https://doi.org/10.4322/CBPAT.2022.024

Congresso Brasileiro de Patologia das Construções

REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO – ACOMPANHAMENTO DO ENSAIO DE EXPANSÃO EM BARRAS DE ARGAMASSA PELO MÉTODO ACELERADO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Mauricio K. Ichikawa[1]*, Ricardo Damian Rodriguez Baez[2]; Roseli das Graças Padre[3] e Fabio L. Willrich[4]

*Autor de contato: maukai@itaipu.gov.br

[1] Divisão de Obras Civis SOCC.DT, Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, Brasil
[2] Divisão de Obras Civis SOCC.DT, Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, Brasil
[3] Divisão de Obras Civis SOCC.DT, Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, Brasil
[4] Divisão de Obras Civis SOCC.DT, Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, Brasil

RESUMO

A reação álcali-agregado é uma patologia conhecida que provoca a deterioração das estruturas devido aos esforços de tração provocadas pela formação de géis expansivos. Estes géis se formam principalmente pela reação dos álcalis do cimento com alguns minerais reativos dos agregados.
A utilização do microscópio eletrônica de varredura (MEV) é recomendada pela NBR 15577 como ferramenta auxiliar na identificação de minerais reativos e amplamente utilizado em estudos de casos devido sua capacidade de resolução (na ordem de nanômetros) e capacidade de microanálise elementar através de espectrometria de raios x por energia dispersiva (EDS).
Este trabalho apresenta o acompanhamento de um ensaio de RAA para concretos e argamassas destinadas ao reparo de erosões nas calhas do vertedouro de Itaipu. As análises das amostras retiradas em idades predefinidas mostram como vazios são preenchidos por um material sílico-cálcico-sódico e como se alteram as sílicas ativas expostas à solução alcalina. O MEV também indicou que não ocorreram alterações na morfologia de agregados e os 1200 espectros coletados mostraram como o percentual em peso dos elementos químicos como o cálcio, silício e sódio se alteraram no transcorrer do ensaio.
Palavras-chave: RAA; MEV; Microscopia.

ABSTRACT

The Alkali-Silica Reaction is a known pathology that causes the deterioration of structures due to the traction efforts caused by the formation of expansive gels. These gels are mainly formed by the reaction of cement alkalis with some reactive minerals in the aggregates.
The Scanning Electron Microscopy (SEM) is recommended by NBR577 as auxiliary tool for identification of reactive mineral and widely used in analysis due to its resolution capability and elemental microanalysis capability through energy dispersive x-ray spectrometry (EDS).
This work presents the follow-up of an RAA test for concrete and mortar intended for the repair of erosion in the Itaipu's spillway. The analyzes of samples taken at predefined ages show how voids

are filled by a silica-calcium-sodium material and how the silica fumes exposed to the alkaline solution change. The SEM also indicated that there were no changes in the morphology of aggregates and the 1200 spectra collected showed how the percentage by weight of chemical elements such as calcium, silicon and sodium changed during the course of the test.
Keywords: RAA; MEV; Microscopy.

1. INTRODUÇÃO

A deterioração de estruturas de concreto por reação álcali agregado (RAA) é um fenômeno patológico bastante conhecido, que resumidamente consiste na formação de um gel, com caraterísticas expansivas, devido à reação entre os álcalis encontrados nos cimentos e alguns minerais reativos presentes nos agregados. A formação deste gel, sob certas condições, exerce pressões internas bastantes significativas, diminuindo a vida útil das estruturas (VEIGA *et al*, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2006)

No âmbito da prevenção da RAA, são comuns ensaios de determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado que classificam como inócuo, os agregados cujas barras nos ensaios acelerados tiveram expansões abaixo de 0,19% e como potencialmente reativos aqueles com expansões acima de 0,19% conforme a ABNT NBR 15577-1:2018. A mesma norma, na sua parte 3, estabelece as diretrizes para análise petrográfica em rochas e faz referência ao uso de outras técnicas auxiliares para identificação de minerais potencialmente reativos, entre eles, o uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Este trabalho apresenta o acompanhamento, através de microscopia eletrônica de varredura, de um ensaio de RAA em barras de argamassa pelo método acelerado, produzido com insumos da região oeste do Estado do Paraná e destinadas à produção de concretos e argamassas para o reparo de erosões nas calhas do vertedouro de Itaipu, com o objetivo de observar alterações quantitativas nos principais elementos químicos envolvidos, como o cálcio e o silício, além das alterações na morfologia de sílicas e vazios no transcorrer do ensaio acelerado.

2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura é uma importante técnica auxiliar na investigação de fenômenos patológicos (SILVA, 1997; VEIGA *et al*, 1997). O microscópio eletrônico de varredura (MEV) possui altíssima capacidade de resolução, na ordem de nanômetros, permitindo a visualização de estruturas que seriam impossíveis de serem observadas em microscópios ópticos. O MEV, equipado com detector específico para a espectrometria de raios x por energia dispersiva (EDS) possibilita a microanálise elementar. Através da morfologia e da composição química torna-se possível estabelecer correlações para identificar ou acompanhar alterações importantes na microestrutura de determinado produto (VEIGA *et al*, 1997).

Basicamente a formação de uma imagem através do MEV é devido aos elétrons secundários (SE), de baixa energia, que se encontram na última camada dos átomos. O feixe de elétrons produzido pelo MEV interage com a amostra excitando estes elétrons de baixa energia que são coletados por detectores e processados para formar a imagem (SCRIVENER, 2016). Antes de submeter as amostras ao MEV elas são preparadas recebendo uma fina película de material condutor, que pode ser carbono ou ouro. A metalização é necessária para prover um caminho para os elétrons do feixe e evitar que eles se acumulem, ocasionando brilho intenso na região submetida ao feixe, conhecido como “carregamento” da amostra. (SILVA, 1997; VEIGA *et al*, 1997).

A microanálise por espectrometria de raios x por energia dispersiva também decorre das interações dos elétrons produzidos pelo MEV com elétrons presentes na amostra. No entanto, o detector EDS capta a energia liberada na transição de um elétron de uma camada mais afastada do núcleo para

uma camada mais interna. Como cada elemento químico possui uma energia de ionização específica para cada camada, conhecida e tabelada, é possível através de contagens sucessivas e tratamentos estatísticos, inferir de qual elemento químico aquela energia liberada corresponde (SCRIVENER, 2016).
Nas investigações onde a morfologia é o fator preponderante, são utilizados pequenos fragmentos das amostras, já para microanálise, as peças devem passar por processos de lixamentos e polimentos contínuos a fim de obter uma superfície livre de imperfeições melhorando a qualidade da aquisição dos sinais pelo detector EDS (SCRIVENER, 2016).

3. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais utilizados no ensaio, são encontrados no comércio da região oeste do Estado do Paraná. A proporção dos materiais para a análise é definida de acordo o método acelerado de barras de argamassa, de acordo com a NBR 15577 partes 4 e 5.

- Cimento tipo CP-II F-40, Lote 2021 - Marca CAUÊ/ Camargo Correa,
- Areia Natural dmáx 1,2mm, origem Rio Paraná,
- Adição mineral Sílica Ativa, lote 2021 - Marca Elkem,
- Água potável, ETA UHI/ Itaipu.

O MEV utilizado na investigação é da marca Tescan, modelo Vega 3, equipado com detectores de elétrons secundários (SE) e detector para espectrometria de raios-x por energia dispersiva (EDS) marca Oxford, modelo Ultim Max 40 e software AZtec Oxford.

4. METODOLOGIA

Para o ensaio de expansão pelo método acelerado, foram elaboradas duas argamassas: uma de referência (REF) e outra contendo 15% de sílica (SA15) em substituição à massa de cimento para efeito da mitigação da RAA, caso se observasse o fenômeno.
Para a investigação com o MEV, juntamente à moldagem das barras, foram moldados também corpos de prova com dimensões 2x2x0,5cm utilizando as duas argamassas (REF e SA15), separadamente. Para fins de comparação, a argamassa de REF foi moldada em duplicidade, uma para exposição normal à solução alcalina (REF-NAOH) e a outra em água destilada (REF-H2O), porém nas mesmas condições de temperatura. As amostras contendo sílica ativa foram submetidas somente à solução alcalina (SA15-NAOH). As quantidades de corpos de prova de cada amostra são apresentadas na Tabela 1.
Após 24 horas da moldagem as amostras foram desmoldadas e colocadas em recipientes distintos com água destilada à temperatura ambiente seguido de aquecimento gradual até atingir 80ºC e assim permaneceram até completar 48 horas da moldagem (2 dias). A partir desta etapa, procedeu-se a exposição das amostras REF-H2O em água destilada a 80ºC e das amostras REF-NAOH e SA15-NAOH em solução alcalina NaOH (1N) também a 80 ºC.
Durante o intervalo de 30 dias procedeu-se o acompanhamento por MEV/ EDS com análise de um corpo de prova retirado respectivamente de cada uma das amostras, nas idades indicadas na Tabela 1 em relação a data de moldagem.

Tabela 1 – Quantidades de corpos de prova com dimensões 2x2x0,5cm para MEV

Idades	REF-H2O	REF-NAOH	SA15-NAOH
10 dias	1	1	1
16 dias	1	1	1
24 dias	1	1	1
30 dias	1	1	1

Para a investigação no MEV foi necessário a preparação das amostras. Os corpos de prova, após serem retirados das soluções de tratamento a 80ºC e resfriados a temperatura ambiente, foram divididos em duas partes, com a finalidade de se produzir uma peça para microanálise (EDS) em superfície polida e outra para análise em superfície fraturada (morfologia). As peças polidas foram preparadas por processos de corte, lixamentos sucessivos e polimento final e a fraturada foi obtida por impacto com ferramenta manual. Em seguida, foram imersos em álcool isopropílico por sete dias (com trocas constantes do álcool) para a eliminação da água do processo e interrupção da hidratação do cimento. Após a preparação inicial, as peças foram coladas em porta amostras próprias para MEV (*stubs*) e recobertas com carbono para tornar a superfície condutora.
Após as primeiras análises no MEV, decidiu-se submeter uma pequena quantidade de sílica ativa, utilizada na argamassa SA15-NAOH, diretamente em solução alcalina e também em álcool isopropílico devido às primeiras observações da morfologia da sílica.

5. RESULTADOS

5.1 Expansão das barras pelo método acelerado

Ao final do ensaio de expansão das barras de argamassa pelo método acelerado, o agregado utilizado foi classificado como “potencialmente inócuo”, de acordo com o grau de reatividade dos agregados, Item 5.3 da NBR 15577:2018

5.2 Morfologia

As amostras REF-H2O não apresentaram alterações visíveis em sua microestrutura no decorrer do ensaio. A Figura 1 mostra a aparência da região entre pasta e agregado aos 30 dias de idade. Já as amostras REF-NAOH apresentaram, a partir dos 16 dias de idade, a presença de uma fina camada de material levemente gretado em vazios cuja espessura aos 30 dias, era de aproximadamente 15µm. Uma análise qualitativa no material por EDS, indicou a presença do elemento químico sódio (Na) na composição (Figura 2) decorrente da oferta de íons sódio da solução. Em investigações de RAA a aparência gretada é, em geral, devido ao processo de secagem (VIEIRA, 1997) e nesta investigação, além de dessecadoras, os corpos de prova foram imersos em álcool isopropílico por sete dias como mencionado anteriormente.

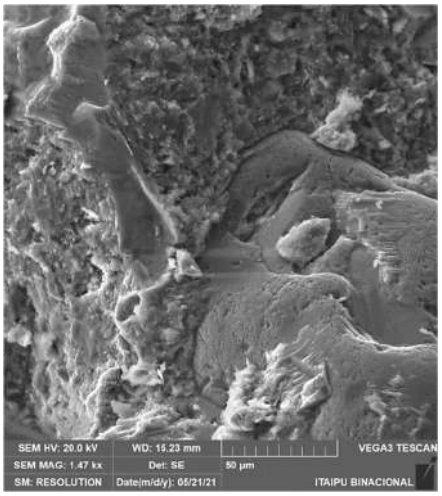

Figura 1 – REF-H2O: região entre pasta e agregado aos 30 dias de idade

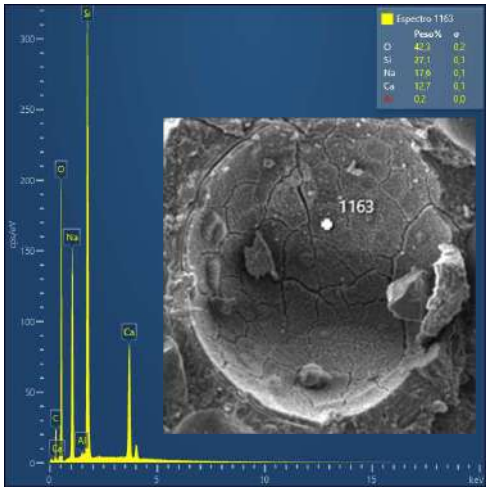

Figura 2 – REF-NAOH: material gretado em vazios aos 30 dias de idade

Nas amostras SA15-NAOH, apesar de não ter sido observado a presença de produtos compatíveis com géis ao redor dos agregados tanto nas amostras de fratura como nas polidas, verificou-se alterações na morfologia e dissolução da sílica ativa. A Figura 3 mostra como reagiram as sílicas

aos 10 dias de idade em solução alcalina e a Figura 4 apresenta um vazio deixado pela sílica consumida aos 24 dias de idade. Devido a esta observação, decidiu-se submeter uma pequena amostra de sílica ativa *in natura* (cerca de 25g) em solução de hidróxido de sódio, na mesma concentração estabelecida para o ensaio acelerado de RAA a 80ºC por 8 dias. Pelo mesmo período, uma outra amostra foi imersa em álcool isopropílico em temperatura controlada de 21 ºC. A Figura 5 mostra o aspecto das amostras após o período e a Figura 6 os espectros indicando que a solução alcalina foi a responsável pela dissolução da sílica ativa.

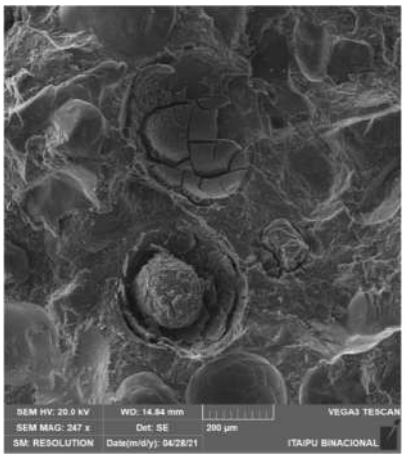

Figura 3 – SA15-NAOH: alterações na SA aos 10 dias de idade

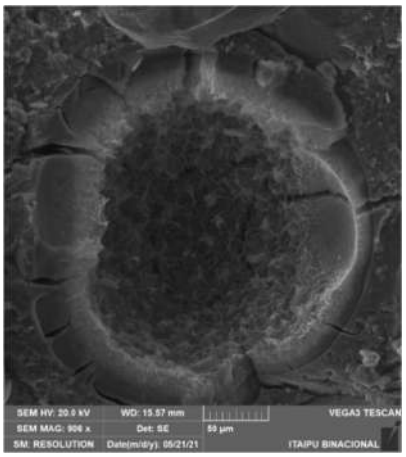

Figura 4 – SA15-NAOH: Vazio deixado pela SA aos 30 dias de idade



Figura 5 – Amostras de sílica ativa expostas em álcool isopropílico (à esquerda) e em NaOH (à direita)

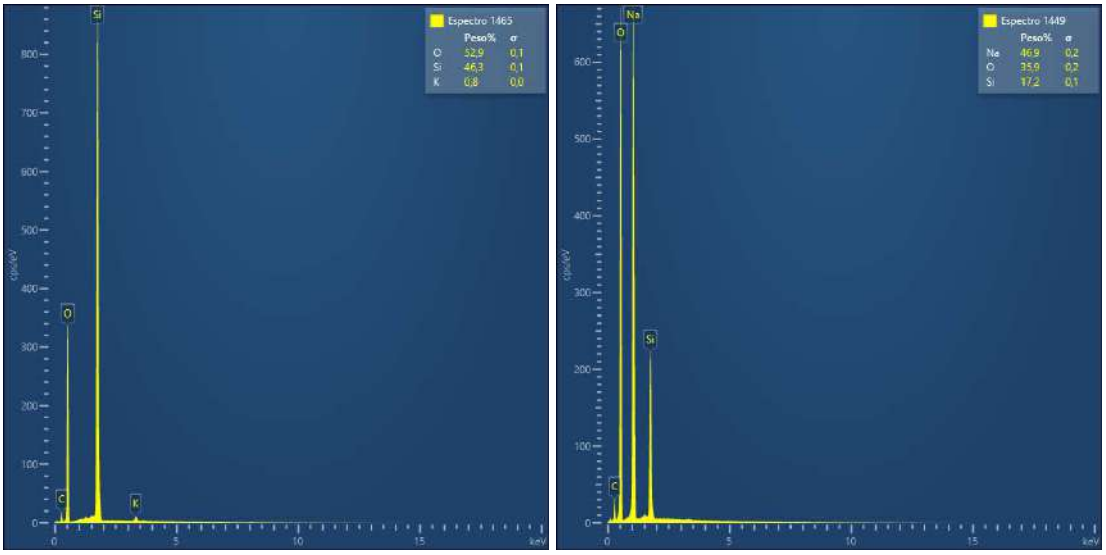

Figura 6 – Espectros da sílica ativa exposta em álcool isopropílico (à esquerda) e em NaOH (à direita)

5.3 Microanálise por EDS

Para a microanálise por EDS, as amostras foram polidas, para uma melhor resposta do sinal eletrônico obtido pelo detector. Foram coletados cerca de 1200 espectros em regiões da pasta próximas dos agregados, nos agregados e na sílica ativa. O processamento da microanálise foi realizado pelo software AZtec Oxford. Após o processamento dos espectros, os percentuais de peso atômico elementar (Wt%) foram lançados em uma planilha para comparação dos principais elementos químicos presentes em cada amostra por data de ensaio.

Conforme a sequência de gráficos abaixo, nota-se que, na pasta, na região ao redor dos agregados o teor de silício tende a aumentar quando exposto à solução de hidróxido de sódio comparado à amostra exposta à água (Figura 7, Figura 8 e Figura 9). Já o elemento químico cálcio tem comportamento inverso, diminuindo ao longo do período de exposição quando exposto à solução alcalina (Figura 10, Figura 11 e Figura 12). O sódio, como esperado, teve aumento significativo comparado às amostras expostas somente à água destilada, principalmente a amostra SA15-NAOH. (Figura 13, Figura 14 e Figura 15). Ressalta-se que no gráfico da Figura 15 a escala se altera em razão da presença de *outliers*

A microanálise nas sílicas ativas mostrou como os teores de silício e cálcio se comportaram de maneira oposta, desde a composição elementar da sílica *in natura* até a conclusão das investigações nas amostras SA15-NAOH (Figura 16, Figura 17 e Figura 18).

Nos agregados não se observaram alterações e os teores de silício permaneceram estáveis no decorrer do período (Figura 19, Figura 20 e Figura 21)

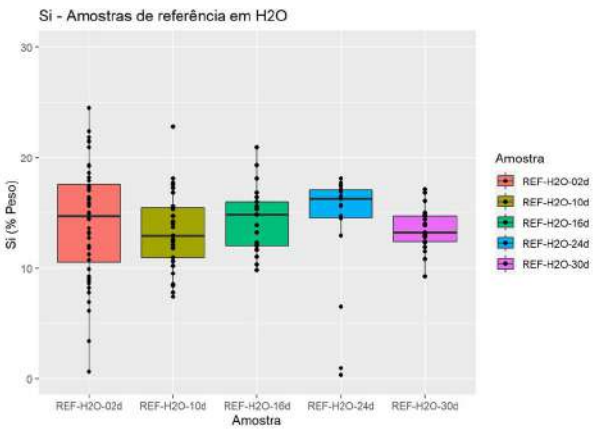

Figura 7 – REF-H2O: Elemento Silício

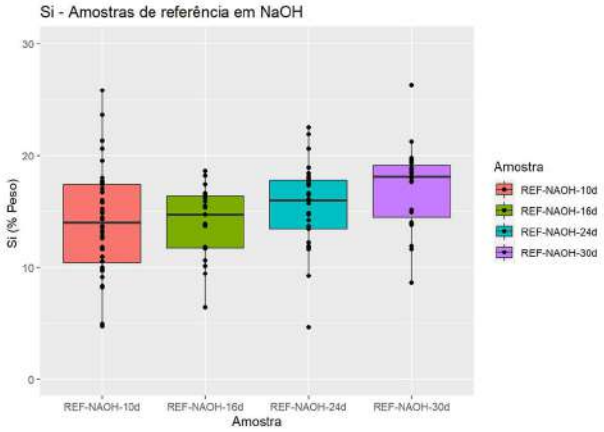

Figura 8 – REF-NAOH: Elemento Silício

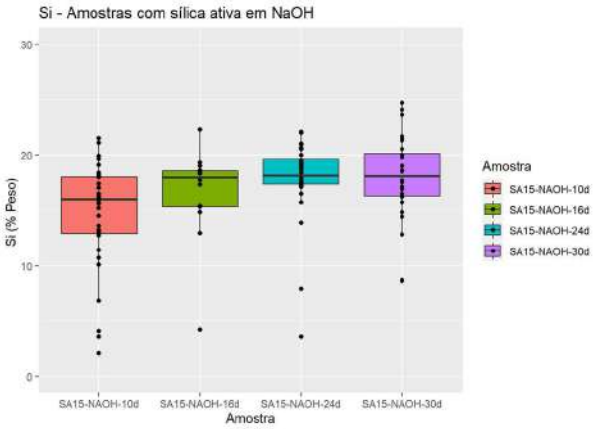

Figura 9 – SA15-NAOH: Elemento Silício

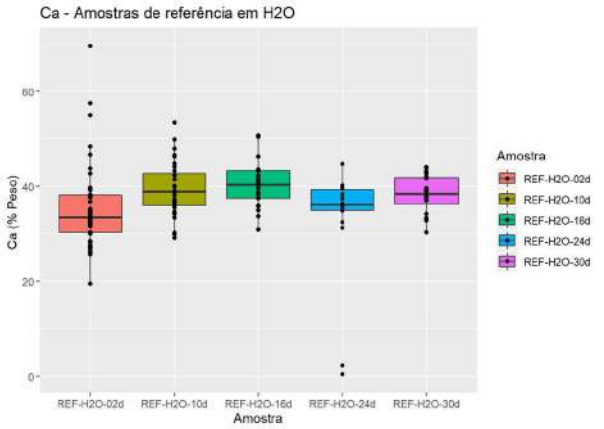

Figura 10 – REF-H2O: Elemento Cálcio

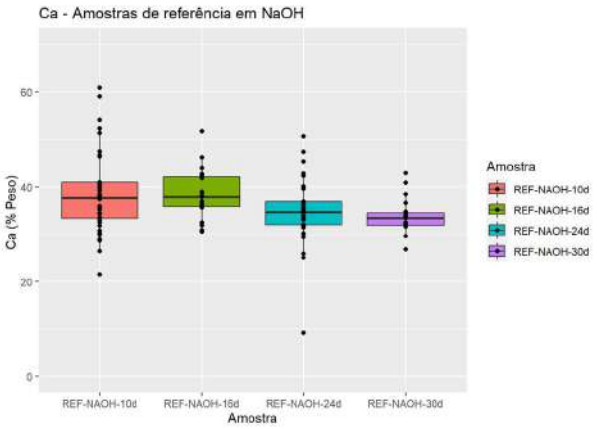

Figura 11 – REF-NAOH: Elemento Cálcio

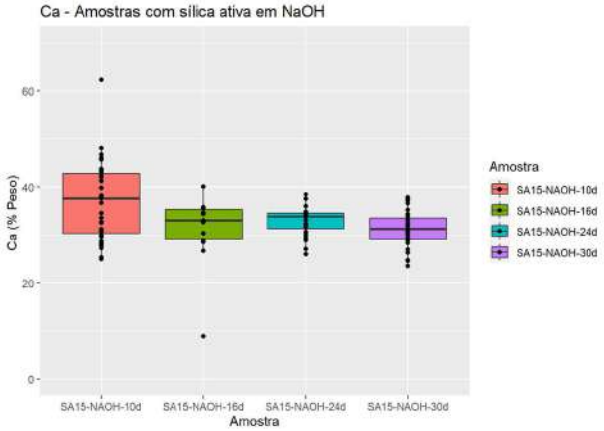

Figura 12 – SA15-NAOH: Elemento Cálcio

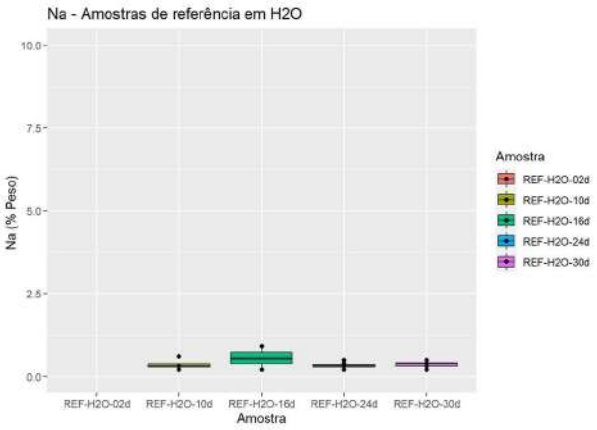

Figura 13 – REF-H2O Elemento Sódio

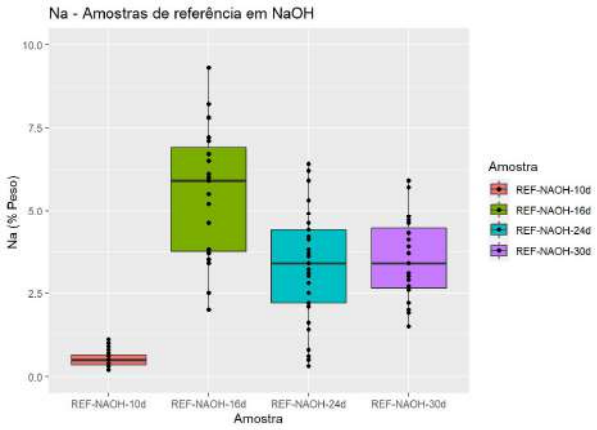

Figura 14 – REF-NAOH: Elemento Sódio

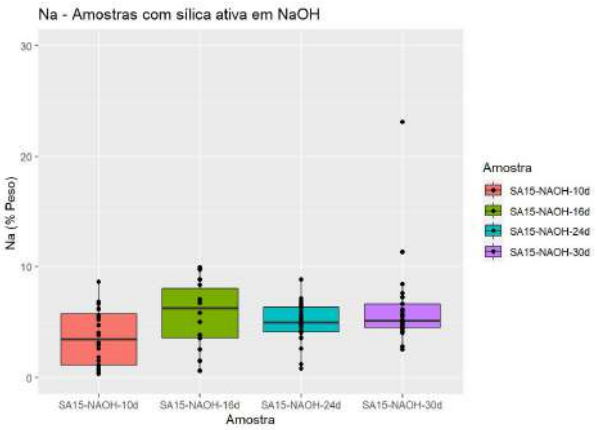

Figura 15 – SA15-NAOH: Elemento Sódio

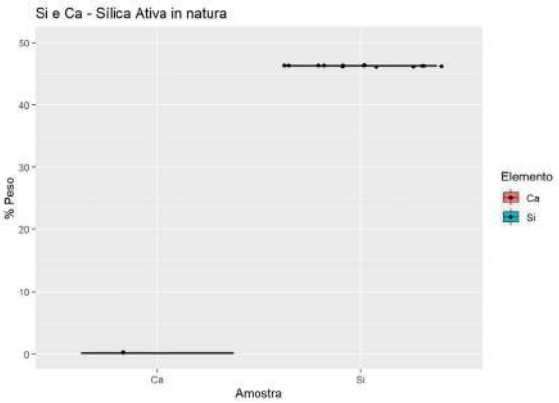

Figura 16 – Sílica Ativa *in natura*

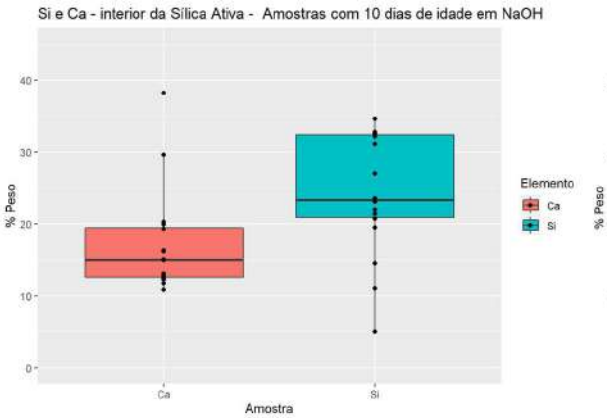

Figura 17 – SA15-NAOH: Elemento Silício e Cálcio aos 10 dias de idade na SA

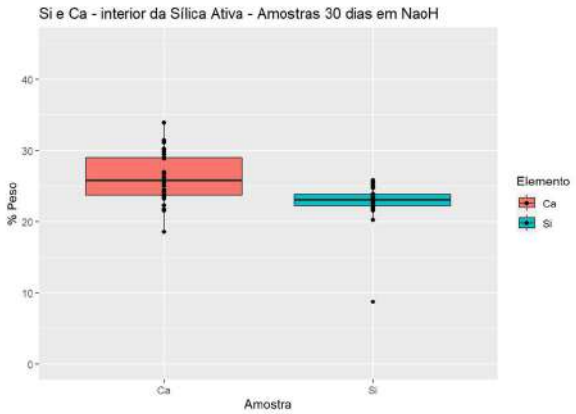

Figura 18 – SA15-NAOH: Elemento Silício e Cálcio aos 30 dias de idade na SA

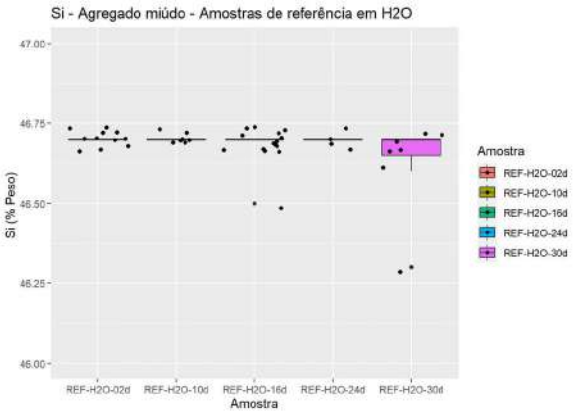

Figura 19 – REF-H2O: Elemento Silício no agregado

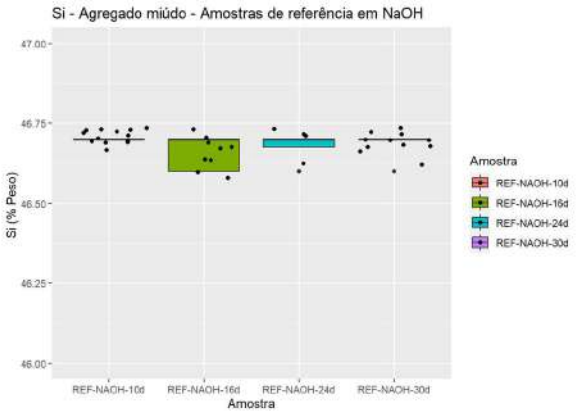

Figura 20 – REF-NAOH: Elemento Silício no agregado

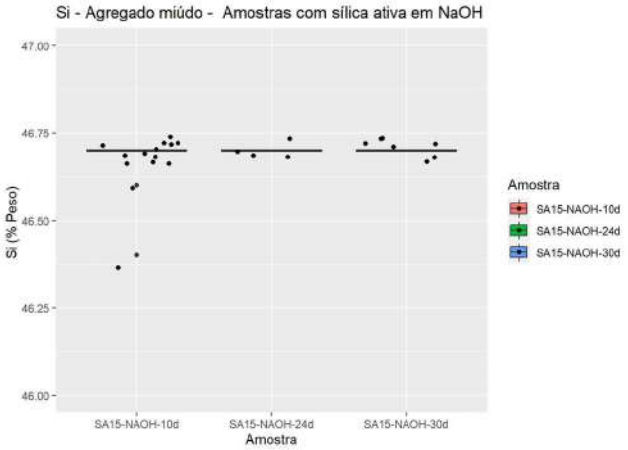

Figura 21 – SA15-H2O: Elemento Silício no agregado

6. CONCLUSÃO

Com a técnica de microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar como variaram as estruturas das amostras no decorrer do período de ensaio de RAA, sobretudo o preenchimento por material sílico-cálcio-sódico em vazios das amostras. Através do MEV, também se pode observar a inexistência de fissuras nas amostras investigadas. Com o auxílio dos espectros de raios x por energia dispersiva, foi possível a observação de como os principais elementos químicos se comportaram frente a exposição de uma solução alcalina. O silício apresentou um pequeno aumento nas amostras REF e SA15 imersas em solução de hidróxido de sódio. O elemento cálcio, por sua vez, diminuiu sua porcentagem em peso atômico no decorrer do ensaio. Em todas as amostras SA15-NAOH, observou-se dissolução da sílica ativa adicionada as pastas expostas à solução alcalina, e como consequência um aumento do elemento sódio na caracterização por EDS. Conclui-se que através da microanálise elementar e da visualização de alterações morfológicas que a técnica de acompanhamento de ensaio de RAA por microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta auxiliar importante na observação das mudanças que ocorrem na microestrutura das amostras.

7. AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos técnicos do Laboratório de Tecnologia do Concreto (LTCI), João Bernardino de Oliveira Lopez e Claudinei Gomes Dias pela colaboração nas atividades deste trabalho.

REFERÊNCIAS

VEIGA, F.N.; GONÇALVES, I.N.; ARMELIN, J.L.; HASPARYK, N.P. **Reação álcali-agregado: A utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura na identificação de seus produtos.** Simpósio sobre reatividade álcali-agregado em estruturas de concreto. Goiânia, 1997.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. C**oncrete: Microstructure, Properties, and Materials**. 3. ed. McGraw-Hill, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15577-1: **Guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto**. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15577-3: **Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto**. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15577-4: **Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado**. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15577-5: **Determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado**. Rio de Janeiro, 2018.

SCRIVENER, K., SNELLINGS R., LOTHENBACH B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials.** CRC Press.2016

SILVA, C.A.R.; FONTOURA, J.T.F.; SANTOS, M.C.; HASPARYK, N.P. **Métodos utilizados na investigação da reação álcali-agregado.** Simpósio sobre reatividade álcali-agregado em estruturas de concreto. Goiânia, 1997.

VIEIRA. S.R.S.S. Investigação das reações álcali-agregado em concreto. Simpósio sobre reatividade álcali-agregado em estruturas de concreto. Goiânia, 1997.