9,896%) em relação ao sódio (2,445%), e complementado pela classificação do diagrama de fases (Figura 26), onde se observou que o mineral apresenta 70% de ortoclásio em sua constituição. A presença das fases quartzo e albita no difratograma são comuns, pois se trata de um mineral extraído do ambiente natural, onde estas fases ocorrem conjuntamente.

Tabela 5-Quantificação dos elementos do Feldspato. Fonte: A autora.

Composto	Média (%)
Fe ₂ O ₃	0.120
MnO	0.006
TiO ₂	0.005
CaO	0.162
K ₂ O	9.896
P ₂ O ₅	0.136
SiO ₂	68.112
Al ₂ O ₃	19.115
MgO	0
Na ₂ O	2.445

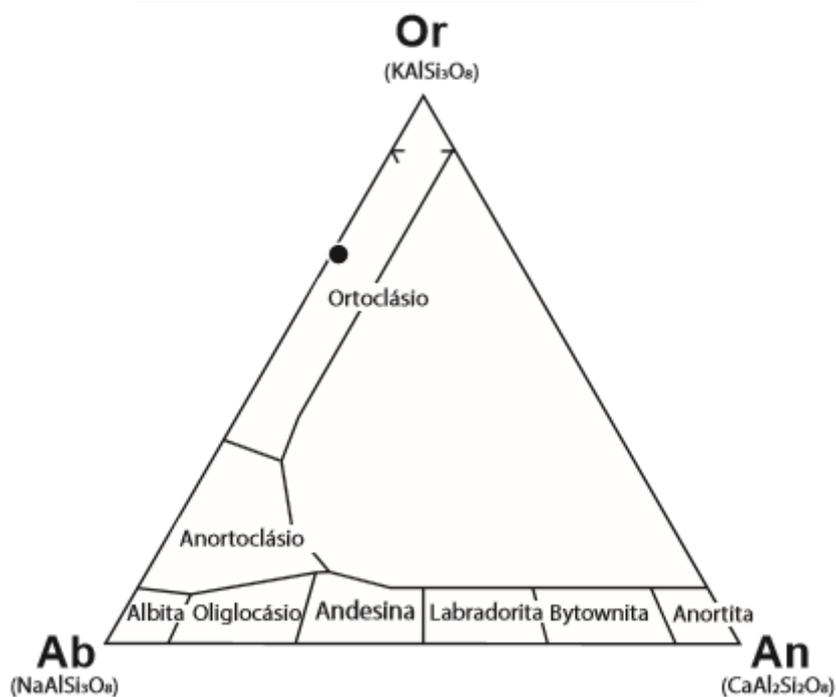


Figura 26- Diagrama de fases para classificação do feldspato. Fonte: A autora.

5.5.2. Caracterização do feldspato após tratamento

Todas as amostras tratadas com micro-ondas, apresentaram em seus difratogramas (Figura 27) picos de aluminossilicato de sódio (zeolita) na região 2θ de

22,5 a 26°, que não haviam sido identificados na amostra de referência. As zeolitas são aluminossilicatos hidratados que possuem microestrutura aberta que pode acomodar uma grande variedade de íons positivos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+}) estando fracamente ligados podendo ser prontamente substituídos por outros em solução de contato (CORIOLANO *et al.*, 2015). Observa-se que na superfície dos silicatos, os tetraedros de silício são ligados a um, dois ou três outros tetraedros, e não quatro conforme ocorre no interior da microestrutura (GAUTIER *et al.*, 2001 *apud* GOMES NETO, 2014), existindo assim ligações livres que podem unir-se aos íons de sódio livres em solução. O ordenamento parcial típico da microestrutura do ortoclásio (COSTA, 2013; LIRA e NEVES, 2013) também possibilita a incorporação de íons de sódio da solução. Os difratogramas das amostras de feldspato tratadas também apresentaram polimorfos da sílica (tridimita e cristobalita) com menor grau de cristalinidade que o quartzo, demonstrando que as condições de micro-ondas atuam na formação de fases deformadas do quartzo, portanto, mais reativas.

Entretanto, ao comparar os difratogramas das amostras de Feldspato de potássio com tratamento de micro-ondas que não receberam adição de nitrato de lítio com os das amostras que receberam nitrato de lítio (Figura 27), não foram observadas formações de novas fases contendo o lítio.

Estes resultados corroboram com as análises de RMN do ^{27}Al das lâminas de superfície do agregado, a qual não foram observadas alterações das fases de feldspatos com a aplicação de micro-ondas e em presença do nitrato de lítio.

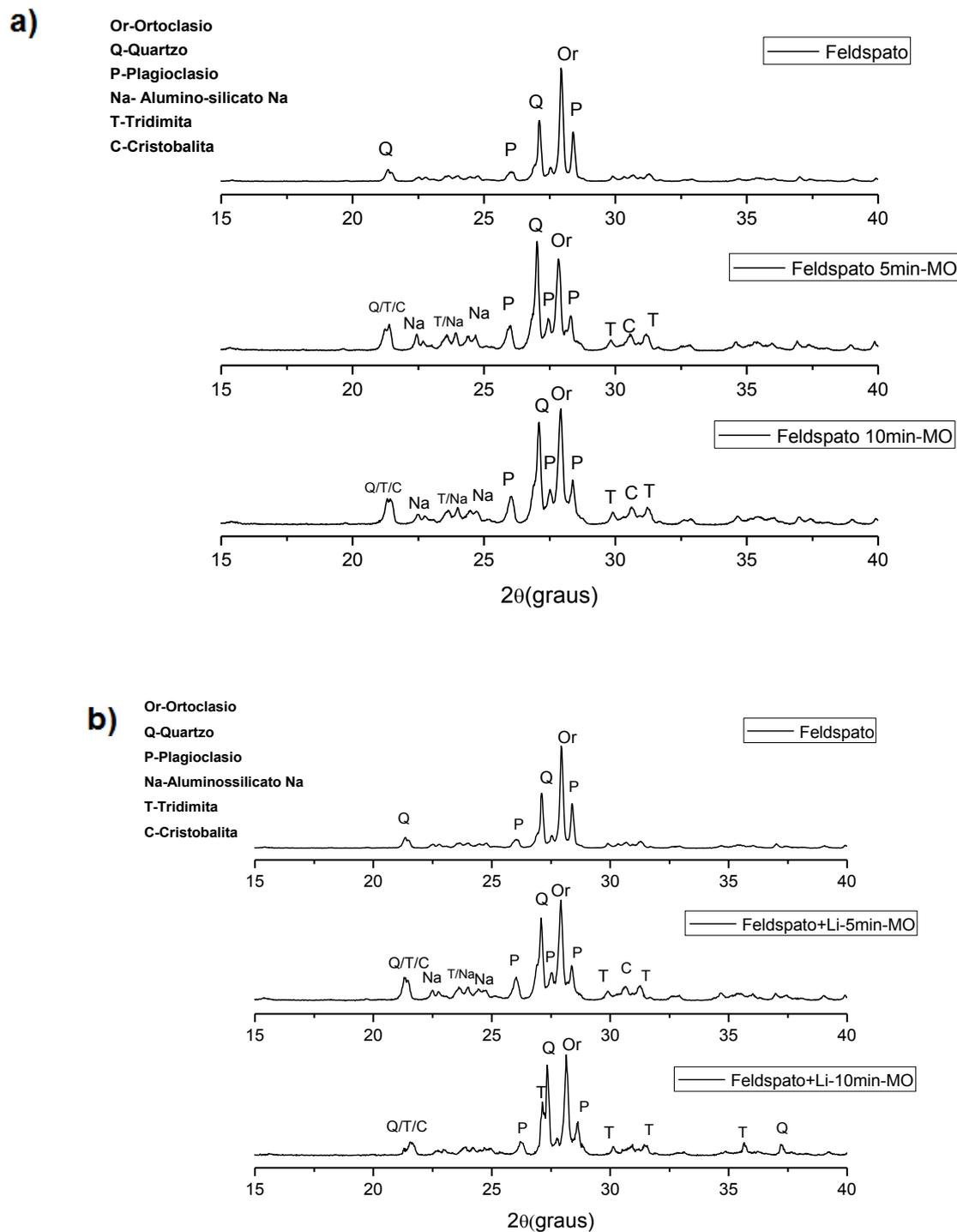


Figura 27- Difractogramas de raios X do feldspato com tratamento de micro-ondas em solução de NaOH (1mol/L) (a) sem adição de nitrato de lítio (b) com adição de nitrato de lítio. Fonte: A autora.

As análises de MEV/EDS mostram que o feldspato apresentou partículas com bordas bem definidas e fases de aluminossilicatos de sódio e potássio na superfície (Figura 28). Após o tratamento de micro-ondas com e sem adição do nitrato de lítio, não houve vestígios de degradação das partículas como arredondamento das bordas

dos grãos (GOMES NETO, 2014), fissuras ou poços de lixiviação, sendo observada a presença de fase de aluminossilicatos de sódio e potássio aderida à superfície (Figura 29).

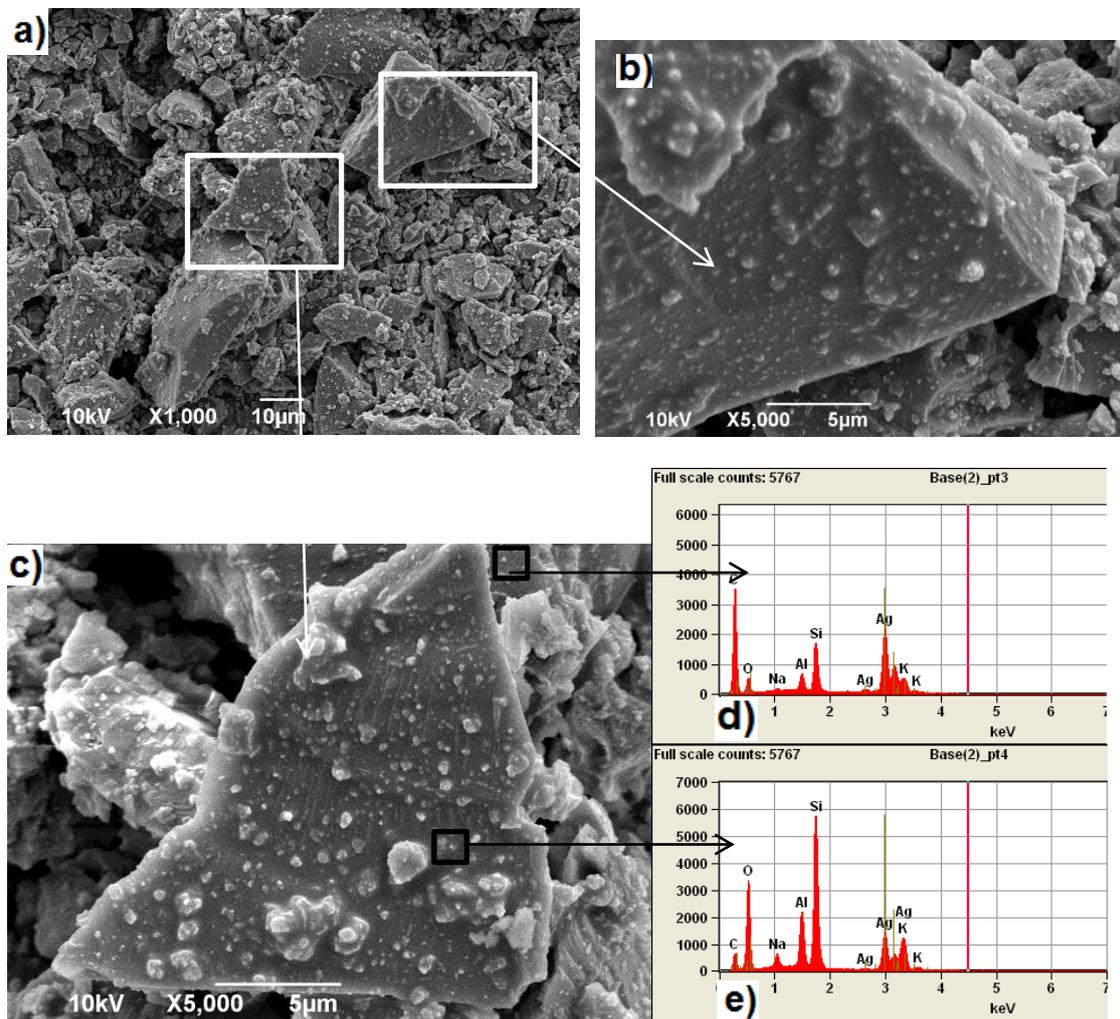


Figura 28-Imagens MEV doFeldspato de potássio sem tratamento. (a) partículas (b) e (c) detalhes da superfície das partículas. Fonte: A autora.

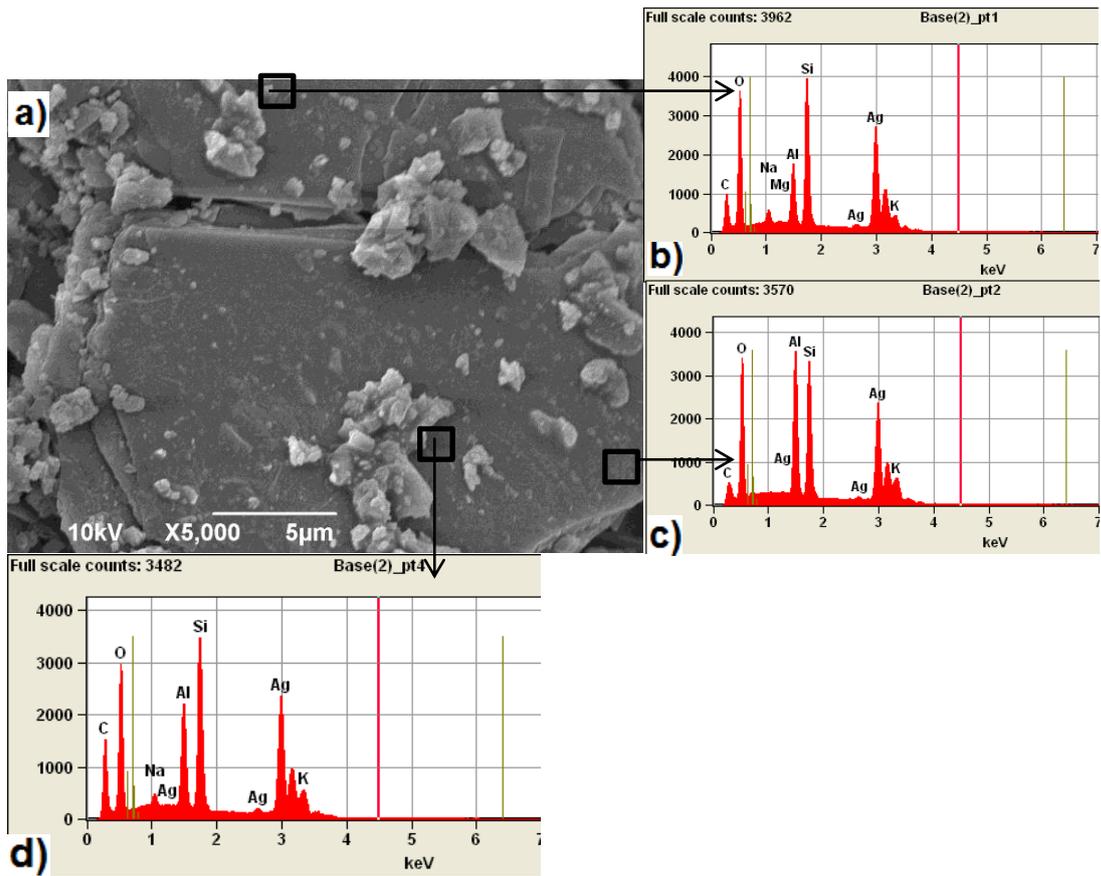


Figura 29- (a) Grão de feldspato-K após 5 minutos de micro-ondas com adição de nitrato de lítio. (b, d e e) Análise de EDS de fase de aluminossilicato contendo sódio e potássio (c) Análise de EDS da superfície do feldspato-K. Fonte: A autora.

6.0 Conclusão

Com este estudo, pôde-se concluir que as condições de tratamentos acelerado por micro-ondas, com tempo 5 minutos em potência de 700W, e a de 30 dias de ensaio por imersão das amostras, são equiparáveis no que se refere ao teor de dissolução de silício, o que leva a concluir que a lixiviação nas duas condições são equivalentes, portanto a condição de micro-ondas utilizada foi suficientemente branda para reproduzir condições de lixiviação de 30 dias, sem causar danos adicionais ao agregado. Assim se pode inferir dos resultados a reatividade álcali agregado, em especial, reação do tipo álcali-sílica, utilizando como fonte de ativação e aceleração do processo a radiação micro-ondas.

A fase mineral mais afetada pelas condições de tratamento, com e sem micro-ondas, é a sílica não cristalina, visto que são formados poços de lixiviação sem alteração das fases cristalinas.

Os resultados acusam o desenvolvimento de produtos semelhantes ao da reação álcali-sílica, a partir do maior percentual de fases de silicatos com conectividade tipo Q^3 , em amostras tratadas. Esta hipótese foi reforçada a partir da identificação de fases tipo gel em todos os resíduos de tratamento. Não obstante, as composições de produtos formados em um sistema real, envolvendo agregados reativos e pasta de cimento, sejam provavelmente mais complexas, esta metodologia de ensaio apresenta resultados promissores quanto à ativação da reatividade do agregado.

Quanto ao comportamento do agregado frente ao nitrato de lítio, constatou-se que a presença do lítio inibe a dissolução de sílica amorfa, a partir dos teores menores de silício em solução após os tratamentos e a ausência de poços de lixiviação, tanto nas partículas das amostras, como nos resíduos de tratamento. Observou-se também que para este agregado a adição de 0,5% de nitrato de lítio produz efeito inibidor equivalente a 2%. Neste caso, a adição de 0,5% é suficiente para inibir a lixiviação do silício, mas o teor de 2% é mais eficiente para formação do recobrimento da superfície do agregado com o silicato de lítio, visto que as análises das lâminas de superfície e as análises de FTIR dos resíduos demonstraram que as ligações Si-O-Li estavam presentes somente para a condição com este teor de adição em meio básico.

As condições de ensaios com adição de nitrato de lítio foram adequadas para a formação de um revestimento passivante com gel de silicato de lítio, comprovado pelos altos teores de lítio nas soluções de lixiviação em relação a amostra não tratada. O meio neutro proporciona a formação dos grupos silanóis, aumentando a

polimerização do gel, enquanto no meio básico favorece a dissolução dos silicatos. O meio básico contribui também com a precipitação do silicato de lítio cristalino, identificado nos resultados de DRX dos resíduos.

Portanto, na presença do nitrato de lítio observa-se menos sílica dissolvida, pois o lítio reage com os grupos silanois na superfície do agregado formando uma película passivante estável de silicato de lítio. Dificultando dessa forma, a continuidade da lixiviação do silício, uma vez que faz uma barreira ao ataque das hidroxilas presentes no meio básico. A formação da película passivante dependerá da porosidade, área superficial e da composição química da superfície do agregado. Se as fases de sílica estiverem expostas na superfície do agregado, portanto acessíveis ao ataque dos grupos hidroxila, no pH básico, típico de matrizes cimentícias, a sílica será dissolvida e poderá formar um gel de sílica ou géis de silicato com os denominados íons alcalinos (sódio, potássio, lítio, etc) presentes. Entretanto, há a formação preferencial de silicato de lítio, que é quimicamente mais estável que géis de outros íons alcalinos, não havendo assim a formação de compostos expansivos.

Em relação às fases de feldspatos, abundantes na amostra de referência, observa-se que as condições de ensaio não resultaram em alterações destas, verificando-se que não participaram do processo de ativação da reatividade com micro-ondas, nem interagem com os íons de lítios presentes em solução.

7.0 Sugestões de estudos futuros

A partir dos resultados desta tese, observa-se relevância em avaliar outros agregados de diferentes origens minerais e com composições diferentes, a fim de definir qual teor de adição de lítio seria mais propício para adotar-se como padrão nos métodos de mitigação da RAS. Particularmente estudar a influência da razão Li/Si em solução como função do pH.

Ressalta-se a importância em desenvolver estudos futuros para a confirmação da eficácia do método de mitigação sugerido, envolvendo ensaios de prismas de concreto com o agregado tratado com nitrato de lítio. Nestes experimentos, devem-se avaliar os teores de lítio que efetivamente permanecem nas soluções de poros e capilares do concreto para mitigar a reação, fazendo um mapeamento de teores de lítio quanto à profundidade do corpo-de-prova, avaliando também se houve perda de lítio na formação do C-S-H. Seria de grande relevância, avaliar ao longo do tempo, e frente a ações de intempéries, os processos de lixiviação do lítio, averiguando os teores de íons possam ser perdidos para o meio.

ANEXO

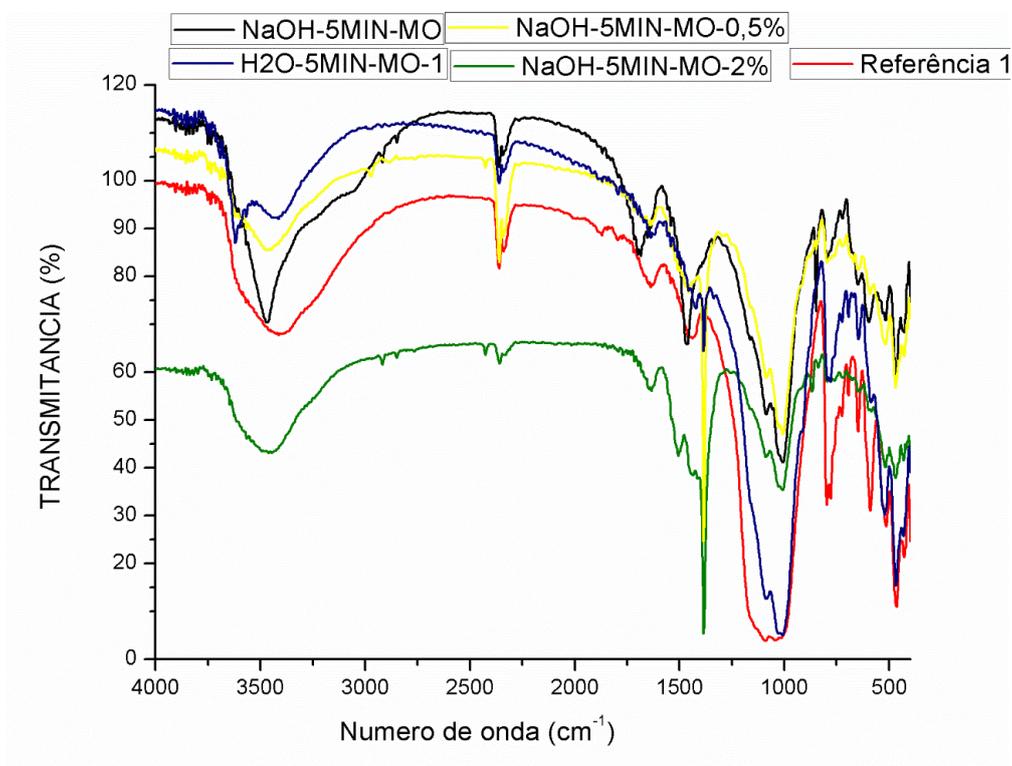


Figura 01- Espectro de transmitância de infravermelho nos resíduos das amostras.

Fonte: A autora.

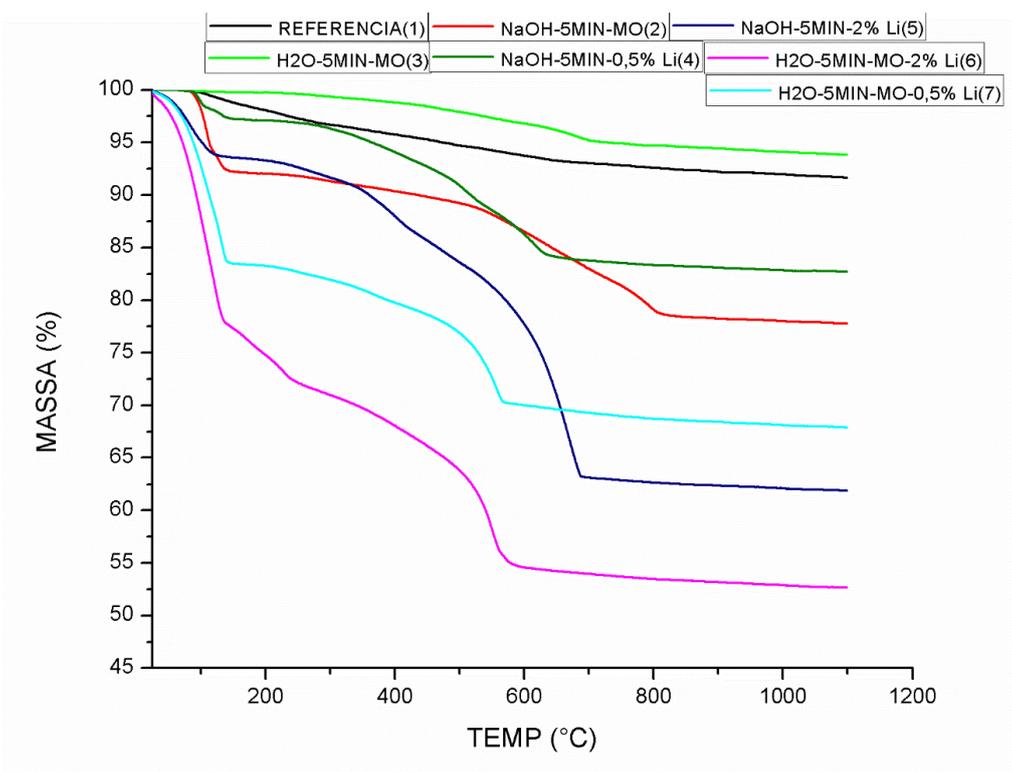


Figura 02-Curva TG dos resíduos dos agregados tratados com micro-ondas. Fonte: A autora.

Tabela 01-Bandas identificadas por Espectro de espectroscopia por infravermelho na faixa de 2600 a 1400cm⁻¹. Fonte: A autora.

CONDIÇÃO	N° DE ONDA (cm ⁻¹)		
REFERÊNCIA	2350	1642	
5MIN-MO-NaOH	2350	1695	
5MIN-MO-H2O	2350		
5MIN-MO-NaOH- 2%Li	2420	2350	1642
5MIN-MO-0,5%Li	2420	2350	1642

Referência bibliográficas

ADACK, A. Self healing concrete. Chaksu, 2015. Jagannath University.

ANANTHANARAYANAN, A., KOTHIYAL, G.P, MONTAGNE, L., REVEL, B. MAS-NMR investigations of the crystallization behaviour of lithium aluminum silicate (LAS) glasses containing P2O5 and TiO2 nucleants. **Journal of Solid State Chemistry**. v183, p. 1416–1422, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15577-5: Agregados – reatividade álcali-agregado. Parte 5: Determinação da expansão de barras de argamassa pelo método acelerado. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15577-6: Agregados – reatividade álcali-agregado. Parte 6: Determinação da expansão de prismas de concreto. Rio de Janeiro, 2018

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15577-7: Agregados – reatividade álcali-agregado. Parte 7: Determinação da expansão de prismas de concreto pelo Método acelerado. Rio de Janeiro, 2018.

ASTM C 1293, Standard test method for determination of length change of concrete due to alkali-silica reaction. West Conshohocken, 2001.

ASTM C 289-07, Standard test method for potential alkali-silica reactivity of aggregates (chemical method), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2007.

BARBOSA, F. R.; PIRES SOBRINHO, C. W. A. Reação álcali-agregado : caracterização e estudo da influência no maciço de uma barragem de concreto gravidade. RESEARCHGATE. Recife. 2016.

BERUBÉ, M. A., DURAND, B., VEZINA, D., FOURNIER, B. Alkali-Aggregate Reactivity in Quebec (Canadá). **Canadian Journal Civil Engineering**. 27, p. 226-245. 2000.

BRAGANÇA, M O. G. P., PORTELLA, K.F., RIBEIRO, B.E., BRAMBILLA, K. J. C., ALBERTI, E. L. The utilization of nanoadditions to enhance the durability of concrete applied to hydraulic structures. **Espaço Energia**, v24, 2016.

CARELLA, E., HERNANDEZ, M.T. High lithium content silicates: A comparative study between four routes of synthesis. **Ceramics International**. v 40 p.9499–9508, 2014.

Chen, Y., Gao, J., Tang, L. , Li,X. Resistance of concrete against combined attack of chloride and sulfate under drying–wetting cycles. **Construction and Building Materials**. v 106 p.650–658, 2016.

CONSTANTINER, D., DIAMOND, S. Alkali release from feldspars into pore solution, **Cement and Concrete Research**, v. 33, pp. 549-554, 2003.

CORIOLOANO; BARBOSA; LIMA; MELO; ARAUJO. Aplicações Ambientais De zeólitas na indústria do petróleo. 2015.

COUTO, T. A. Reação álcali-agregado: Estudo do Fenômeno em rochas silicosas. Goiânia, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás.

COSTA, A.G., 2013, **Rochas ígneas e Metamórficas: Texturas e Estruturas**. Belo Horizonte, Editora UFMG.

DONG, B., HAN, N., ZHANG,M.,WANG, X.,CUI, H.,XING,F. A microcapsule technology based self-healing system for concrete structures. **Journal of Earthquake and Tsunami**, v. 7, No. 3, 2013.

Donnell^a, K.M., Hatfield, S., Zoughi, R., Kurtis, K.E. Wideband microwave characterization of alkali-silica reaction (ASR) gel in cement-based materials. **Materials Letters**. v90, p.159–161, 2013.

Donnell^b, K.M., Zoughi, R., Kurtis, K.E. Demonstration of microwave method for detection of alkali–silica reaction (ASR) gel in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**. v 44, p. 1–7, 2013.

EKOLU, S. RAKGOSIA, G.HOOTONB, D. Long-term mitigating effect of lithium nitrate on delayed ettringite formation and ASR in concrete – Microscopic analysis. **Materials Characterization**. V133,p.165-175, 2017.

ESPOSITO,R.,HENDRIKS, M.A.N. Structural Modelling of ASR-affected Concrete: The approach developed in the PAT-ASR Project. Workshop Proceedings of the Alkali Aggregate Reactions (AAR) in Concrete, Riga (Latvia), 2014.

FALCONE D., MILANESE C. A., VIOLINI D.,BATIC O. R., Evaluación de la Reactividad de los Agregados. Método Acelerado del Prisma de Hormigón. Parte II. In: **Anais 7th Intenational Conference on Structural Defects and Rehabilitation**. Fortaleza, 2011.

FENG, X., THOMAS, M.D.A., BREMNER, T.W., et al.New observations on the mechanism of lithium nitrate against alkali silica reaction (ASR). **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 94-101,2010.

FIGUEIRA, R.B., SOUSA, R., COELHO, L., AZENHA, M. , ALMEIDA, J.M., JORGE, P.A.S. , SILVA, C.J.R. Alkali-silica reaction in concrete: Mechanisms, mitigation and test methods. **Construction and Building Materials**.v. 222, p.903–931, 2019.

FLORINDO, R.N. Estudo da reação Álcali-sílica em concretos através de Ressonância Magnética Nuclear de Alta resolução. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2009.

FOLLIARD, K. J. et al. **Interim recommendations for the use of lithium to mitigate or prevent álcali-silika reaction (SR)**, Publication no FHWA-HRT-06-073, Federal Highway Administration, U.S. Departamento f Transportation, Washington, DC, Julho 2006.

FOURNIER, B., CHEVRIER, R., GROSBOIS, R. M., LISELLA, R., FOLLIARD, K., IDEKER, J., SHEHATADD, M., THOMASE, M., BAXTERF, S. The accelerated concrete prism test (60°C): variability of the test method and proposed expansion limits.

Researchgate. 2004. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/313661500_Assessing_aggregate_reactivity_using_the_accelerated_concrete_prism_test. Acesso em: 19/10/2019.

FUJIMOTO, T.G., MUCCILLO, N.S. Efeito da adição de silicato de lítio na densificação da zircônia ítria. **Anais do 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica**, p.2768-2777. Natal, Brasil, 2013.

FURNAS Centrais Elétricas S/A. Relatório DCT.10.026.2000-R0:Departamento de produção de Minas, Usina de Furnas, reforços e reparos nas selas e apoio de blocos de ancoragem de condutos forçados. 2001.

GAUTIER, J.M., OELKERS, E.H., SCHOTT, J. Are quartz dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas?, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, p. 1059-1070, 2001.

GHOLIZADEH-VAYGHAN, A., RAJABIPOUR, F., KHAGHANID, M., HILLMANE, M. Characterization of viscoelastic behavior of synthetic alkali-silica reaction gels. **Cement and Concrete Composites**.v.104, 2019.

GIANNOPOULOU, I., PANIAS, P. Hydrolytic stability of sodium silicate gels in the presence of aluminum. **Journal of Materials Science**. v. 45, p. 5370–5377, 2010.

GRATTAN-BELLEW, P., MITCHELL, L. Preventing Concrete Deterioration Due to Alkali-Aggregate Reaction; **Construction Technology**. v 52, Ottawa, 2002.

GOMES NETO, D. P. Contribuição para as metodologias de identificação e previsão da reação álcali-agregado (RAA) utilizando agregados graníticos e a técnica de micro-ondas. São Cristóvão, 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe.

GRYMIN,W. KONIORCZYKA,M. , PESAVENTOB ,F., GAWINA,D. Numerical model of the alkali-silica reaction development with external source of alkalis. International Conference on Analytical Models and New Concepts in Concrete and Masonry Structures AMCM'2017. **Gliwice, 2017**.

HAGAMAN, E. W. et al. Surface alumina species on modified titanium dioxide: A solid-state ^{27}Al MAS and ^{29}Si MAS NMR investigation of catalyst supports. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**. v. 37, p. 82 – 90, 2010.

HARGIS, C.W.,JUENGER,M.C.G.MONTEIRO, P.J. Aggregate Passivation: Lithium Hydroxide Aggregate Treatment to Suppress Alkali-Silica Reaction . **ACI Materials Journal**.v.110,p.567-576. 2013.

HASPARIKY, N.P. Investigação de concretos afetados pela Reação álcali-Agregado e caracterização avançada do gel exsudado. 2005. 326 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de pós-graduação em Engenharia Civil, universidade federal do Rio Grande do Sul.

HATZIGNATIOU,D.G. GISKE, N.H. STRAND, D. Water-soluble silicate gelants: Comparison and screening for conformance control in carbonate naturally fractured reservoirs. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V479, p.72-81. 2018.

HELENE, P.(Ed.). Introduccion. In: **Rehabilitación y Mantenimiento de Estructuras de Concreto**. Bogotá, Colombia, SIKA, 2007. cap. Introdução, p. 17 -32.

HOBBS, D. W. Alkali-silica reaction in concrete. London: Thomas Telford, 1988. 183p.

HOU, X., STRUBLEB, L.J., KIRKPATRICKA, R.J. Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite. **Cement and Concrete Research**. V34, p.1683 – 1696, 2004.

IRSHIDAT, M.R., AL-SALEH, M. H., SANAD, S. Effect of Nanoclay on Expansive Potential of Cement Mortar due to Alkali-Silica Reaction. **ACI Materials Journal**. v112 p.801-808, 2015.

ISENMANN, A. F. SILICATOS TÉCNICOS – CRISTAIS E VIDROS. 2018. (Desenvolvimento de material didático ou instrucional).

JAÉN, J. A., IGLESIAS, J. ,MUÑOZ, A., TABARES, J.A., ALCÁZAR, J. A. P. Characterization of Magnesium Doped Lithium Iron Silicate. **Croatica Chemica Acta** 88(4),p. 487–493, 2015.

JOHNSON, R. e Shehata, M.H., The efficacy of accelerated test methods to evaluate Alkali Silica Reactivity of Recycled Concrete Aggregates. **Construction and Building Materials**. v112. p. 518–528, 2016.

KAWABATA, Y. , DUNANT, D., YAMADAC,K., SCRIVENERD, K. Impact of temperature on expansive behavior of concrete with a highly reactive andesite due to the alkali–silica reaction. **Cement and Concrete Research**. V125, 2019.

KHOUCHEF,L.VERSTRAETE, J., PRADO, R. J.,TUILIER, M. H., XANES, EXAFS and RMN Contributions to Follow the Structural Evolution Induced by Alkali-Silica Reaction in SiO₂ Aggregate. **Physica Scripta**. v T115, p.552–555, 2005.

KERRICK, D.M., HOOTON, R.D. ASR of concrete aggregate quarried from a fault zone: results and petrographic interpretation of accelerated mortar bar tests, **Cement and Concrete Research**. v.22, p. 949–960, 1992.

KIM, T., OLEK, J. Modeling of early age loss of lithium ions from pore solution of cementitious systems treated with lithium nitrate. **Cement and Concrete Research**, v 67 p. 204-214, 2015.

KIM, T., OLEK, J. The effects of lithium ions on chemical sequence of alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v 79 p. 159-168, 2016.

Kim, T., Alnahhal, M. F., Nguyen, Q.D., Panchmatia, P., Hajimohammadi, A., Castela, A. Initial sequence for alkali-silica reaction: Transport barrier and spatial distribution of reaction products. **Cement and Concrete Composites**. v. 104, 2019.

KONG, Y., WANG, Z., LIU, S., GAO, Z. Hydration and microstructure of cement-based materials under microwave curing. **Construction and Building Materials**. v.114. p.831–838, 2016.

LAWRENCE, M., AND VIVIAN, H. F., "The Reactions of Various Alkalies with Silica," **Australian Journal of Applied Science**. V. 12, 1961, pp. 96-103.

LEEMANN, A., SAOUT, G.L., WINNEFELD, F., RENTSCH, D., LOTHENBACH, B., Alkali-silica reaction: the influence of calcium on silica dissolution and formation of reaction products. **Journal of the American Ceramic Society**. v.94. p. 243-1249, 2011.

LEEMANN, A., LORSCHER, B., BERNARDA, L., SAOUT, G. L., LOTHENBACH, B., ESPINOSA-MARZAL, R. M. Mitigation of ASR by the use of LiNO₃—Characterization of the reaction products. **Cement and Concrete Research**. v.59 p. 73–86, 2014.

LEEMANN, A. Raman microscopy of alkali-silica reaction (ASR) products formed in concrete. **Cement and Concrete Research**. v.102, p. 41-47, 2017.

Leemann, A., Holzer, L. Alkali-aggregate reaction-identifying reactive silicates in complex aggregates by ESEM observation of dissolution features. **Cement and Concrete Composites**. v.27, p.796–801, 2005.

LEEMANN, A., MÜNCH, B., The addition of caesium to concrete with alkali-silica reaction: Implications on product identification and recognition of the reaction sequence. **Cement and Concrete Research**. v.120, p.27-35, 2019.

LEMARCHAND, E., DORMIEUX, L., ULM, F.-J., "Elements of Micromechanics of ASR-Induced Swelling in Concrete Structures", *Concrete Science and Engineering*, **RILEM**, 4, 12-22, 2002.

LEONEL, R. F., Estudo dos mecanismos de reativação de catalisadores FCC eletrorremediados. 2016. Tese (Doutorado em engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Universidade Federal do Paraná.

LINDGÅRD, J.; ANDIÇ-ÇAKIR, Ö.; FERNANDES, I.; et al. "Alkali-silica reactions (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing", **Cement and Concrete Research**, v. 42, (2), pp. 223–243, 2012.

LIRA, H. L. NEVES, G.A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.8. p.110 –117, 2013.

LU, D., MEI, L., XU, Z., Mingshu, T., Fournier, B. Alteration of alkali reactive aggregates autoclaved in different alkali solutions and application to alkali-aggregate reaction in concrete (I) Alteration of alkali reactive aggregate in alkali solutions, **Cement and Concrete Research**, v. 36, pp. 1176-1190, 2006.

MAKUL, N., RATTANADECHO, P., AGRAWAL, D. K. Applications of microwave energy in cement and concrete – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.37, p.715–733, 2014.

MANGAT, P.S., GRIGORIADIS, K., ABUBAKRI, S. Microwave curing parameters of in-situ concrete repairs. **Construction and Building Materials**. v.112, p.856–866, 2016.

McCoy, W.J. , Caldwell, A.G. New approach to inhibiting alkali-aggregate expansion, **J. American Concrete Institute**. v.22, p.693–706, 1951.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 2008.

MO,X., ZHANG, Y. , YU, C., DENG, M., TANG, M., HÜNGER, K.-J ., FOURNIER, B. Investigation of Alkali-Silica Reaction Inhibited by New Lithium Compound. **ACI MATERIALS JOURNAL**. v. 107, 2010.

MIZUMOTO, Camilo ; SALLES, F. M. ; KUPERMAM, S. C. ; SEGANTINI, A.A.S ; DELBEN, J. E. R. T. J. E. ; VICENTE, F. S. . MANIFESTAÇÕES PATOLÓGICAS

ASSOCIADAS A REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO (RAA) EM TESTEMUNHOS DE CONCRETO. **Concreto & Construção**, v. XXXVIII, p. 81-88, 2009.

NAKAZAWA, T. Infrared Spectroscopy Analysis and MNDO Calculations for Irradiation-Induced Structural Change of Lithium Ortho-Silicate. Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute.2005.

PAPPALARDO JR, A., PAULETTI, R.M.O. E PIMENTA, P.M. (1999)- “Simulação Numérica da Reação Álcali-Agregado em Barragens de Concreto.” **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**. Ano 1. N.1, p. 169-180.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de cimento Portland**, 14ª ed. São Paulo: Globo, 2005.

POLLET-VILLARD, M. DAVAL, D. ACKERER,P. SALDI, G.D. WILD, D.. KNAUSS, K.G. FRITZ, B. Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. **Geochimica et Cosmochimica Acta** V.190, p.294–308, 2016.

PRADO, A. R.J., TIECHERB, F., HASPARYKC, N.P., DAL MOLIND, D.C.C. Structural characterization of alkali-silica reaction gel: An x-ray absorption fine structure study. **Cement and Concrete Research**,v123, 2019.

QIN, H., WEI,W., HU, Y.H., Synergistic effect of graphene-oxide-doping and microwave-curing on mechanical strength of cement. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v103, p. 67–72, 2017.

PRISZKULNIK, S. “Inspeção e diagnóstico de estruturas de concreto afetadas pelas reações cimento-agregado”. In: Isaia, G.C. (ed), **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**, 1 ed., vol. II, cap. 34, São Paulo, IBRACON. 2005.

RAJABIPOUR, F., GIANNINI, E., DUNANT, C., IDEKER, J. H., THOMAS, M. D. A. Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. **Cement and Concrete Research**.v76 p.130-146, 2015.

RASHIDI, M. KNAPP, M.C.L., ASHKAN, H., KIM, J.Y., DONNELL, K.M., ZOUGHI, R., JACOBS, L.J., KURTIS, K.E. Detecting alkali-silica reaction: A multi-physics approach. **Cement and Concrete Composites**. v.73, p.123e135, 2016.

ROBLER, C. MÖSER, B. GIEBSON, C. LUDWIG, H-M. Application of Electron Backscatter Diffraction to evaluate the ASR risk of concrete aggregates. **Cement and Concrete Research**. v95, p.47-55, 2017.

RUIZ, J. A. C., Combustão Catalítica de Metano usando Paládio suportado em peneiras moleculares.. 2005.Tese (Doutorado)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

SANCHEZ, L., KUPERMAN, S.C., SALLES, F. "Incompatibilidades nos ensaios de concreto e argamassa para classificar a reatividade potencial álcaliagregado". In: **Anais do 51º Congresso Brasileiro do Concreto**, Curitiba, Out, 2009.

SCHNEIDER, J. F., HASPARYK, N.P., SILVA, D.A., MONTEIRO, P.J. Effect of Lithium Nitrate on the Alkali-Silica Reaction Gel. **Journal The American Ceramic Society**.v10, p.3370-3374, 2008.

SILVA, J. F., PROPRIEDADES DA ZEÓLITA Y CONTENDO MESOPOROS FORMADOS POR AÇÃO DO SURFACTANTE CTA. 2018. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos.

SOARES, J. L. Orthossilicatos: Uma Nova Proposta Para a Cinética de Formação de Sr_2SiO_4 em Estado Sólido e Uma Comparação de Rotas de Síntese de Zn_2SiO_4 Dopado com Mn^{2+} , Doctoral Thesis, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

STASNA, A. ŠACHLOVÁ, S. PERTOLD, Z. PŘIKRYL, R. Factors affecting alkali-reactivity of quartz-rich metamorphic rocks: Qualitative vs. quantitative microscopy. **Engineering Geology**. V187, p.1-9, 2015.

TAKAGI, E. M., LIMA, M. G. AND HELENE, P. Self-healing of self-compacting concretes made with brazilian blast furnace slag cements activated by crystalline

catalyst. **XIII International Conference on Durability of Building Materials and Components - XIII DBMC**. São Paulo, 2015.

TIECHER, F., ROLIM, P.H., HASPARIK, N.P., DAL, D. C. C., MOLIN, GOMES, M.E.B, GLIEZE, P. Reactivity study of Brazilian aggregates through silica dissolution analysis, Proceedings of the 14th Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Austin, 2012.

TITTELBOOM, K.V., WANG, J., ARAÚJO, M., SNOECK, D., GRUYAERT, E., DEBBAUT, B., DERLUYN, H., CNUUDE, V., TSANGOURI, E., HELMELRIJCK, D. V., BELIE, N. Comparison of different approaches for self-healing concrete in a large-scale lab test. **Construction and Building Materials**. V107, p.125-137, 2016.

TREMBLAY, C., BÉRUBÉ, M.A., FOURNIER, B., et al. Experimental investigation of the mechanisms by which LiNO₃ is effective against ASR. *Cement and Concrete Research*, v. 40, pp. 583-597, 2010.

VALDUGA, L. Influência das condições de ensaio da ASTM C 1260 na verificação da reação álcali-agregado. Porto Alegre, 2007. 208 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Yan, L.; Lee, C.F.; Fu, P.X. Alkali-silica reaction (ASR) characteristics of concrete made from granite aggregates. In Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 15–19 October 2004; Tan, M.S., Deng, M., Eds.; **International Academic Publishers**: Beijing, China, 2004.

YANG, Y. MIN, Y. JUN, Y-S. Effects of Al/Si ordering on feldspar dissolution: Part II. The pH dependence of plagioclases' dissolution rates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v126, p.595–613, 2014.

YUAN, G. CAO, Y. GLUYAS, J. JIA, Z. Reactive transport modeling of coupled feldspar dissolution and secondary mineral precipitation and its implication for diagenetic interaction in sandstones. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v 207 ,p.232–255, 2017.

- YUAN G., CAO, Y., GLUYAS, J., LI, X., XI, K., W. Y., JIA, Z., SUN, P., OXTOBY, N. H. Feldspar dissolution, authigenic clays, and quartz cements in open and closed sandstone geochemical systems during diagenesis: typical examples from two sags in Bohai Bay Basin, East China. **AAPG Bulletin**. 99(11), 2121–2154, 2015.
- YUHAI, D., CHANGQIN, Z.,XIAOSHENG, W. Influence of lithium sulfate addition on the properties of Portland cement paste. **Construction and Building Materials**. V50, p.457-462, 2014.
- WALPOLE, R. E.; MYERS, R. H.; MYERS, S. L. & KEYING, Y. **Probabilidade & Estatística para Engenharia e Ciências**. São Paulo: Pearson. 2008. MEDEIROS, Carlos Augusto de .Estatística aplicada à educação. 2007.
- WENK, H.-R., MONTEIRO, P.J.M. Relationship between aggregate microstructure and mortar expansion. A case study of deformed granitic rocks from Santa Rosa mylonite zone. **Journal of Materials Science**, v. 43, pp. 1278-1285, 2008.
- WIGUM, B.J. Examination of microstructural features of Norwegian cataclastic rocks and their use for predicting alkali-reactivity in concrete, **Engineering Geology**, 40 p.195-214, 1995.
- ZHENG, K. Pozzolanic reaction of glass powder and its role in controlling álcali silica reaction. **Cement and Concrete Composites**. v67, p. 30-38, 2016.