

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

**Estudo da potencialidade de compostos a base de silanos no
combate da reação álcali-agregado**

Cristiane Martins da Silva

Porto Alegre
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CRISTIANE MARTINS DA SILVA

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE COMPOSTOS A BASE
DE SILANOS NO COMBATE DA REAÇÃO ÁLCALI-
AGREGADO**

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

Porto Alegre

2009

S586e Silva, Cristiane Martins da
Estudo da potencialidade de compostos a base de silanos no combate da reação álcali-agregado / Cristiane Martins da Silva. – 2009.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2009.

Orientadora: Profa. Dra. Denise Carpenha Coitinho Dal Molin
Coorientadora: Dra. Nicole Pagan Hasparyk

1. Concreto – Reação álcali-agregado. 2. Materiais de construção – Agregados. I. Dal Molin, Denise Carpenha Coitinho, orient. II. Hasparyk, Nicole Pagan, coorient. III. Título.

CDU-691.32(043)

CRISTIANE MARTINS DA SILVA

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE COMPOSTOS A BASE
DE SILANOS NO COMBATE DA REAÇÃO ÁLCALI-
AGREGADO**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA, Área Construção, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 17 de novembro de 2009

Prof^ª. Denise Carpena Coitinho Dal Molin
Dra. pela USP
Orientadora

Nicole Pagan Hasparyk
Dra. pela UFRGS
Co-orientadora

Prof. Dr. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho (UFRGS)
PhD. pela Leeds University

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

Prof. Vladimir Antônio Paulon (UNICAMP)
Ph.D. pela University of California at Berkeley

Este trabalho é dedicado a minha mãe, Joana D'arc,
minha maior incentivadora. Com muito amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Denise Dal Molin, por ter aceitado orientar-me nessa pesquisa e por ser uma pessoa admirável pela sua educação, atenção, carisma e acima de tudo pelo conhecimento transmitido seja durante as aulas do mestrado e através da sua orientação durante o desenvolvimento deste trabalho. Para mim foi um sonho realizado trabalhar com você. Muito obrigada!

A minha Co-orientadora Nicole Hasparyk, primeiramente por ter acreditado em mim e feito o convite para eu participar do Projeto ANEEL. Uma das pessoas mais focadas e dinâmicas que conheço. Admiro muito sua força, persistência, dedicação e seu amor à ciência. Agradeço imensamente a sua disponibilidade irrestrita, pois mesmo de licença, prestes a dar à luz, você revisou meus textos com carinho e com a mesma dedicação de sempre. Nunca me esquecerei do seu apoio. Obrigada por tudo.

Ao Gerente do Departamento de Apoio e Controle Técnico de FURNAS Centrais Elétricas S.A., Eng. Rubens Machado Bittencourt pela oportunidade de realizar este mestrado através do intercâmbio com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Ao Gerente do Laboratório de Pesquisas Avançadas, Eng. Moacir Alexandre de Sousa Andrade, pelo apoio e permissão para eu participar do projeto do programa P&D FURNAS/ANEEL intitulado: "Identificação de agregados reativos e combate da reação álcali-agregado em barragens" (ciclo 2004/2005) e a viabilização do trabalho experimental dentro dos laboratórios de Furnas.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, pelos professores que muito contribuíram para meu aprendizado e também a Ana Luíza, Carmen e Liliani da equipe administrativa do PPGEC e ao Luis Carlos pela Coordenação do programa de pós-graduação e por aceitar o convite para participar da minha banca. Obrigada pela boa vontade com que me auxiliaram nos momentos em que precisei e pela disposição em esclarecer minhas dúvidas quanto aos processos vinculados ao mestrado.

Não posso deixar de agradecer aos meus colegas de trabalho em Furnas pela dedicação e competência: Adão, Adriane, Alexandre de Castro, Alfredo, Alício, Aloísio Miranda, Álvaro, André, Anne, Cícero, Danilo, Dorival Tizzo, Elizabeth Leopoldina, Emerson, Fernanda, Gilberto, Helizabeth Naves, Heloisa, Jéferson, Jesus, Jésus Luiz, Joaquim Vitor, Joilson, Josean, Juliana, Júlio César, Leandro, Léia, Luciana, Luiz Antônio, Marley, Marco Aurélio, Maurice, Pedro, Renato Batista, Renato Fernandes, Ricardo Barbosa, Rodrigo Nascimento, Yasmine. Os estagiários Roberta e Raul. Muitos me ajudaram no desenvolvimento do programa experimental desta pesquisa, mas todos me ajudaram a reconhecer o valor de uma amizade e fizeram com que meus dias de trabalho no Laboratório fossem muito mais divertidos. Obrigada!

À Equipe do Projeto ANEEL, com quem tive o prazer de conviver durante as nossas reuniões e aprender muito com vocês: Denise Dal Molin, Francieli Tiecher, Helena Carasek, José Schneider, Luiz Eiger, Márcia Gomes, Nicole Hasparyk, Paulo Henrique Rolim, Paulo Monteiro, Philippe Gleize, Renata Florindo, Rogério Prado, Tiago Couto, Vladimir Paulon, Wilson Cândido. Agradeço ao Paulo Monteiro, idealizador do projeto ANEEL, pelo incentivo, pelas contribuições ao longo da pesquisa e por ser tão prestativo ao responder aos diversos e-mails. Ao Luis Eiger que acreditou desde o início que os compostos à base de silanos dariam certo. Obrigada Luis pelo otimismo e disponibilidade na interpretação das reações ocorridas e pelas sugestões de pesquisa. Prof. Vladimir Paulon e Márcia Gomes: obrigada por aceitarem o convite para participar de minha banca. Fiquei muito feliz! Obrigada pelas suas valiosas contribuições a este trabalho, durante nossas reuniões do projeto.

Aos engenheiros Wilson Cândido e Tiago Couto, que se tornaram grandes amigos durante essa caminhada. Compartilhamos muitas experiências semelhantes e com isso crescemos juntos. Como é bom conhecer pessoas como vocês! Obrigada por ouvirem meus desabaços, e pelas trocas de idéias. Vocês são ótimos. Contem comigo!

A todos os fornecedores das amostras utilizadas nessa pesquisa: à fábrica de cimentos Tocantins, em nome do Sr. Euclides Varella Filho, ao Sr. Antônio Moro Neto, ao Sr. Artur Silva, pela doação dos agregados. À Momentive, Dow Corning, Degussa, Rudnik e 3M do Brasil, pela doação dos produtos químicos. Ao Tibério Andrade, sempre atencioso e prestativo, agradeço pelas informações sobre os casos de RAA ocorridos em Recife e por ter doado as amostras dos agregados provenientes daquela região. À CEMIG, em nome da Maria Cecília por ter cedido amostras de agregado da UHE Jaguará.

Ao Wilmar, pelo amor, pela paciência nas horas de ansiedade e trabalho, por me fazer acreditar sempre que tudo daria certo. Obrigada pelo apoio especialmente durante a escrita final da dissertação e me desculpe pela “ausência” dos últimos meses.

Agradeço a minha mãe, por todo incentivo aos meus estudos, compreensão e carinho. Exemplo de mulher forte, batalhadora e que me apoiou da forma possível para a realização de mais esse sonho. Obrigada mãe.

Sobretudo agradeço a Deus pela força nos momentos de desânimo, pela certeza de Sua presença nos momentos mais difíceis e por me responder sempre quando eu dizia: Senhor dá-me uma luz! Obrigada por caminhar a minha frente abrindo todos os caminhos para que o meu mestrado acontecesse da melhor forma possível e por permitir que todas essas pessoas maravilhosas supracitadas estejam em meu caminho. Deus é bom demais! Obrigada Jesus por mais essa conquista!

RESUMO

SILVA, C. M. **Estudo da potencialidade de compostos a base de silanos no combate da reação álcali-agregado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

A reação química entre os hidróxidos alcalinos presentes no cimento e fases minerais reativas presentes no agregado dá origem a um gel sílico-alcalino que ao adsorver água se expande, podendo causar expansão e fissuração do concreto, afetando a sua durabilidade. Este fenômeno é chamado de reação álcali-agregado (RAA) e embora seja conhecido há aproximadamente 70 anos no meio técnico, e principalmente estar relacionado às grandes barragens e estruturas de concretos diversas de Usina hidrelétricas, nos últimos anos outros tipos de estruturas têm sido afetadas, inclusive fundações de edifícios, deixando ainda mais o problema em evidência. As medidas preventivas para esta reação já são conhecidas há muito tempo e aplicadas rotineiramente em estruturas de usinas hidrelétricas quando se tem agregados reativos, sendo recentemente normalizadas no Brasil. Porém, ainda existem grandes carências em se combater o fenômeno quando já se encontra instalado no concreto. Diante do exposto, este trabalho, desenvolvido dentro do programa de P&D de Furnas/ANEEL, teve como principal objetivo verificar a potencialidade de compostos a base de Silanos através de testes laboratoriais com vistas à aplicação em concretos contendo agregados reativos na tentativa de minimizar as expansões residuais em estruturas que já se encontram afetadas. As atividades desenvolvidas contemplam ensaios em barras de argamassas que foram tratadas, em três etapas distintas, com compostos a base de silanos. A primeira etapa foi desenvolvida como projeto piloto, e seus resultados serviram de apoio para a realização das etapas seguintes. Nas segunda e terceira etapas foi verificada a atuação dos produtos na prevenção e na mitigação da RAA, respectivamente. Os resultados obtidos na primeira etapa não foram satisfatórios, pois as expansões foram maiores do que as da referência. Já para a segunda e terceira etapas, os procedimentos para aplicação dos tratamentos previram que as barras fossem tratadas sem que estivessem previamente expostas à solução de NaOH, conforme realizado na primeira etapa, o que possivelmente ocasionou o acréscimo das expansões, sem a eficiência do produto. Os resultados obtidos nessas etapas se mostraram eficientes tanto na prevenção quanto na mitigação das expansões residuais da RAA e, embora o lítio produza uma maior eficiência na redução das expansões, os tratamentos à base de silano, e principalmente do tipo octiltrietoxissilano, mostraram muito promissores. Após o lítio, o tratamento à base do silano OCTEO, no teor de 10%, com o surfactante tipo DMSO, em aplicação múltipla, se mostrou mais eficiente. Para complemento da parte experimental da pesquisa, foram realizados ensaios de absorção de água por imersão e análises por microscopia eletrônica de varredura e verificou-se o efeito dos produtos de tratamento nos poros das argamassas.

Palavras-Chave: expansão; mitigação; reação álcali-agregado; silanos.

ABSTRACT

SILVA, C. M. **Study about potentiality of using silane compounds to mitigate alkali-aggregate reaction.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

The chemical reaction between cement alkaline hydroxides and reactive silica present in some aggregates produces an alkaline silicate gel that expands when it adsorbs water and can cause concrete expansion and cracking, thereby affecting durability. This phenomenon is known as alkali-aggregate reaction (AAR) and was first detected over 70 years ago as the cause of deterioration especially in large dams and a number of other concrete structures in hydroelectric power plants in general. In recent years, AAR has also been noted in other types of structure, such as building foundations, bringing the problem more dramatically to the fore. Preventive measures for AAR have long been known and are routinely applied in hydroelectric power plant structures when there are reactive aggregates. These measures have been recently standardized in Brazil. Nevertheless there are still flaws in our knowledge regarding how to mitigate expansion when this phenomenon is already present in the concrete. Considering these aspects, the main purpose of this study, developed within Furnas/ANEEL Research and Development Program, is to verify, at laboratory level, the mitigating potential of silane compounds in residual expansion in affected mortars which contain reactive aggregates. Assays were performed on bars of mortar treated with silane compounds in three different stages. The first stage was developed as a pilot study with results serving as support for the following stages. The second and third stages verified the activity of the products in the prevention and mitigation of AAR, respectively. The results obtained in the first stage were unsatisfactory as the expansions were greater than the references. The second and third stage treatments required bars not previously exposed to NaOH, differently from the first stage and which may have been the cause of the increased expansion and product inefficiency. The results in these stages proved satisfactory both in preventing and mitigating AAR residual expansions, and although lithium is more efficient in reducing expansions, silane based treatments, mainly the octyltriethoxysilane types proved most promising. Following lithium, the most efficient treatment was 10% content OCTEO silane with a DMSO type surfactant applied in multiple layers. To complement the experimental part of the study, assays on water absorption through immersion were performed as well as scanning electron microscopy to verify the effect of the treatment products on the mortar pores.

Key-words: expansion; mitigation; alkali-aggregate reaction; silane.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1 IMPORTÂNCIA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA.....	21
1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA	22
1.2.1 Objetivo geral	22
1.2.2 Objetivos específicos.....	23
1.2.2.1 Objetivo específico da etapa preliminar	23
1.2.2.2 Objetivos específicos das etapas de tratamento.....	23
1.2.2.3 Objetivos específicos da etapa complementar.....	23
1.2.2.4 Objetivo específico da análise do custo benefício.....	23
1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 INTRODUÇÃO.....	25
2.2 TERMINOLOGIA	27
2.3 MECANISMOS DA REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA	28
2.4 FATORES NECESSÁRIOS PARA A OCORRÊNCIA DA REAÇÃO.....	29
2.4.1 Álcalis.....	30
2.4.2 Agregados.....	31
2.4.3 Umidade	34
2.5 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	35
2.6 AÇÕES DE PREVENÇÃO DA RAA	38
2.7 MITIGAÇÃO DA RAA EM ESTUTURAS JÁ AFETADAS.....	40
2.7.1 Aplicações laboratoriais de compostos de lítio através de imersão.....	42
2.7.1.1 Estudos realizados por Thomas e Stokes (2004).....	42
2.7.1.2 Estudos realizados por Barborak (2005)	43
2.7.1.2 Estudos realizados por Hasparyk (2005).....	45

2.8 SILANOS	46
2.8.1 Introdução.....	46
2.8.2 Química do silano.....	50
2.8.3 A reatividade dos silanos e os grupos organofuncional e alcóxido.....	52
2.8.4 As reações de hidrólise e condensação.....	54
2.8.5 As ligações sílica e silano – funcionalização da sílica	55
2.8.6 Os silanos do tipo Metiltrimetoxisilano e Octiltriatoxisilano.....	58
2.9 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	59
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	60
3.1 Introdução.....	60
3.1.1 Critérios para escolha dos materiais	61
3.1.2 Critérios para escolha dos métodos	61
3.1.3 Variáveis.....	62
3.2 MATERIAIS	62
3.2.1 Cimentos.....	64
3.2.2 Agregados.....	65
3.3 MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO.....	67
3.3.1 Métodos preliminares de caracterização dos agregados.....	68
3.3.1.1 Microscopia ótica de luz refletida	69
3.3.1.2 Microscopia ótica de luz transmitida.....	70
3.3.1.3 Reatividade potencial dos agregados.....	71
3.3.2 Métodos de tratamento	73
3.3.2.1 1ª Etapa – Teste Piloto	77
3.3.2.2 2ª Etapa – Prevenção	79
3.3.2.3 3ª Etapa – Mitigação.....	81
3.3.3 Métodos Pós-tratamentos - análises complementares	90
3.3.3.1 Ensaios de absorção de água por imersão	90

3.3.3.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	92
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	95
4.1 Introdução.....	95
4.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES	95
4.2.1 Microscopia ótica de luz transmitida.....	95
4.2.2 Microscopia ótica de luz refletida	98
4.2.3 Reatividade potencial dos agregados.....	98
4.2.3.1 Reatividade potencial dos agregados combinados com o cimento tipo CP I	98
4.2.3.2 Reatividade potencial dos agregados combinados com o cimento tipo CP V	99
4.2.3.3 Correlação dos resultados de reatividade potencial dos cinco agregados para os dois tipos de cimento	100
4.3 RESULTADOS RELATIVOS AOS TRATAMENTOS	103
4.3.1 Referências	103
4.3.2 Resultados da 1ª Etapa de tratamento – Teste Piloto.....	107
4.3.3 Resultados da 2ª Etapa de Tratamento – Prevenção.....	111
4.3.4 Resultados da 3ª Etapa de tratamento – Mitigação.....	119
4.4 RESULTADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS COMPLEMENTARES	128
4.4.1 Ensaios de absorção de água por imersão	128
4.4.1.1 Absorção de água por imersão - 2ª etapa	128
4.4.1.2 Absorção de água por imersão - 3ª etapa	130
4.4.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	134
4.4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - 2ª etapa.....	135
4.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - 3ª etapa.....	139
4.5 ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÔMICA DOS TRATAMENTOS	142
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	144
5.1 CONCLUSÕES	144
5.1.1 Conclusões relativas aos ensaios preliminares	144
5.1.2 Conclusões relativas às etapas de tratamento	145

5.1.2.1	Influência da condição de armazenagem das barras de referência.....	145
5.1.2.2	1ª Etapa de tratamento – Teste Piloto.....	145
5.1.2.3	2ª Etapa de Tratamento – Prevenção.....	146
5.1.2.4	3ª Etapa de Tratamento – Mitigação.....	147
5.1.3	Conclusões relativas aos ensaios complementares.....	150
5.1.3.1	Absorção de água por imersão.....	150
5.1.3.2	Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	151
5.1.4	Conclusão Final.....	152
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	153
	REFERÊNCIAS.....	154
	APÊNDICE A – NORMALIZAÇÃO BRASILEIRA E INTERNACIONAL.....	165
	APÊNDICE B – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DOS SILANOS E DO SURFACTANTE DO TIPO DMSO.....	168
	APÊNDICE C – INVESTIGAÇÃO DOS TEMPOS DE SECAGEM E SATURAÇÃO DE BARRAS DE ARGAMASSA.....	170
	APÊNDICE D – DADOS DO PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO – 3ª ETAPA.....	174
	APÊNDICE E – RESULTADOS DAS ANÁLISES PETROGRÁFICAS POR MICROSCOPIA ÓTICA DE LUZ REFLETIDA REFERENTES AOS CINCO AGREGADOS.....	177

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Característica do gel exudando a partir das fissuras na superfície do concreto.....	26
Figura 2: Aspectos de algumas estruturas no Brasil afetadas pela RAA.....	27
Figura 3: Sequência de reação álcali-sílica no concreto.....	29
Figura 4: Fatores necessários para gerar a RAA deletéria.....	29
Figura 5: Esquema mostrando a diferença na estrutura do cristal de quartzo (a) e da opala (b).	32
Figura 6: Fluxograma geral para uso do agregado em concreto	37
Figura 7: Expansões para os prismas de concreto removidos dos recipientes após as datas indicadas e mantidos a 38°C após tratamento	43
Figura 8: Resultados de expansões das barras moldadas com os diferentes agregados submetidas a único e múltiplo tratamentos com LiNO_3 ou água deionizada após o ataque na solução de NaOH.....	44
Figura 9: Comportamento expansivo dos prismas de concreto tratados com lítio.....	46
Figura 10: Comparação entre o comportamento médio da expansão a partir das amostras de referência e tratadas com lítio.....	46
Figura 11: Parede em Quebec - a seção à direita do muro foi tratada com um selante à base de silano.	47
Figura 12: Tratamentos de superfície: impregnação hidrofóbica, impregnação e pintura	49
Figura 13: Penetração de produtos a base de silanos.....	50
Figura 14: Representação da fórmula geral do Silano.	51
Figura 15: Promoção de adesão do silano entre polímeros e substratos	51
Figura 16: Efetividade dos Silanos ligados a inorgânicos.....	52
Figura 17: Ordem de hidrofobicidade de alguns silanos	53
Figura 18: Reação de hidrólise e condensação.....	54
Figura 19: Grupos funcionais presentes na superfície da sílica.....	55
Figura 20: Representação esquemática da reação de silanização.....	57
Figura 21: Fluxograma do programa experimenta	60
Figura 22: Programa experimental – Produtos de tratamento	62

Figura 23: Locais de coleta dos agregados.....	63
Figura 24: Esquema das etapas iniciais do programa experimental.....	64
Figura 25: Fluxograma para classificação laboratorial do agregado quanto à reação álcali-Agregado	68
Figura 26: Detalhe da Microscopia ótica de luz refletida	70
Figura 27: Detalhe da Microscopia ótica de luz transmitida.....	70
Figura 28: Detalhe dos tratamentos	76
Figura 29: Recipientes plásticos contendo as barras	78
Figura 30: Detalhe das barras de argamassa tratadas	78
Figura 31: Fluxograma do programa experimental -1ª Etapa.....	79
Figura 32: Mudança no programa experimental da 1ª Etapa para a 2ª Etapa.....	80
Figura 33: Fluxograma completo do programa experimental -2ª Etapa.....	81
Figura 34: Mudança no programa experimental da 2ª etapa para a 3ª Etapa	82
Figura 35: Barras de argamassa tratadas	83
Figura 36: Comportamento individual das 72 barras, aos 60 dias.	83
Figura 37: Comportamento expansivo das barras até os 60 dias.....	84
Figura 38: Comportamento das 72 barras, aos 60 dias, em ordem crescente de expansão	86
Figura 39: Resultados médios das expansões obtidas, para os tratamentos único e múltiplo, após a blocagem.....	88
Figura 40: Fluxograma do programa experimental -3ª Etapa.....	89
Figura 41: Aspectos gerais das barras	90
Figura 42: Barras no ensaio de absorção	91
Figura 43: Processo de fragmentação das amostras para análises no MEV	93
Figura 44: Preparação das amostras para análises no MEV	94
Figura 45: Vista geral das lâminas da análise petrográfica por luz transmitida.....	96
Figura 46: Expansão ao longo do tempo - Cimento CP I combinado com os agregados	99
Figura 47: Expansão ao longo do tempo - Cimento CP V combinado com os agregados.....	99
Figura 48: Expansão aos 30 dias – Combinação dos cimentos com os agregados	100

Figura 49: Micrografias apresentando os produtos da RAA encontrados nas amostras	102
Figura 50: Expansões totais das referências – 1ª Etapa, aplicação múltipla	103
Figura 51: Expansões totais das referências – 2ª Etapa, aplicação múltipla	104
Figura 52: Expansões totais das referências – 3ª Etapa, aplicação múltipla	105
Figura 53: Expansões residuais médias pós-tratamento – 1ª Etapa, aplicação única	107
Figura 54: Expansões residuais médias pós-tratamento – 1ª Etapa, aplicação múltipla.	108
Figura 55: Resultados comparativos das expansões residuais aos 30 dias – aplicação única e múltipla.	109
Figura 56: Aumento das expansões aos 30 dias - resultados comparativos para aplicação única e múltipla.	110
Figura 57: Aspecto final das barras tratadas com o produto MTMS-3.	111
Figura 58: Expansões residuais médias aos 30 dias pós-tratamento – 2ª Etapa, aplicação única.	112
Figura 59: Expansões residuais médias pós-tratamento – 2ª Etapa, aplicação múltipla	112
Figura 60: Resultados comparativos das expansões residuais - aplicação única e múltipla .	113
Figura 61: Redução das expansões aos 30 dias- resultados comparativos para aplicação única e múltipla	114
Figura 62: Aspecto final das barras pós-tratamento, aplicação múltipla.....	118
Figura 63: Expansões residuais médias pós-tratamento – 3ª Etapa, aplicação única	120
Figura 64: Expansões residuais médias pós-tratamento – 3ª Etapa, aplicação múltipla	120
Figura 65: Resultados comparativos das expansões residuais aos 60 dias – aplicação única e múltipla	121
Figura 66: Redução das expansões aos 60 dias - resultados comparativos para aplicação única e múltipla	122
Figura 67: Redução das expansões - comparativos entre as 2ª e 3ª etapas, aplicação Múltipla	125
Figura 68: Aspecto final das barras pós-tratamento, aplicação múltipla.....	126
Figura 69: Detalhe de algumas barras pós-tratamento, aplicação múltipla.....	127
Figura 70: Bordas escurecidas formadas no interior das barras tratadas com Silano tipo OCTEO-4	128
Figura 71: Absorção x Expansão - 2ª etapa (Aplicação múltipla).....	129

Figura 72: Absorção por imersão das barras de argamassa da 3ª etapa – Aplicação múltipla.....	130
Figura 73: Absorção x Expansão - 3ª etapa (Aplicação única)	131
Figura 74: Absorção x Expansão - 3ª etapa (Aplicação múltipla).....	132
Figura 75: Micrografias apresentando os produtos da RAA encontrados nas amostras de referência.	135
Figura 76: Micrografias apresentando os produtos da RAA encontrados nas amostras MTMS-2 e MTMS-4	136
Figura 77: Micrografias apresentando os produtos da RAA encontrados nas amostras OCTEO-2 e OCTEO-4	137
Figura 78: Espectros característicos da composição química dos produtos identificados	138
Figura 79: Micrografias apresentando os produtos da RAA encontrados nas amostras de Referência.....	139
Figura 80: Micrografias apresentando os produtos encontrados nas amostras MTMS-4	140
Figura 81: Micrografias apresentando os produtos encontrados nas amostras OCTEO-4....	141
Figura 82: Análise comparativa dos custos de cada tratamento	142
Figura 83: Representação do custo dos produtos usados na pesquisa, em relação ao custo do produto à base de lítio.....	143
Figura C1: Comportamento da secagem ao longo dos 22 dias	172
Figura C2: Comportamento da saturação ao longo dos 9 dias	173
Figura E1: Visão geral de um campo da seção polida dos cinco agregados	178

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Minerais e rochas suscetíveis à reação álcali-agregado.....	33
Tabela 2: Materiais usados na pesquisa.....	63
Tabela 3: Metodologias utilizadas para realização dos ensaios de caracterização dos cimentos.....	65
Tabela 4: Metodologias utilizadas para realização dos ensaios de caracterização dos Agregados.....	65
Tabela 5: Características químicas dos cimentos	66
Tabela 6: Características físicas e mecânicas dos cimentos	66
Tabela 7: Características químicas dos agregados	67
Tabela 8: Frações granulométricas dos agregados para o ensaio da NBR 15577-4.....	72
Tabela 9: Condições de armazenamento das barras durante as etapas de ensaio.....	74
Tabela 10: Combinações das soluções de tratamento	75
Tabela 11: Barras classificadas por ordem crescente de expansão	85
Tabela 12: Barras classificadas por ordem crescente de aleatório	86
Tabela 13: Barras escolhidas para cada tratamento.....	87
Tabela 14: Análise petrográfica dos agregados estudados	97
Tabela 15: Fases potencialmente reativas do ponto de vista da RAA.....	97
Tabela 16: Análise por espectrometria de absorção atômica da água deionizada pré e pós-tratamento das barras de argamassa.....	106
Tabela 17: Análise de variância das expansões – 2a Etapa (Aplicações única e múltipla)...	115
Tabela 18: Agrupamento das médias pelo método de Duncan, para as aplicações única e Múltipla	116
Tabela 19: Análise de variância das expansões – 3a Etapa (Aplicações única e múltipla)...	124
Tabela 20: Agrupamento das médias pelo método de Duncan, para as aplicações única e Múltipla	124
Tabela 21: Análise de variância das expansões – 2a Etapa (Aplicações única e múltipla)...	133
Tabela 22: Agrupamento das médias pelo método de Duncan, para as aplicações única e múltipla	134

Tabela A1: Métodos de ensaio da ASTM relacionados com a reação álcali-agregado	166
Tabela A2: Partes da NBR 15577:2008	167
Tabela B1: Características químicas e físicas dos silanos	169
Tabela B2: Características físicas do Dimetilsulfóxido	169
Tabela D1: Resultados de expansão aos 60 dias	175
Tabela D2: Resultados individuais e médios das expansões obtidas para cada barra selecionada para o tratamento único, após a blocagem	176
Tabela D3: Resultados individuais e médios das expansões obtidas para cada barra selecionada para o tratamento múltiplo, após a blocagem	176
Tabela E1: Análise de sulfetos	178

LISTA DE ABREVIATURAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica
- ANOVA – Análise de variâncias
- ASTM – American Society for Testing Materials
- CP I – Cimento Portland Comum
- CP V – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
- DMSO – Surfactante do tipo dimetilsulfóxido
- EDX – Espectrômetro por energia dispersiva de raios X
- Eq. Alcalino ou $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ – equivalente alcalino = $\text{Na}_2\text{O} + (0,658 * \text{K}_2\text{O})$
- F – Parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos
- Fcal – Parâmetro calculado
- GL – Grau de liberdade
- Lítio – Produto químico à base de lítio
- MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura
- MQ - Média dos quadrados
- MTMS – Metiltrimetoxisilano
- MTMS-1 – Tratamento à base de água e metiltrimetoxisilano a 3%
- MTMS-2 – Tratamento à base de água e metiltrimetoxisilano a 10%
- MTMS-3 – Tratamento à base de DMSO e metiltrimetoxisilano a 3%
- MTMS-4 – Tratamento à base de DMSO e metiltrimetoxisilano a 10%
- NBR – Norma Brasileira
- NBR NM – Norma Mercosul
- OCTEO – Octiltriétoxissilano
- OCTEO-1 – Tratamento à base de água, etanol e octiltriétoxissilano a 3%
- OCTEO-2 – Tratamento à base de água, etanol e octiltriétoxissilano a 10%
- OCTEO-3 – Tratamento à base de água, etanol, DMSO e octiltriétoxissilano a 3%
- OCTEO-4 – Tratamento à base de água, etanol, DMSO e octiltriétoxissilano a 10%
- R – Referência
- R1 – Barras de referência que ficam no ataque até o final dos ensaios
- R2 – Barras de referência que ficam na câmara úmida cobertas com filme plástico; e
- R3 – Barras de referência que ficam em água deionizada durante a aplicação dos tratamentos.
- RAA – Reação álcali-agregado
- RAS – Reação álcali-sílica
- RNM – Ressonância nuclear magnética
- SE – Detector de Elétrons Secundários
- SQ – Soma dos Quadrados
- UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- UHE – Usina Hidrelétrica

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

O concreto de Cimento Portland é considerado um dos materiais mais utilizados no mundo, tanto pela facilidade da sua preparação e manuseio como pelo baixo custo comparado a outros materiais de construção. As estruturas projetadas com concreto podem ser duráveis ou não dependendo de vários fatores, dentre eles: os materiais constituintes, processos construtivos, condições de exposição, tipos de solicitação e outros. São vários os processos de deterioração do concreto que afetam a sua durabilidade, sendo provenientes de causas físicas, químicas, eletroquímicas e biológicas. Ligados aos ataques químicos, são considerados exemplos a lixiviação, o ataque por sulfatos e a reação álcali-agregado (RAA).

Alguns tipos de concretos estão sujeitos a uma manifestação patológica conhecida como reação álcali-sílica (RAS), que é um dos tipos da reação álcali-agregado (RAA) mais conhecidos, resultante de uma reação química que ocorre entre as fases alcalinas procedentes principalmente do cimento, os íons hidroxila e alguns agregados contendo minerais reativos derivados da sílica. Esta reação produz um gel sílico-alcalino que, na presença de água, se expande gerando pressão interna no concreto. A durabilidade dessa estrutura será comprometida se estas pressões excederem a resistência à tração do concreto, que é baixa, gerando fissuras na estrutura e permitindo entrada de água ou outros agentes agressivos em seu interior, além de causar deslocamentos e deformações, afetando, por conseguinte, a sua vida útil. Com isso, uma vez instalada em um concreto esta reação, dependendo do estágio em que se encontra a deterioração, pode comprometer a estabilidade da estrutura, gerando até problemas em nível operacional. Estruturas de concreto como as de usinas hidrelétricas, barragens, pontes, pavimentos e fundações são particularmente mais vulneráveis a esta reação devido à presença contínua de água.

As medidas preventivas no sentido de mitigar as expansões oriundas desta reação, mais especificamente da reação álcali-sílica, já são conhecidas há muito tempo e aplicadas rotineiramente em estruturas de usinas hidrelétricas quando se tem agregados reativos. Com o avanço atual das técnicas existentes para identificação do material reativo, seja por análise mineralógica e/ou ensaios acelerados, e através do uso de adições já é possível evitar que as novas construções sejam afetadas por esta reação. Porém, os prejuízos decorrentes dessa reação são significativos e ainda existem grandes carências de conhecimento para se combater o fenômeno quando já se encontra instalado no concreto, justificando, assim, as pesquisas realizadas sobre o tema. Encontra-se na literatura uma quantidade considerável de trabalhos acerca da reação propriamente dita, porém se depara com a falta de opções quanto a produtos a serem aplicados nessas estruturas, somando-se a escassez de pesquisas sobre os novos produtos e métodos para combater a RAA. Como lidar com as obras existentes e que estão com suas operações comprometidas devidas aos resultados da RAS? Os custos para reparar as estruturas de concreto e minimizar os problemas decorrentes da RAS são extremamente elevados, e as medidas adotadas são, em geral, paliativas. A obtenção de um método capaz de mitigar a RAS pode promover a extensão da vida útil das estruturas afetadas pela RAS, que já são várias no Brasil e inúmeras no exterior.

Diante do exposto, esta pesquisa, desenvolvida dentro do programa de P&D de Furnas/ANEEL, ciclo 2004/2005, em projeto intitulado “Identificação de agregados reativos e combate da reação álcali-agregado em barragens”, teve como principal objetivo verificar a potencialidade dos silanos, através de ensaios laboratoriais, com vistas à aplicação em concretos contendo agregados reativos e que já se encontram afetados pela RAS, na tentativa de minimizar as expansões residuais. As atividades desenvolvidas contemplam ensaios laboratoriais em argamassas induzidas previamente à reação álcali-agregado e que foram tratadas com silanos e também, como forma de comparação, com produto químico à base de lítio, cuja ação no combate à RAS é conhecida.

1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA

1.2.1 Objetivo geral

Esta pesquisa estudo tem como objetivo principal estudar a potencialidade de compostos a base de silanos, através de testes laboratoriais, de forma a minimizar as expansões residuais oriundas da reação álcali-agregado (RAA). A partir do objetivo geral foram desdobrados vários objetivos específicos, conforme detalhado a seguir.

1.2.2 Objetivos específicos

1.2.2.1 Objetivos específicos da Etapa preliminar:

- Identificar as fases reativas de cinco agregados de diferentes litotipos e avaliar suas potencialidades reativas quando combinados com dois tipos diferentes de cimentos, através dos ensaios acelerados em barras de argamassa imersas em solução alcalina 1N de NaOH a 80°C, de forma a definir o agregado para estudo.

1.2.2.2 Objetivos específicos das Etapas de Tratamento:

- Verificar a influência de três diferentes condições de armazenagem das barras de referência no desenvolvimento das expansões oriundas da RAA.
- Avaliar, através do teste piloto – 1ª etapa, fatores críticos que afetam a eficiência dos tratamentos à base de silanos nas 2ª e 3ª Etapas.
- Avaliar a influência do tipo de silano (metiltrimetoxisilano ou octiltriethoxisilano), do teor (3% e 10%) e da presença do surfactante DMSO, presentes nas soluções de tratamento à base de silano, na redução do comportamento expansivo de barras de argamassas, para a 2ª e 3ª Etapas, comparando-os com o tratamento à base de lítio.
- Analisar a eficiência dos tratamentos no que se refere às quantidades de ciclos de tratamento (aplicação única x aplicação múltipla), nas 2ª e 3ª Etapas.
- Comparar a eficiência dos produtos quando aplicados nos diferentes tempos de início de tratamento, sendo de 7 dias na 2ª etapa de prevenção, e de 60 dias na 3ª Etapa, na mitigação.

1.2.2.3 Objetivos específicos da Etapa complementar - Métodos Pós-tratamentos

- Verificar o efeito dos produtos a base de silanos na microestrutura das argamassas, pós-tratamento, através dos ensaios de absorção de água por imersão e as análise por microscopia eletrônica de varredura.

1.2.2.4 Objetivos específicos da Análise do custo/benefício

- Comparar quanto ao custo/benefício os diversos produtos de tratamentos utilizados na pesquisa.

1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

O trabalho foi dividido em cinco capítulos, sendo os mesmos descritos resumidamente a seguir.

Neste primeiro capítulo – Introdução – está apresentada a justificativa da escolha da pesquisa, identificando o contexto do tema escolhido, seus objetivos (geral e específicos) e o seu conteúdo.

O capítulo 2 – Revisão da Literatura – aborda os aspectos relativos à reação álcali-agregado, no que diz respeito aos mecanismos, formas de prevenção e tratamentos existentes, baseados nas publicações sobre o uso do lítio, visto que são raros os estudos abordando a aplicação dos silanos, conforme a proposta desta pesquisa. Além disso, complementa esse capítulo o estudo sobre os silanos no que diz respeito à definição, aos tipos, às características, ao histórico e aos mecanismos de ação frente à RAA.

O capítulo 3 – Programa Experimental – detalha a pesquisa como um todo, descrevendo as etapas realizadas para chegar aos objetivos propostos. São apresentados os critérios para a seleção dos materiais e métodos, as especificações técnicas dos materiais e dos equipamentos empregados, as formas de tratamento das barras de argamassa, além dos recursos estatísticos utilizados.

No capítulo 4 – Resultados – são apresentadas as análises e discussões dos resultados obtidos nas diversas etapas do programa experimental, correlacionando-os tanto com métodos estatísticos quanto com aspectos identificados na literatura.

E por fim no capítulo 5 – Considerações finais – estão apresentadas as conclusões obtidas no trabalho, verificando se os objetivos iniciais foram cumpridos. Ainda nesse capítulo são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros levantadas através de lacunas ainda existentes sobre o assunto, permitindo com isso a continuidade desta pesquisa e/ou a realização de novas pesquisas associadas ao tema abordado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

A excelente resistência do concreto à água, a facilidade de moldagem de elementos estruturais adaptando-se às várias formas e tamanhos e o baixo custo aliado à rápida disponibilidade do material para a obra são, para Mehta e Monteiro (2008), as principais razões que fazem com que o Concreto de Cimento Portland continue sendo tão utilizado como material de engenharia. Porém, segundo Helene (2005), as exigências atuais das estruturas e dos concretos são muito superiores às de antigamente. Hoje os concretos endurecidos devem ser: duráveis, de alta resistência, bonitos, agradáveis ao tato, compactos, “amigáveis” ou “sustentáveis, devem permitir fácil e adequado acabamento e ser pouco deformáveis.

No campo da durabilidade, alguns fatores como o cálculo estrutural, os materiais constituintes, a execução e cura do concreto influenciarão diretamente o desempenho das estruturas, tornando-as duráveis ou não, dependendo do controle desses parâmetros. Com relação aos materiais empregados (cimento, agregados, água, adições e aditivos) suas características podem influenciar a durabilidade, uma vez que a interação desses materiais é que propicia ao concreto determinadas propriedades ligadas à sua vida útil (ANDRADE e SILVA, 2005). Esta interação confere ao concreto a capacidade de resistir ou não a agressões do ambiente para o qual foi projetado sejam elas físicas, químicas, mecânicas ou biológicas ou às próprias ações deletérias intrínsecas ao material. Estes agentes agressivos internos ou externos ao concreto podem resultar em obras com problemas de degradação prematura, problemas de alta relevância para as construções (SABBAG, 2003; MUNHOZ, 2008; MEHTA E MONTEIRO, 2008; CASCUDO, 2009). De acordo com Isaia (2005), a durabilidade ou o tempo que as pessoas ou a sociedade podem usufruir da obra em boas condições de segurança, tornou-se tema crítico em termos de relação custo/benefício, levando-se em conta o aspecto utilitário da época atual. Diante esses aspectos, o

conhecimento dos mecanismos de deterioração do concreto de forma a propor soluções para atuar nesses problemas se torna cada vez mais necessário para garantir a extensão da vida útil das estruturas.

Dentre os processos de deterioração do concreto encontra-se a reação álcali-sílica (RAS) que é um dos tipos de reação álcali-agregado (RAA) e se caracteriza por ser uma reação química que ocorre entre os hidróxidos alcalinos procedentes principalmente do cimento, os íons hidroxila e a sílica reativa presente em certos agregados. A sílica reage com os álcalis sódio e potássio, gerando um produto que têm grande afinidade com a umidade: o gel sílico-alcalino, altamente instável e que, absorvendo água, se expande ocupando um volume maior que os materiais que originaram a reação, causando tensões internas e conseqüentemente fissuras nos agregados e na pasta de cimento à sua volta. A Figura 1 mostra exemplos de géis exudando a partir de fissuras na superfície do concreto.

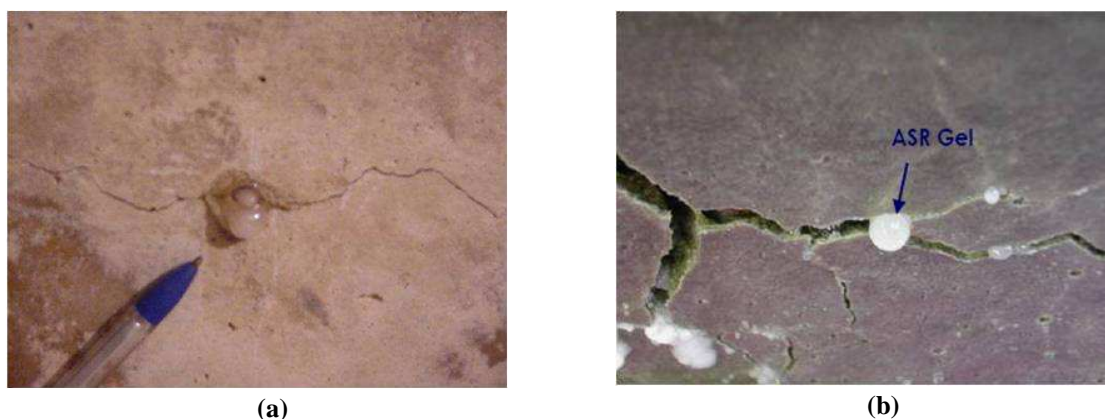


Figura 1: Característica do gel exudando a partir das fissuras na superfície do concreto. (a) Fonte: HASPARYK (2005); (b) Fonte: RANGARAJU (2006).

Estruturas de concreto existentes e em contato com a água, como barragens, pontes, fundações de edifícios e outras, quando afetadas pela RAS apresentam um quadro patológico irreversível caracterizado por expansões indesejáveis e que são causadoras de fissurações, deslocamentos, deformações, perda de resistência e rigidez. Além destes, outros mecanismos de deterioração do concreto e da armadura podem se instalar no interior da estrutura através da entrada, pelas fissuras, de água ou outros agentes agressivos. A fissuração ocorrida pode levar à penetração de água e à perda de estanqueidade. Por outro lado a microfissuração junto à superfície dos agregados e perda de aderência também podem levar à perda de resistência e redução do módulo de elasticidade (POOLE, 1992, HASPARYK, 1999; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O aparecimento de fissuras “em mapa” nas faces expostas do concreto, exudação de gel sílico-alcalino de cor esbranquiçada a partir da superfície do concreto, abertura de juntas, movimentações diferenciais, perda de estanqueidade, descoloração do concreto adjacente à fissura, o fechamento de juntas de dilatação, deslocamento de elementos estruturais, problemas operacionais, dentre outros são indícios da ocorrência da RAA, conforme relatado por diversos autores (PAULON, 1981; ANDRIOLO, 1997; HASPARYK, 1999; THOMAS *et al.*, 2007, MEHTA e MONTEIRO, 2008). A Figura 2 mostra os aspectos de algumas estruturas existentes no Brasil e que estão afetadas pela RAA.

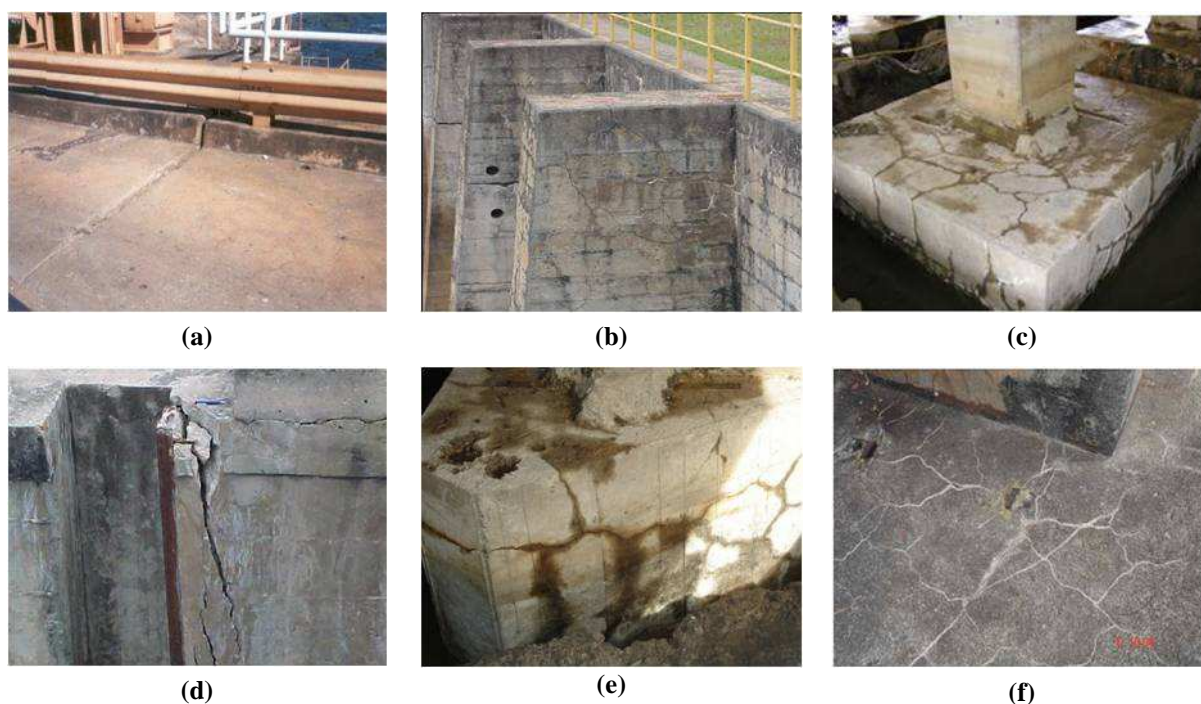


Figura 2: Aspectos de algumas estruturas no Brasil afetadas pela RAA. (a) Desnívelamento entre juntas e fissuras superficiais do vertedouro da UHE Furnas (Fonte: Hasparyk, 2005b); (b) Estado fissuratório emboque do túnel 06 – SABESP/SP (Fonte: Vasconcelos, 2005); (c) Vista superior do pilar de um edifício (Fonte: Pecchio, 2006); (d) Fissuras secundárias impostas pela restrição à expansão, na guia da comporta da tomada d’água da UHE PA-I (Fonte: Silva, 2007a); (e) Vista de uma fissura num bloco triangular (Andrade et al, 2008); (f) Fissuração tipo Mapa na Laje da Tomada D’Água da UHE Jaquari (Fonte: Marques et al., 2008)

2.2 TERMINOLOGIA

Os mecanismos de expansão devidos à RAA diferem entre si dependendo do tipo da reação álcali-agregado, que pode ser uma das três citadas a seguir, de acordo com a definição da NBR 15577-1/2008:

Reação álcali-sílica (RAS) é um tipo de reação álcali-agregado em que participam a sílica reativa dos agregados e os álcalis, na presença do hidróxido de cálcio originado pela hidratação do cimento, formando um gel expansivo. Constituem exemplos de sílica reativa: opala, tridimita, cristobalita, vidro vulcânico, entre outros. Este é o tipo de reação álcali-agregado que mais rapidamente se desenvolve.

Reação álcali-silicato é um tipo específico de reação álcali-sílica em que participam os álcalis e alguns tipos de silicatos presentes em certas rochas. Os silicatos reativos mais comuns são o quartzo tensionado por processos tectônicos e os minerais da classe dos filossilicatos presentes em ardósias, filitos, xistos, gnaisses, granulitos, quartzitos, entre outros. Geralmente, esta reação é mais lenta do que a reação álcali-sílica. Para efeitos desta Norma aplicam-se à reação álcali-silicato as prescrições estabelecidas para a reação álcali-sílica.

Reação álcali-carbonato (RAC) é um tipo de reação álcali-agregado em que participam os álcalis e agregados rochosos carbonáticos. A forma mais conhecida de deterioração do concreto é devida à desdolomitização da rocha e consequente enfraquecimento da ligação pasta-agregado. Não há a formação de gel expansivo, mas de compostos cristalizados como a brucita, carbonatos alcalinos, carbonato cálcico e silicato magnésiano. Como a reação regenera os hidróxidos alcalinos, a desdolomitização terá continuidade até que a dolomita tenha reagido por completo ou a fonte de álcalis se esgote.

Devido ao fato de que neste estudo os agregados usados foram de origem silicosa, não será abordada a reação do tipo álcali-carbonato (RAC). Os aspectos discutidos quanto à química e mecanismos da reação são relativos a alguns minerais pertencentes à classe de silicatos, e para este trabalho, aplicam-se à reação álcali-silicato as prescrições estabelecidas para a reação álcali-sílica. Os conceitos iniciais aqui abordados são necessários para o entendimento da atuação dos silanos na RAS.

2.3 MECANISMOS DA REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA

O concreto é um material poroso e quando saturado, os poros contêm uma solução composta por hidróxidos alcalinos (NaOH e KOH). A origem do sódio (Na) e potássio (K) é, principalmente, o cimento Portland. Embora os álcalis representem uma pequena fração do cimento Portland, eles dominam a solução dos poros do concreto, que, como resultado, é altamente alcalino com pH no intervalo de 13,2-13,8 (THOMAS *et al.* (2007). Segundo Diamond (1989), há uma correlação direta entre o teor de álcalis do cimento sem adição e do pH da solução dos poros. Algumas formas de sílica (SiO₂) encontradas em alguns agregados são instáveis em pH elevado e reagem com os hidróxidos alcalinos para formar um gel sílico-alcalino. Este gel tem a propensão para absorver grandes quantidades de água e expandir. Sob certas condições, as pressões de expansão podem causar o intumescimento e, em alguns casos, fissuras no concreto.

De acordo com Thomas *et al.* (2007), resumidamente a reação ocorre da seguinte maneira: em um primeiro momento a solução nos poros do concreto é predominantemente ocupada por Na, K e OH, com pequenas quantidades de Ca (Figura 3a). Se a sílica no agregado é reativa, o grupo OH e, em seguida, o Na e K vão reagir com o SiO_2 formando um gel, composto de Na, K, Ca e Si (produto da reação álcali-sílica). O gel, com suas diferentes morfologias, pode estar ao redor do agregado (Figura 3b) e no interior do poro. Finalmente esse gel absorve a água da pasta de cimento que se encontra ao seu redor e expande. Eventualmente as pressões devidas a esse aumento do gel pode ultrapassar a resistência à tração da pasta ao redor, causando a expansão e fissuração do concreto. (Figura 3c). A Figura 3 exemplifica essa sequência resumida da reação álcali-sílica (RAS) no concreto.

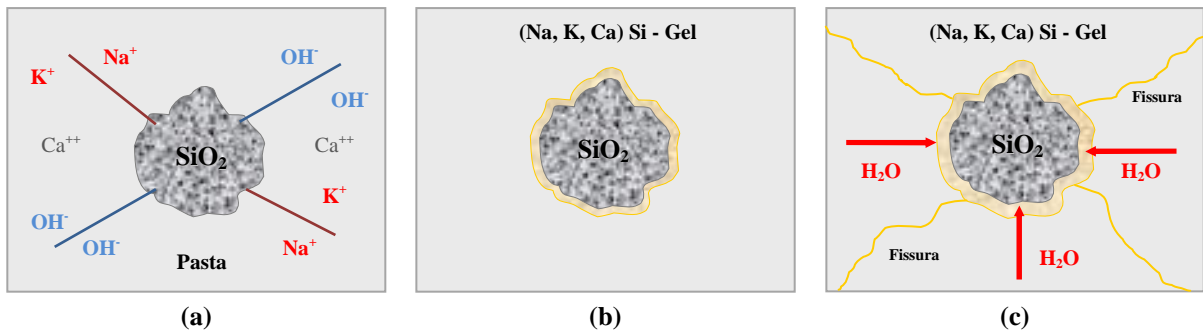


Figura 3: Sequência de reação álcali-sílica no concreto (Adaptado de THOMAS et al., 2007). (a) Primeiro estágio: solução nos poros do concreto ocupada por Na, K e OH; (b) Formação do gel, composto de Na, K, Ca e Si; (c) Expansão do gel pela absorção de água.

2.4 FATORES NECESSÁRIOS PARA A OCORRÊNCIA DA REAÇÃO

A ocorrência da RAS está condicionada à presença simultânea de três fatores: agregado potencialmente reativo, umidade e álcalis, conforme mostrado na Figura 4.



Figura 4: Fatores necessários para gerar a RAA deletéria.

Assim, tem-se os aspectos relacionados às características e propriedades dos materiais, que estão ligados principalmente ao cimento e agregado e às influências externas, ligadas principalmente à umidade, não descartando a introdução de álcalis pelo ambiente. A seguir estão os principais aspectos que contribuem para a ocorrência da RAA, de acordo com cada um desses fatores.

2.4.1 Álcalis

Quanto aos aspectos relacionados às características e propriedades dos materiais para o desenvolvimento da RAA, no que diz respeito ao cimento, os principais fatores que vão interferir e que desempenham um papel importante e significativamente influente nas expansões são o teor de álcalis e a finura. Para a primeira, de acordo com Biczok (1972), quanto maior for o teor de álcalis no cimento e o consumo de cimento no concreto, maiores serão as reações e expansões devidos à RAA.

Porém, nos estudos realizados por Hasparyk *et al* (2007), cimentos foram ensaiados com um agregado conhecidamente reativo e os resultados indicaram que a utilização de um cimento com teor de álcalis não tão elevado, mas com uma finura bastante elevada pode desencadear maiores expansões quando comparado com outro estudo, na presença do mesmo agregado, mas fazendo-se o uso de um cimento com teor de álcalis relativamente alto, entretanto de baixa finura. O agregado utilizado na pesquisa foi do tipo granito milonitizado, de natureza ígnea/metamórfica e procedente da Região Metropolitana do Recife/PE. Esse fato também foi observado nos estudos experimentais apresentados por Fournier e Berubé (1991), cujos resultados mostram que apesar de se ter um menor teor de álcalis, pode-se ter maiores expansões em virtude de uma maior finura do cimento. A partir destes estudos verifica-se que a finura pode influenciar mais no desenvolvimento de maiores expansões quando comparada com os álcalis, dependendo do agregado em estudo.

As características físicas e químicas do cimento são tão importantes que na elaboração da Norma Brasileira de Reação Álcali Agregado, a NBR 15577, um dos itens especificados é relativo ao uso de um cimento padrão na execução dos ensaios para avaliação da potencialidade reativa de um determinado agregado através da moldagem de barras de argamassa e prismas de concreto, respectivamente. Este cimento-padrão deve obedecer aos requisitos estabelecidos pela norma, dentre eles: finura, equivalente alcalino total e expansão em autoclave.

Segundo a norma:

O cimento Portland a ser utilizado para a avaliação do grau de reatividade de um determinado agregado é um cimento-padrão e deve satisfazer os requisitos da ABNT NBR 5732 e ou ABNT NBR 5733, além de possuir finura de $(4\ 900 \pm 200)$ cm^2/g determinada de acordo com a NBR NM 76, equivalente alcalino total expresso em $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ($0,658\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) de $(0,90 \pm 0,10)\%$, determinado de acordo com a NBR NM17 e expansão em autoclave inferior a 0,20%, determinada pelo método prescrito pela ASTM C 151.

Sabe-se que os álcalis do cimento podem estar presentes em duas formas: solúveis e insolúveis. Os álcalis solúveis encontram-se nos sulfatos enquanto os insolúveis nas fases sólidas do clínquer. De acordo com Glasser (1992), durante a hidratação do cimento, o fornecimento dos álcalis para a solução ocorre de forma mais rápida a partir daqueles presentes nos sulfatos (solúveis), sendo que os demais, incorporados nos grãos do clínquer, só ficam disponíveis à medida que se processa a hidratação, de forma mais lenta. De qualquer forma, destaca-se que independente da fonte dos álcalis, uma vez que a RAA normalmente ocorre de forma lenta, todos os álcalis existentes poderão participar da reação.

Quanto à presença de álcalis no concreto, embora o cimento seja a principal fonte, alguns estudos indicam que as adições e os agregados podem também contribuir significativamente para a alcalinidade do meio. Os álcalis podem ser liberados, por exemplo, por certos tipos de agregados que contêm feldspato, algumas micas e vidro, ou serem trazidos pelo ingresso de umidade no concreto (BÉRUBÉ e FOUNIER, 2004). Com isso, o conhecimento das características dos agregados é importante não só por este fato, mas também porque as outras propriedades destes materiais podem afetar o grau de reatividade do ponto de vista da RAA, tais como: estrutura, tamanho e forma dos grãos, porosidade, permeabilidade e área específica, e teor de agregado reativo além daquelas relativas à mineralogia. De todas as citadas esta última é a mais relatada e defendida no meio técnico. Os agregados que apresentam minerais como grãos de quartzo com extinção ondulante e feldspatos alcalinos possuem potencialidade reativa, do ponto de vista da reação álcali-sílica. (HASPARYK, 1999; TIECHER, 2006; ANDRADE *et al.*, 2006b).

2.4.2 Agregados

De acordo com Thomas *et al.* (2007), nem todas as formas de sílica são reativas em concreto. A reatividade depende da estrutura cristalina da sílica, em vez de sua composição química. Por exemplo, tanto o quartzo quanto a opala são minerais predominantemente compostos de sílica (SiO_2), ou seja, eles são de composição similar. O quartzo tem uma estrutura cristalina

bem ordenada (Figura 5a) e é muito estável em concreto em temperaturas normais (VLACH, 2002). A opala, por outro lado, tem uma estrutura interna composta mais ou menos de agregados densos de esferas de sílica (cristobalita e / ou tridimita) e é altamente reativa em concreto (Figura 5b).

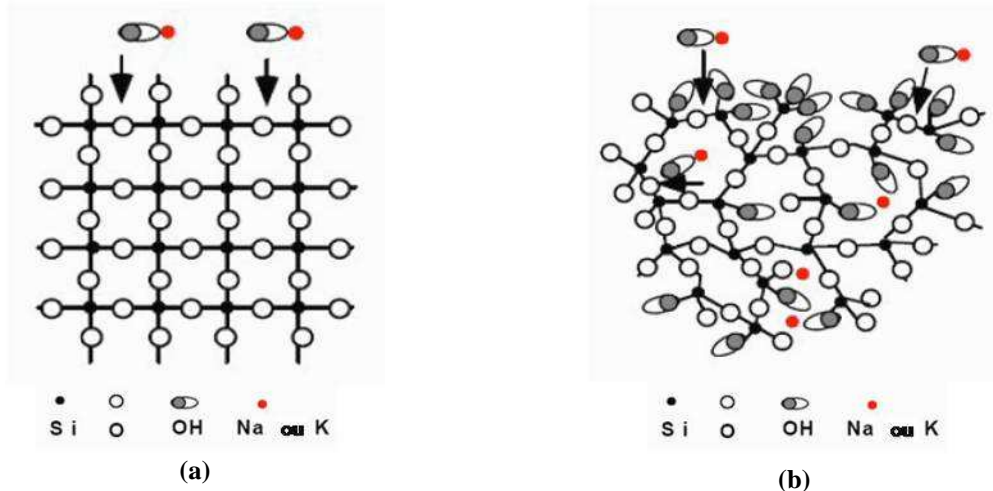


Figura 5: Esquema mostrando a diferença na estrutura do cristal de quartzo (a) e da opala (b). (Fonte: THOMAS et al., 2007)

Segundo Couto (2008), para a reação álcali-agregado, dentre as fases silicosas potencialmente reativas presentes nos agregados pode-se destacar o vidro vulcânico, a sílica nas formas amorfa, microcristalina e criptocristalina, a tridimita, a cristobalita, a calcedônia, a opala, o quartzo microgranular e deformado, e feldspatos deformados.

A Tabela 1, extraída da parte 3 da NBR 15577/2008, apresenta uma relação de rochas e minerais suscetíveis ao desenvolvimento de reação com álcalis. Thomas *et al.* (2007) alertam que a reação só irá ocorrer se estes tipos de rochas contiverem quantidades suficientes da sílica reativa. Por exemplo, muitos granitos não são reativos e deletérios e produzem excelentes agregados para uso em concretos. No entanto, se o granito contém uma quantidade suficiente de quartzo tensionado ou com estrutura microcristalina, pode resultar em ASR quando usado em concreto, a menos que precauções adequadas sejam tomadas para controlar a reação, visto que para que ela ocorra também é necessária a existência de teor alcalino e umidades suficientes para desencadeamento da reação (FOURNIER e BÉRUBÉ, 1993; PETERSON *et al.*, 2000; FERNANDES, 2005, THOMAS *et al.* 2007).

Tabela 1: Minerais e rochas suscetíveis à reação álcali-agregado

Minerais reativos, com cristalinidade baixa ou sílica meta-estável e vidros vulcânicos		
Material reativo	Rochas de ocorrência	
	Rochas sedimentares	Rochas vulcânicas
Opala, tridimita ou cristobalita, vidro vulcânico ácido, intermediário ou básico	Rochas sedimentares contendo opala, como folhelho, arenito, rochas silicificadas, alguns cherts e flints e diatomito	Rochas vulcânicas com vidro ou vitrofíricas: rochas ácidas, intermediárias ou básicas como riolito, dacito, latito, andesito, tufo, perlita, obsidiana e todas as variedades contendo uma matriz vítrea, alguns basaltos
Rochas reativas contendo quartzo		
Material reativo	Tipos de rocha	
Calcedônia, quartzo micro e criptocristalino.	Chert, flint, veio de quartzo, quartzito, quartzo arenito, arenito quartzoso, calcário silicoso.	
Quartzo macrogranular, com o retículo cristalino deformado, rico em inclusões, intensamente fraturado, com quartzo microcristalino no contato do grão.	Rochas vulcânicas similares à do 1.1, entretanto com vidro devitrificado micro ou criptocristalino. Rochas micro ou macrogranulares que contenham quartzo micro ou criptocristalino ou quantidade significativa de quartzo moderadamente ou intensamente tensionado: <ul style="list-style-type: none"> – rochas ígneas: granito, granodiorito e charnockito – rochas sedimentares: arenito, grauvaca, siltito, argilito, folhelho, calcário silicoso, arenito e arcóseo – rochas metamórficas: gnaisse, quartzo-mica xisto, quartzito, filito, ardósia. 	

(Fonte: NBR 15577-3/2008)

Com relação à presença do quartzo, os resultados obtidos por Tiecher (2006) revelaram que nos granitos, de modo geral, quanto maiores as quantidades de quartzo presentes, maiores foram as expansões no ensaio acelerado. O quartzo está sempre presente em rochas graníticas, sendo um mineral constituído somente de sílica, portanto, denota em maior possibilidade de potencialização da reação com os álcalis (FURNAS, 1997; RODRIGUES, 1997). Os grãos de quartzo mantêm-se estáveis em condições normais, mas quando esses grãos estão sujeitos a um metamorfismo dinâmico, podem se tornar instáveis na presença dos álcalis do cimento, desenvolvendo reações deletérias, do tipo álcali-silicato. O metamorfismo dinâmico leva à uma mudança gradual da textura do granito, o que resulta, em casos extremos, a transformação do granito em milonito ou cataclásito, dependendo das propriedades reológicas das rochas, da maior ou menor pressão de vapor de água e das condições termodinâmicas no momento da tensão (ANDRADE *et al*, 2006b). A abordagem do potencial de reatividade de granitos que sofreram metamorfismo dinâmico ou cataclástico, afetando principalmente a

textura da rocha, no que diz respeito à fragmentação e orientação dos grãos e encurvamento das clivagens, é feita por diversos autores (BATIC e SOTA, 2004; PENG-XIANG e HUAQUAN, 2004; ZHEN *et al.*, 2004; YAN *et al.*, 2004).

Como os feldspatos fazem parte da constituição mineralógica dos granitos, é importante que se saliente que os cátions que constituem sua solução sólida são o cálcio (Ca), o sódio (Na) e o potássio (K). Segundo alguns autores (VAN AARDT e VISSER, 1977; CONSTANTINER e DIAMOND, 2003), a possibilidade de liberação dos álcalis dos feldspatos na solução do concreto acabaria por aumentar a potencialidade de desencadeamento de RAA na estrutura. Os feldspatos alcalinos estão presentes em praticamente todas as rochas ígneas e metamórficas e os feldspatos potássicos são encontrados em granitos, arenitos e gnaisses. Constantiner e Diamond (2003) verificaram em suas análises que os feldspatos potássicos (microclínio) liberam maior quantidade de álcalis à solução dos poros do que os feldspatos sódicos (oligoclásio).

Assim, a conclusão quanto ao comportamento da reatividade dos agregados estará aliada a estes fatores citados, considerando os demais fatores influentes, como a disponibilidade de umidade e a temperatura ambiente.

2.4.3 Umidade

No desenvolvimento da RAS, a água transporta os cátions alcalinos e os íons OH^- , sendo absorvida pelo gel sílico-alcalino. Para a ocorrência da RAA em um elemento de concreto, faz-se necessário que a umidade relativa da região onde este se encontra seja de pelo menos 80% (FOURNIER e BÉRUBÉ, 2000). Porém a RAS pode ser reduzida, mas não eliminada, mesmo para concretos contendo agregados reativos e/ou álcalis caso o ambiente esteja com umidade relativa inferior ao valor citado (BICZOK, 1972; POOLE, 1992; FOURNIER e BÉRUBÉ, 1993; FOURNIER e BÉRUBÉ, 2000). A NBR 15577-1/2008 relata que a reação álcali-agregado pode ocorrer em elementos de estruturas maciças, em ambientes secos, uma vez que o concreto pode possuir internamente umidade relativa suficiente para o desenvolvimento da reação.

Larive (1998) afirma que se por um lado a água influencia a velocidade de expansão no momento de formação dos produtos da reação, sendo considerada um agente reativo, por outro lado assegura o transporte das diferentes espécies reativas, sendo considerada como um meio reacional, caracterizando, assim, o efeito duplo da água na RAS.

Segundo Fournier e Berubè (2000), quanto maior a temperatura ambiente, menor a umidade relativa necessária para a ocorrência da reação deletéria, logo nota-se que aliada à umidade está a temperatura exercendo influência na reação. A RAS desenvolve-se mais rapidamente a temperaturas elevadas, em condições de umidade, embora possa estabilizar mais cedo. A uma temperatura mais reduzida, a expansão torna-se mais lenta, mas a reação prolonga-se por mais tempo. O efeito da temperatura é tão significativo que a maioria dos métodos para a verificação da potencialidade reativa dos agregados usam de temperaturas elevadas para que o processo expansivo seja acelerado, conforme se pode verificar no método acelerado em barras de argamassa cuja temperatura de exposição das barras é de 80°C, no método acelerado dos prismas de concreto e no método dos prismas de concreto, cujas temperaturas de exposição dos prismas é de 60°C e 38°C, respectivamente (GRATTAN-BELLEW, 1997; BÉRUBÉ e FOUNIER, 2004; SALLES, 2006, ASTM C-1260/2007, ASTM C-1293/2008; NBR 15577-4/2008; NBR 15577-6/2008).

Os relatos dos diversos casos de ocorrência da RAA em obras civis da Região Metropolitana do Recife (RMR), principalmente nas fundações de edifícios, evidenciam a correlação entre os fatores citados. Algumas publicações a respeito desses casos (ANDRADE, 2006a; PECCHIO *et al.*, 2006; ANDRADE *et al.*, 2008) indicam que nas amostras de concreto extraídas das obras afetadas existiam agregados contendo quartzo deformado, microcristalino e recristalizado, a disponibilidade de álcalis solúveis do tipo potássicos, além dos aspectos externos necessários à ocorrência da reação como a baixa profundidade do lençol freático próximo à superfície somada às altas temperaturas ambientais.

2.5 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

Dentro da normalização internacional existe uma grande variedade de métodos de ensaios padronizados e que estão disponíveis para identificar agregados potencialmente reativos. Dentre elas, as mais conhecidas no meio técnico brasileiro são a norma canadense CSA A.23.1/A.23.02 e também as normas publicadas pela ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS), cuja lista dos ensaios padronizados pela ASTM e ligados à reação álcali-agregado pode ser vista no APÊNDICE A, Tabela A-1. Segundo Thomas *et al.* (2007), dentre as normas americanas constantes naquela lista apenas o teste de prisma de concreto (ASTM C1293) e o teste acelerado de barra de argamassa (ASTM C-260) estão

atualmente recomendados para uso na identificação de agregados reativos. A análise petrográfica de agregados (ASTM C295) é frequentemente vista como sendo o primeiro passo essencial de um programa para avaliação da RAS, no entanto, não deve ser usado para aceitação de um agregado sem o ensaio de expansão em concreto ou argamassa. A ASTM C1105 é recomendada para avaliar a potencialidade reativa de rochas carbonáticas e a ASTM C1567 é usada para testar a eficácia de pozolanas e escórias para controlar a expansão de concreto devido a ASR em vez de identificar agregados reativos.

Até o ano de 2008 o Brasil não dispunha de metodologia nacional para avaliação do potencial reativo dos agregados, usando para esse fim, na maioria dos casos, os métodos supracitados. No entanto, devido à importância do assunto, ao número crescente de casos de obras brasileiras com diagnóstico da reação álcali-agregado e ao fato de a tecnologia de avaliação e prevenção da reação ainda não ser do domínio completo de alguns profissionais atuantes na construção de obras civis e de esse conhecimento ficar restrito a alguns centros de pesquisas, algumas universidades e institutos públicos, o Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agregados da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT/CB18), por meio do CE-18:200.01 – Comissão de Estudos de Requisitos e Métodos de Ensaio de Agregados, trabalhou na elaboração da Norma Brasileira de Reação Álcali Agregado, a NBR 15577, válida desde 14/05/2008 (SILVA *et al.*, 2009). Essa Norma, sob o título geral “Agregados – Reatividade álcali-agregado”, tem como referências algumas normas internacionais, é dividida em 6 partes e tem como principais objetivos estabelecer métodos de ensaio adequados para avaliação e prevenção da RAA, determinar critérios para sua determinação bem como propor ações preventivas nos casos em que se verifique a possibilidade de ocorrência da reação. A norma não se aplica à reação álcali- carbonato. Todas as partes dessa Norma possuem o mesmo título geral, mas são diferenciadas pelos títulos específicos, de acordo com o assunto tratado. A relação dessas partes pode ser vista na Tabela A-2 contida no APÊNDICE A.

Além de estabelecer os requisitos para o uso do agregado em concreto com foco nas reações expansivas deletérias, a Norma faz também uma análise de risco das estruturas e classifica a ação preventiva em função do tipo e das condições de exposição (BATTAGIN *et al.* (2008). Classifica o risco de ocorrência da RAA, em função da necessidade de ações preventivas da reação: desnecessária, mínima, moderada e forte; correspondendo ao mesmo grau de intensidade das medidas mitigadoras. A decisão de uso do agregado e, eventualmente, de

medidas mitigadoras estabelecidas na Norma, deve considerar tanto a análise de risco de comprometimento de desempenho pela ocorrência da reação álcali-agregado que vão além da composição do concreto, quanto os seguintes fatores: as condições de exposição da estrutura ou do elemento de concreto ao ambiente; as dimensões da estrutura ou do elemento de concreto; e a responsabilidade estrutural. A Figura 6 mostra o fluxograma geral para uso do agregado em concreto, de acordo com a NBR 15577-1:2008.

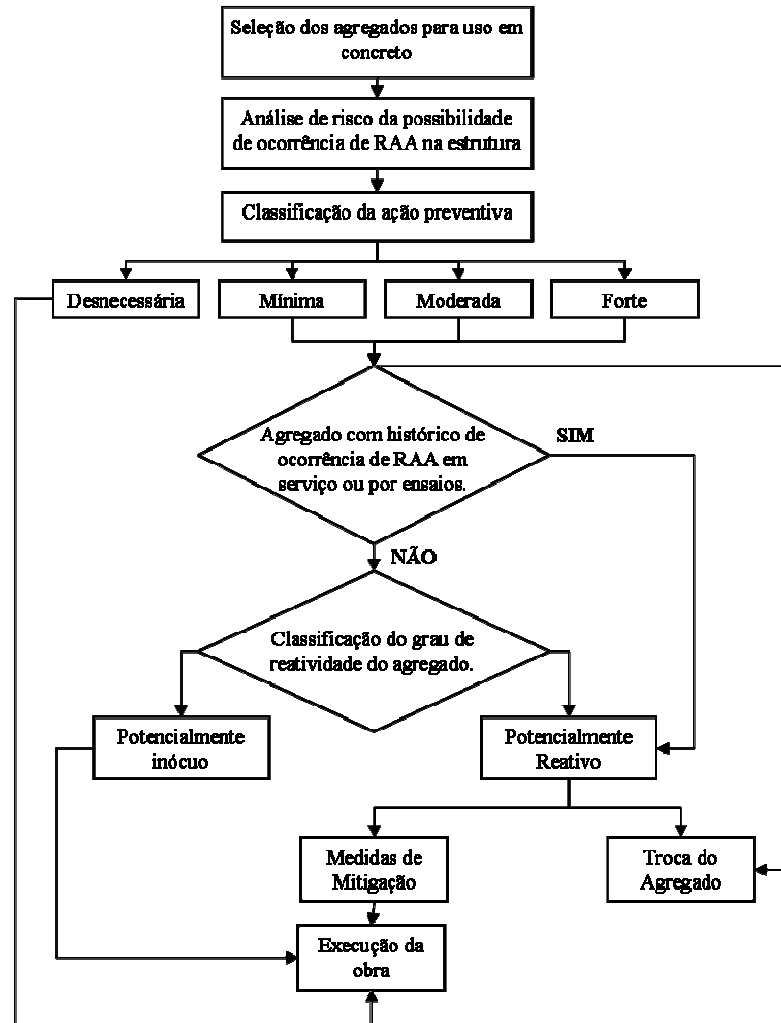


Figura 6: Fluxograma geral para uso do agregado em concreto
(Fonte: NBR 15577-1:2008)

Referências normativas de outros países puderam auxiliar no desenvolvimento da norma brasileira. Segundo Battagin *et al.* (2008), a escolha da Norma Canadense CSA A.23.1/A.23.02 como documento que mais se aproximava das expectativas brasileiras possibilitou a preparação de um primeiro texto-base que serviu de orientação para a elaboração da Norma brasileira. A metodologia de ensaios baseou-se preponderantemente em normas americanas da ASTM já conhecidas e utilizadas no Brasil, bem como nas correlatas

canadenses, com as devidas adaptações à realidade brasileira, sem esquecer o método da África do Sul para o ensaio acelerado em barras de argamassa, já adaptado a partir da ASTM C1260. A Parte 3 da norma brasileira, relativa à análise petrográfica, foi gerada a partir de documentos internacionais e na experiência dos técnicos brasileiros. Já as Partes 4 e 5 - ensaios acelerados em barras de argamassa, tiveram como base principalmente as Normas ASTM C1260 (ensaio do agregado com cimento padrão) e ASTM C1567 (ensaio do agregado com materiais inibidores da reação). E por fim a Parte 6, cuja proposta é relativa ao ensaio de longa duração, baseado principalmente na ASTM C1293.

2.6 AÇÕES DE PREVENÇÃO DA RAA

Devido aos problemas oriundos da RAA muitos progressos vêm ocorrendo ao longo dos anos para prevenir esta manifestação patológica. Vários pesquisadores (HASPARYK, 1999; FOLLIARD *et al*, 2003; THOMAS *et al*, 2004; BARBORAK, 2005; FOLLIARD *et al.*, 2006; THOMAS *et al*, 2007; MUNHOZ, 2007; SILVA, 2007c) têm proposto métodos para prevenir as expansões deletérias causadas pela RAS e dentre esses incluem o uso de concretos contendo agregados não-reativos, cimento com baixo teor de álcalis, uso de materiais pozolânicos (por exemplo: sílica ativa, metacaulim, cinza da casca de arroz, escória) e compostos de lítio. O uso de agregados não-reativos impede a RAA através da remoção da sílica reativa, componente necessário para a ocorrência do mecanismo. Entretanto, para alguns agregados reativos e que necessitam ser usados por razões geográficas ou econômicas, outras opções para a prevenção deverão ser buscadas. Cimentos com baixo teor de álcalis inibe a RAA através da limitação do teor de álcalis na matriz, dessa forma abaixando o pH das solução dos poros. Segundo Battagin *et al.* (2008), o processo pelo qual se evita a ocorrência da reação álcali-agregado em todo o mundo consiste basicamente em limitar o teor de álcalis ou combinar os álcalis presentes no concreto, aprisionando-os na matriz cimentícia, de forma a não permitir o desenvolvimento da reação. Assim, o uso de cimentos com adições, que contêm materiais pozolânicos ou escórias de alto-forno em sua composição, vai a favor da durabilidade das obras, por minimizar os efeitos da reação e, muitas vezes, inibir sua ocorrência, pelo fato de combinarem e aprisionarem os íons alcalinos.

Segundo Dal Molin (2005), as adições minerais produzem um efeito químico na microestrutura do concreto, sendo este associado à capacidade de reação com o hidróxido de

cálcio – Ca(OH)_2 -, formado durante a hidratação do cimento Portland, para formar silicato de cálcio hidratado – C-S-H – adicional, responsável pela resistência das pastas de cimento hidratadas. Essas adições são eficientes em inibir as reações expansivas resultantes da combinação dos álcalis do cimento com os agregados potencialmente reativos. Isso se deve a três fatores: a) redução da permeabilidade do concreto; b) ocorrência da redução total de álcalis do aglomerante ao se substituir parte do cimento; c) consumo de parte dos álcalis pela reação pozolânica, ao invés da reação com os agregados reativos.

Pozolanas, como a sílica ativa, que têm um alto teor de sílica reativa e níveis baixos de cálcio e de metais alcalinos tendem a ser muito eficientes no controle da ASR e podem ser usadas em níveis relativamente baixos de substituição (normalmente 7 a 15%). Por outro lado, certas adições pozolânicas com níveis relativamente altos de cálcio e menor quantidade de sílica, como algumas classes de cinzas volantes ou escória, geralmente precisam ser usados em níveis de substituição de 35% ou mais (PAULON, 1981; DIAMOND, 1996, HASPARYK, 2000; SILVA, 2007c; MEHTA e MONTEIRO, 2008). Estudos realizados por Munhoz (2007) indicaram que a sílica ativa é a adição mais eficiente na mitigação das reações álcali-silica, seguida pelo metacaulim e cinza volante. A escória de alto forno foi a menos eficiente, sendo necessária a adição de teores até seis vezes maiores do que de sílica ativa para se alcançar o mesmo grau de eficiência.

O uso de compostos de lítio é também um método viável para prevenir a deterioração causada pela RAS. Na literatura existem vários estudos que enfocam o uso desses compostos, porém o foco desses estudos é basicamente na prevenção (BLACKWELL *et al.*, 1997; DIAMOND, 1999; BAXTER *et al.*, 2000; DURAND, 2000; THOMAS *et al.*, 2000; XIANGYIN MO *et al.*, 2003; BÉRUBÉ *et al.*, 2004; COLLINS *et al.*, 2004; FENG *et al.*, 2005; XIANGYIN MO, 2005; TREMBLAY *et al.*, 2007; SILVA, 2007b). As análises foram realizadas através da adição de várias formas do lítio durante a dosagem de argamassas e concretos, avaliando a influência dessa mistura no mecanismo da reação. As pesquisas realizadas por Folliard *et al.* (2006) mostraram que os compostos de lítio, dentre eles: LiF, LiCl, LiBr, LiOH, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , LiNO_2 , Li_2CO_3 , Li_2SO_4 , Li_2HPO_4 e Li_2SiO_3 , são eficientes na redução das expansões causadas pela RAS no concreto, contanto que sejam usadas nas dosagens apropriadas. Um cuidado especial ao utilizar compostos como o hidróxido de lítio (LiOH) e o carbonato de lítio (Li_2CO_3), em dosagem inadequada, para prevenir a reação álcali-silica, está no fato de que pode ocorrer um aumento significativo da concentração de íons hidroxilas nos poros do

concreto, aumentando as expansões causadas devido à reação álcali-sílica ao invés de diminuí-las (DIAMOND, 1999). Já o nitrato de lítio (LiNO_3), um sal neutro e solúvel, não gera aumento significativo na concentração de íons hidroxilas, não trazendo o risco de acelerar a reação álcali-sílica (COLLINS *et al.*, 2004). Silva (2007c) estudou a influência da adição de diversas dosagens de LiNO_3 nas expansões e na resistência de argamassas e seus resultados indicaram que além da redução das expansões, o LiNO_3 não afeta consideravelmente a resistência à compressão.

Embora os mecanismos pelos quais o lítio reduz as expansões não sejam completamente compreendidos, os estudos dos autores supracitados indicaram que esses compostos afetam a natureza do gel da RAS, tornando-o não expansivo. O produto de reação (gel) ainda se forma, mas o lítio impede sua habilidade de absorver água e se expandir.

2.7 MITIGAÇÃO DA RAA EM ESTRUTURAS JÁ AFETADAS

Ainda que as medidas preventivas estejam sendo proveitosas e tenham ajudado a reduzir os casos da RAS em novos concretos, há ainda uma lacuna a ser preenchida, sendo um dos maiores problemas a ser solucionado: a falta de opções de tratamentos que interrompam os mecanismos da RAS em estruturas já afetadas, ou pelo menos mitiguem os efeitos da reação. Para algumas dessas estruturas as expansões e fissuras não apresentam consequências imediatas, mas levarão a problemas futuros, com preocupações de reparo em longo prazo. O custo destas estruturas é imenso e justifica-se a busca de possíveis métodos para preservá-las.

Os métodos de mitigação dos efeitos da RAS podem ser divididos em duas categorias: atenuantes dos sintomas e tratamentos das causas. Os métodos para atenuar os sintomas incluem calafetagem das fissuras; execução de cortes para dar lugar à expansão, aliviando assim as tensões internas dentro do concreto ou pressões sobre as partes adjacentes ou execução de estruturas que restrinjam a expansão. A calafetagem de fissuras pode proteger e restabelecer momentaneamente a integridade do concreto fissurado, porém não impede que a expansão continue e inevitavelmente novas fissuras surgirão com o passar do tempo. Cortes nas estruturas afetadas com o objetivo de dar lugar à expansão têm sido utilizados em uma série de estruturas hidráulicas, com o objetivo principal, nestes casos, de aliviar tensões sobre equipamentos mecânicos, tais como comportas ou turbinas. Outras estruturas também podem ser cortadas de forma a isolá-las das adjacentes ou para aliviar as tensões internas dos

elementos estruturais. Porém ao proporcionar maior espaço para que ocorra a expansão, a reação também não está sendo tratada e em questão de tempo serão necessárias novas intervenções. Dentre outras formas atenuantes ainda pode-se citar a aplicação de protensões, utilizadas em estruturas hidráulicas para evitar distorções da estrutura e reforços com fibras de polímeros para envolver elementos como colunas, porém todas são medidas paliativas (ESKRIDGE *et al.*, 2004; FOLLIARD *et al.*, 2006; THOMAS *et al.*, 2007).

Quanto ao tratamento das causas, segundo Thomas *et al.* (2007), os dois únicos meios práticos para retardar ou prevenir futuramente a reação em estruturas existentes é através da secagem do concreto para eliminar a umidade necessária para que ocorra a reação ou através da mudança da natureza da reação através da introdução de produtos que a estabilize. Nesse contexto tem-se os compostos a base de lítio, aplicados em concretos já afetados pela RAA, cuja comprovação da eficácia é conhecida no meio técnico através dos vários trabalhos publicados, sejam abordando a aplicação em testes laboratoriais ou, em alguns casos, aplicações de campo. Dentre os trabalhos existentes pode-se citar como exemplo os estudos realizados por Johnston *et al.* (2000), Whitmore e Abbott (2000), Eskridge *et al.* (2004), Thomas e Stokes (2004), Thomas *et al.* (2007), Barborak (2005), Hasparyk (2005), Folliard *et al.* (2006) e Cândido (2009). Embora esses estudos relatem os aspectos relativos à aplicação de soluções a base de lítio em concretos afetados, nem todos abordam ensaios laboratoriais e a forma de aplicação através de imersão, objetivo deste estudo. Algumas publicações existentes (JOHNSTON *et al.*, 2000; ESKRIDGE *et al.*, 2004; THOMAS *et al.*, 2004, 2007; FOLLIARD *et al.*, 2006; CÂNDIDO, 2009) abordam as aplicações do tipo: tópica (pulverização), impregnação a vácuo, migração eletroquímica e injeção por pressão.

Dentro da bibliografia estudada, os trabalhos realizados por Thomas e Stokes (2004), Barborak (2005), Hasparyk (2005) e Cândido (2009) abordam aplicações laboratoriais através de imersão. Analisando essa bibliografia, verifica-se que não há um protocolo fixo dessa forma de aplicação dos tratamentos nas amostras afetadas pela RAA, seja para argamassa ou concreto, variando em cada estudo o momento de aplicação do tratamento, os tempos de secagem e saturação, além do número de ciclos adotados. Para servir de orientação para a elaboração dos procedimentos adotados nesta pesquisa foram selecionados os trabalhos realizados por Thomas e Stokes (2004), Barborak (2005) e Hasparyk (2005), apresentados a seguir. O trabalho desenvolvido por Cândido (2009) foi posterior à etapa de elaboração do programa experimental deste trabalho, porém seus resultados mostraram que todos os

tratamentos realizados nas barras de argamassa com a solução de nitrato de lítio foram capazes de mitigar as expansões residuais logo após as primeiras idades de pós-tratamento. A eficiência dos tratamentos foi da ordem de 87% para a condição de saturação total em lítio, e 86% tanto para a saturação superficial em lítio como para a impregnação a vácuo com lítio.

2.7.1 Aplicações laboratoriais de compostos de lítio através de imersão.

2.7.1.1 Estudos realizados por Thomas e Stokes (2004)

Nos estudos realizados por Thomas e Stokes (2004), foram moldados concretos, na forma de prisma com a dosagem estabelecida na ASTM C1293. Nos ensaios analisou-se a eficiência do tratamento com solução de LiNO_3 a 30% (com surfactante), na redução das expansões. Todos os prismas foram armazenados em recipientes lacrados e em temperatura de 38°C e aproximadamente 100% de umidade relativa. Para o tratamento alguns destes prismas foram removidos destes recipientes após 10 semanas, quando as expansões atingiram 0,061% e outros foram removidos após 16 semanas, quando as expansões atingiram 0,107%. Não foi mencionada a condição que ficou a referência, mas supõe-se que tenha continuado nos recipientes lacrados e em temperatura de 38°C. Antes do início do tratamento os prismas removidos foram colocados para secagem em ambiente de laboratório (temperatura aproximada de 21°C e umidade relativa de 55%) por 7 dias.

Para aplicação dos tratamentos os corpos de prova prismáticos foram separados para imersão na solução, sendo realizadas duas condições diferentes de tratamento: alguns corpos de prova em apenas uma imersão durante 1 dia e outros tratados em 5 ciclos, sendo cada ciclo: secos por 7 dias em ambiente de laboratório e 1 dia imersos na solução de tratamento. Após o tratamento os prismas foram retornados para os recipientes lacrados para a continuidade do monitoramento das expansões.

A Figura 7 mostra os resultados obtidos, sendo que na Figura 7a estão as expansões residuais médias para as amostras tratadas após 10 semanas e a Figura 7b as expansões residuais médias para as amostras tratadas após 16 semanas. Nos dois casos foram comparadas as expansões residuais médias das amostras não tratadas com as tratadas em 1 ciclo e as tratadas em 5 ciclos. Os resultados obtidos evidenciaram que a aplicação em ciclos reduz as expansões após os tratamentos com lítio.

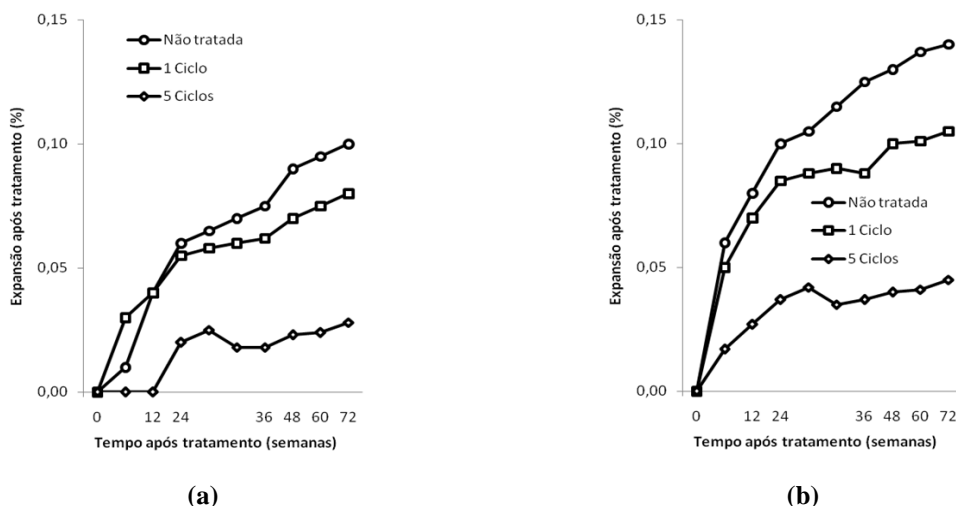


Figura 7: Expansões para os prismas de concreto removidos dos recipientes após as datas indicadas e mantidos a 38°C após tratamento. (Fonte: Traduzido de Thomas e Stokes, 2004). (a) Tratamentos após 10 semanas; (b) Tratamentos após 16 semanas

2.7.1.2 Estudos realizados por Barborak (2005)

O objetivo da pesquisa realizada por Barborak (2005) foi avaliar a viabilidade de usar uma versão modificada da ASTM C-1260 para caracterizar a resposta de agregados reativos através da combinação de várias formas de lítio usadas em tratamento posterior às diferentes fases de desenvolvimento de RAA. Foram seguidos cinco procedimentos, sendo quatro deles focalizando um único tratamento (aplicação única de combinações de lítio) e um focalizando os tratamentos múltiplos (várias aplicações). Tanto para o tratamento único como para o múltiplo as barras de argamassa, após a desmoldagem, foram curadas por 6 dias e em seguida submetidas à solução de NaOH 1N, a 80°C. As barras foram retiradas aos poucos dessa solução, nas idades de 1, 2, 3, 4, 5, 14 e 21 dias, passando por um período de secagem de dez dias, seguido pelo tratamento através de imersão nas diferentes soluções a base de lítio e também em água deionizada. Em seguida as barras foram medidas semanalmente durante pelo menos seis semanas. Alguns dos resultados obtidos estão mostrados na Figura 8. A Figura 8a mostra os resultados de expansões para as barras de argamassas moldadas com o agregado tipo cascalho e que foram submetidas a único tratamento com LiNO_3 ou água deionizada por 24 horas após suas permanências (nos tempos de: 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 21 dias) em solução de NaOH. Já a Figura 8b mostra o comportamento das barras moldadas com o mesmo material, porém submetidas a tratamento múltiplo com LiNO_3 ou água deionizada. As barras moldadas com cascalho silicoso tiveram seus comportamentos pós-tratamentos com

LiNO_3 ou água deionizada conforme mostrado nas Figuras 8c e 8d, para tratamento único e múltiplo, respectivamente.

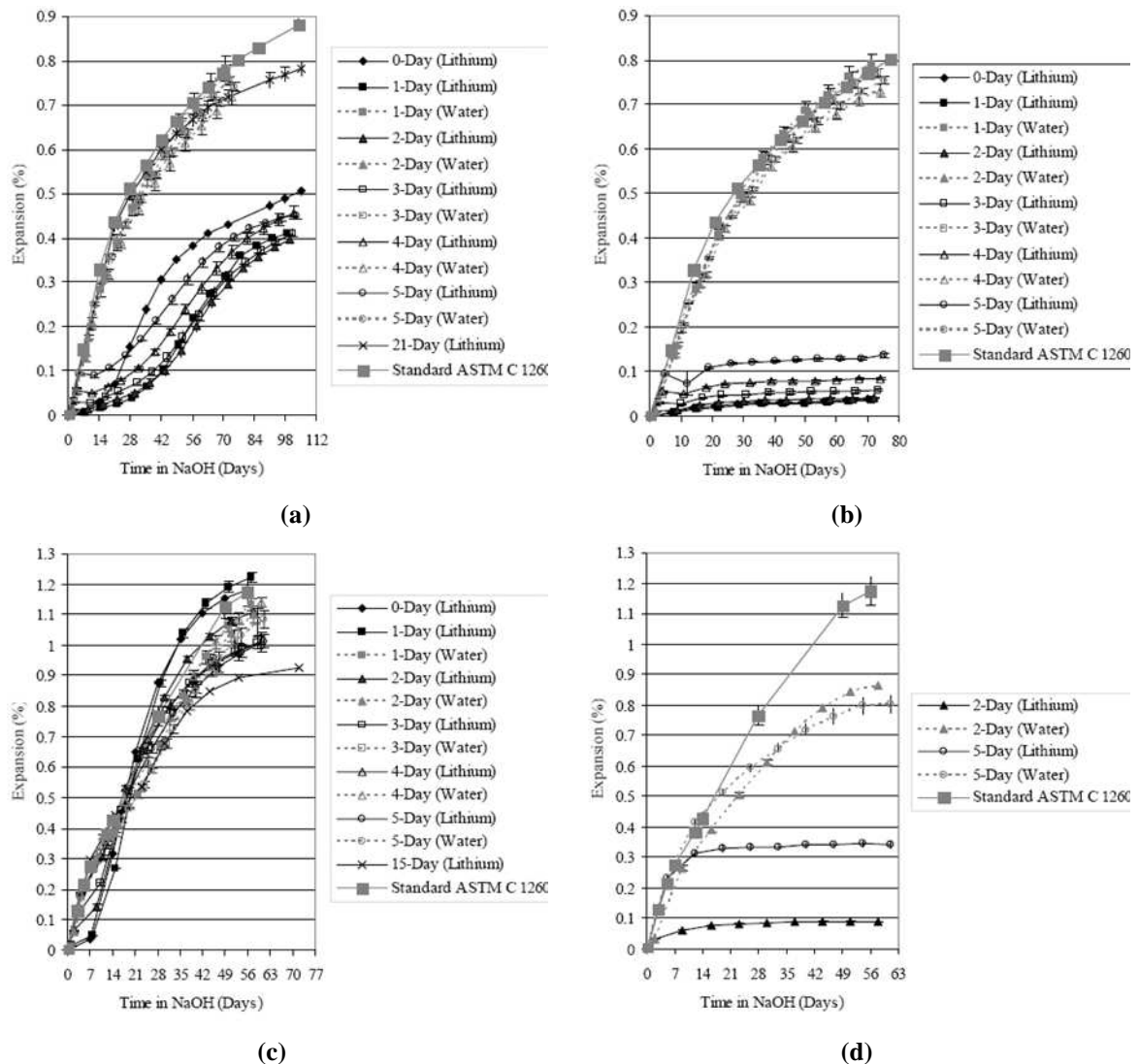


Figura 8: Resultados de expansões das barras moldadas com os agregados cascalho (a e b) e cascalho silicoso (c e d), submetidas a único e múltiplo tratamentos com LiNO_3 ou água deionizada após o ataque na solução de NaOH. (Fonte: Barborak, 2005). (a) Agregado cascalho - único tratamento; (b) Agregado cascalho - múltiplo tratamento; (c) Agregado cascalho silicoso - único tratamento; (d) Agregado cascalho silicoso - múltiplo tratamento.

Com relação ao tratamento das barras moldadas com o agregado cascalho (Figuras 8a e 8b), os resultados indicaram que a imersão das barras de argamassa em água deionizada, em vez de nitrato de lítio, teve praticamente nenhum efeito sobre o comportamento, quando comparada às barras continuamente imersas em solução de NaOH, considerada sua referência. Segundo o autor, embora certamente tenha ocorrido a lixiviação dos álcalis das barras de

argamassa quando tratadas com água deionizada, eles foram repostos logo que as barras retornaram à solução de NaOH, pós-tratamento. Assim, o autor conclui que a diferença de expansão entre as barras tratadas com nitrato de lítio e com água deionizada foi devida apenas à presença de nitrato de lítio. Observando a Figura 8 nota-se que há influência do litotipo do agregado nos tratamentos, visto que as barras moldadas com o agregado cascalho responderam melhor aos tratamentos com lítio. No caso do tratamento com água deionizada esse se mostrou eficiente na redução das expansões, em alguns casos, conforme pode ser ilustrado na Figura 8d. O autor atribui esse resultado à lixiviação dos álcalis das barras de argamassa quando imersas em água deionizada.

2.7.1.3 Estudos realizados por Hasparyk (2005)

Hasparyk (2005) verificou a eficiência no combate da RAA de um produto comercial a base de lítio (nitrato de lítio), observando as expansões pós-tratamento, até a idade de 1 ano, em testemunhos de concreto extraídos da Barragem de Furnas e também em concretos moldados em laboratório, de acordo com a ASTM C1293. Para os testes realizados em concretos moldados em laboratório, as leituras de expansão foram acompanhadas até a idade de 155 dias quando atingiram valores maiores que o limite 0,04%, com base na ASTM C1293. Em seguida separou-se quatro prismas denominados referências e os quatro prismas restantes foram tratados com o produto à base de lítio, sendo 5 dias secando em ambiente de laboratório e 2 dias imersos. As leituras de expansão foram acompanhadas até a idade de 203 dias, porém foi necessária a repetição do tratamento, uma vez que não se verificou completa estabilização das expansões após a primeira aplicação. Para o 2º tratamento os corpos de prova passaram 7 dias secando e 5 dias imersos e nessa etapa já se obteve melhoria na redução do comportamento expansivo, quando comparadas as tratadas com a referência. O acompanhamento do comportamento expansivo ao longo do tempo foi feito até a idade de um ano. Através da análise dos resultados obtidos nessa pesquisa verificou-se a redução na intensidade das expansões dos prismas de concreto tratados com o lítio, após o primeiro tratamento, porém, ainda ocorre o crescimento. A expansão média logo após este tratamento foi de 0,059% (170 dias) e antes do segundo tratamento de 0,063% (203 dias). Quando ocorreu o segundo tratamento a expansão média já se encontrava em 0,068%, atingindo 0,072% aos 365 dias. Observa-se graficamente (Figura 9), após os tratamentos, uma tendência assintótica das expansões, mostrando um retardo no seu valor.

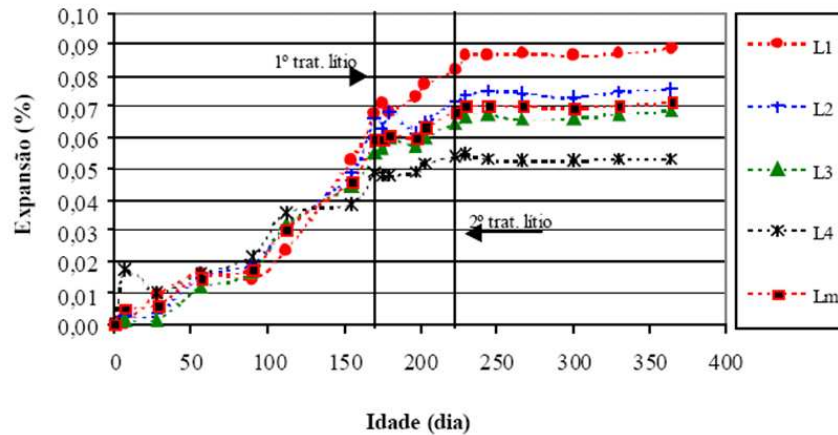


Figura 9: Comportamento expansivo dos prismas de concreto tratados com lítio. (Fonte: Hasparyk, 2005)

Na Figura 10 observam-se as diferenças entre os comportamentos das expansões médias calculadas a partir das amostras de referência e tratadas com lítio.

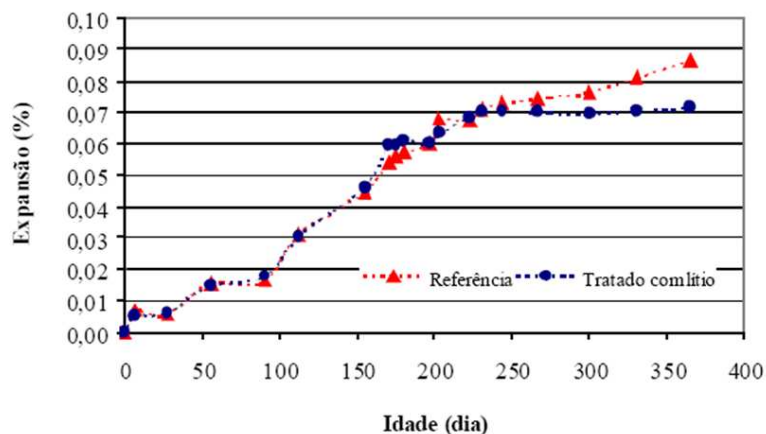


Figura 10: Comparação entre o comportamento médio da expansão a partir das amostras de referência e tratadas com lítio. (Fonte: Hasparyk, 2005)

Após o estudo desses trabalhos, focados no uso de compostos a base de lítio, foram realizadas pesquisas bibliográficas sobre os silanos com o objetivo de entender a possível atuação desses produtos na redução da RAS, bem como a melhor forma de preparo e aplicação das soluções de tratamento.

2.8 SILANOS

2.8.1 Introdução

Segundo Thomas *et al* (2007), outra forma de tratamento das causas da RAA, além dos compostos a base de lítio, seria o uso de pinturas à base de silanos, que foram amplamente usados para reduzir a umidade relativa em concretos afetados pela RAS. Estes produtos quando aplicados, tornam a superfície do concreto hidrofóbica e dificultam o ingresso de água. A Figura 11 mostra uma parede em Quebec em que a seção à direita do muro foi tratada com um selante à base de silano.



Figura 11: Parede em Quebec - a seção à direita do muro foi tratada com um selante à base de silano. (Fonte: Thomas et al, 2007)

Os silanos são, com frequência, usados como agentes de ligação e promotores de adesão para vários revestimentos, adesivos e formulações selantes. São preferencialmente escolhidos devido a sua reatividade química, flexibilidade de formulação e estabilidade ambiental. Além disso, os compósitos formados podem resistir a longos períodos de molhagem, apresentando pouca perda nas propriedades mecânicas (PLUEDDEMANN, 1991; WITUCKI, 1992; MITTAL, 2000; ARKLES, 2006).

O valor do silano como agente de ligação foi inicialmente descoberto por volta de 1940 em combinação com o desenvolvimento de compósitos de poliéster reforçados com fibra de vidro (DOW CORNING, 2005a). Quando inicialmente fabricados estes compósitos eram muito resistentes, mas suas resistências caíam rapidamente com o passar do tempo. Este enfraquecimento era causado pela baixa resistência de ligação entre o vidro e a resina. Buscando uma solução, pesquisadores descobriram que silanos organofuncionais funcionavam como agentes de ligação nos compósitos. Uma pequena quantidade de um alcoxisilano organofuncional na interface da resina e vidro não somente significou um incremento na resistência inicial do compósito como também resultou na retenção dessa

resistência com o passar do tempo. Posteriormente, outras aplicações dos silanos foram descobertas e hoje são diversos os usos seja na área médica/odontológica, marinha, aeronáutica, ferrovias, industrial ou na construção civil. Na maioria dos casos estes produtos atuam como promotores de adesão entre materiais orgânicos e inorgânicos ou como co-agentes de reticulação para a melhoria das propriedades dos materiais (GELEST,2006).

Dentre as várias aplicações dos silanos pode-se citar seu uso como agente de acoplamento para aderir porcelana a um compósito, em obturações dentárias; para otimizar a adesão de fibras de vidro ou fibras naturais a matrizes poliméricas usadas na construção civil, moveleira e de transportes; impermeabilizante de água; com hidróxido de alumínio como retardador de chamas; como material de revestimento antigrafitico (proteger contra pichações) de concreto, pedra e cerâmica; selantes; dispersantes de pigmentos; revestimentos anti-neblina; revestimentos ópticos (LCD); e sínteses de nanopartículas (WITUCKI, 1992; JAYASEELAN, 2000; SHEA e LOY, 2001; DITTRICH, 2006; SANTOS *et al*, 2006; TEIXEIRA, 2008).

Na construção civil, os principais hidrofugantes utilizados no Brasil são os siliconatos (silicones a base de água), os siloxanos e os siliconatos conjugados com silanos e siloxanos. São conhecidos como silicones hidrofugantes e apresentam características e propriedades diferentes das demais resinas naturais e sintéticas. São sistemas que penetram nos poros capilares da superfície do concreto e alteram o ângulo de contato entre as paredes desses poros e a água, tornando o concreto repelente (KAZMIERCZAK, 2005). Atualmente as formulações de pinturas a base de silanos existentes são utilizadas principalmente como tratamentos preventivos e reparadores para concreto estrutural, fachada de edifícios e substratos pré-fabricados e fornecem uma variedade de características e benefícios (DOW CORNING, 2005b; GELEST,2006):

- melhora a proteção em longo prazo reduzindo o custo e tempo de manutenção;
- reduz eflorescência;
- melhora a resistência da construção frágil e a estabilidade dimensional da madeira;
- reduz a penetração de íons de cloro e a corrosão da armadura; e
- reduz o manchamento e facilita a limpeza.

Segundo Kazmierczak (2005), um sistema de proteção superficial do concreto é obtido quando se aplica uma ou mais demãos de tinta, verniz ou silicone hidrofugante, antecedida ou não de aplicação de *primer*, sobre um substrato de concreto, com o objetivo de aumentar a vida útil da estrutura. Tratamentos para proteção de superfícies de concreto podem ser

classificados, segundo a publicação Rehabcon (2004), em várias maneiras distintas, por exemplo, de acordo com o principal componente, a função, a condição de cura, ou por propriedades específicas tais como o grau de penetração e da espessura da película de superfície. A Norma europeia prEN 1504-2 (2003) utiliza um sistema de classificação que divide os tratamentos de superfície em: impregnação hidrofóbica, impregnação e pintura. A impregnação hidrofóbica produz uma superfície repelente à água, a impregnação produz uma película fina e descontínua (geralmente de 10 a 100 μm), que preenche, em parte, os poros e capilares e as pinturas produzem uma camada contínua (espessura típica 0,1 a 5 mm) na superfície do concreto. A Figura 12 exemplifica cada um desses tipos.

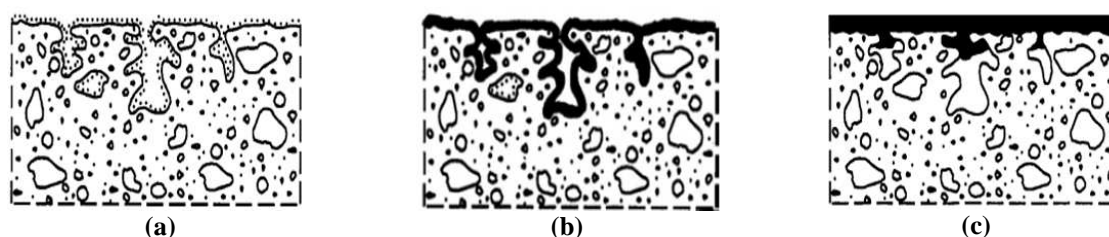


Figura 12: Tratamentos de superfície. (Fonte: prEN 1504-2, 2003). (a) Impregnação hidrofóbica; (b) Impregnação; (c) Pintura.

Já Tosun *et al.* (2008), classificam esses tratamentos como pintura, selante ou penetrante. Dentro desta classificação, como penetrantes tem-se os monossilanos, siloxanos, ester-organo-silanos, organo-siloxanos, alquil-alcoxi-silanos, ou silanos. Uma característica destes penetrantes é que eles entram no concreto sem deixar uma camada significativa na superfície. Pinturas e selantes agem principalmente como barreiras físicas, formando uma camada densa adicional na superfície do concreto, entretanto podem não obter uma ligação adequada ao substrato de aplicação. Já os penetrantes, devido à ocorrência de uma ligação química ocasionada pela reação de condensação, formam outros produtos estáveis além de revestirem os poros do concreto, tornando-o hidrofóbico. Neste contexto, os silanos surgem como alternativas à prevenção e/ou mitigação da RAS, pois formam a ligação Si-O-Si, muito estável, podendo resistir bem às intempéries e a alguns produtos químicos. No entanto existem hoje várias publicações de produtos aplicáveis à construção civil, a base de silanos, porém na forma de pintura, cujo principal objetivo é o de formar barreira hidrofóbica (GORDON. *et al.*, 1993; DOW CORNING, 2005a; ARKLES, 2006; GELEST, 2006). Há carências de pesquisas voltadas ao uso do silano como agente mitigador da RAS devido não somente ao efeito hidrofóbico, mas também à formação de ligações químicas, durante a reação de condensação, com os grupos silanóis presentes em argamassas e concretos.

A maioria dos silanos são moléculas muito pequenas, e por este motivo possuem capacidade e compatibilidade para penetrar e molhar fácil o concreto, ao mesmo tempo em que vão ocorrendo ligações de interligação com o substrato, isso é, reagem com o substrato e com eles mesmos para fornecer durabilidade (DOW CORNING, 2005b; GELEST,2006). Quando curados, permitem a transmissão do vapor de água enquanto impedem que a água, a qual pode conter íons de cloro e ácidos dissolvidos, passe para dentro do substrato (KAZMIERCZAK, 2005). O esquema apresentado na Figura 13 mostra que as superfícies tratadas com silanos possuem as seguintes propriedades: repelência à água e agentes solúveis na água; permeabilidade ao vapor de água; durabilidade: ligado ou quimicamente reagido com o substrato; penetração profunda com silanos; baixa tensão superficial; e estabilidade UV.

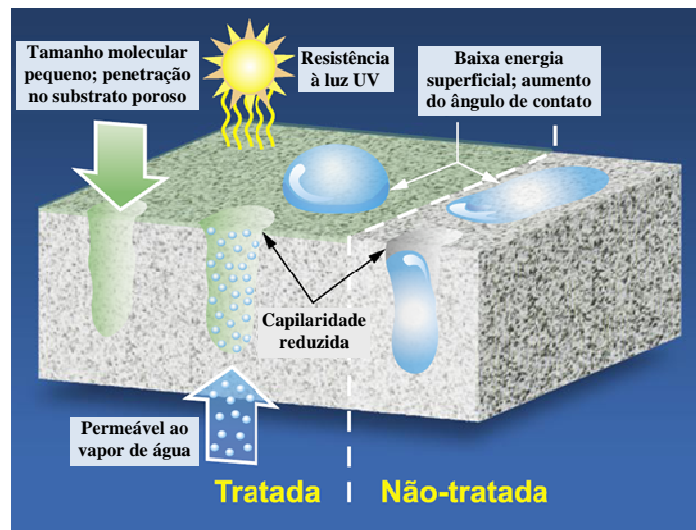


Figura 13: Penetração de produtos a base de silanos (Fonte: Dow Corning, 2005b).

2.8.2 Química do silano

Silanos são monômeros de silício, isto é, pequenas moléculas que podem se ligar a outros monômeros, formando moléculas maiores denominadas polímeros. São moléculas bifuncionais, pois contêm, na mesma molécula, dois tipos de grupos, um inorgânico e outro orgânico, com a fórmula geral $Y-Si(OR)_3$ (PLUEDDEMANN, 1991; SCOTT, 1993; MITTAL, 2000; GELEST,2006; TOSUN *et al.*, 2008). Possuem numa terminação da cadeia o grupo alcóxido (Si-OR) e na outra terminação o grupo organofuncional (Y), conforme mostrado na Figura 14.

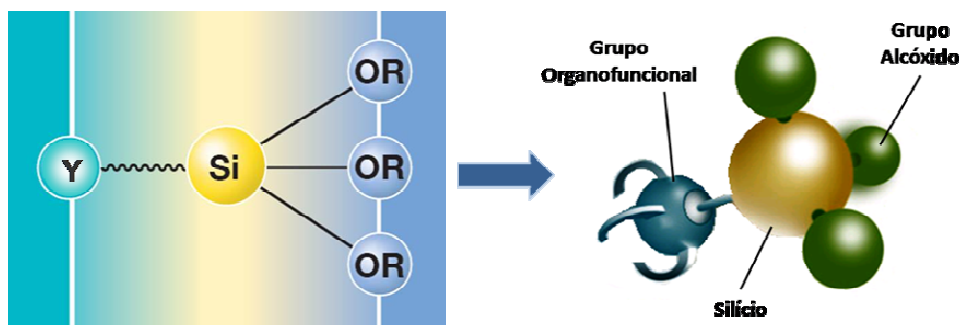


Figura 14: Representação da fórmula geral do Silano. (Fonte: Adaptado de www.specialchem4adhesives.com/tc/silanes)

A terminação contendo o grupo tri-alcóxi (Si-OR) é hidrolisável e R representa o radical contido na molécula, podendo ser, por exemplo, o metóxi ou o etóxi. Na outra terminação o grupo organofuncional (Y) pode conter grupos alquil, aril, vinil, amina, epóxi, metacrilato e outros. Estes dois tipos de grupos exibem diferentes reatividades e possibilitam reações sequenciais (DOW CORNING, 2005a; GELEST,2006). Muitos silanos agem como uma ponte de ligação entre componentes orgânicos/orgânicos ou orgânicos/inorgânicos. A função e natureza molecular de um polímero orgânico determinarão tipicamente a escolha do tipo de silano bem como o modo em que ocorrerá a união química do orgânico com o inorgânico (ARKLES *et al.*, 1992; JAYASEELAN, 2000; JEON *et al.*, 2002; SANTOS, 2006).

Dentre os fatores que influenciam a seleção de um determinado silano para modificação de uma dada superfície pode-se citar: concentração do grupo hidroxilas na superfície; tipo do grupo hidroxilas na superfície; estabilidade hidrolídica do ligante formado; e dimensões físicas do substrato ou aspecto e tipo do substrato (WITUCKI, 1992; MITTAL, 2000). A Figura 15 mostra alguns polímeros e substratos que promovem a adesão do silano.

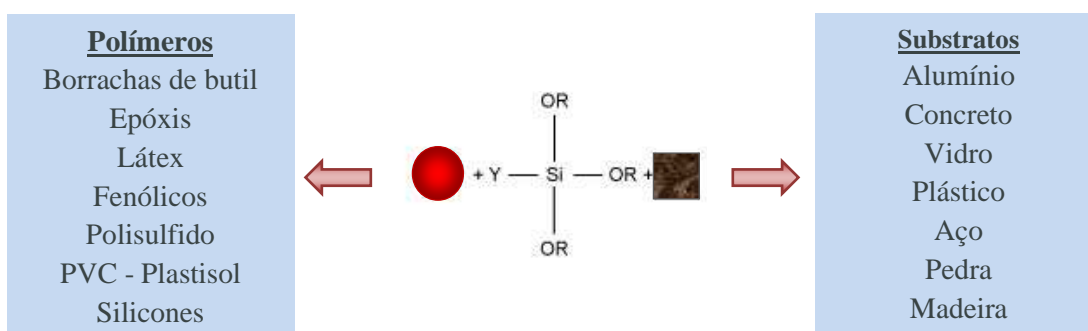


Figura 15: Promoção de adesão do silano entre polímeros e substratos. (Fonte: Adaptado de www.specialchem4adhesives.com/tc/silanes)

As modificações do substrato são maximizadas quando o silano reage com uma superfície cujas propriedades químicas e físicas contribuem para a formação de locais acessíveis com elementos propícios às ligações químicas de condensação. A interface pode promover ou diminuir as propriedades totais do sistema, dependendo dessas propriedades, por exemplo, a presença de água/hidroxilas (PLUEDDEMANN, 1991; MITTAL, 2000; GELEST,2006). A Figura 16 mostra a efetividades do silano como agente de ligação em função do tipo de substratos.

SUBSTRATOS	
EXCELENTE	Sílica
	Quartzo
	Vidro
	Alumínio (AlO(OH))
	Silicatos de Alumínio (ex.: Argilas)
BOM	Silicones
	Cobre
	Estanho (SnO)
	Talco
	Óxidos Inorgânicos (ex.: Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃)
	Aço, Ferro
	Asbesto (Amianto)
	Níquel
	Zinco
	Chumbo
FRACO	Mármore, cal (CaCO ₃)
	Gesso (CaSO ₄)
	Baritina (BaSO ₄)
	Grafite
RUIM	Negro de carbono (forma impura do carbono)

Figura 16: Efetividade dos Silanos ligados a inorgânicos (Fonte: Adaptado de Gelest,2006)

2.8.3 A reatividade dos silanos e os grupos organofuncional e alcóxido.

Na publicação Gelest (2006) encontra-se mais de 420 diferentes tipos de silanos, cujos grupos organofuncionais e alcóxidos são variam entre si. A reatividade e o efeito de hidrofobicidade para cada silano dependem do tamanho das cadeias formadas e de seus elementos constituintes, por isso cada silano se comporta de maneira diferente. Segundo Tosun *et al.* (2008), a magnitude da hidrofobicidade depende do tipo do grupo orgânico ligado à molécula do silano. A Figura 17 mostra, em ordem crescente de hidrofobicidade, alguns tipos de silanos, dependendo dos grupos organofuncional e alcóxido.

Grupo organofuncional	Grupo Alcóxido	Nome Químico
-	Etoxi	Tetraetoxissilano
Metil	Metoxi	Metiltrimetoxissilano
Metil	Metoxi	Metiltrimetoxissilano (HP)
Metil	Etoxi	Metiltriethoxissilano
Metil	Etoxi	Metiltriethoxissilano (HP)
Metil	Metoxi	Dimetildimetoxissilano
Propil	Metoxi	Propiltrimetoxissilano
Propil	Etoxi	Propiltriethoxissilano
Isobutil	Metoxi	Isobutiltrimetoxissilano
Isobutil	Etoxi	Isobutiltriethoxissilano
Fenil	Metoxi	Feniltrimetoxissilano
n-Octil	Etoxi	n-Octiltriethoxissilano




Figura 17: Ordem de hidrofobicidade de alguns silanos (Fonte: Gelest,2006)

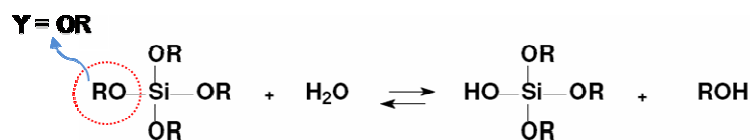
Um silano que contenha, pelo menos, uma ligação de carbono-silício ($\text{CH}_3\text{-Si-}$) na estrutura é conhecido como um organosilano. A ligação carbono-silício é muito estável e dá origem a uma superfície de baixa energia, não polar, causando o efeito hidrofóbico. A estrutura do hidreto de silício (-Si-H) é muito reativa. Ela reage com a água para produzir espécies reativas de silanol (-Si-OH) e, além disso, adiciona em duplas ligações carbono-carbono para formar novos materiais à base de carbono-silício. O grupo metoxi no composto de carbono forma um éter metil estável, enquanto sua ligação à sílica forma uma estrutura metoxissilil muito reativa e hidrolizável. No grupo organofuncional (Y), a distância da amina ou outro grupo organofuncional, a partir do silício, irá determinar se o átomo de silício afeta a química do grupo organofuncional. Se o grupo orgânico separador é uma ligação de propileno (por exemplo, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$), então a reatividade orgânica do silano organofuncional será semelhante à química orgânica do carbono. Certos silanos reativos, particularmente os silanos de vinil (-Si-CH=CH_2) e hidretos de silício (-Si-H), são usualmente grupos reativos na química do silício, apesar de o grupo reativo ser diretamente ligados ao átomo de silício (DOW CORNING, 2005a; GERMANO, 2008). Ligações de cloro, metoxi e etoxi ou acetoxi diretamente no silício produzirão clorosilanos, alcoxisilanos e acetoxissilanos, respectivamente, que são muito reativos. Estas moléculas irão reagir prontamente com a água, mesmo com umidade adsorvida sobre uma superfície, de modo a formar silanóis. Estes silanóis então podem reagir com outros silanóis para formar uma ligação siloxano (-Si-O-Si-), uma estrutura muito estável; ou na presença de grupos hidroxila-metal na superfície de vidro,

minerais ou metais, os silanóis farão ligações muito estáveis de -Si-O-metal com a superfície (AIROLDI e FARIAS, 2000; FONSECA e AIROLDI, 2003; RIBEIRO, 2003). Esta é a base química que permite que os silanos funcionem como um valioso tratamento de superfície ou como agentes de ligação. Os compósitos formados podem resistir a longos períodos de molhagem, apresentando pouca perda nas propriedades mecânicas (GELEST,2006; SUEGAMA e AOKI, 2006).

2.8.4 As reações de hidrólise e condensação

Em presença de água ocorre a hidrólise do grupo tri-alcóxi Si(OR)₃, formando-se, além de moléculas de álcool, grupos silanol Si-OH, que tipicamente se ligam à outra superfície por condensação, através do grupo hidroxila presente na mesma, formando uma ligação que, dependendo da natureza do substrato, pode ser muito estável. A Figura 18 mostra as reações de hidrólise e condensação de um silano com grupo orgânico Y=RO (responsável por fornecer resistência) onde RO é um grupo alcóxi, tipicamente o metoxi ou etoxi, com a capacidade de reagir com grupos hidroxilas (OH) do substrato.

REAÇÃO DE HIDRÓLISE:



REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO:

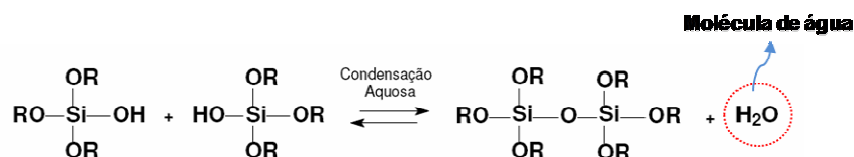
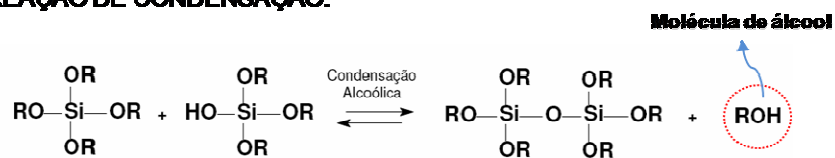


Figura 18: Reação de hidrólise e condensação

O grupo orgânico, assim como butil ou octil, fornecem hidrorrepelência e proteção à alta alcalinidade (MITTAL, 2000; JACINTO, 2004; DOW CORNING, 2005; GELEST,2006).

Num primeiro momento, reações de hidrólise substituem grupos alcóxido (OR) por grupos hidroxila (OH). Na sequência, reações de condensação (conhecida como esterificação), envolvendo grupos silanóis, produzem ligações do tipo Si-O-Si, liberando uma molécula de álcool ou água, dependendo do tipo de condensação que ocorre. Embora descritas sequencialmente, estas reações podem ocorrer simultaneamente após o início do passo da hidrólise (BRINKER e SCHERER, 1990).

2.8.5 As ligações sílica e silano – funcionalização da sílica

Os elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre, em ordem decrescente, são O, Si, Al, seguidos de Fe, K, Ca, Na e Mg. O oxigênio soma cerca de 94% em volume e os 6 % restantes correspondem a todos os demais elementos químicos. Considerando-se porcentagens atômicas, O, Si e Al constituem perto de 80% do total, sendo de se esperar, portanto, que os minerais mais abundantes na crosta do planeta sejam silicatos e aluminossilicatos (VLACH, 2002). A estrutura da sílica é constituída de unidades tetraédricas de SiO₄, distribuídas aleatoriamente em seu interior e unidas por pontes de siloxanos (Si-O-Si). Os átomos de silício mais externos completam seu número de coordenação através da ligação com grupos hidroxilas, formando os chamados grupos silanóis (Si-OH) que cobrem a superfície da sílica. Na superfície também podem existir grupos siloxanos expostos, que são relativamente estáveis, enquanto que os grupos silanóis são os responsáveis pela reatividade da sílica.

Segundo Airoidi e Farias (2000), os grupos silanóis presentes na superfície da sílica se distribuem aleatoriamente e, dependendo da maneira como se encontram dispostos, podem ser denominados como: isolados ou livres, onde existe apenas um grupo OH ligado a um átomo de silício; vicinais ou em ponte, que caracterizam os dois grupos silanóis ligados a dois diferentes átomos de silício da rede inorgânica; e geminais que consistem em dois grupos de hidroxilas ligados a um mesmo átomo de silício. Um exemplo da disposição dos grupos silanóis encontra-se na Figura 19.

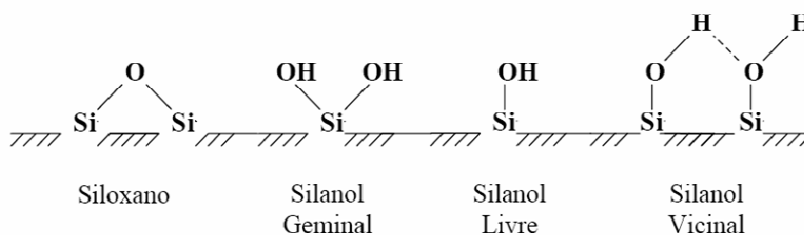


Figura 19: Grupos funcionais presentes na superfície da sílica.

A superfície da sílica exibe caráter ácido de Bronsted, isto é, um comportamento resultante do fato dos grupos silanóis não apresentarem uma distribuição eletrônica regular. Os sítios ácidos de Bronsted oriundos dessa desigual distribuição e densidade são responsáveis pela reatividade que ocorre na superfície da sílica, porém para que ocorra qualquer reação é necessário que os silanóis estejam livres de possíveis interações. Esses silanóis conferem à sílica as propriedades polares, e também são responsáveis por suas propriedades adsorptivas. Uma nova classe de sílicas organofuncionalizadas vem se desenvolvendo nas últimas décadas através da utilização do método de síntese, conhecido como sol-gel. Este método está baseado na hidrólise e na policondensação de alcóxidos realizadas na presença de água e etanol e envolvendo também um precursor organossilano, conforme descrito anteriormente (AIROLDI e FARIAS, 2000; SHEA e LOY, 2001; OLIVEIRA, 2006; GERMANO, 2008).

No caso da sílica gel, a modificação da superfície ocorre, comumente, através de reações de agentes sililantes, também chamados de organossilanos, com o suporte inorgânico. Este processo, denominado de sililação ou silanização, refere-se à fixação do agente modificador ao suporte, obtendo-se um composto organofuncionalizado, também denominado de híbrido orgânico/inorgânico; e tem por finalidade unir, em um só material, as propriedades químicas do organossilano imobilizado covalentemente ao suporte, com a resistência mecânica e estabilidade térmica do óxido (SCOTT, 1993; STELLA *et al.*, 2001; OLIVEIRA, 2006). Uma maneira de se explorar a reatividade dos grupos silanóis na superfície da sílica consiste na reação de silanização, onde os trialcóxissilanos passam a ser quimicamente ligados com os grupos silanóis dispersos na superfície da sílica, cuja operação é denominada de organofuncionalização, depois de formado o novo composto é liberado o álcool correspondente, conforme representado na Figura 20.

A Figura 20 ajuda a entender a ação dos silanos na prevenção da reação álcali-sílica. Uma vez que para que ocorra a formação do gel na reação álcali-sílica é necessário que o grupo hidroxila (OH) reaja com a sílica reativa (SiO_2) formando grupos silanóis, com a entrada do silano, esses grupos silanóis se ligarão a ele, formando o siloxano (-Si-O-Si-), uma estrutura muito estável. Dessa forma, o Na e K vão reagir apenas com os silanóis excedentes que não participaram da reação de silanização. Porém, mesmo que haja a formação do gel, o tratamento a base de silano continuará contribuindo para que não ocorra a expansão, uma vez que o gel necessita de água para expandir e o silano formará uma camada hidrorrepelente. Além disso, os estudos realizados por Hasparyk *et al.* (2009) indicaram que para o tratamento

do gel oriundo da RAS com a solução a base de silano, a partir de análises por ressonância nuclear magnética, o aparecimento de um novo sítio T e a modificação dos ambientes de ^1H ao redor do Si de tipo Q_n mostraram a interação do silano com o gel, em nível atômico, a partir das alterações nas ligações do silício, sendo este tratamento também capaz de afetar a estrutura do gel.

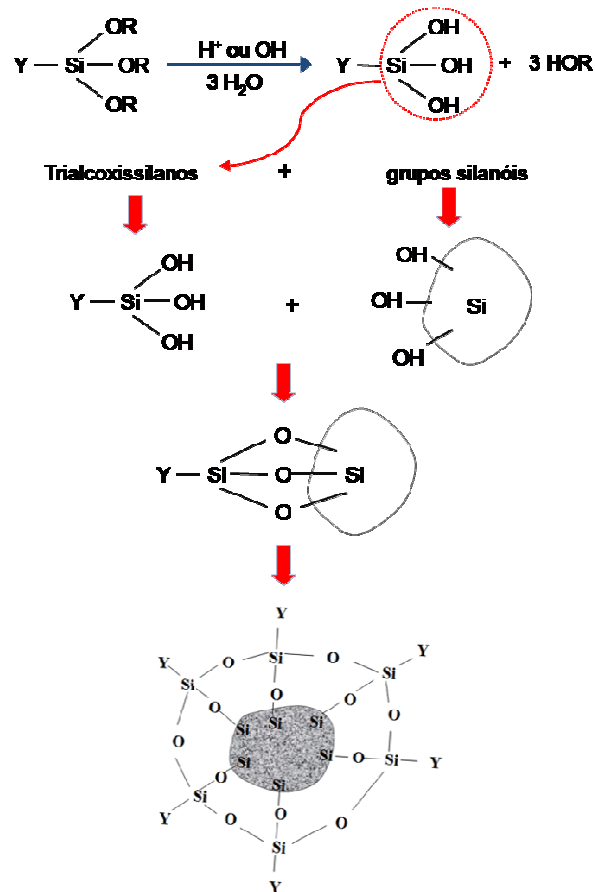


Figura 20: Representação esquemática da reação de silanização

A sílica organofuncionalizada pode ser considerada como produto de síntese da condensação o ácido silícico, para dar a formação a uma estrutura amorfa, constituindo um polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e grupos silanóis (Si-O-H) cobrindo toda a sua superfície (AIROLDI e FARIAS, 2000). Desse mecanismo apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo. Uma das principais vantagens desse método é que o novo composto é, em geral, mais puro e homogêneo, devido à mistura dos componentes em nível molecular e as reações de obtenção

ocorrem à temperatura ambiente, evitando a degradação da molécula orgânica (DITTRICH, 2006; OLIVEIRA, 2006; GERMANO, 2008).

Os grupos silanóis são ácidos e, dependendo do pH, eles se dissociam, tornando a superfície da sílica carregada negativamente. Além disso, a estabilidade química do esqueleto de sílica frente a fases móveis alcalinas é restrita, pois a sua solubilidade aumenta exponencialmente em pH acima de 8,0, devido à formação do ânion silicato, causando perda da fase estacionária e, conseqüentemente, o colapso da estrutura, com perda irreversível da eficiência. Impurezas metálicas são outra fonte de perda da eficiência (STELLA *et al.*, 2001). O maior problema das reações de silanização da superfície da sílica é que somente um número limitado de grupos silanóis reage devido a impedimento estérico. Os silanóis residuais são fracamente ácidos e podem alterar o mecanismo de retenção, contribuindo para a retenção indesejada e desempenho pobre, principalmente de substâncias básicas. Além disso, o pH da fase móvel não deve ser menor que 2,0, pois as ligações $\equiv\text{Si-C}$ podem ser hidrolisadas. Na interface há usualmente somente um ligante para cada silicone do organossilano da interface da superfície. Os dois grupos silanóis remanescentes são presentes ou na condensação ou na forma livre. O Grupo R restante fica disponível para a reação covalente ou interação física com outras fases (PLUEDDEMANN, 1991; MITTAL, 2000; STELLA *et al.*, 2001).

2.8.6 Os Silanos do tipo Metiltrimetoxisilano (MTMS) e Octiltriatoxisilano (OCTEO)

Apesar de não serem os organossilanos mais reativos, os metoxi e etoxisilanos são os silanos organofuncionais mais amplamente utilizados para a modificação da superfície. As razões para isso incluem o fato de que eles são facilmente manipulados e os derivados do álcool são não-corrosivos e voláteis. Os metoxisilanos são capazes de reagir com substratos secos, condições apróticas (que não podem doar pontes de hidrogênio), enquanto o etoxisilano, menos reativo, exige catálise adequada para a reatividade. A baixa toxicidade do etanol como um subproduto da reação favorece os etoxisilanos em muitas aplicações comerciais. A maioria dos tratamentos superficiais com silanos organofuncionais é realizada sob condições em que a água é uma parte do meio reacional, quer diretamente adicionada ou contribuída pela água adsorvida sobre o substrato ou umidade do ambiente (GELEST, 2006). A ocorrência das ligações ao substrato aliada à hidrofobicidade está intimamente relacionada à reação de condensação. Alguns autores (STELLA *et al.*, 2001; NASSAR, 2002; ARKLES *et al.*, 1992; ARKLES, 2006) atribuem que o grau de condensação é dependente do tipo de catálise

utilizada. O uso catálise ácida conduz a aproximadamente 70% de condensação, e a básica a 90%, porém outros fatores podem influenciar na condensação, tais como: solvente, concentração dos reagentes, tipo de substituinte no precursor silano, entre outros. Estudos realizados por Nassar (2002) revelaram que a catálise ácida favoreceu uma maior porcentagem de condensação para o silano Metiltrimetoxisilano (MTMS). Já para o Octiltrióxido de silano (OCTEO), uma das formas de aplicação consiste em deposição a partir de soluções aquosas de álcool, sendo este o método mais fácil para a preparação de superfícies silanizadas. Uma solução contendo 95% de etanol e 5% de água com pH ajustado a 4,5-5,5 com ácido acético. O Silano é adicionado com agitação por um período de aproximadamente 5 minutos, tempo necessário para que ocorra a hidrólise e formação de silanol (ARKLES, 1992; PLUEDDEMANN, 1982; MITTAL, 1992).

2.9 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica, focada nos objetivos da pesquisa, contribuiu significativamente nas etapas que serão apresentadas a seguir, seja na elaboração do programa experimental ou na análise e discussão dos resultados, colaborando para maior entendimento dos resultados alcançados. Na elaboração do programa experimental a importância dessa revisão se deu tanto na escolha dos materiais (cimentos, agregados e produtos de tratamentos – tipos de silanos), quanto nos métodos adotados, sejam eles normatizados ou elaborados com base nas normas e protocolos existentes. Devido ao fato de nos estudos consultados e referentes ao uso de silanos para aplicação na construção civil abordarem sua aplicação como pintura, formando um sistema de proteção superficial (silicones hidrofugantes), não foi encontrado um protocolo de aplicação destes produtos que atendesse à expectativa deste estudo, ou seja, aplicação laboratorial através de imersão das barras de argamassa. Com isso, a metodologia desenvolvida foi baseada nas aplicações de compostos a base de lítio. Além disso, observou-se o quanto há carências de pesquisas voltadas ao uso do silano como agente mitigador da RAS devido não somente ao efeito hidrofóbico, mas também à formação de ligações químicas, durante a reação de condensação, com os grupos silanóis presentes em argamassas e concretos. Acredita-se que este trabalho contribuirá para o meio técnico e científico, oferecendo subsídios para a investigação de novos produtos que possam, a partir de estudos laboratoriais, ser estendidos a aplicações em campo, com o objetivo de combater ou mitigar a reação álcali-sílica em obras afetadas, aumentando-se assim a vida útil dessas estruturas.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

As atividades desenvolvidas no programa experimental contemplam ensaios laboratoriais em barras argamassas, algumas com potencialidade de desenvolvimento futuro da reação álcali-agregado e outras induzidas previamente à reação, sendo tratadas em três etapas distintas com produtos a base de silanos e, também, como forma de comparação, com produto químico a base de lítio. As barras foram moldadas utilizando um agregado com potencial reativo comprovado, além de um cimento com elevado teor de álcalis. O fluxograma apresentado na Figura 21 detalha as etapas do programa experimental.

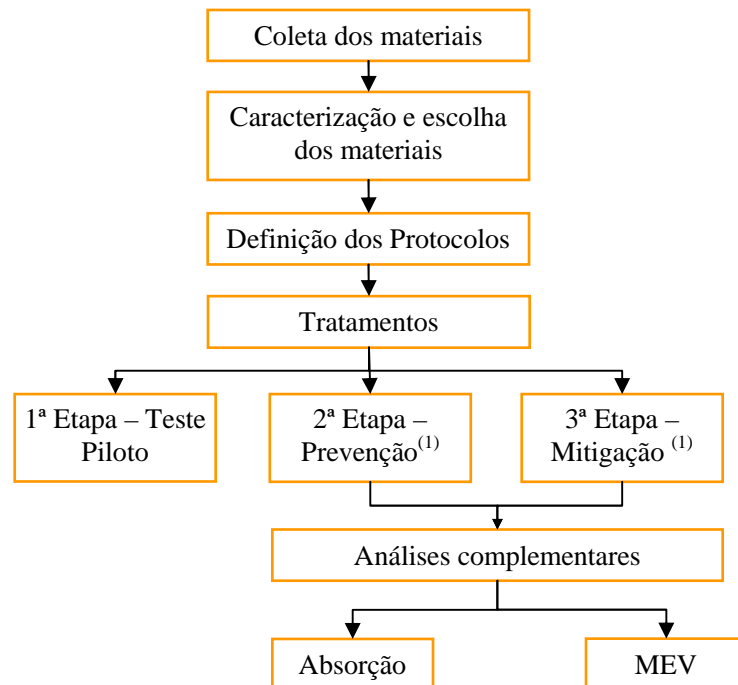


Figura 21: Fluxograma do programa experimental

NOTA (1): Os termos prevenção e mitigação são empregados na presente dissertação, tendo-se as seguintes definições:

- Tratamentos na prevenção: tratamentos feitos nas argamassas antes da manifestação do fenômeno expansivo da RAA;
- Tratamentos na mitigação: tratamentos feitos nas argamassas após a manifestação do fenômeno expansivo da RAA, atuando no combate da reação, de forma a minimizar/atenuar os efeitos deletérios e as expansões residuais.

A seleção dos materiais e métodos empregados obedeceu aos seguintes critérios:

3.1.1 Critérios para escolha dos materiais

- a) Agregados: comprovada potencialidade reativa, de preferência procedente de região com histórico de casos com estruturas afetadas pela RAA e disponibilidade de quantidade suficiente para a realização de todos os ensaios previstos no programa experimental;
- b) Cimento: isento de qualquer tipo de adição, satisfazendo aos requisitos da ABNT NBR 5732 e ou da ABNT NBR 5733, com elevado equivalente alcalino total (expresso em Na_2Oeq) e expansão em autoclave inferior a 0,20%, determinada pelo método prescrito pela ASTM C 151; e
- c) Produtos de tratamento: compostos a base de silanos (tipo metiltrimetoxisilano e octiltrióxido de silano). Os dois tipos de silanos foram escolhidos principalmente pelo fato de possuírem excelente ligação a substratos compostos por sílica, devido ao tamanho das suas partículas, facilitando assim a penetração na amostra de argamassa a ser tratada, além das suas características hidrofóbicas. Além dos silanos, empregados nos teores de 3% e 10%, foram testados três solventes diferentes, a saber: água deionizada, etanol e dimetilsulfóxido (DMSO), para verificar a resposta de cada um frente às expansões geradas. Já o produto a base de lítio, cuja ação no combate à RAS já é conhecida, foi utilizado como referência e forma de comparação da eficiência dos tratamentos com silanos.

3.1.2 Critérios para escolha dos métodos

- a) Métodos preliminares - caracterização dos materiais: realizados segundo as metodologias das normas técnicas da ABNT ou outras normas já consagradas pelo uso;
- b) Métodos de aplicação dos produtos de tratamento: definição a partir dos protocolos disponíveis na literatura e baseados nas formas de aplicação do produto a base de lítio, uma vez que não havia um protocolo específico sobre a aplicação dos silanos. Além disso, foram realizados ensaios laboratoriais para investigação dos tempos necessários para secagem e saturação das barras de argamassa (para aplicação dos tratamentos), confrontando com os dados obtidos na literatura. A partir desses estudos os procedimentos foram elaborados, considerando as particularidades de cada tipo de silano, obtidas na revisão bibliográfica.

c) Métodos pós-tratamentos – análises complementares: realizadas segundo as metodologias descritas em normas técnicas da ABNT ou procedimentos de ensaios utilizados nos Laboratórios de Furnas Centrais Elétricas S.A.

3.1.3 Variáveis

No fluxograma da Figura 22 está o detalhamento dos produtos utilizados nos tratamentos, incluindo as combinações das soluções preparadas.

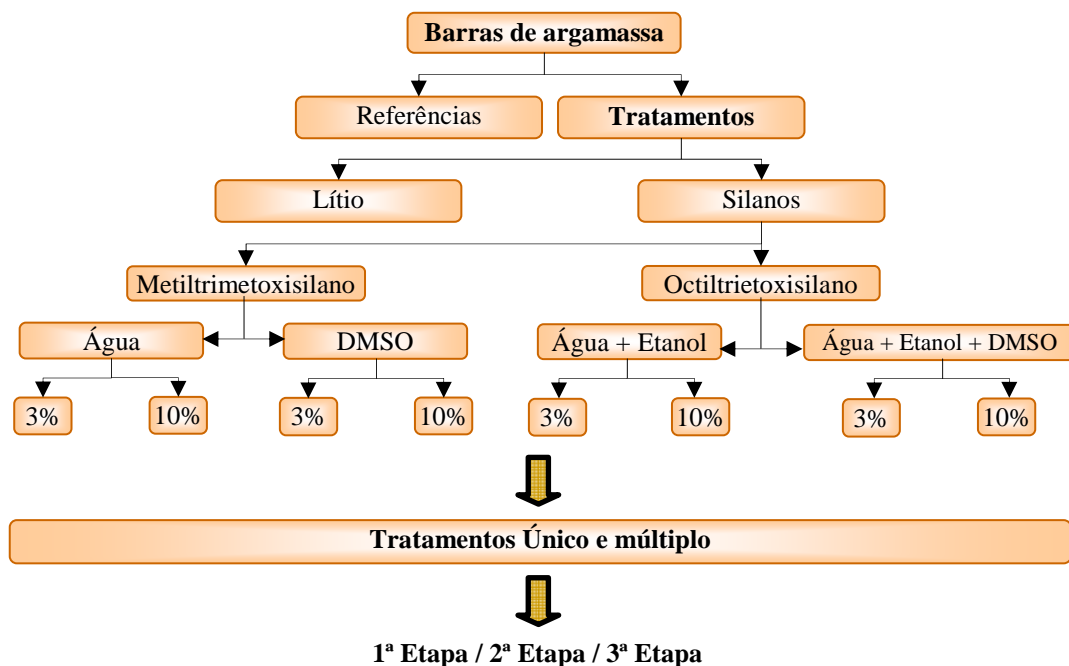


Figura 22: Programa experimental – Produtos de tratamento

Neste trabalho foram estudadas as seguintes variáveis, conforme a Figura 22:

- diferentes soluções de tratamentos (com lítio e com silanos), sendo que para as soluções com silanos houve as seguintes variações:
 - tipos de silanos: dois tipos: metiltrimetoxissilano (MTMS) e octiltriétoxissilano (OCTEO);
 - tipos de solventes : água deionizada e etanol comparada ao surfactante do tipo DMSO;
 - teores dos silanos nas soluções: 3% e 10%;
- diferentes tempos de início de tratamento: variação entre as 2ª e 3ª etapas; e
- diferentes ciclos de tratamento: tratamento único x tratamento múltiplo.

3.2 MATERIAIS

Os materiais utilizados no programa experimental estão relacionados na Tabela 2.

Para a fase inicial de caracterização (métodos preliminares) foram usados dois cimentos e cinco agregados. Já para a moldagem das barras de argamassa submetidas aos tratamentos foi usado o cimento 2 combinado com o agregado 1.

Tabela 2: Materiais usados na pesquisa

Material	Nomenclatura utilizada	Tipo
Cimentos	Cimento 1	Cimento Portland Comum (CP I-32)
	Cimento 2	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CP V-32)
Agregados	Agregado 1	Minolito
	Agregado 2	Granito
	Agregado 3	Basalto
	Agregado 4	Quartzito
	Agregado 5	Granito
Produtos de tratamento	Lítio	Produto químico à base de lítio
	Silanos organofuncionais	Metiltrimetoxisilano (MTMS) e Octiltrióxido (OCTEO)
	Solventes	Água deionizada, etanol e surfactante do tipo dimetilsulfóxido

Para escolha do cimento e agregado utilizados na moldagem das barras de argamassa que seriam submetidas aos tratamentos foi necessária a investigação preliminar de mais de um tipo de cimento e agregados e, somente após os resultados da caracterização inicial, esta escolha foi feita. Para os cimentos foram avaliados dois tipos, sendo um do tipo CP I-32 e outro do Tipo CP V-32. Foram coletados cinco agregados procedentes de regiões distintas, porém com relatos de ocorrência da RAA em estruturas de concreto. A Figura 23 apresenta os locais de coleta destes agregados.



Figura 23: Locais de coleta dos agregados

A escolha destes locais obedeceu aos seguintes critérios:

- agregados 1 e 2 - Procedentes da região do Grande Recife (PE). Neste local há várias ocorrências de reações expansivas deletérias, dentre elas diagnosticados casos de RAA em fundações de edificações urbanas da região;
- agregado 3 - Procedente de Ponta Grossa (PR). A escolha deste agregado foi baseada na revisão da literatura, segundo publicações de Tiecher (2006) e Valduga (2006), onde se verificou que esta região contém alguns basaltos que submetidos a ensaios para verificação da potencialidade reativa apresentaram valores de expansão bastante expressivos;
- agregado 4 - Procedente da UHE Jaguará, cuja observação da reação foi detectada em 1996 (Munhoz, 2008). Está localizada na divisa dos municípios de Sacramento, em Minas Gerais e Rifaina, no estado de São Paulo; e
- agregado 5 - Procedente de uma pedreira localizada na região da construção da UHE Apolônio Sales (Moxotó), cuja observação da reação foi detectada na Casa de Força, em 1980 (Munhoz, 2008). Encontra-se localizada no município de Delmiro Gouveia (AL), a 8 km da cidade de Paulo Afonso (BA).

A seguir, estão apresentados os ensaios de caracterização realizados com os cimentos e agregados empregados no estudo experimental preliminar. O esquema apresentado na Figura 24 detalha as etapas realizadas para a caracterização destes materiais.

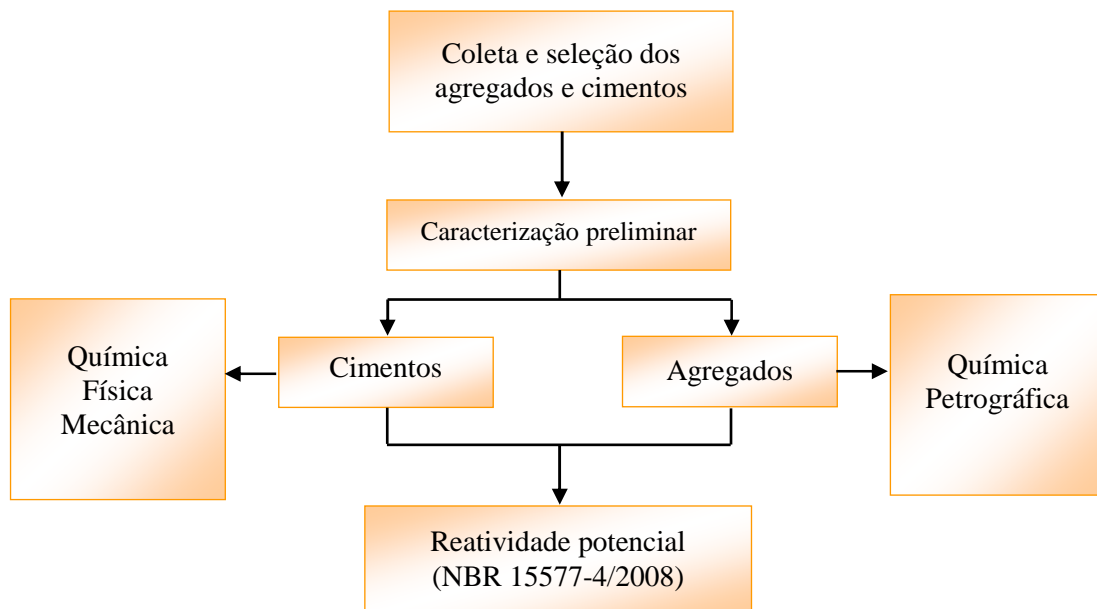


Figura 24: Esquema das etapas iniciais do programa experimental.

3.2.1 Cimentos

Os ensaios de caracterização do cimento foram realizados segundo as metodologias apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Metodologias utilizadas para realização dos ensaios de caracterização dos cimentos

Material	Característica	Ensaio realizado	Metodologia
Cimentos: CPI CP V	Química	Análise química por complexometria	NBR NM 11-2/04
		Determinação da perda ao fogo	NBR NM 18/04
		Resíduo insolúvel	NBR NM 15/04
		Anidrido sulfúrico	NBR NM 16/04
		Óxido de silício	NBR NM 11-2/04
		Cal livre	NBR NM 13/04
		Óxidos de sódio e potássio	NBR NM 17/04
		Álcalis totais	NBR NM 17/04 e NBR NM 22/04
		Álcalis solúveis em água	ASTM C-114/07
	Física	Expansibilidade em autoclave	ASTM C-151/05
		Tempos de pega	NBR NM 65/03
		Finura - peneira 75 µm (ABNT nº. 200)	NBR 11579/91
		Finura Blaine (permeabilidade ao ar)	NBR NM 76/98
		Tempos de pega	NBR NM 65/03
Granulometria a laser		IT.DCT.TC.412 ⁽¹⁾	
Mecânica	Resistência à compressão	NBR 7215/96	

NOTA ⁽¹⁾: Instrução de Trabalho utilizada no Laboratório de Concreto de FURNAS Centrais Elétricas S.A.

3.2.2 Agregados

Os ensaios de caracterização dos agregados foram realizados segundo as metodologias apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Metodologias utilizadas para realização dos ensaios de caracterização dos agregados.

Material	Ensaio realizado	Metodologia
Agregados	Análise química por complexometria	NBR NM 11-2/04
	Análise de sulfetos	IT.DCT.MR.013 ⁽¹⁾
	Análise petrográfica	NBR 15577-3/08 / ASTM C-295/08
	Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado.	NBR 15577 – Parte 4

NOTA ⁽¹⁾: Instrução de Trabalho utilizada no Laboratório de Mecânica das Rochas de FURNAS Centrais Elétricas S.A.

Os resultados dos ensaios de caracterização química, física e mecânica dos cimentos estão apresentados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5: Características químicas dos cimentos

Propriedades determinadas - Componentes Químicos (%)		Cimentos			
		CP I		CP V	
		Valores encontrados	Limites (NBR 5733/91)	Valores encontrados	Limites (NBR 5733/91)
Perda ao fogo		1,55	≤ 2,0	2,43	≤ 4,5
Resíduo insolúvel		0,35	≤ 1,0	0,56	≤ 1,0
Trióxido de enxofre (SO ₃)		2,44	≤ 4,0	3,03	≤ 3,5
Óxido de magnésio (MgO)		1,16	≤ 6,5	2,93	≤ 6,5
Dióxido de silício (SiO ₂)		20,75	-	19,03	-
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		2,56	-	2,5	-
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		4,52	-	3,8	-
Óxido de cálcio (CaO)		64,65	-	61,73	-
Óxido de cálcio livre (CaO)		3	-	1,9	-
Álcalis Totais	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,77	-	0,46	-
	Óxido de potássio (K ₂ O)	0,84	-	1,62	-
	Equivalente alcalino ⁽¹⁾	1,32	-	1,53	-
Álcalis Solúveis	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,34	-	0,17	-
	Óxido de potássio (K ₂ O)	0,75	-	0,75	-
	Equivalente alcalino ⁽¹⁾	0,83	-	0,66	-

Nota ⁽¹⁾: Equivalente alcalino em Na₂O = 0,658 K₂O + Na₂O

Tabela 6: Características físicas e mecânicas dos cimentos

Propriedades determinadas		Cimentos			
		CP I		CP V	
		Valores encontrados	Limites	Valores encontrados	Limites
Massa específica (g/cm ³)		3,13	-	3,13	-
Finura	Resíduo na peneira 200 (%)	1,3	≤ 12,0	0,1	≤ 6,0
	Resíduo na peneira 325 (%)	10,3	-	1,5	-
	Área específica (cm ² /g)	3250	≥ 2600	4460	≥ 3000
Dimensão média dos grãos (µm)		13,07	-	9,16	-
Tempo de Pega (h:min)	Início	02h00min	≥ 01h00min	03h10min	≥ 01h00min
	Fim	03h10min	≤ 10h00min	04h00min	≤ 10h00min
Água de Consistência - Pasta (%)		26,6	-	30	-
Expansão em Autoclave (%)		0,1	≤ 0,2	0,1	≤ 0,2
Resistência à Compressão (MPa)	3 dias	19,5	≥ 10,0	33,2	≥ 24,0
	7 dias	24,7	≥ 20,0	38	≥ 34,0
	28 dias	30,3	≥ 32,0 e ≤ 49,0	43,1	-

Os resultados dos ensaios de caracterização química dos agregados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Características químicas dos agregados

Propriedades determinadas - Componentes Químicos (%)		Valores encontrados				
		Agregado 1	Agregado 2	Agregado 3	Agregado 4	Agregado 5
Perda ao fogo		0,60	0,63	1,66	0,33	1,46
Óxido de magnésio (MgO)		0,33	0,42	1,14	0,21	0,72
Dióxido de silício (SiO ₂)		67,31	62,24	48,22	93,64	64,08
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		2,82	5,61	18,70	1,34	4,92
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		14,53	15,04	14,88	2,64	14,46
Óxido de cálcio (CaO)		1,42	3,02	9,68	0,16	0,74
Álcalis Totais	Óxido de sódio (Na ₂ O)	3,16	3,73	3,94	0,20	4,97
	Óxido de potássio (K ₂ O)	5,31	8,91	1,71	1,37	8,48
	Equivalente alcalino	6,65	9,59	5,07	1,10	10,56

Na Tabela B-1 contida no APÊNDICE B estão as características químicas e físicas do surfactante Dimetilsulfóxido (DMSO) e também dos dois tipos de silanos usados nesta pesquisa. Observa-se que o silano tipo MTMS apresenta estrutura molecular, massa molar e viscosidade menores que o tipo OCTEO, conferindo ao primeiro maior capacidade de penetração nos substratos.

3.3 MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO

As metodologias descritas a seguir foram divididas em três etapas, a saber:

1 – Métodos Preliminares: Referem-se aos métodos de caracterização dos agregados quanto à potencialidade reativa ligada à RAA, considerando a análise petrográfica e o ensaio de reatividade potencial pelo método acelerado em barras de argamassa. Adicionalmente foram realizadas análises para a avaliação da presença de sulfetos;

2 – Métodos de Tratamento: Referem-se à metodologia empregada na aplicação dos tratamentos e na medida das expansões da RAA, sendo dividida em 3 etapas distintas de aplicação dos produtos;

3 – Métodos Pós-tratamentos: Referem-se às análises complementares, realizadas nas barras de argamassa no período pós-tratamento, sendo os seguintes: ensaios de absorção de água e análises por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de verificar o efeito dos produtos nos poros das barras de argamassa pós-tratamento.

3.3.1 Métodos preliminares de caracterização dos agregados

Segundo a NBR 15577-1/2008, sempre que for necessário conhecer o potencial reativo dos agregados a serem utilizados deve ser realizada a avaliação conforme apresentado no fluxograma da Figura 25. A caracterização mineralógica e a análise petrográfica associadas aos ensaios expansão em barras de argamassa e prismas de concreto fornecem informações importantes para a decisão de uso do agregado.

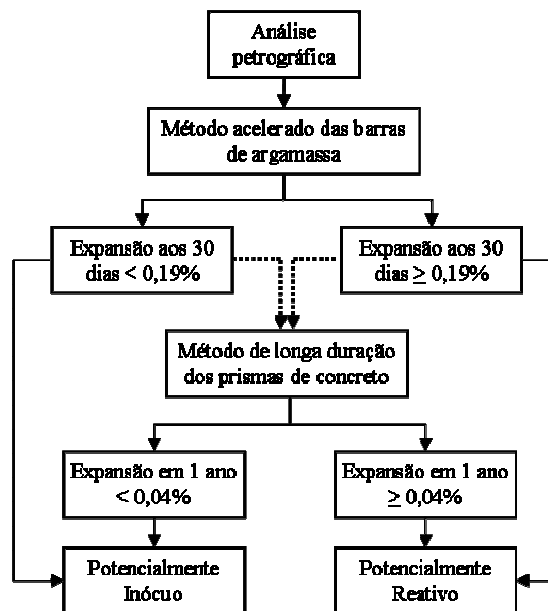


Figura 25: Fluxograma para classificação laboratorial do agregado quanto à reação álcali-agregado (Fonte: NBR 15577-1/2008)

Inicialmente, os cinco agregados foram submetidos à análise petrográfica com o objetivo de se observar os aspectos macroscópicos e microscópicos de cada amostra. Macroscopicamente, cada amostra de agregado foi classificada quanto ao tipo (se cascalho, pedrisco, fragmento de rocha, testemunho de sondagem ou pedra britada), enfatizando a cor e a estrutura (maciça, foliada, bandada ou outra). Durante a análise macroscópica, amostras foram separadas para análises por microscopia ótica. A microscopia ótica é o método mais tradicional empregado na identificação mineral e permite uma série de funções tais como: estudar a textura do mineral, identificar as fases presentes e suas distribuições e determinar a forma, tamanho de partículas e grãos e a presença de opacos. Uma variedade de propriedades, exibidas por cada

fase mineral, pode ser estudada usando o microscópio ótico. Foram usadas as seguintes técnicas nesta pesquisa:

- microscopia ótica de luz refletida cujo objetivo foi o de identificar os minerais opacos, principalmente sulfeto; e
- microscopia ótica de luz transmitida objetivando conhecer no mínimo as seguintes características das rochas: textura, granulação (grossa, media ou fina), composição mineralógica e a presença (ou ausência) de minerais e fases deletérias quanto à RAA.

Em seguida foram realizados ensaios para determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado.

3.3.1.1 Microscopia ótica de luz refletida

A análise microscópica nos agregados foi realizada para verificação da presença de sulfetos nas amostras, pois no processo de alteração (oxidação) destes elementos, são liberados íons sulfato que podem reagir com a pasta de cimento gerando produtos expansivos, levando à deterioração a estrutura de concreto, podendo mascarar as expansões causadas pela RAA. Este processo ocorre em condições propícias tais como: elevadas umidade e temperatura do ambiente, presença de oxigênio e altos teores de ferro nos sulfetos (SIGNINI *et al.*, 2003; GOMIDES, 2009). Segundo Gomides (2005), os agregados provenientes de rochas contendo sulfetos são favoráveis a tornar-se uma fonte interna de íons sulfatos, levando à deterioração das estruturas de concreto por reações químicas com os compostos oriundos da hidratação do cimento. Além da liberação desses íons agressivos, o próprio processo de alteração dos sulfetos, sob condições propícias, pode também desencadear outras manifestações patológicas.

Algumas manifestações do fenômeno patológico decorrente da oxidação dos sulfetos nas estruturas de concreto são semelhantes aos da RAA: presença de fissuras mapeadas superficiais; eflorescências brancas superficiais; expansões tanto devidas à formação dos sulfatos de ferro hidratados e hidróxidos de ferro quanto à formação de produtos neoformados, além da redução do pH do concreto devido ao consumo de hidróxidos de cálcio do sistema (HASPARYK *et al.*, 2005a; SILVA *et al.*, 2007d).

Somando-se a isso, segundo a NBR 15577-3/2008, dentre os opacos, os sulfetos merecem atenção especial, pois podem levar a manifestações patológicas alheias à RAA. Logo, de forma a evitar possíveis dúvidas e interpretações equivocadas quanto às expansões obtidas no

estudo, as cinco amostras foram preparadas de forma a obter duas seções polidas (A e B) representativas dos agregados, que foram em seguida submetidas a análises de microscopia ótica por luz refletida. Esta análise teve como objetivo a identificação dos tipos de minerais sulfetados presentes nos opacos e uma avaliação semiquantitativa dos sulfetos. Para tal análise utilizou-se o Microscópio ótico Axiolab 40, da marca Zeiss, com luz refletida, conforme a Figura 26.



Figura 26: Detalhe da Microscopia ótica de luz refletida. (a) Microscópio ótico de luz refletida, marca Zeiss, modelo Axiolab 40; (b) Seções polidas para análises

3.3.1.2 Microscopia ótica de luz transmitida

As análises petrográficas por microscopia ótica de luz transmitida foram realizadas a partir de lâminas delgadas de rocha confeccionadas sobre porta-amostra de vidro, com aproximadamente 30 μm de espessura. Essas lâminas foram analisadas utilizando o microscópio ótico de luz transmitida, marca LEICA, modelo ORTOLUX II POL-BK, conforme Figura 27.

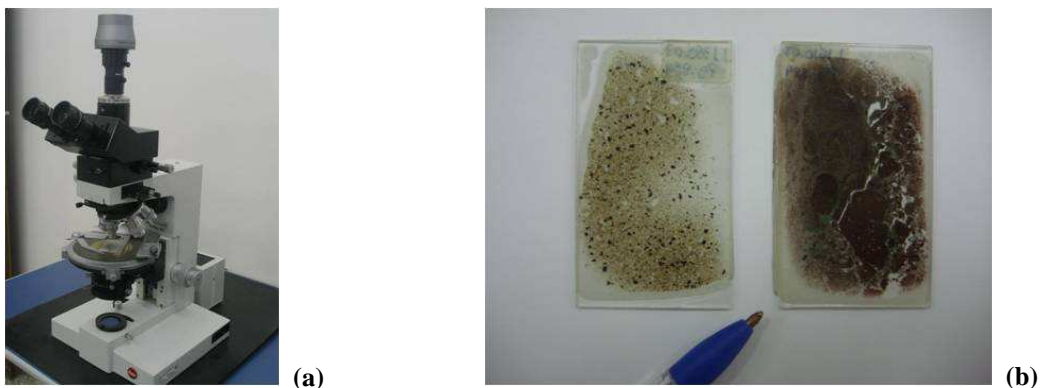


Figura 27: Detalhe da Microscopia ótica de luz transmitida. (a) Microscópio ótico de luz transmitida, marca LEICA, modelo ORTOLUX II POL-BK; (b) Lâminas delgadas para análises.

Ao analisar as seções delgadas ao microscópio foram registradas as seguintes características das rochas, segundo prescrição da NBR 15577-3/2008:

- textura;
- granulação, classificando-a em grossa, média ou fina;
- composição mineralógica: minerais principais e subordinados;
- presença (ou ausência) de minerais e fases deletérios quanto à RAA;
- classificação do agregado quanto à RAA.

A fim de registrar as análises petrográficas, foram realizadas fotomicrografias das lâminas em questão, tanto com nicóis cruzados (nX), como com nicóis paralelos (n//), e estão mostradas no item 4.2 do Capítulo 4 – Análise e discussão dos resultados.

3.3.1.3 Reatividade potencial dos agregados

Conforme mencionado na NBR 15577-1/08, a análise petrográfica e a caracterização mineralógica isoladas não são suficientes para avaliar a expansão potencial deletéria devida à reação álcali-agregado, mas fornecem informações importantes para essa avaliação. Além disso, outros fatores exercem grande influência na velocidade de reação álcali-agregado, tais como: umidade, temperatura, tamanho e porosidade das partículas reativas que influem de forma complexa, de modo que, dependendo das condições, o mesmo agregado contendo minerais deletérios pode ou não ser potencialmente reativo e a previsão segura de sua reatividade quando em uso é bastante difícil (HASPARYK, 1999).

Dentro da sequência de procedimentos para a verificação da reatividade potencial do agregado encontra-se na norma supracitada a caracterização mineralógica e a análise petrográfica associadas aos ensaios de expansão em barras de argamassa e prismas de concreto. Neste trabalho as expansões dos agregados foram avaliadas a partir dos ensaios em barras de argamassa pelo método acelerado, prescrito pela NBR 15577-4/2008. O teste acelerado em barras de argamassa foi inicialmente desenvolvido por Oberholster e Davies no Instituto Nacional de Pesquisas para Construção na República de África do Sul, aproximadamente 20 anos atrás. Thomas *et al.* (2006) comentam que, embora seja um método amplamente usado na América do Norte, geralmente ele é considerado bastante severo na forma como identifica muitos agregados como reativo, apesar de ter boa correlação com o desempenho no campo e com testes de expansão de prisma concretos. Para os autores, este teste só deveria ser usado para aceitar e não rejeitar os agregados. Porém, a vantagem deste

teste é que através dele é possível, em curto prazo, realizar a análise do comportamento deletérios dos agregados.

Segundo a NBR 15577-1/08, quando o resultado obtido nesse ensaio indicar expansão menor que 0,19% aos 30 dias, o agregado pode ser considerado potencialmente inócuo para uso em concreto. Caso a expansão obtida no ensaio acelerado seja maior ou igual que 0,19% aos 30 dias, o agregado é considerado potencialmente reativo nesse ensaio. Nesse caso, além da análise de risco a ser realizada, pode-se proceder da seguinte forma:

- realizar o ensaio em prismas de concreto para confirmação ou não da potencialidade reativa do agregado, prevalecendo o seu resultado sobre o resultado do ensaio acelerado;
- avaliar a mitigação da expansão;
- avaliar a possibilidade de uso de outro agregado, reiniciando todo o processo de avaliação.

Para comprovação do potencial reativo dos agregados utilizados na pesquisa, inicialmente, antes dos ensaios referentes à aplicação dos tratamentos, foi realizado o ensaio de reatividade seguindo a metodologia prescrita na NBR 15577-4/2008. O objetivo deste estudo foi a verificação do comportamento expansivo dos agregados durante os 30 dias, pois para melhor observação da ação eficaz dos produtos de tratamento era necessário que a combinação do cimento e agregado escolhida para as próximas etapas apresentasse expansões acentuadas. Portanto foram realizados dez ensaios de reatividade potencial utilizando os dois cimentos combinados com os cinco agregados listados na Tabela 2. Os agregados foram reduzidos a areia artificial para a realização dos ensaios, conforme limites granulométricos expostos na Tabela 8.

Tabela 8: Frações granulométricas dos agregados para o ensaio da NBR 15577-4

Peneira com abertura de malha (ABNT NBR NM ISO 3310-1)		Quantidade de material em massa	
Passante	Retido	%	g
4,75 mm	2,36 mm	10	99,0
2,36 mm	1,18 mm	25	247,5
1,18 mm	600 µm	25	247,5
600µm	300 µm	25	247,5
300µm	150 µm	15	148,5

De acordo com o método utilizado, três barras de argamassa foram confeccionadas nas dimensões de 25 mm x 25 mm x 285 mm, relação cimento:agregado igual a 1:2,25 e relação água/cimento de 0,47 (em massa). Após moldagem das barras, as mesmas foram curadas por 24 horas em câmara úmida seguidas por 24 horas de imersão em água a 80°C; após este período as barras foram imersas em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1N, e temperatura de 80°C. As barras foram medidas periodicamente até a idade de 30 dias e os resultados expressos em porcentagem de expansão, correspondendo à média das três barras. Embora a análise e discussão dos resultados obtidos nesta etapa do estudo estejam apresentados no próximo capítulo, para melhor entendimento da escolha dos materiais para as próximas etapas, a seguir, estão apresentados resumidamente os comportamentos expansivos frente à reatividade das combinações de cimento e agregados ensaiadas.

Os resultados dos ensaios de reatividade potencial para os dois cimentos combinados com os cinco agregados indicaram maiores expansões médias, aos 30 dias de idade, para as combinações com o cimento do tipo CP-V. Com esse cimento, tendo como referência o limite estabelecido pela NBR 15577-1/08 (19% aos 30 dias), verifica-se que as expansões médias obtidas nesta idade indicaram que os agregados 2 e 5 são Potencialmente Inócuos e os agregados 1, 3 e 4 são Potencialmente Reativos. Embora o agregado 4 tenha apresentado maior expansão aos 30 dias (0,99%), optou-se em utilizar em todas as demais etapas da pesquisa o agregado 1, com expansão de 0,65% aos 30 dias, devido à quantidade disponível para uso e que seria necessária para realização de todos os ensaios. Assim sendo, os programas experimentais descritos a seguir foram todos realizados com o cimento CP V combinado com o agregado 1, do tipo milonito. Mais discussões a respeito dos resultados de reatividade obtidos nesta primeira etapa serão apresentadas no próximo capítulo.

3.3.2 Métodos de tratamento

Conforme mostrado no Fluxograma geral do programa experimental (Figura 21), os tratamentos foram divididos em três etapas, a saber:

- 1ª Etapa – Teste Piloto
- 2ª Etapa – Prevenção; e
- 3ª Etapa – Mitigação.

Para cada etapa de tratamento foram moldadas 72 barras de argamassa (24 ensaios) segundo o método acelerado prescrito pela NBR 15577-4/2008, conforme descrito anteriormente,

totalizando 216 barras. Cada ensaio é composto por 3 barras (3 réplicas). Para as 2ª e 3ª etapas, uma vez que o processo de expansão não seria acelerado pela imersão das barras na solução de NaOH, uma opção para elevar o teor de álcalis do cimento seria dissolver na água de amassamento uma quantidade específica de NaOH de forma a obter o valor de 1,25% de equivalente alcalino total em Na₂O, conforme contemplado na parte 6 da NBR 15577/2008, para ensaios de prismas de concreto. Porém, devido ao fato de o equivalente alcalino, expresso como Na₂O_{eq}, por massa de cimento, apresentado na Tabela 5 ser superior a 1,25% não foi necessário acrescentar NaOH à água de amassamento da argamassa em nenhuma etapa. Devido à quantidade de fôrmas disponíveis, as moldagens de cada etapa foram realizadas em 3 dias consecutivos sendo moldadas 24 barras (8 ensaios) por dia. Em todos os casos os tratamentos foram divididos em: aplicação única e múltipla, sendo que para aplicação única foram separadas 36 barras e as outras 36 restantes foram usadas para a aplicação múltipla. Dessas 36 barras, foram separadas 9 amostras para as referências e as 27 barras restantes foram submetidas aos tratamentos conforme indicados na Figura 22. As referências foram divididas da seguinte forma:

- R1 – 3 barras ficam no ataque até o final dos ensaios;
- R2 – 3 barras ficam na câmara úmida cobertas com filme plástico; e
- R3 – 3 barras ficam imersas em água deionizada durante a aplicação dos tratamentos.

A Tabela 9 mostra as condições de armazenamento de todas as barras durante as fases dos ensaios. Essas condições podem ser visualizadas nos fluxogramas das Figuras 31, 33 e 40, que representam as metodologias referentes às 1ª, 2ª e 3ª etapas, respectivamente.

Tabela 9: Condições de armazenamento das barras durante os ensaios

Barras	Barras/tipo de aplicação		Fases dos ensaios		
	Única	Múltipla	Pré-tratamento	Tratamento	Pós-tratamento
R1	3 barras	3 barras	Todas as barras nas mesmas condições, de acordo com cada Etapa (1ª, 2ª ou 3ª).	Permanecem no ataque, de acordo com cada Etapa (1ª, 2ª ou 3ª).	
R2	3 barras	3 barras		Filme plástico e câmara úmida	Voltam para o ataque
R3	3 barras	3 barras		Imersão em água deionizada – Aplicações única ou múltipla	
Tratamentos ⁽¹⁾	27 barras ⁽²⁾	27 barras ⁽²⁾		Imersão nas soluções de tratamento – Aplicações única ou múltipla	
Total	36 barras	36 barras	Notas: (1) Tratamentos divididos conforme a Tabela 10. (2) 9 tratamentos, sendo 3 barras para cada solução.		

Para as três etapas, as referências R1 serviram para acompanhar a evolução das expansões das barras até o final dos ensaios, para verificar se não estavam estabilizando, por isso ficaram no ataque durante todo o período. As referências R2 foram cobertas com filme plástico e colocadas na câmara úmida assim que começaram os tratamentos das demais barras sendo que, três destas amostras ficaram na câmara úmida até o término do tratamento único e em seguida retornaram para o ataque na mesma data. As outras três barras restantes ficaram na câmara úmida até o término do tratamento múltiplo que continuou em andamento e na sequência retornaram para o ataque na mesma data de retorno das tratadas. As referências R3 são as barras que serviram de comparação quando da avaliação da eficiência dos tratamentos, uma vez que foram submetidas às mesmas condições de secagem e saturação. Com os resultados de R1 e R2 pode-se verificar a influência da condição de armazenagem das barras, comparando-as à R3 no desenvolvimento das expansões oriundas da RAA.

Todos os tratamentos foram realizados através de imersão das barras em recipientes plásticos (caixas), com capacidade de aproximadamente 5 litros cada, sendo imersas 6 barras em cada um, isto é, 3 barras para tratamento único e 3 barras para tratamento múltiplo. As barras foram imersas nas soluções de forma que suas disposições dentro das caixas permitissem que todas as suas faces ficassem em contato com a solução, ou seja, ficaram apoiadas a 2 cm do fundo e cobertas pelo líquido em 3 cm.

As soluções com as combinações dos silanos com solventes foram preparadas conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Combinações das soluções de tratamento

Silano organofuncional	Solvente	% do silano	Nomenclatura
Metiltrimetoxisilano (MTMS)	Água deionizada	3	MTMS-1
		10	MTMS-2
	Dimetilsulfóxido	3	MTMS-3
		10	MTMS-4
Octiltriethoxisilano (OCTEO)	Solução contendo 95% de Etanol e 5% de água deionizada	3	OCTEO-1
		10	OCTEO-2
	Solução contendo 45% de Etanol e 5% de água deionizada e 50% de Dimetilsulfóxido	3	OCTEO-3
		10	OCTEO-4

Inicialmente, para determinação das porcentagens dos solventes indicadas na Tabela 10, foram realizados testes experimentais preliminares ocorridos em laboratório. Durante esses testes observou-se que para porcentagens maiores de água deionizada não era possível a mistura com o silano do tipo octiltriétoxissilano, mesmo após agitação. Assim as porcentagens foram adotadas com base na literatura (ARKLES, 1992; PLUEDDEMANN, 1982; MITTAL, 1992), conforme apresentado na revisão bibliográfica. Para que ocorresse a hidrólise foi necessário o controle do pH das soluções, que deveria estar inicialmente entre 4,4 a 5,5. Soluções com pH maiores que o indicado foram ajustadas com ácido acético.

Os tempos de secagem e saturação das barras foram definidos a partir da revisão bibliográfica realizada, de acordo com os trabalhos realizados por Thomas e Stokes (2004), Barborak (2005) e Hasparyk (2005), onde se investigou os protocolos existentes para a aplicação dos tratamentos. Além disso, foram feitos testes laboratoriais para a investigação dos tempos de secagem e saturação de barras de argamassa e o procedimento seguido bem como os resultados estão apresentados no Apêndice C. Com base nesses estudos adotou-se para a parte experimental desta pesquisa, nas três etapas, os tempos: 10 dias secando em ambiente de laboratório controlado a temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa do ar a $50\% \pm 5\%$, seguidos por 7 dias de imersão nas soluções de tratamento. A Figura 28 apresenta os detalhes dos tratamentos.

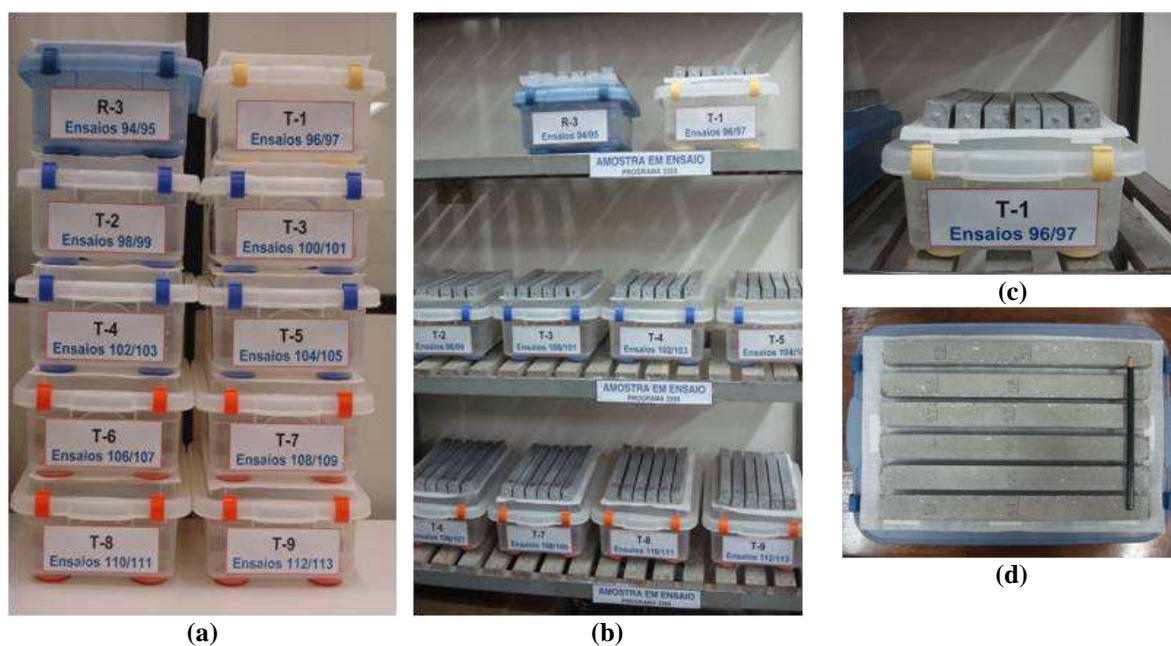


Figura 28: Detalhe dos Tratamentos. (a) Recipientes de tratamento; (b) Barras em processo de secagem; (c) Detalhe das barras em processo de secagem; (d) Vista superior das barras secando.

A seguir estão descritas as metodologias de tratamento, para as 1ª, 2ª e 3ª etapas:

3.3.2.1 1ª Etapa – Teste Piloto

Este programa experimental foi elaborado com base na NBR 15577-4/2008, nos resultados obtidos nas etapas de caracterização inicial, na revisão bibliográfica realizada, onde se investigou os protocolos existentes para a aplicação dos tratamentos, além dos ensaios de investigação dos tempos de secagem e saturação de barras de argamassa. Propôs a aplicação dos produtos de tratamento nas barras de argamassa quando estas atingissem uma determinada expansão cujo valor indicasse o comportamento potencialmente reativo. Atingido esse valor, as barras que estavam expostas à solução de NaOH ($1,00 \pm 0,01N$) a $80 \pm 2^\circ C$ foram retiradas da solução e tratadas com as soluções de tratamento propostas.

3.3.2.1.1 Metodologia

Após moldagem, as barras foram curadas por 24 horas em câmara úmida, seguidas por 24 horas de imersão em água a $80^\circ C$. Em seguida foram imersas em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1N, e temperatura de $80^\circ C$. Na idade de 16 dias, quando atingiram expansões médias de 0,31%, foram retiradas da caixa de reatividade e deixadas por um período de 4 horas em ambiente de laboratório controlado a temperatura de $23^\circ C \pm 1^\circ C$ e umidade relativa do ar a $50\% \pm 5\%$, para resfriamento. Após o resfriamento, as superfícies das barras foram lavadas utilizando escova para retirada de possíveis agentes que poderiam impedir a entrada dos produtos de tratamento. É importante ressaltar que aos 16 dias de idade as 72 barras apresentaram expansão média de 0,315%, com desvio padrão de 0,007%, coeficiente de variação de 2,3%, expansão máxima de 0,334% e mínima de 0,3080% e amplitude de 0,026%. De acordo com a NBR 15577-4/2008, os resultados entre dois ensaios realizados no mesmo laboratório e com amostras do mesmo agregado não devem diferir em mais de 8,3% da expansão média. Como os valores de expansão individuais das barras de argamassa na idade de 16 dias encontravam-se dentro desse limite, optou-se em não realizar, nessa etapa, tratamento estatístico a fim de tornar a amostragem mais uniforme antes da aplicação dos tratamentos. Após a limpeza da superfície das barras, foram preparadas as soluções de tratamento conforme a Tabela 10. As referências R3 foram colocadas em imersão em água deionizada e as demais nas soluções de tratamento, conforme apresentado na Figura 29.

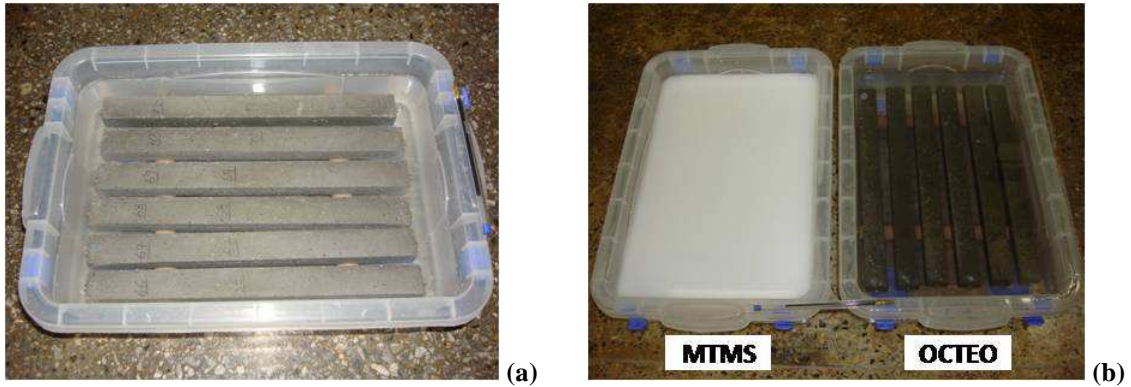


Figura 29: Recipientes plásticos contendo as barras. (a) Referência na água deionizada (b) MTMS: solução de metiltrimetoxissilano (10%) e OCTEO: octiltriétoxissilano (10%), água e etanol.

Ficaram imersas por 7 dias nas soluções e, ao final desse período, as expansões foram medidas e 3 barras de cada caixa foram separadas e levadas à caixa de reatividade contendo solução de hidróxido de sódio ($1 \pm 0,01$ N) e temperatura a $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. As expansões foram monitoradas por um período de 30 dias pós-tratamento. As barras de referência, imersas em água deionizada, também seguiram este mesmo critério. As 3 barras restantes de cada recipiente voltaram à solução de tratamento para continuidade dos ciclos da aplicação múltipla. Neste caso, foram realizados mais dois ciclos de saturação (7 dias) e secagem (10 dias), intercalados entre si. Ao final do último ciclo de saturação do tratamento múltiplo, as expansões foram medidas e as barras foram levadas à caixa de reatividade contendo solução de hidróxido de sódio ($1 \pm 0,01$ N) e temperatura a $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ para a continuidade do monitoramento das expansões por um período de 30 dias, conforme realizado no tratamento único. A Figura 30 apresenta as barras após o tratamento e colocadas na caixa de reatividade.

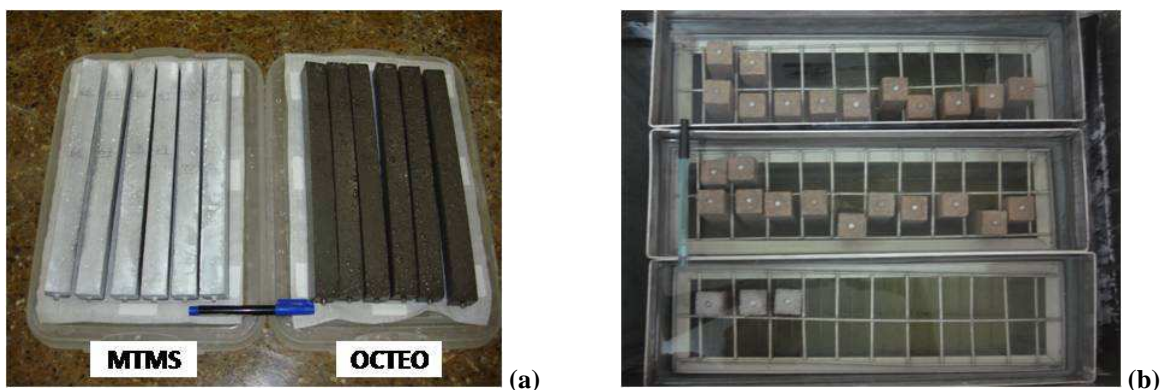


Figura 30: Detalhe das barras de argamassa tratadas. (a) Barras pós-tratamento com as soluções de MTMS e água (10%) e OCTEO, água e etanol (10%); (b) Barras na caixa de reatividade.

Os cálculos finais das expansões foram realizados considerando cada condição de cada tratamento e os resultados foram expressos em porcentagem de expansão, correspondendo à média das três barras. No fluxograma da Figura 31 está apresentado o programa experimental executado nesta fase da pesquisa.

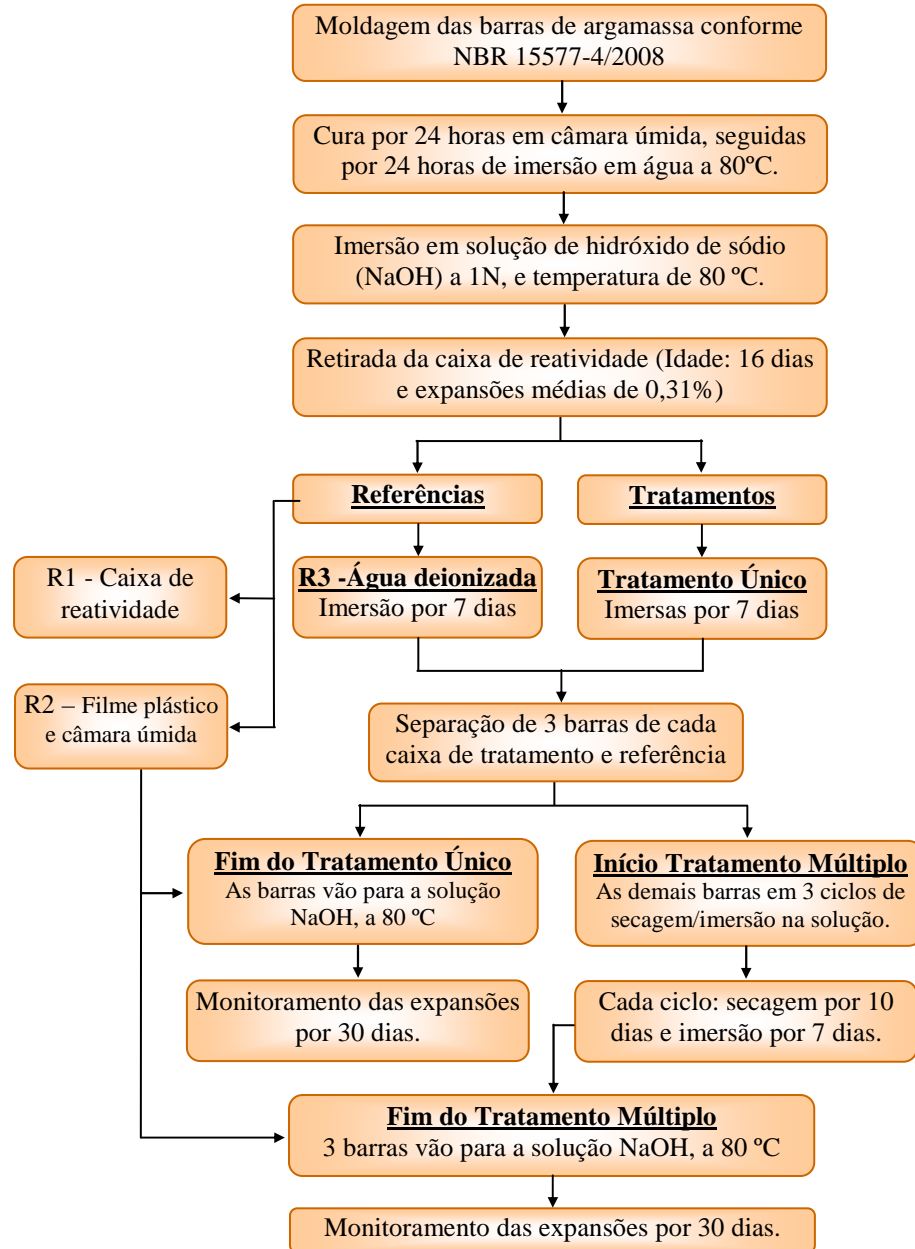


Figura 31: Fluxograma do programa experimental -1ª Etapa

3.3.2.2 2ª Etapa – Prevenção

Este programa experimental, elaborado com base na metodologia da 1ª Etapa, descrita anteriormente, propôs a aplicação dos produtos de tratamento antes que as barras de

argamassa fossem expostas à solução de NaOH ($1 \pm 0,01$ N) a $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e com isso a verificação da atuação destes produtos na prevenção da reação álcali-agregado. Além disso, antes da imersão das barras nas soluções de tratamento e após o período de saturação, as barras passaram por um período de secagem, conforme o esquema apresentado na Figura 32.

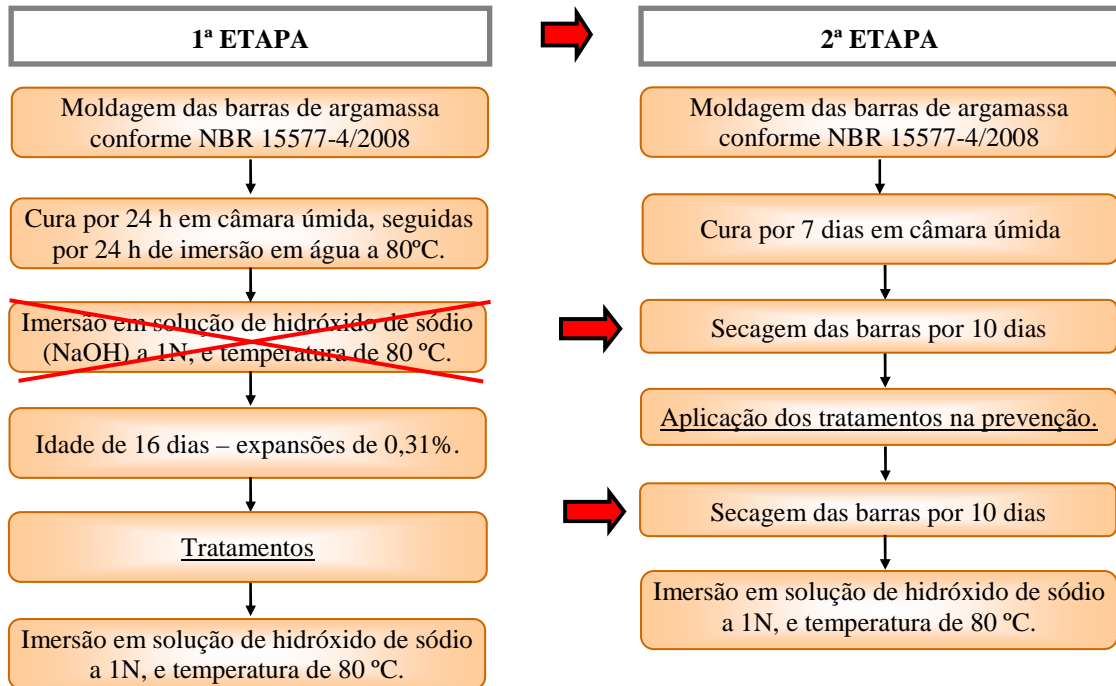


Figura 32: Mudança no programa experimental da 1ª Etapa para a 2ª Etapa

3.3.2.2.1 Metodologia

A moldagem das barras também seguiu a metodologia prescrita na NBR 15577-4/2008. Após a desmoldagem (1 dia de idade) as barras foram curadas por 7 dias em câmara úmida onde não foi possível verificar aumento de seus comprimentos (expansão) até esse período. Em seguida foram colocadas para secagem em ambiente de laboratório (temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa do ar a $50\% \pm 5\%$) durante 10 dias seguidos por 7 dias de tratamento, de acordo com a metodologia de aplicação descrita anteriormente, na 1ª etapa. Os aspectos das barras após a imersão nas soluções de tratamento foram semelhantes aos das barras da 1ª Etapa, conforme apresentado na Figura 29, para as barras tratadas com as soluções de metiltrimetoxisilano e água (10%) e octiltrietoxisilano, água e etanol (10%). O diferencial nesta parte da 2ª Etapa é que tanto para o tratamento único, como para o múltiplo, antecedendo ao retorno das barras para a caixa de reatividade (pós-tratamento) contendo solução de hidróxido de sódio NaOH ($1,00 \pm 0,01$ N) e temperatura a $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, as barras passaram pelo processo de secagem por 10 dias para que as ligações químicas ocorridas

durante o tratamento se fortificassem (TOSUN *et al*, 2008). Após o retorno das barras à caixa de reatividade, as expansões foram monitoradas por um período de 30 dias, pois várias barras já estavam muito fissuradas e empenadas. A Figura 33 apresenta o fluxograma do programa experimental completo executado nesta fase da pesquisa.

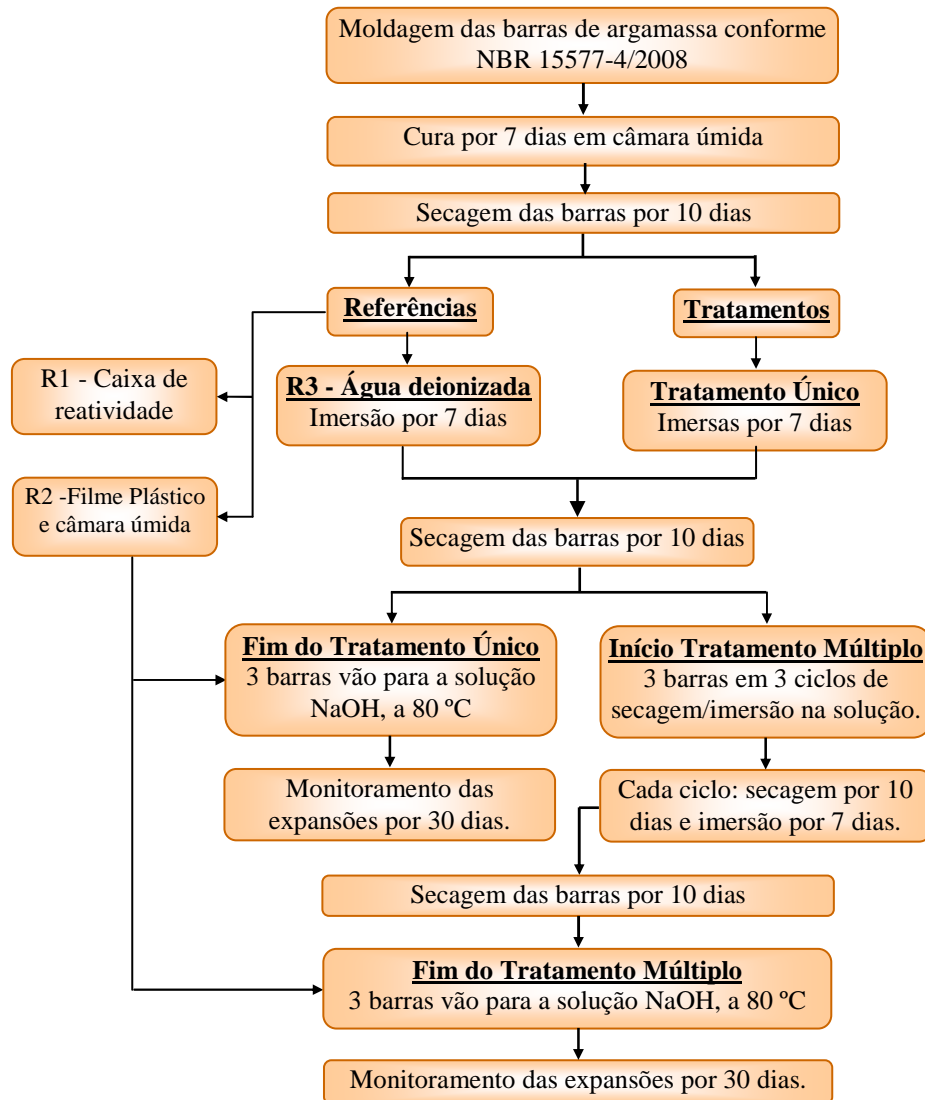


Figura 33: Fluxograma completo do programa experimental -2ª Etapa

3.3.2.3 3ª Etapa – Mitigação

A metodologia descrita neste programa experimental foi elaborada com base nos métodos das 1ª e 2ª Etapas, e previu a aplicação dos produtos de tratamentos em barras de argamassa, de forma a atuarem na mitigação das expansões das amostras já atacadas pela RAA. O programa desta etapa também contemplou os tratamentos único e múltiplo. Foi então proposta a aplicação dos produtos de tratamento em barras de argamassa moldadas conforme a NBR

15577-4/2008, porém as barras foram levadas ao ensaio de expansão através do método acelerado já utilizado em prismas de concreto. O método acelerado para prismas de concreto não é normatizado, mas foi realizado com base na NBR 15577-6/2008, alterando-se apenas a temperatura para 60°C com o objetivo de reduzir o tempo de ensaio de 365 dias (1 ano) para 90 dias (3 meses). Também, como referência, utilizou-se a norma ASTM C-227:2007, cujo método tem por objetivo investigar a reação álcali-sílica por meio do estudo da variação de comprimento de barras de argamassa estocadas em recipiente hermeticamente fechado, com atmosfera saturada de vapor d'água a uma temperatura de aproximadamente 38°C. A mudança ocorreu principalmente nas primeiras etapas, conforme apresentado na Figura 34.

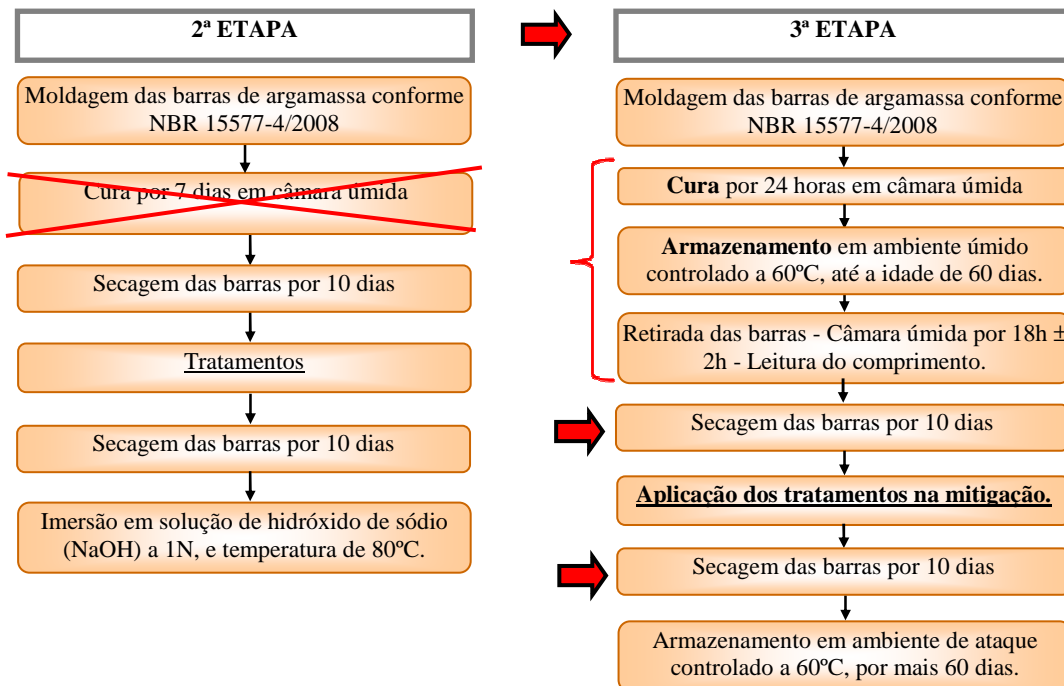


Figura 34: Mudança no programa experimental da 2ª etapa para a 3ª Etapa

3.3.2.3.1 Metodologia

Após os 3 dias de moldagens, as 72 barras foram curadas por 24 horas em câmara úmida e em seguida desformadas. Com a realização da primeira leitura de referência, as barras foram numeradas sequencialmente (barras de nº 571 a 642) e colocadas verticalmente dentro dos recipientes para armazenamento, hermeticamente fechados, de forma a manter uma elevada umidade interna e dispostos em ambiente com temperatura controlada de $60^{\circ}\text{C} \pm 2,0^{\circ}\text{C}$, onde permaneceram até a data da aplicação dos tratamentos, sendo retiradas apenas para a realização das leituras de seus comprimentos. Estas leituras foram realizadas em média três vezes por semana, até a idade de 60 dias, contados a partir da moldagem das barras de argamassa. A Figura 35 apresenta as barras na caixa a 60°C e após retirada da caixa.

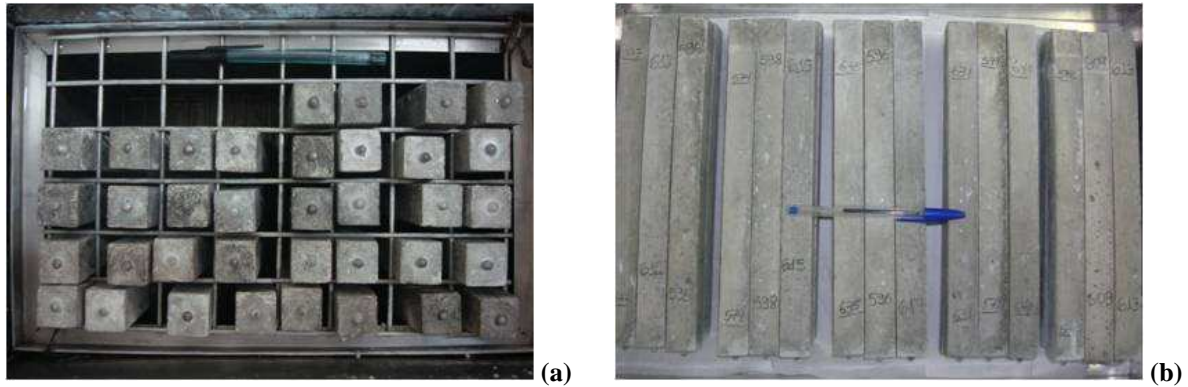


Figura 35: Barras de argamassa tratadas. (a) Barras na caixa a 60°C; (b) Barras separadas para secagem, após serem retiradas da caixa.

A escolha da idade de 60 dias para tirar as barras da caixa e tratá-las se deu pelas observações do seu comportamento expansivo até essa data, que continuavam com expansões crescentes. Como o objetivo do programa experimental foi o de verificar a ação dos produtos de tratamento em amostras já atacadas pela RAA, de forma a mitigar o fenômeno expansivo residual, não convinha adotar idades inferiores uma vez que a ação do produto na prevenção já estava sendo verificada na 2ª Etapa. A princípio, a referência seria seguir o especificado na ASTM C-33:2008, para o método da ASTM C227, que indica que enquanto não se esclarece uma faixa entre combinações reativas ou não reativas, expansões que excederem 0,05% aos 3 meses ou 0,10% aos 6 meses são consideradas excessivas, podendo produzir reações nocivas. Porém, aos 2 meses, no método empregado nesta 3ª etapa, as expansões médias já haviam atingido o valor de 0,13%, superior ao supracitado e, algumas barras, embora poucas, já estavam com tendência de estabilização das expansões. A Figura 36 apresenta o comportamento individual das 72 barras, aos 60 dias.

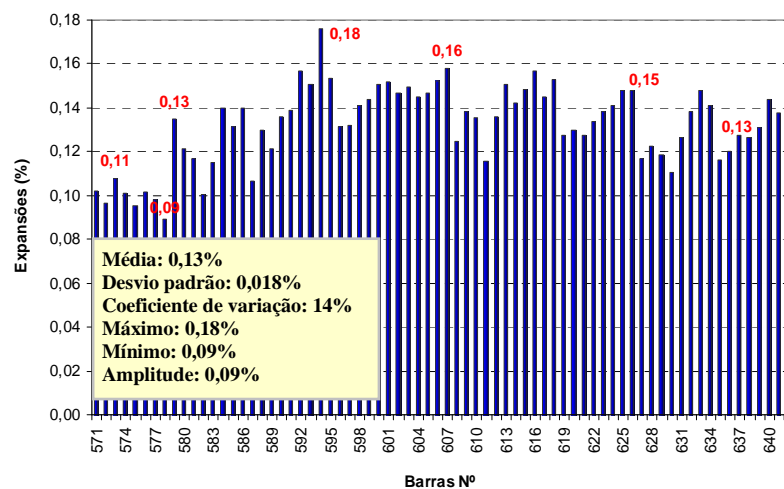


Figura 36: Comportamento individual das 72 barras, aos 60 dias.

Analisando-se os resultados individuais, ao longo do tempo de ensaio, observou-se que algumas barras estavam com tendência de estabilização das expansões (Ex.: Figura 37a) e as demais ainda com tendência ao crescimento (Ex.: Figura 37d). Avaliando-se a dispersão dos resultados notou-se ainda que algumas réplicas (conjunto de 3 barras) possuíam desvio padrão e coeficiente de variação menores (Ex.: Figuras 37a e 37d) enquanto outras possuíam esses parâmetros mais elevados em comparação aos citados anteriormente (Figura 37b).

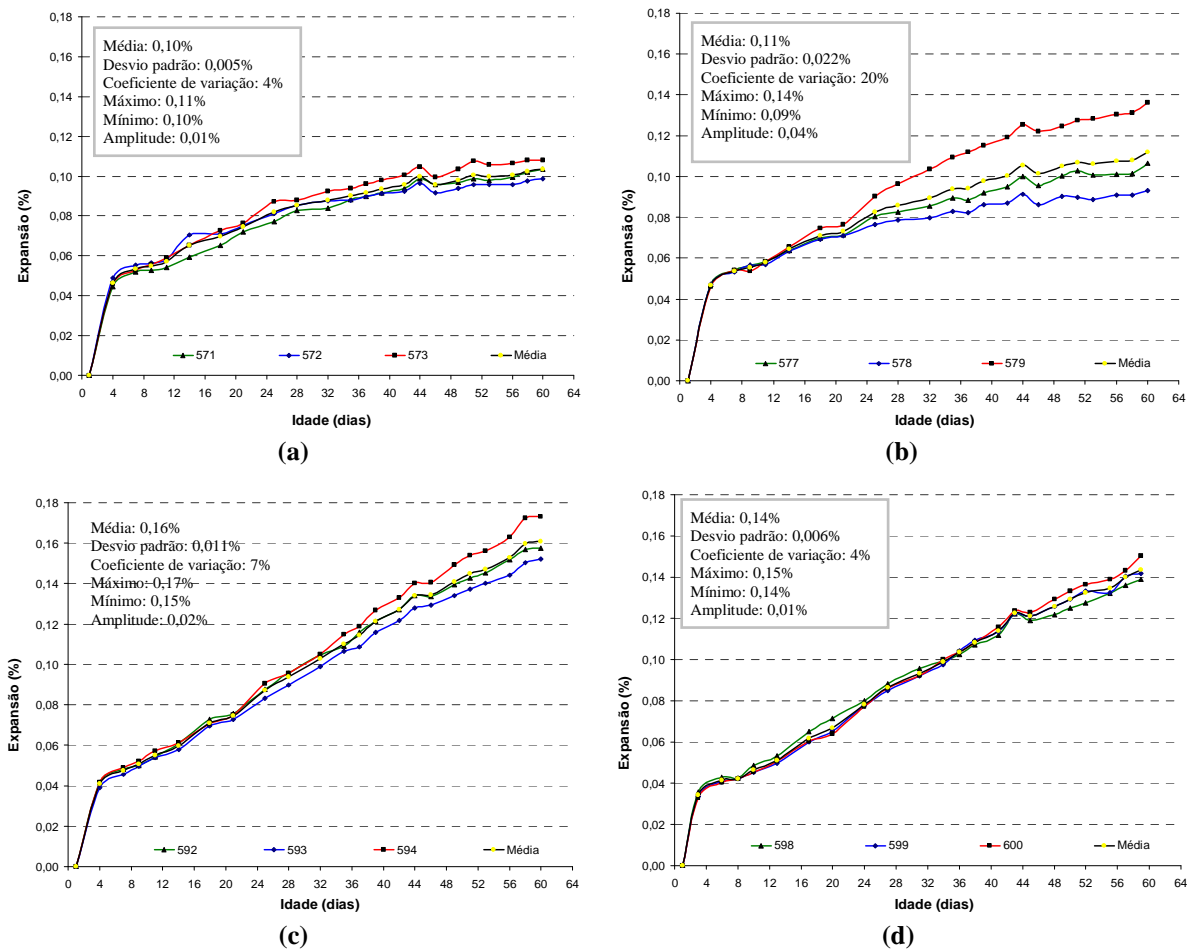


Figura 37: Comportamento expansivo das barras até os 60 dias. (a) Barras nº571, 572 e 573; (b) Barras nº577, 578 e 579; (c) Barras nº592, 593 e 594; (d) Barras nº598, 599 e 600.

Diante do exposto, de forma a proceder a aplicação dos tratamentos, as barras foram escolhidas através de uma amostragem estatística de forma a garantir a representatividade dos dados obtidos sobre a população, conforme detalhado a seguir.

Planejamento estatístico dos experimentos

De acordo com os resultados apresentados, não seria correto simplesmente selecionar as barras em forma sequencial, isto é, por ordem de moldagem, visto que o erro inicial (barras

com valores de expansões muito diferentes) iria afetar, de forma sistemática e tendenciosa para alguns casos, os resultados finais após tratamento, levando a falsas conclusões. Uma maneira de diminuir esse erro experimental seria tornar a amostragem mais uniforme possível de forma a garantir a confiabilidade e a qualidade da análise estatística. Para isso, os trios de barras escolhidos para a aplicação de cada tratamento deveriam ser autênticos, ou seja, deveriam ser sorteados aleatoriamente. Diante disso, no planejamento estatístico dos experimentos foi definido o projeto de blocos aleatorizados, denominado blocagem dos experimentos (CALADO e MONTGOMERY, 2003; HASPARYK; 2005; RIBEIRO, 2006). Uma possibilidade de blocagem dos experimentos é a manutenção de uma ou mais condições experimentais fixas, enquanto outras são modificadas aleatoriamente. A sequência descrita a seguir registra a metodologia utilizada: A partir dos resultados de expansão obtidos aos 60 dias, as barras de argamassa que foram ordenadas no início sequencialmente em função da ordem de moldagem, conforme apresentado na Tabela D-1 do Apêndice D, foram ordenadas novamente em sequência, mas em função do valor da expansão, do menor valor (barra 578) para a de maior valor (barra 594), conforme apresentado na Tabela 11 e Figura 38. Foram separados 3 grupos (blocos) contendo em cada um 24 barras e através do Excel, utilizando a função “Aleatório”, foram gerados, para cada barra, números aleatórios maiores ou igual a 0 e menores que 1, distribuído igualmente.

Tabela 11: Barras classificadas por ordem crescente de expansão.

Bloco 1			Bloco 2			Bloco 3		
Aleatório	Expansão	Barra	Aleatório	Expansão	Barra	Aleatório	Expansão	Barra
0,51	0,09	578	0,85	0,13	638	0,15	0,14	624
0,70	0,10	575	0,14	0,13	621	0,25	0,14	614
0,66	0,10	572	0,85	0,13	637	0,98	0,14	599
0,77	0,10	577	0,60	0,13	619	0,45	0,14	640
0,16	0,10	582	0,21	0,13	588	0,52	0,14	617
0,75	0,10	574	0,92	0,13	620	0,43	0,15	604
0,28	0,10	576	0,06	0,13	639	0,01	0,15	602
0,10	0,10	571	0,79	0,13	596	0,69	0,15	605
0,90	0,11	587	0,84	0,13	585	0,12	0,15	626
0,96	0,11	573	0,05	0,13	597	0,74	0,15	625
0,89	0,11	630	0,30	0,13	622	0,59	0,15	633
0,25	0,12	583	0,64	0,13	579	0,57	0,15	615
0,93	0,12	611	0,68	0,14	610	0,19	0,15	603
0,73	0,12	635	0,30	0,14	590	0,42	0,15	613
0,23	0,12	627	0,83	0,14	612	0,24	0,15	593
0,58	0,12	581	0,98	0,14	641	0,38	0,15	600
0,18	0,12	629	0,16	0,14	623	0,45	0,15	601
0,67	0,12	636	0,72	0,14	632	0,08	0,15	606
0,71	0,12	580	0,32	0,14	609	0,08	0,15	618
0,49	0,12	589	0,02	0,14	591	0,58	0,15	595
0,92	0,12	628	0,18	0,14	586	0,11	0,16	592
0,11	0,12	608	0,12	0,14	584	0,46	0,16	616
0,34	0,12	642	0,18	0,14	634	0,65	0,16	607
0,67	0,13	631	0,82	0,14	598	0,30	0,18	594

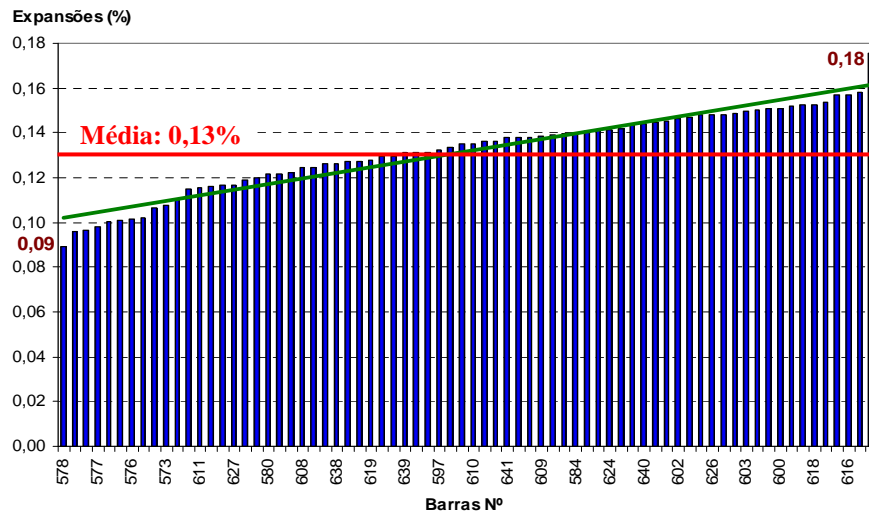


Figura 38: Comportamento das 72 barras, aos 60 dias, em ordem crescente de expansão.

A próxima etapa do planejamento foi classificar, por ordem crescente, para cada bloco, os valores da coluna “Aleatório”, conforme apresentado na Tabela 12.

Tabela 12: Barras classificadas por ordem crescente de aleatório.

Bloco 1			Bloco 2			Bloco 3		
Aleatório	Expansão	Barra	Aleatório	Expansão	Barra	Aleatório	Expansão	Barra
0,10	0,10	571	0,02	0,14	591	0,01	0,15	602
0,11	0,12	608	0,05	0,13	597	0,08	0,15	618
0,16	0,10	582	0,06	0,13	639	0,08	0,15	606
0,18	0,12	629	0,12	0,14	584	0,11	0,16	592
0,23	0,12	627	0,14	0,13	621	0,12	0,15	626
0,25	0,12	583	0,16	0,14	623	0,15	0,14	624
0,28	0,10	576	0,18	0,14	634	0,19	0,15	603
0,34	0,12	642	0,18	0,14	586	0,24	0,15	593
0,49	0,12	589	0,21	0,13	588	0,25	0,14	614
0,51	0,09	578	0,30	0,14	590	0,30	0,18	594
0,58	0,12	581	0,30	0,13	622	0,38	0,15	600
0,66	0,10	572	0,32	0,14	609	0,42	0,15	613
0,67	0,12	636	0,60	0,13	619	0,43	0,15	604
0,67	0,13	631	0,64	0,13	579	0,45	0,14	640
0,70	0,10	575	0,68	0,14	610	0,45	0,15	601
0,71	0,12	580	0,72	0,14	632	0,46	0,16	616
0,73	0,12	635	0,79	0,13	596	0,52	0,14	617
0,75	0,10	574	0,82	0,14	598	0,57	0,15	615
0,77	0,10	577	0,83	0,14	612	0,58	0,15	595
0,89	0,11	630	0,84	0,13	585	0,59	0,15	633
0,90	0,11	587	0,85	0,13	637	0,65	0,16	607
0,92	0,12	628	0,85	0,13	638	0,69	0,15	605
0,93	0,12	611	0,92	0,13	620	0,74	0,15	625
0,96	0,11	573	0,98	0,14	641	0,98	0,14	599

Cada linha da Tabela 12 equivaleu a um conjunto com 3 barras escolhidas, na sequência tratamento único/tratamento múltiplo, iniciando-se pelas 3 referências seguidas pelos 9 tratamentos. O resultado final está apresentado na Tabela 13. Esse critério de escolha permitiu que as barras fossem escolhidas aleatoriamente de modo a formarem um conjunto contendo elementos pertencentes aos diversos blocos. Ao separar as amostras em três blocos, mantendo-se a ordem de classificação crescente do número aleatório, realizou-se a distribuição equilibrada das barras para todos os tratamentos. Ou seja, as barras com maior ou menor expansão não ficaram concentradas em nenhum tratamento, o que faria com que o resultado fosse tendencioso para um ou mais tipo de tratamento.

Tabela 13: Barras escolhidas para cada tratamento.

Condição de tratamento	Tipo	Nº das barras			Expansão (%)				Diferença ⁽¹⁾	Média (%)
					Individual		Média			
Referência 1 (R-1)	Único	571	591	602	0,10	0,14	0,15	0,13	0,01	0,13
	Múltiplo	608	597	618	0,12	0,13	0,15	0,14		
Referência 2 (R-2)	Único	582	639	606	0,10	0,13	0,15	0,13	0,01	0,13
	Múltiplo	629	584	592	0,12	0,14	0,16	0,14		
Referência 3 (R-3)	Único	627	621	626	0,12	0,13	0,15	0,13	0,00	0,13
	Múltiplo	583	623	624	0,12	0,14	0,14	0,13		
Tratamento 1 (LÍTIO)	Único	576	634	603	0,10	0,14	0,15	0,13	0,01	0,13
	Múltiplo	642	586	593	0,12	0,14	0,15	0,14		
Tratamento 2 (MTMS-1)	Único	589	588	614	0,12	0,13	0,14	0,13	0,00	0,13
	Múltiplo	578	590	594	0,09	0,14	0,18	0,13		
Tratamento 3 (MTMS-2)	Único	581	622	600	0,12	0,13	0,15	0,13	0,01	0,13
	Múltiplo	572	609	613	0,10	0,14	0,15	0,13		
Tratamento 4 (MTMS-3)	Único	636	619	604	0,12	0,13	0,15	0,13	0,00	0,13
	Múltiplo	631	579	640	0,13	0,13	0,14	0,14		
Tratamento 5 (MTMS-4)	Único	575	610	601	0,10	0,14	0,15	0,13	0,01	0,13
	Múltiplo	580	632	616	0,12	0,14	0,16	0,14		
Tratamento 6 (OCTEO-1)	Único	635	596	617	0,12	0,13	0,14	0,13	0,00	0,13
	Múltiplo	574	598	615	0,10	0,14	0,15	0,13		
Tratamento 7 (OCTEO-2)	Único	577	612	595	0,10	0,14	0,15	0,13	0,00	0,13
	Múltiplo	630	585	633	0,11	0,13	0,15	0,13		
Tratamento 8 (OCTEO-3)	Único	587	637	607	0,11	0,13	0,16	0,13	0,00	0,13
	Múltiplo	628	638	605	0,12	0,13	0,15	0,13		
Tratamento 9 (OCTEO-4)	Único	611	620	625	0,12	0,13	0,15	0,13	0,00	0,13
	Múltiplo	573	641	599	0,11	0,14	0,14	0,13		

A Figura 39 apresenta os resultados médios das expansões obtidas, para os tratamentos único e múltiplo, após a blocagem. No Apêndice D podem ser observadas das expansões individuais, por barra, para cada condição e tipo de tratamento.

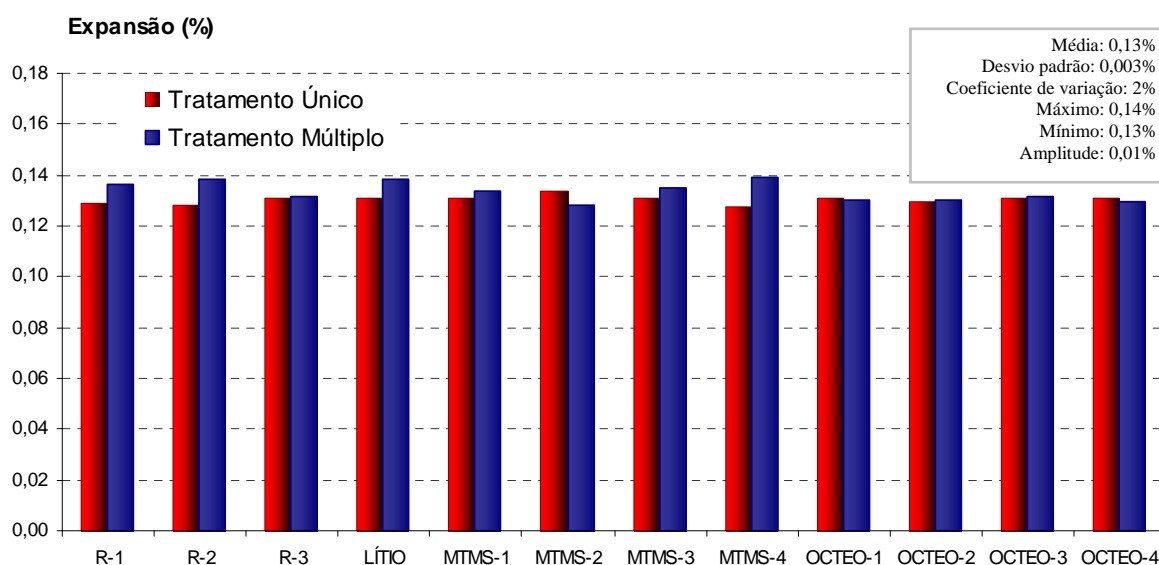


Figura 39: Resultados médios das expansões obtidas, para os tratamentos único e múltiplo, após a blocagem.

Após a separação através da blocagem, as barras foram colocadas para secagem em ambiente de laboratório durante 10 dias seguidos por 7 dias de tratamento, de acordo com a metodologia de aplicação descrita anteriormente. Nesta parte da 3ª Etapa, tanto para o tratamento único como para o múltiplo, antecedendo ao retorno das barras para a caixa de reatividade (pós-tratamento) controlada a $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, as barras também passaram pelo processo de secagem por 10 dias, para que as ligações químicas ocorridas durante o tratamento se fortificassem.

Ao retornar as barras ao ataque, em caixa controlada a 60°C , as expansões residuais foram monitoradas por 60 dias. Para essa etapa prolongou-se o período de permanência das barras de argamassa no ataque, pós-tratamento, com o objetivo de verificar seus comportamentos expansivos por um período um pouco superior que nas 1ª e 2ª etapas. No fluxograma da Figura 40 está apresentado o programa experimental completo executado nesta fase da pesquisa.

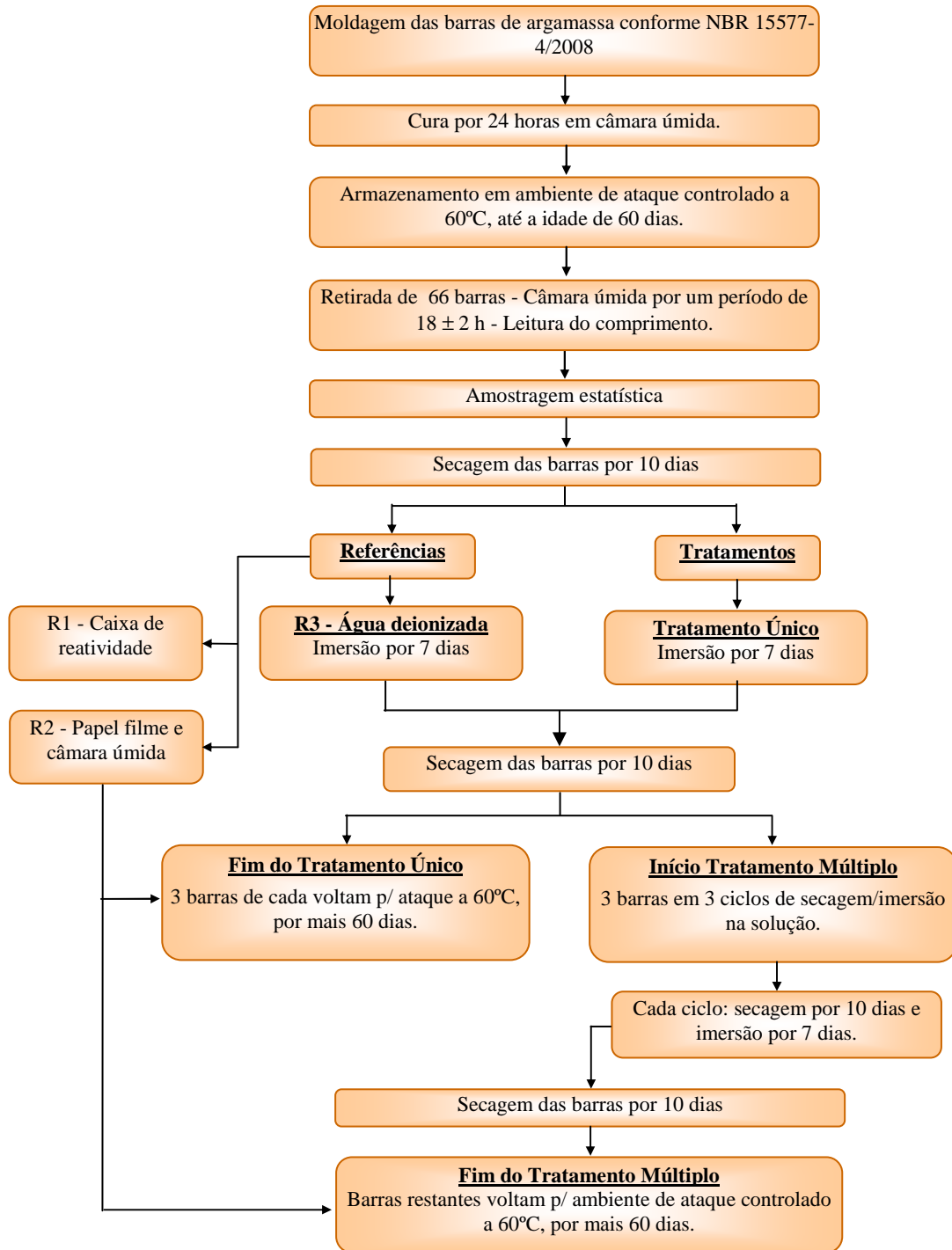


Figura 40: Fluxograma do programa experimental -3ª Etapa

A Figura 41 apresenta os aspectos visuais que foram observados em algumas barras após tratamento e antes do retorno ao ataque final, sendo comuns a todos os programas experimentais realizados (1ª, 2ª e 3ª Etapas).

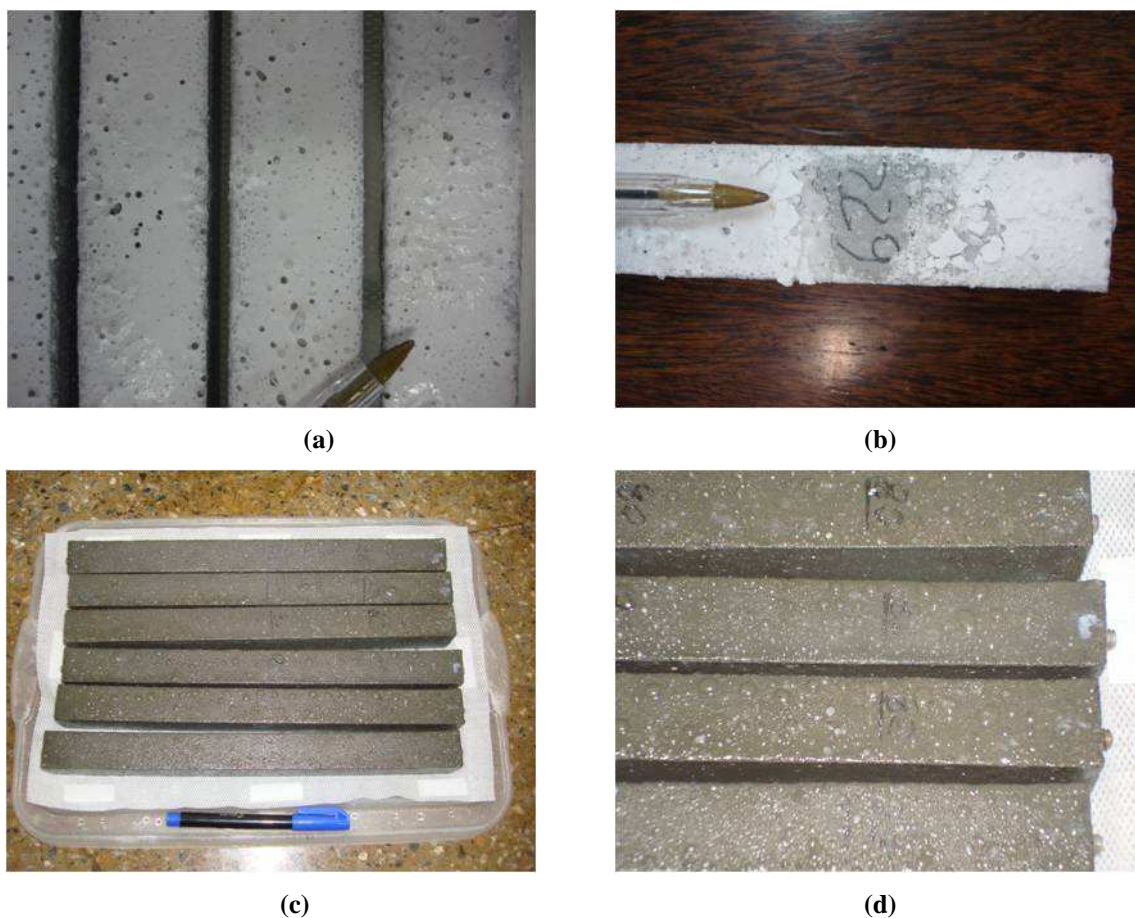


Figura 41: Aspectos gerais das barras. (a) Após imersão na solução com silano metiltrimetoxissilano e água, a 10%; (b) remoção do produto em excesso na superfície; (c) Após imersão na solução com silano octiltriethoxissilano, água e etanol, a 10%; (d) Detalhe da imagem e.

3.3.3 Métodos Pós-tratamentos - análises complementares

A cinética de penetração de qualquer agente no interior das barras de argamassa pode ser modificada pela aplicação dos produtos de tratamento. Desta forma, os produtos à base de silanos podem formar outros produtos estáveis, devido à ocorrência de ligações químicas ocorrida durante a ação do tratamento, além de revestirem os poros da argamassa, tornando-a hidrofóbica. Os ensaios de absorção de água por imersão e as análises por microscopia eletrônica de varredura estão direcionados de modo a verificar o efeito dos produtos a base de silanos nos poros das argamassas.

3.3.3.1 Ensaios de absorção de água por imersão

Através do ensaio de absorção foi possível verificar o comportamento das barras tratadas nas 2ª e 3ª etapas, quando imersas em água. A absorção poderia também ser analisada pelo ensaio

de absorção de água por capilaridade, porém não foi realizado devido às dimensões dos corpos-de-prova, uma vez que foram usadas nos ensaios as próprias barras submetidas aos tratamentos. Segundo a NBR 9778:2005, a absorção de água por imersão é o processo pelo qual a água é conduzida e tende a ocupar os poros permeáveis de um corpo sólido poroso. É também o incremento de massa de um corpo sólido poroso, devido à penetração de água em seus poros permeáveis, em relação à sua massa em estado seco. O ensaio teve como base as diretrizes apresentadas na norma supracitada. O procedimento consistiu das etapas apresentadas a seguir.

Ao final do período de permanência das barras em ataque nas caixas pós-tratamentos, sendo a caixa de reatividade com solução de NaOH a 80°C para a 2ª Etapa e caixa a 60°C, com elevada umidade, para a 3ª etapa, as barras foram retiradas e secas, sendo para isso colocadas em estufa controlada à temperatura de 40°C ± 5°C por um período de 72h, seguindo a NBR 9778:2005. Após esse período, pesou-se a massa das amostras em condição seca (m_s), imergindo-as em seguida em água à temperatura de 23°C ± 2°C por um período de 72h, conforme apresentado na Figura 42.

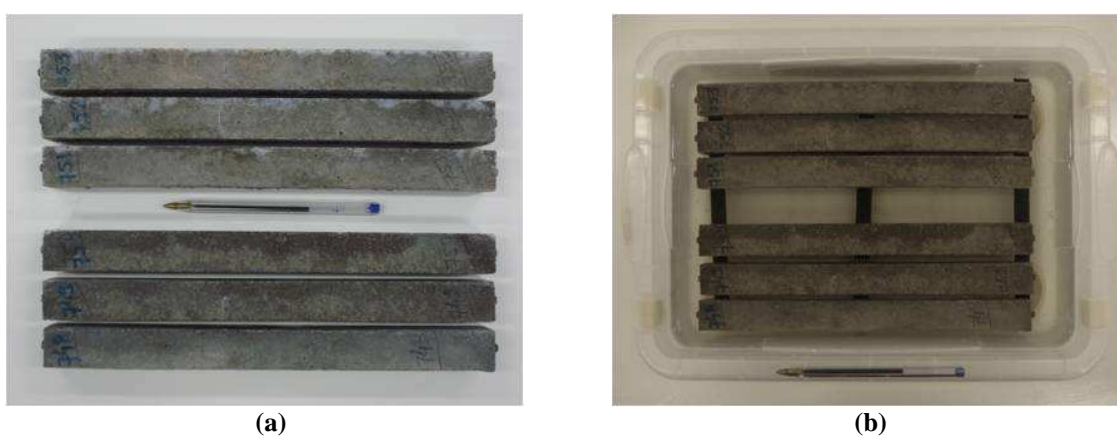


Figura 42: Barras no ensaio de absorção. (a) Barras retiradas da caixa de reatividade e secas; (b) Barras imersas em água deionizada

Completada a etapa de saturação, o excesso superficial de água foi retirado com papel absorvente até que a amostra ficasse na condição S.S.S (Saturada Superfície Seca). Determinou-se em seguida a massa nesta condição saturada (m_{sat}). O resultado final de absorção foi expresso pela média das absorções nas três barras. Segundo a NBR 9778:2005, após a etapa de saturação, as amostras devem ser colocadas em recipiente cheio de água e levadas à ebulição em banho-maria. Esta etapa não foi realizada para que a fervura não

exercesse influência (introdução de nova variável) sobre os produtos de tratamentos aplicados nas barras.

3.3.3.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) tornou-se um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas, pois o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhadas das características microestruturais possíveis de serem observadas neste equipamento. Os sinais emitidos pelos elétrons secundários (SE) são uma importante ferramenta para uma análise da topografia das amostras fraturadas, verificando-se a morfologia e a textura dos sistemas cimentícios, zonas de interface, presença de poros, entre outros. Além disto, os sinais emitidos pelos elétrons retroespalhados (BSE) fornecem imagens com controle de tonalidades e obtenção de uma composição química diferenciada. O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X, permitindo a realização de microanálises, em regiões localizadas das amostras, através do espectrômetro por energia dispersiva de Raios X (EDS). Esse detector permite que os elementos químicos presentes na região previamente escolhida, no momento da visualização pelo monitor do equipamento, sejam identificados. A microanálise é uma técnica não destrutiva e um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos (HASPARYK, 2005; MALISKA, 2005; PIRES SOBRINHO, 2006).

No caso específico da reação álcali-agregado, o MEV permite avaliar a microestrutura da amostra, principalmente no que se refere à ocorrência de produtos neoformados, isto é, de produtos secundários, que não fazem parte da hidratação do cimento. É capaz de detectar a morfologia do gel formado nos poros da argamassa, sua composição e ainda observar as fissuras tanto no agregado quando no seu entorno. Pela análise por EDS pode-se determinar a composição química do material esbranquiçado presente nos poros e nas regiões do entorno do agregado pode ser verificada a possível ocorrência do gel expansivo (HASPARYK, 2005; PIRES SOBRINHO, 2006).

3.3.3.2.1 Realização das Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises realizadas na presente pesquisa visaram avaliar a microestrutura de amostras extraídas das barras de argamassa após o término das etapas de tratamento e ataque final, nos ensaios de expansão residual, principalmente nas regiões próximas às extremidades, onde

possivelmente os produtos de tratamento penetraram. Tiveram como objetivo a investigação da morfologia da pasta nesta região e de possíveis alterações ocorridas, comparando-se as amostras extraídas das barras tratadas com a de referência, além da verificação do interior dos poros. As análises no MEV foram realizadas para as barras tratadas nas 2ª e 3ª Etapas, para a aplicação múltipla, sendo escolhidos os seguintes tratamentos para análise:

- 2ª Etapa: referência, MTMS-2, MTMS-4, OCTEO-2 e OCTEO-4 (Foram escolhidas essas amostras, pois contemplam silanos diferentes, além da presença do surfactante do tipo DMSO em algumas delas);
- 3ª Etapa: referência, MTMS-4 e OCTEO-4 (Foram escolhidas essas amostras, pois dentre os tratamentos com silanos foram as que apresentaram melhor eficiência na redução das expansões residuais, além de contemplarem silanos diferentes e a presença do surfactante do tipo DMSO)

Previamente às análises, as barras de argamassa foram fragmentadas utilizando-se martelo, ponteira e talhadeira, e as amostras selecionadas foram submetidas a uma análise visual e com utilização de lupa. Em seguida, foram preparadas amostras com superfícies de fratura e devido à baixa condutividade que a argamassa possui foi necessário o aterramento dos fragmentos com emulsão de prata entre a superfície da amostra e o porta-amostra seguido pelo processo de secagem à vácuo e eliminação das impurezas através do Argônio. A Figura 43 apresenta o processo de fragmentação.

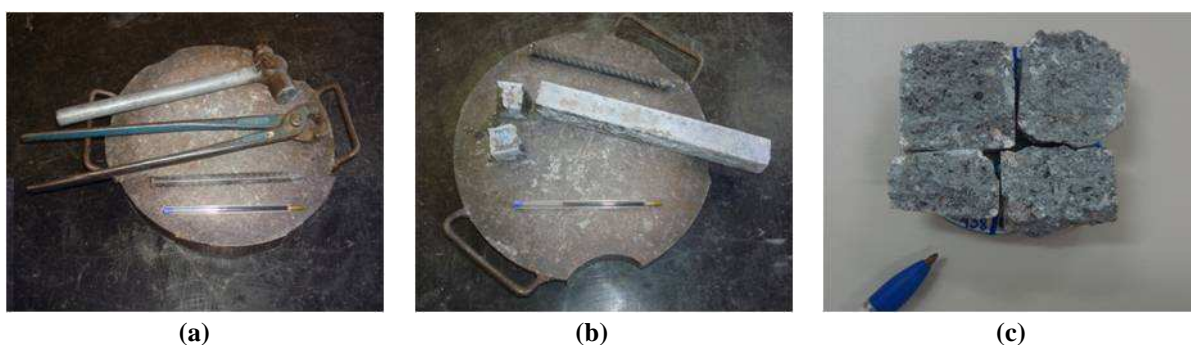


Figura 43: Processo de fragmentação das amostras para análises no MEV. (a) Instrumentos para preparação das amostras: martelo, ponteira e talhadeira; (b) Fragmentação das barras; (c) Amostras selecionadas com superfícies de fratura.

Por fim ocorreu a metalização, processo no qual suas superfícies foram recobertas com uma

fina camada condutora de ouro, para que pudessem ser observadas ao MEV. Por isto, o elemento ouro poderá estar identificado nos espectros obtidos nas análises químicas efetuadas nos produtos observados nas amostras, entretanto, não fazendo parte destas. Com as superfícies metalizadas, o porta-amostras foi inserido no MEV, as imagens foram obtidas utilizando o detetor de elétrons secundários (SE) e a microanálise foi obtida utilizando-se o espectrômetro por energia dispersiva de Raios X (EDS). A Figura 44 mostra as etapas descritas anteriormente.



(a)



(b)

Figura 44: Preparação das amostras para análises no MEV. (a) Processo de metalização; (b) Microscópio Eletrônico de Varredura

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 INTRODUÇÃO

São apresentados neste capítulo os resultados dos ensaios realizados no programa experimental, sendo divididos da seguinte maneira:

1 – Ensaio preliminares: Resultados referentes à caracterização mineralógica dos agregados quanto à presença de minerais com potencialidade reativa ligada à RAA, considerando as análises por microscopia ótica de luz transmitida e refletida e o ensaio de acelerado de reatividade potencial em barras de argamassa;

2 – Ensaio envolvendo os tratamentos: Resultados referentes à aplicação dos tratamentos, sendo divididos nas três etapas: 1ª Etapa – Teste Piloto; 2ª Etapa – Prevenção e 3ª Etapa – Mitigação;

3 – Ensaio Pós-tratamentos: Resultados referentes às análises complementares realizadas nas barras de argamassa, sendo os seguintes: ensaios de absorção de água e análises por microscopia eletrônica de varredura.

Além dos resultados supracitados, ao final está apresentada a análise econômica de cada tratamento, confrontando o custo de cada um ao potencial de redução das expansões.

4.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES

4.2.1 Microscopia ótica de luz transmitida

Na Figura 45 estão apresentadas as fotomicrografias registrando os principais minerais presentes nos cinco agregados e na Tabela 14 estão os resultados das análises petrográficas por microscopia ótica de luz transmitida.

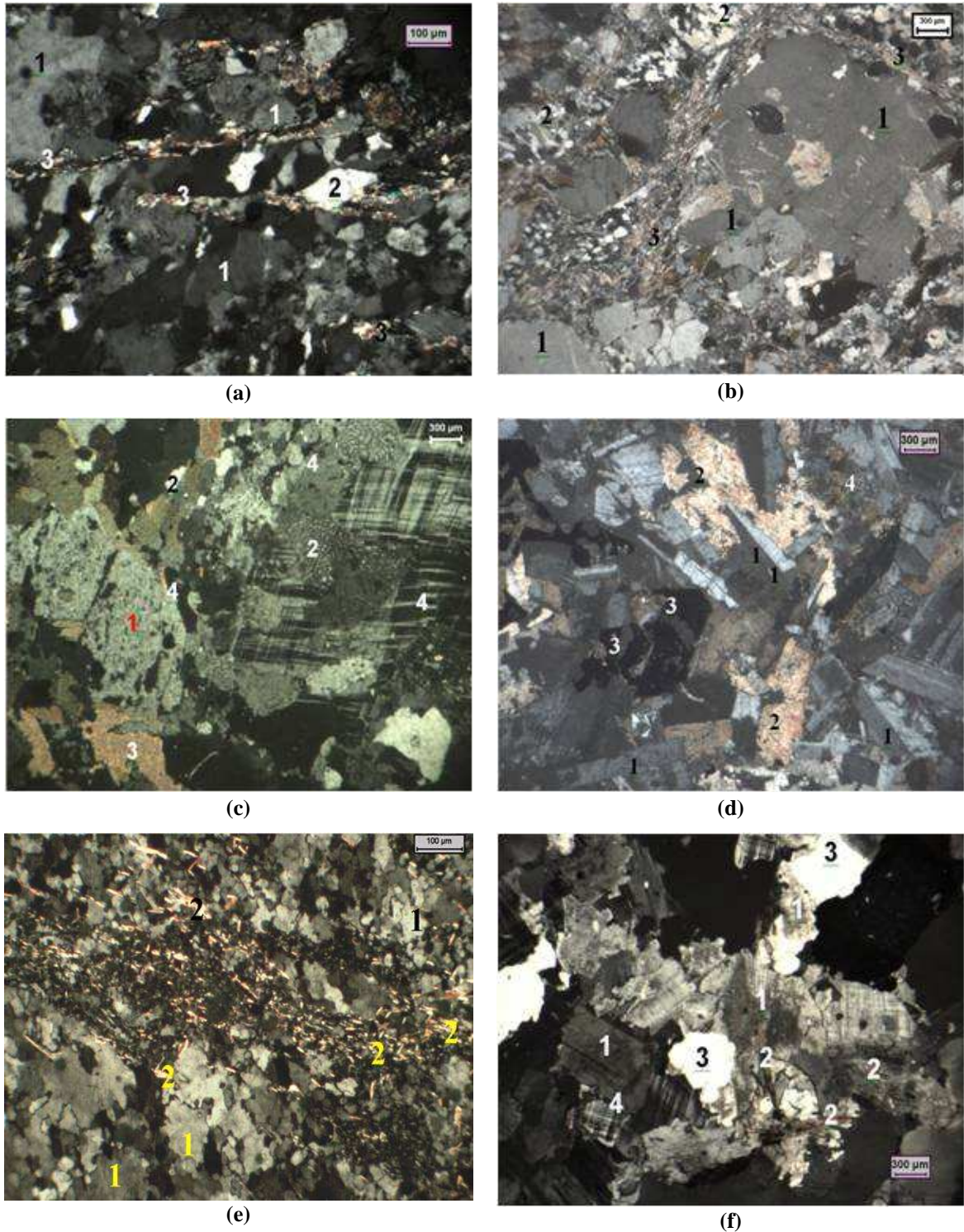


Figura 45: Vista geral das lâminas da análise petrográfica por luz transmitida. Imagens ao microscópio óptico com nicóis cruzados. (a) Agregado 1: K-Feldspato [1]; Quartzo [2]; bandas micáceas [3]; (b) Agregado 1: K-Feldspato [1]; Quartzo [2]; bandas micáceas [3]; (c) Agregado 2: Plagioclásio [1]; Quartzo [2]; Biotita [3]; K-Feldspato (microclina) [4]; (d) Agregado 3: Ripas de Plagioclásio [1]; Piroxênio [2]; Opacos [3]; Micropegmatito [4]; (e) Agregado 4: Quartzo [1]; Sericita [2]; (f) Agregado 5: Plagioclásio saussuritizado [1]; Biotita [2]; Quartzo [3]; Microclina [4].

Tabela 14: Análise petrográfica dos agregados estudados

Características		Agregado 1	Agregado 2	Agregado 3	Agregado 4	Agregado 5	
Natureza		Metamórfica	Ígnea	Ígnea	Metamórfica	Ígnea	
Classificação		Milonito	Granito	Basalto	Quartzito	Granito	
Exame Macroscópico	Cor	cinza com faixas claras	rosada com manchas escuras	cinza médio	caramelo	rósea	
	Estrutura	levemente bandada	maciça	maciça	bandada	maciça	
Exame Microscópico	Textura	granoblástica	granular alotriomórfica a hipidiomórfica	subofítica	granoblástica	granular alotriomórfica a hipidiomórfica	
	Granulação	média	grossa	média	muito fina	média	
	Composição mineralógica estimada:	Principal	<u>Feldspato</u> : 50%; <u>quartzo</u> : 25-30%.	<u>Feldspato</u> : 65%; <u>quartzo</u> : 25%.	<u>Feldspato</u> : 50%; <u>piroxênio</u> : 45%.	<u>Quartzo</u> : >99%.	<u>Feldspato</u> : 60-65%; <u>quartzo</u> : 30-35%.
		Subordinado	10 a 15% de micas (biotita e muscovita)	biotita: 8%.	---	---	micas (biotita, muscovita e clorita): 5%.
Opacos e outros		opacos: 3% e traços de zircão.	opacos, calcita e zircão: 2%.	minerais opacos: 3%;	sericita: <0,1%; turmalina e zircão: < 0,1%.	opacos: <1%.	

Em relação às análises petrográficas e mineralógicas, verificou-se em todas as amostras de agregados a presença de minerais e fases deletérias quanto à RAS, de acordo com a NBR 15577-3/2008. De uma maneira geral, os principais minerais potencialmente reativos encontrados foram grãos de quartzo, micro e criptocristalino com extinção ondulante, e os K-feldspatos, com texturas em chamas e mimerquíticas, além do vidro, no caso específico do basalto, conforme pode ser observado na Tabela 15 a seguir.

Tabela 15: Fases potencialmente reativas do ponto de vista da RAA.

Características	Agregado 1	Agregado 2	Agregado 3	Agregado 4	Agregado 5
Fases potencialmente reativas	Cristais de quartzo com extinção ondulante > 30°. <u>Quartzo</u> microcristalino recristalizado. K-feldspato. Feldspatos com texturas em chamas e mimerquíticas.	Quartzo com extinção ondulante de 15° a 30°C. Cristais criptocristalinos de <u>feldspato e quartzo</u> . K-feldspato. Feldspatos com texturas em chamas e mimerquíticas.	<u>Quartzo</u> microgranular; K-feldspato.	Quartzo com extinção ondulante > 30°, com orientação preferencial e <u>Quartzo</u> microcristalino com extinção ondulante > 15°.	Quartzo com extinção ondulante < 15°. Sub-grãos de <u>quartzo</u> com extinção ondulante maior que 30°. K-feldspato.
Classificação quanto à RAA (de acordo com a NBR 15577-3/08)	Potencialmente reativo	Potencialmente reativo	Potencialmente reativo	Potencialmente reativo	Potencialmente reativo

Observando os resultados apresentados na Tabela 15 nota-se que, de acordo com a NBR 15577-1/2008, todos os agregados estudados apresentam potencial reativo do ponto de vista da reação álcali-agregado, porém a própria norma alerta que a análise petrográfica e a caracterização mineralógica isoladas não são suficientes para avaliar a expansão potencial deletéria devida a essa reação, mas fornecem informações importantes para essa avaliação. Logo, a necessidade de estudos mais aprofundados torna-se evidente e por isso a investigação da expansão através de ensaios laboratoriais em barras de argamassa foi realizada. Neste trabalho, as expansões dos agregados foram avaliadas a partir dos ensaios em barras de argamassa pelo método acelerado, prescrito pela NBR 15577-4/2008, e os resultados obtidos estão apresentados na sequência.

4.2.2 Microscopia ótica de luz refletida

Na análise por microscopia ótica de luz refletida realizada nos cinco agregados foram identificados como sulfetos a Pirita e a Pirrotita, porém em porcentagens abaixo de 0,05%. Também foi observada nas amostras a presença de óxidos e hidróxido de Ferro e Titânio, como a Magnetita, Hematita e a Ilmenita, além de minerais transparentes (silicatos). Na Tabela E1, contida no Apêndice E, estão apresentados os resultados das análises petrográficas por microscopia ótica de luz refletida referentes aos cinco agregados estudados e na Figura E1, deste mesmo Apêndice, encontram-se apresentados alguns minerais observados nas seções polidas analisadas.

4.2.3 Reatividade potencial dos agregados

A seguir estão apresentados separadamente, para cada tipo de cimento (CP I e CP V), os resultados de reatividade potencial para os cinco agregados selecionados. Embora não tenha sido usado nos ensaios o cimento padrão especificado na NBR 15577-1/2008, os cimentos usados apresentam características muito semelhantes às requeridas por esta norma e por isso os resultados mostrados nos gráficos utilizam os seus limites de referência. Segundo a referida norma o agregado pode ser considerado potencialmente inócuo para uso em concreto quando, aos 30 dias de ensaio, apresentar expansão média menor que 0,19% e pode ser considerado potencialmente reativo se nesta mesma idade o valor for maior ou igual a 0,19%.

4.2.3.1 Reatividade potencial dos agregados combinados com o cimento tipo CP I

Na Figura 46 encontram-se os resultados de expansão média dos ensaios de reatividade ao longo dos 30 dias, para o cimento CP I combinado com todos os agregados.

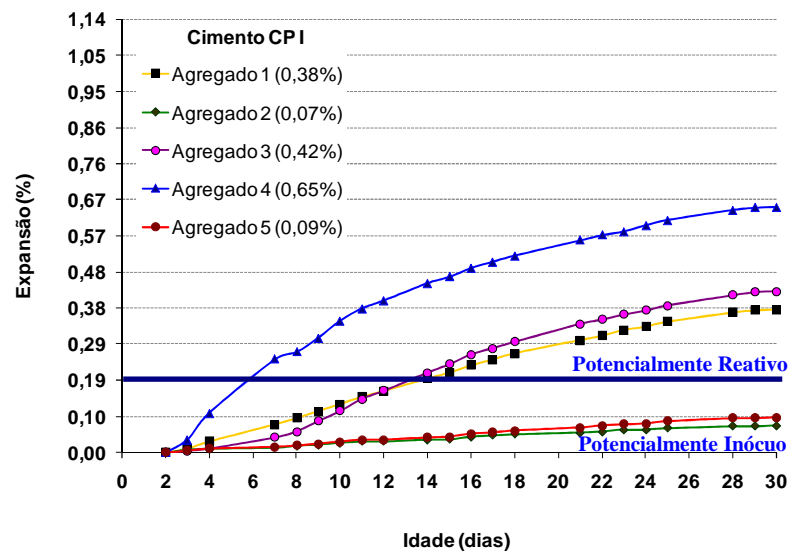


Figura 46: Expansão ao longo do tempo - Cimento CP I combinado com os Agregados 1 a 5.

Avaliando os resultados, tendo como referência o limite de 0,19% aos 30 dias estabelecido pela NBR 15577-1/08, verifica-se que as expansões médias obtidas nesta idade indicaram que os agregados 2 e 5, de origem granítica, são potencialmente inócuos na presença do cimento CP I e os demais agregados 1, 3 e 4 são potencialmente reativos com este mesmo cimento.

4.2.3.2 Reatividade potencial dos agregados combinados com o cimento tipo CP V

Na Figura 47, a seguir, estão apresentados os resultados de expansão dos ensaios de reatividade ao longo dos 30 dias, para o cimento CP V combinado com todos os agregados.

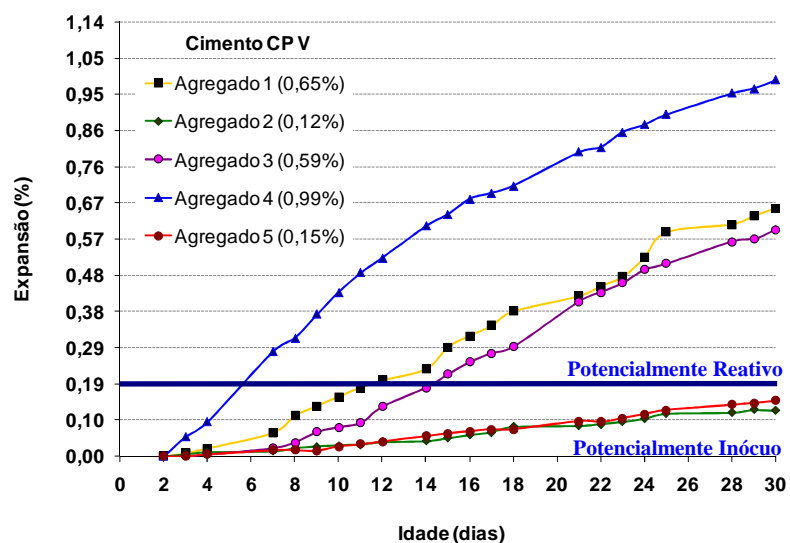


Figura 47: Expansão ao longo do tempo - Cimento CP V combinado com os Agregados 1 a 5.

Comportamento semelhante ao obtido com o cimento CP I foi observado na presença do cimento CP V. Verifica-se também que as expansões médias obtidas aos 30 dias indicaram que os agregados 2 e 5 são potencialmente inócuos na presença do cimento CP V e os agregados 1, 3 e 4 são potencialmente reativos.

4.2.3.3 Correlação dos resultados de reatividade potencial dos cinco agregados para os dois tipos de cimento.

Avaliando os resultados obtidos verifica-se que as expansões médias aos 30 dias de idade indicaram que os agregados 2 e 5 são potencialmente inócuos na presença dos 2 cimentos e os agregados 1, 3 e 4 são potencialmente reativos com estes mesmos cimentos. Ou seja, em termos de expansão média, os comportamentos quanto à RAS são os mesmos, independente do tipo de cimento empregado neste estudo, segundo a norma. Porém, para o cimento do tipo CP V essas expansões se mostraram superiores, conforme pode ser observado na Figura 48.

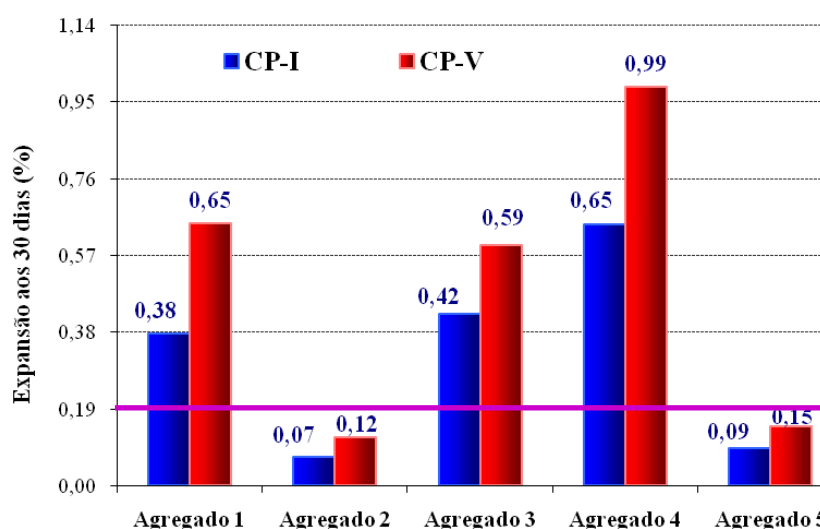


Figura 48: Expansão aos 30 dias – Combinação dos cimentos com os agregados.

Com relação à influência das características dos cimentos, observa-se através dos resultados das análises físicas e químicas, apresentados no Capítulo 3, que o cimento CP V possui finura e teor de álcalis superiores aos do cimento CP I, o que pode explicar a diferença nos resultados. Nota-se a ação conjunta do teor de álcalis e finura do cimento, sugerindo que quanto maior a finura e o teor de álcalis maiores são as expansões, conforme já discutido por HASPARYK *et al.* (2007). Quanto maior o potencial reativo do agregado, mais evidente se mostra o comportamento do tipo de cimento. Considerando o agregado 4, que foi o que apresentou maior resultado médio de expansão aos 30 dias, observa-se que para o cimento CP

V, a expansão média foi superior e de forma expressiva àquela obtida com o cimento CP I, em termos de valores absolutos. Este comportamento é percebido para os demais agregados, conforme apresentado na Figura 48.

Cabe ressaltar que embora os agregados 2 e 5 tenham apresentado comportamento Potencialmente Inócuos na presença dos 2 cimentos, pois seus níveis de expansão foram mais baixos, nota-se na análise petrográfica a presença de minerais com potencialidade reativa do ponto de vista da RAA. Para o agregado 2 verifica-se o quartzo com extinção ondulante de 15° a 30°C, cristais criptocristalinos de feldspato e quartzo, K-feldspato além de Feldspatos com texturas em chamas e mimerquíticas e para o agregado 5 sub-grãos de quartzo com extinção ondulante maior que 30°, além do K-feldspato. Nesse caso não pode ser descartada a possibilidade de ocorrência da reação para esses agregados em virtude das reações com esses minerais poderem ser bastante lentas e levar maior tempo para que as expansões venham demonstrar sintomas visíveis do fenômeno. Embora o agregado 4 tenha apresentado maior expansão aos 30 dias (0,99%), optou-se em utilizar em todas as demais etapas da pesquisa o agregado 1, com expansão também elevada de 0,65% aos 30 dias, devido à quantidade disponível para uso e que seria necessária para realização de todos os ensaios. Assim sendo, os resultados apresentados a seguir estão vinculados ao fato de que as barras foram todas moldadas utilizando o cimento CP V combinado com o agregado 1.

Para registrar os produtos que são formados devido à ocorrência da reação álcali-agregado e confirmar o fenômeno instalado, foram realizadas, após os ensaios de expansão, análises por microscopia eletrônica de varredura em fragmentos das argamassas retirados das barras moldadas com o cimento CP V combinado com o agregado 1 selecionado para uso no programa experimental. As análises através do MEV puderam confirmar a formação de produtos de RAA em todos os fragmentos analisados e que foram observados, de uma maneira geral, principalmente nos poros da argamassa e nas interfaces pasta/agregado. Os produtos apresentaram composição sílico-cálcico alcalina, com diversas morfologias. Foram vistos poros contendo gel maciço gretado, produtos cristalizados na forma de rosáceas e com aspecto rendado, interface de agregado contendo gel gretado e alguns agregados bastante alterados, apresentando-se fragmentados e mostrando alta dissolução. Vale destacar que os poros se encontravam, em sua maioria, preenchidos por produtos da RAA. As micrografias apresentadas na Figura 49 a seguir registram os produtos identificados como da RAA através

do MEV nas amostras analisadas, incluindo um espectro característico da composição química destes produtos, obtidos por EDX.

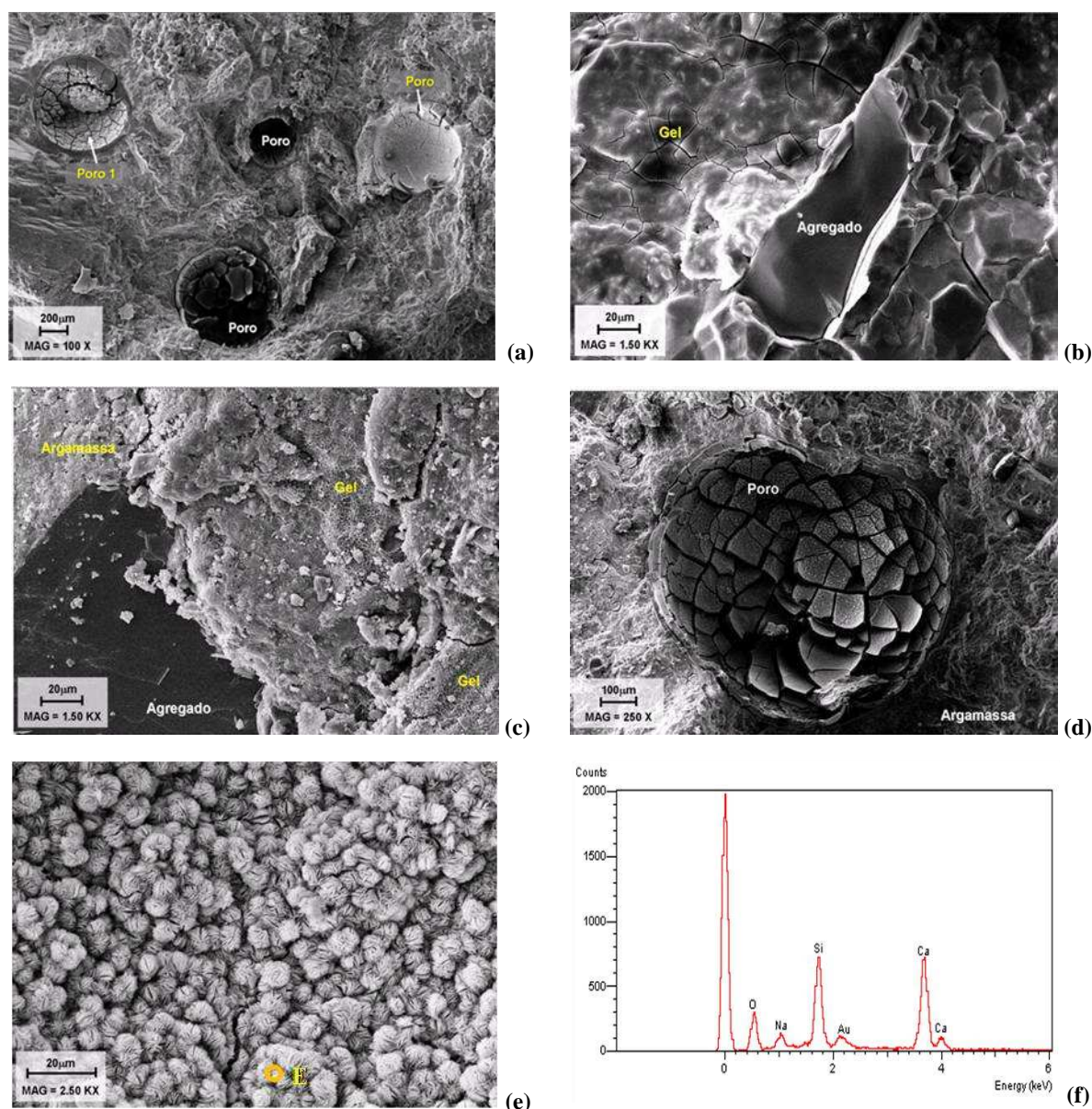


Figura 49: Micrografias apresentando as morfologias dos produtos da RAA encontrados nas amostras. (a) Poros preenchidos por produtos da RAA. (b) Interface com formação de gel da RAA. (c) Gel formado entre a pasta/agregado. (d) Poro totalmente preenchido por gel maciço gretado. (e) Produtos cristalizados na forma de rosáceas no poro. (f) Espectro (E) típico dos produtos da Figura 49e.

Nas análises foram observados compostos com morfologias semelhantes às descritas na literatura como sendo características dos produtos da RAA (HASPARYK, 1999; TIECHER, 2006). O espectro apresentado na Figura 49 mostra a presença dos principais constituintes do gel com composição sílico-cálcico alcalina, ou seja, Si, Ca e Na. O primeiro pico, localizado

no ponto de energia zero, representa a referência, a contagem da aquisição dos dados. Como a análise não é quantitativa, os valores servem apenas como referência, porém pode-se ter uma idéia do elemento químico predominante que, no caso da Figura 49 é a sílica.

4.3 RESULTADOS RELATIVOS AOS TRATAMENTOS

4.3.1 Referências

Conforme comentado no Capítulo 3, as referências foram divididas em R1 (as barras ficam no ataque até o final dos ensaios); R2 (as barras ficam na câmara úmida cobertas com filme plástico) e R3 (as barras ficam imersas em água deionizada durante a aplicação dos tratamentos). Para as três etapas, considerando as condições de tratamento único ou múltiplo, as barras de referência R1 serviram para acompanhar a evolução das expansões das barras até o final dos ensaios, para verificar se não estavam estabilizando, por isso ficaram no ataque durante todo o período. As barras de referência R2 foram cobertas com filme plástico e colocadas na câmara úmida e retornaram para a caixa de reatividade na mesma data de retorno das tratadas. Com os resultados de R1 e R2 pode-se verificar a influência da condição de armazenagem das barras, comparando-as à R3 no desenvolvimento das expansões oriundas da RAA. A seguir estão os resultados obtidos para as referências R1, R2 e R3, para as três etapas supracitadas. Na Figura 50, a seguir, estão apresentados os resultados das expansões totais das três referências para a 1ª Etapa, tratamento múltiplo.

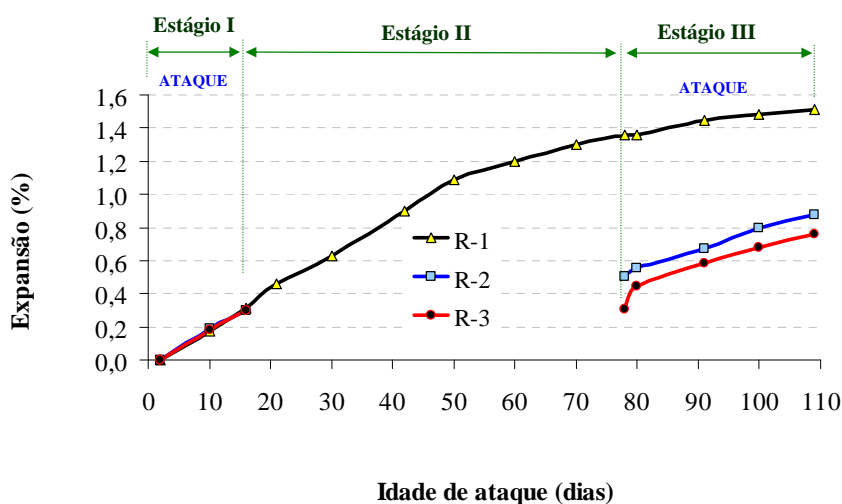


Figura 50: Expansões totais das referências – 1ª Etapa, aplicação múltipla

Analisando a Figura 50, observa-se que para o estágio I, período em que todas as barras permaneceram na caixa de reatividade a 80°C e com a solução de hidróxido de sódio, as

expansões ficaram próximas entre si. Após 16 dias as barras de referência R2 e R3 foram retiradas da caixa durante o período de tratamento das demais barras (estágio II), porém a referência R1 continuou no ataque. O estágio III corresponde ao período em que as barras retornaram para o ataque, pós-tratamento. Ao final dos ensaios, na idade de 109 dias, as expansões totais atingidas foram de 1,51%, 0,88% e 0,76%, para as referências R1, R2 e R3, respectivamente, mostrando que houve redução as expansões totais finais para as barras R2 e R3, quando comparadas às barras que permaneceram no ataque (R1).

Quanto à redução das expansões da referência R2, que ficou envolvida em filme plástico e armazenada em câmara úmida no estágio II, uma explicação para este comportamento está no fato de que durante o estágio II houve a redução da temperatura, além da indisponibilidade dos álcalis da caixa de reatividade, e com isso, a reação diminuiu muito a velocidade, porém não pára. Esse fator provavelmente também contribuiu para o comportamento da referência R3, somado à lixiviação dos álcalis das barras, devido ao processo de armazenagem no período de tratamento, imersa em água deionizada. Esse fato também foi observado nos estudos de Barborak (2005) e Cândido (2009). Nota-se, para a referência R3, que o valor de expansão na data de retorno ao ataque (início do estágio III) foi inferior à expansão aos 16 dias iniciais (fim do estágio I). Barborak (2005) comenta que isso ocorre devido à lixiviação dos álcalis, resultando a princípio em menor expansão, porém, ao retornar as barras para o meio alcalino, os álcalis são repostos, no período pós-tratamento, e o comportamento expansivo continua a ocorrer. Na Figura 51, a seguir, estão apresentados os resultados das expansões totais das três referências para a 2ª Etapa, tratamento múltiplo.

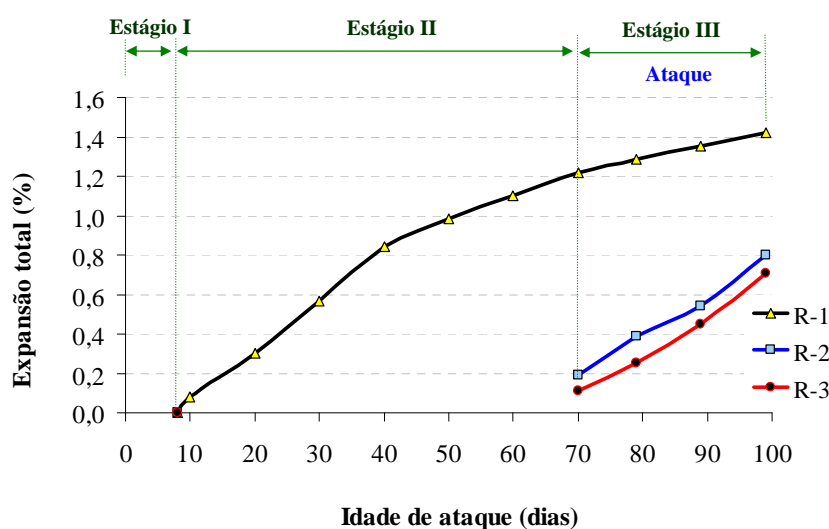


Figura 51: Expansões totais das referências – 2ª Etapa, aplicação múltipla

Para essa etapa observa-se, através da análise da Figura 51, que para o estágio I, período pré-tratamento, em que todas as barras permaneceram na cura em câmara úmida, as expansões foram nulas. Após 8 dias, as barras de referência R2 e R3 seguiram a sequência do tratamento e a referência R1 foi para o ataque. Logo no primeiro dia de retorno das barras R2 e R3 para o ataque, no período pós-tratamento (estágio III), notou-se aumento nas expansões. Ao final dos ensaios, na idade de 99 dias, as expansões totais atingidas foram de 1,42%, 0,80% e 0,71%, para as referências R1, R2 e R3, respectivamente, mostrando que nessa etapa também houve redução as expansões totais finais para as barras R2 e R3, quando comparadas às barras que permaneceram no ataque (R1). Na Figura 52, a seguir, estão apresentados os resultados das expansões totais das três referências para a 3ª Etapa, tratamento múltiplo.

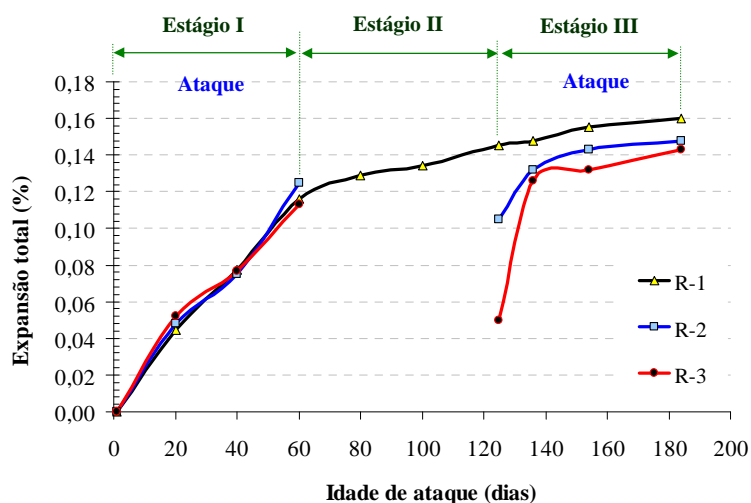


Figura 52: Expansões totais das referências – 3ª Etapa, aplicação múltipla

Através da análise da Figura 52, verifica-se que o comportamento das barras de referência R1, R2 e R3 na 3ª Etapa é semelhante ao comportamento das referências da 1ª Etapa. Para o estágio I, período em que todas as barras permaneceram em ambiente úmido de ataque controlado a 60°C, as expansões ficaram próximas entre si. Após 60 dias as barras de referência R2 e R3 foram retiradas desse ambiente durante o período de tratamento das demais barras (estágio II), porém a referência R1 continuou no ataque. O estágio III corresponde ao período em que as barras retornaram para o ataque, pós-tratamento. Ao final dos ensaios, na idade de 184 dias, as expansões totais atingidas foram de 0,160%, 0,148% e 0,143%, para as referências R1, R2 e R3, respectivamente, mostrando que para essa etapa também houve redução as expansões totais finais para as barras R2 e R3, quando comparadas às barras que permaneceram no ataque (R1).

Assim como ocorreu na 1ª Etapa, nota-se também para esta fase que, além da referência R3, para a R2 o valor de expansão na data de retorno ao ataque (início do estágio III) também foi inferior à expansão aos 60 dias, ao final do estágio I, corroborando assim com os resultados obtidos na 1ª etapa, conforme discutido anteriormente. A temperatura mais baixa que permaneceram as referências R2 e R3 no estágio II tanto pode ter diminuído a velocidade da reação quando as barras retornaram ao ataque, como também pode ter retraído as barras, resultando-se assim em medidas de comprimento inferiores às das barras que permaneceram no ataque.

Com o objetivo de verificar se os álcalis presentes nas barras de argamassa da referência R3 foram lixiviados e incorporados à água deionizada usada para imersão dessas barras, amostras da água foram colhidas dos recipientes, pós-tratamento, e submetidas à análise por espectrometria de absorção atômica. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Análise por espectrometria de absorção atômica da água deionizada pré e pós-tratamento das barras de argamassa.

Ensaio	Água deionizada	
	Antes do tratamento (ppm)	Pós-tratamento - R3 (ppm)
Ferro Total (ppm de Fe)	0	0
Cálcio (ppm de Ca)	0,56	0,64
Magnésio (ppm de Mg)	0,04	0,04
Sódio (ppm de Na)	0,81	107,86
Potássio (ppm de K)	0,15	432,56

Verifica-se pela análise da Tabela 16 para a água deionizada pós-tratamento as quantidades dos álcalis Sódio (Na) e Potássio (K) foram muito superiores que na amostra de água deionizada antes da imersão das barras de argamassa. Isso se deve, provavelmente, à incorporação desses álcalis provenientes das barras de argamassa da referência R3, confirmando assim que houve a lixiviação de álcalis no período de tratamento.

A seguir estão apresentados os resultados relativos às etapas de tratamento, sendo divididos da seguinte maneira:

- Resultados da 1ª Etapa de tratamento – Teste Piloto;
- Resultados da 2ª Etapa de tratamento – Prevenção; e
- Resultados da 3ª Etapa de tratamento – Mitigação.

Esses resultados são referentes às aplicações única e múltipla de cada etapa e para os produtos de tratamentos à base de silanos, comparando suas eficiências com a do produto à base de lítio, e tendo como referência as barras R3 verificando, assim suas respostas frente às expansões geradas. Cabe ressaltar que as barras de referências R3 foram as que serviram de comparação quando da avaliação da eficiência dos tratamentos, uma vez que foram submetidas às mesmas condições de secagem e saturação em água deionizada. Em todos os casos são apresentadas as expansões residuais considerando somente o período pós-tratamento. Essas expansões foram calculadas com base na leitura inicial de comprimento das barras (L_0), realizadas logo após os tratamentos e antes de retornar as barras para o ataque, de acordo com o estabelecido no programa experimental, e as leituras realizadas nos dias subsequentes (L_n) quando foi feito o monitoramento das expansões. De toda forma, tanto para a aplicação única e múltipla, o período de monitoramento das expansões residuais pós-tratamento foi o mesmo, isto é, 30 dias para as 1ª e 2ª etapas e 60 dias para a 3ª Etapa.

4.3.2 Resultados da 1ª Etapa de tratamento – Teste Piloto

Na Figura 53, apresentada a seguir, estão os resultados das expansões residuais das barras de argamassa tratadas com as soluções em aplicação única. As expansões residuais médias para todos os tratamentos, aos 30 dias de idade, estão indicadas entre parênteses, na legenda.

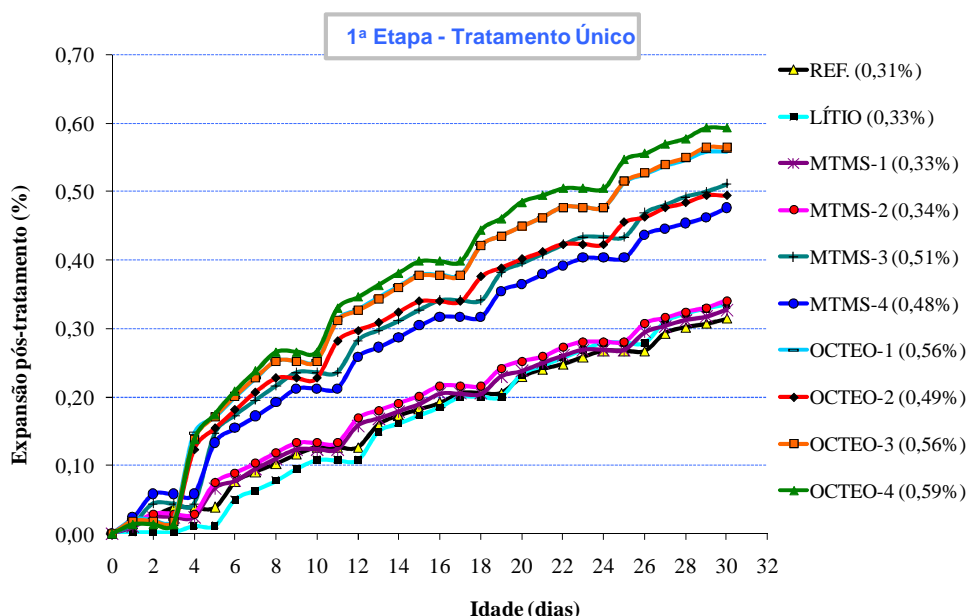


Figura 53: Expansões residuais médias pós-tratamento – 1ª Etapa, aplicação única

Observa-se que para todos os tratamentos, inclusive com o produto à base de lítio, as expansões médias residuais, na idade de 30 dias, foram superiores à expansão da referência. Apenas o produto à base de lítio, até a idade de 20 dias, apresentou valores um pouco inferiores aos da referência. Esse comportamento também pode ser observado no tratamento múltiplo, conforme pode ser visto na Figura 54.

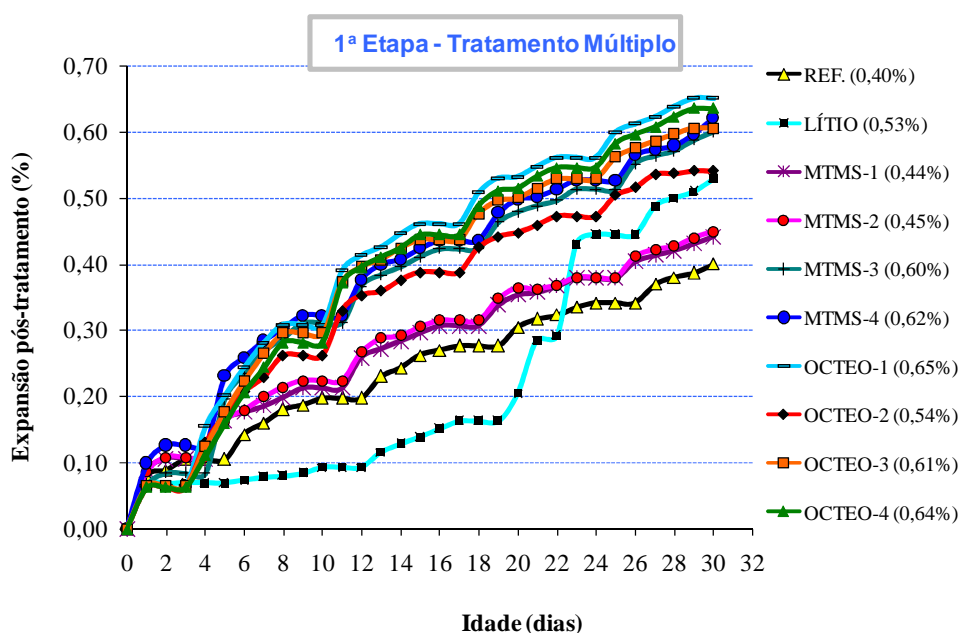


Figura 54: Expansões residuais médias pós-tratamento – 1ª Etapa, aplicação múltipla.

Ao observar a Figura 54 nota-se que também para a aplicação múltipla o produto à base de lítio, que até a idade de 20 dias apresentava valores um pouco inferiores aos da referência, após essa idade há um crescimento exorbitante nas expansões, em um curto período, atingindo patamares superiores às expansões das barras tratadas com MTMS-1 e MTMS-2. Também se verifica o ganho expressivo das expansões no primeiro dia após o retorno das barras à caixa de reatividade, que pode estar relacionado tanto à absorção de água da argamassa durante os ciclos de secagem e saturação, tendo como consequência o ganho de massa por saturação, ou o intumescimento, quanto ao aumento de temperatura das barras. Isso também pode ser notado nos resultados das etapas subsequentes (2ª e 3ª etapas). Porém, conforme comentado por HASPARYK (2005), para as mesmas condições de imersão e saturação, amostras previamente atacadas, que já contém o gel formado no seu interior, expandem não só pelo seu intumescimento, mas principalmente pela adsorção de água pelo gel já existente, que ao entrar em contato com a água expande e esses efeitos podem ocorrer simultaneamente não sendo,

portanto, possível de separá-los de forma precisa. A autora comenta que para dois concretos semelhantes, confeccionados com os mesmos materiais, porém um apresenta a RAA instalada e o outro não, podem absorver a mesma água, contudo gerando diferentes níveis de expansão em função do efeito de sorção do gel aliado à sua expansão térmica. Sendo assim, nesse trabalho também não foi descontado em nenhuma etapa qualquer valor de expansão associado apenas à saturação.

Analisando os comportamentos expansivos residuais médios de cada produto e para cada aplicação, seja ela única ou múltipla, mostrados nas Figuras 53 e 54, nota-se que o efeito dos tratamentos foi contrário ao esperado, isto é, as expansões foram maiores que as da referência. Além disso, a ação dos ciclos também foi inversa ao esperado para todos os tratamentos, pois a aplicação múltipla foi pior que a única, refletindo sempre em maiores expansões, conforme pode ser observado na Figura 55.

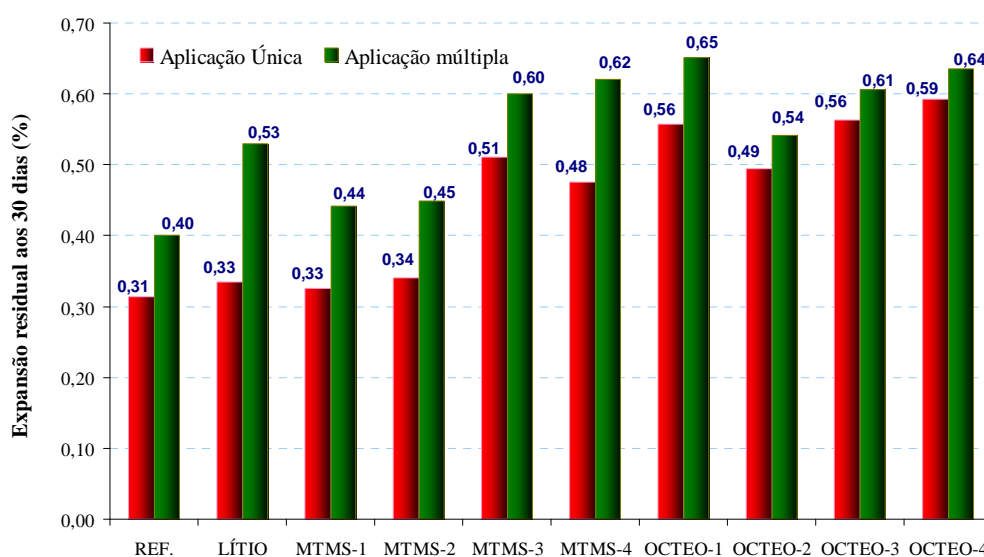


Figura 55: Resultados comparativos das expansões residuais aos 30 dias - aplicação única e múltipla.

Mesmo para o produto à base de lítio, que na aplicação múltipla a princípio se mostrou eficiente ao longo de boa parte dos ensaios, após 20 dias de permanência na caixa de reatividade, seus resultados de expansão suplantaram aos da referência. Na Figura 56 observa-se que os piores resultados ao final do ensaio (30 dias) foram aqueles cujos tratamentos eram à base do silano do tipo octiltriatoxisilano que, no caso do OCTEO-4, aplicação única, o aumento das expansões em relação à sua referência foi de quase 90%, seguido pelo OCTEO-1 e OCTEO-3.

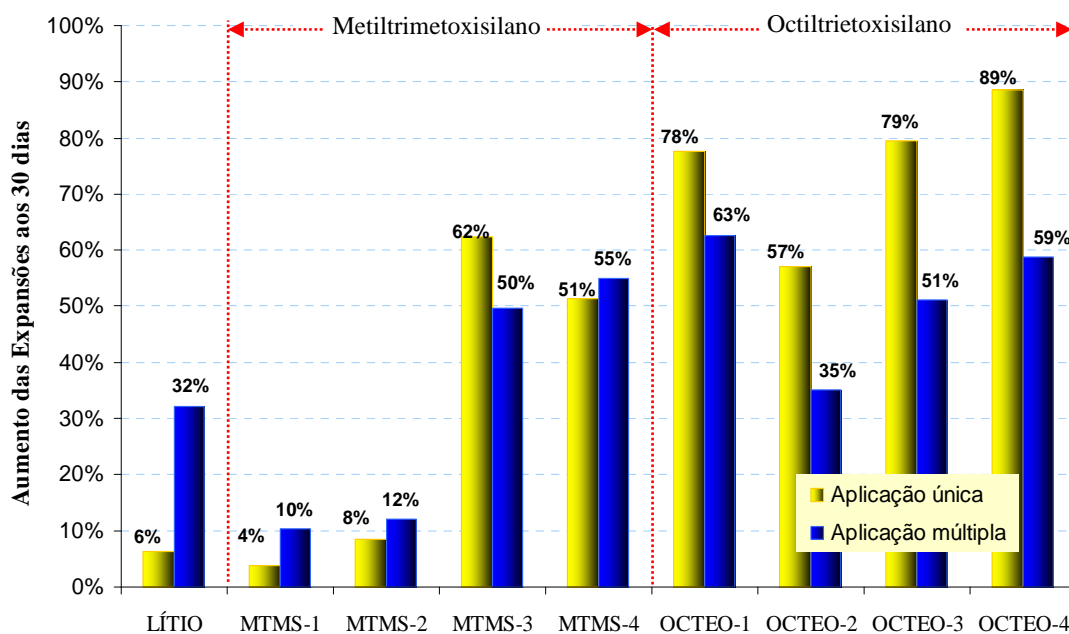


Figura 56: Aumento das expansões aos 30 dias - resultados comparativos para aplicação única e múltipla.

O resultado insatisfatório ocorrido nessa primeira etapa muito provavelmente se deu devido ao fato de as barras estarem saturadas da solução de NaOH antes da aplicação dos tratamentos e, ao colocá-las nas soluções de tratamento, houve certa dificuldade de penetração dos produtos nos poros. A pequena parcela de silano que penetrou provavelmente polimerizou entre si antes de sequer ter tido tempo de reagir com os grupos hidroxila presentes na superfície dos agregados, combatendo o fenômeno da RAS, que era a expectativa inicial. Esta auto-polimerização prematura dentro das barras possivelmente gerou um incremento de volume com o conseqüente incremento da expansão (GELEST,2006). Além disso, ao retornar com as barras para a caixa de reatividade com NaOH a 80°C no período pós tratamento, sem sequer deixar que as barras passassem por um período de secagem, intensificou esse processo de não reação devido às condições extremamente agressivas.

A Figura 57 mostra o aspecto das barras tratadas com o produto MTMS-3 após o fim do monitoramento das expansões (pós-tratamento), ao serem retiradas da caixa de reatividade. Nota-se que as barras ficaram fissuradas, empenadas além de coloração escurecida, se comparadas às originais antes dos tratamentos. Esses aspectos foram observados para todas as barras tratadas.

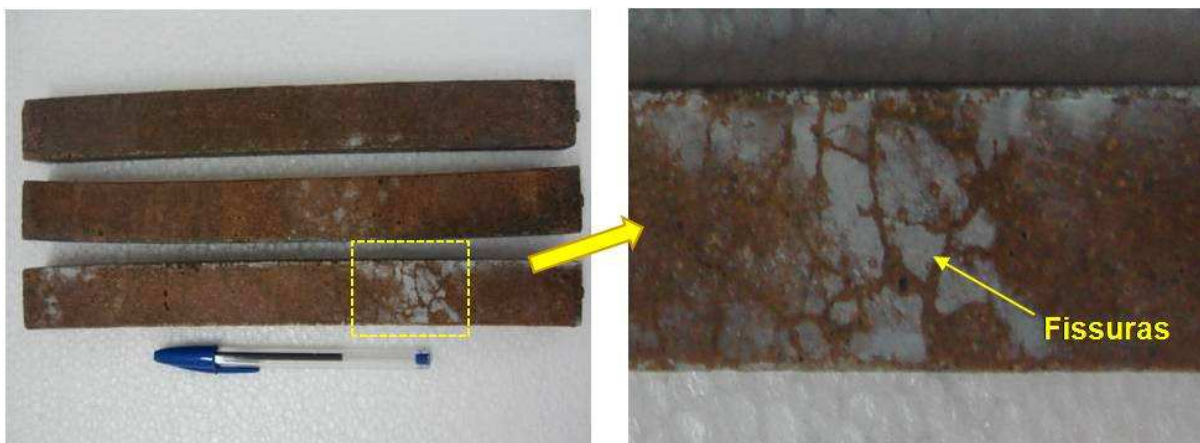


Figura 57: Aspecto final das barras tratadas com o produto MTMS-3.

Diante de todos os aspectos levantados anteriormente, a pesquisa deu continuidade sendo realizados os programas experimentais das 2ª e 3ª etapas, a saber:

- 2ª Etapa - Prevenção: aplicação dos produtos de tratamento antes que as barras de argamassa fossem expostas à solução de NaOH (1 + 0,01 N) a $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, sem ataque prévio, além da passagem por um período de secagem tanto antes da imersão das barras nas soluções de tratamento quanto após o período de saturação, antes de retornar à caixa de reatividade com a solução de NaOH (pós-tratamento);
- 3ª Etapa - mitigação: aplicação dos produtos de tratamento após o ataque das barras de argamassa, que foram previamente levadas à expansão sem que fossem expostas à solução de NaOH, antes e depois do tratamento. Para isso o programa experimental foi baseado no método acelerado já utilizado em prismas de concreto, expondo as barras de argamassa em ambiente de elevada umidade e com temperatura de 60°C . As barras também passaram por um período secagem tanto antes da sua imersão nas soluções de tratamento quanto após o período de saturação nos tratamentos, antes de retornar ao ataque.

Assim sendo, os resultados dessas etapas estão apresentados a seguir.

4.3.3 Resultados da 2ª Etapa de Tratamento – Prevenção

Na Figura 58, apresentada a seguir, estão os resultados das expansões residuais das barras de argamassa tratadas com as soluções em aplicação única. As expansões residuais médias para todos os tratamentos, aos 30 dias de idade, estão indicadas entre parênteses, na legenda.

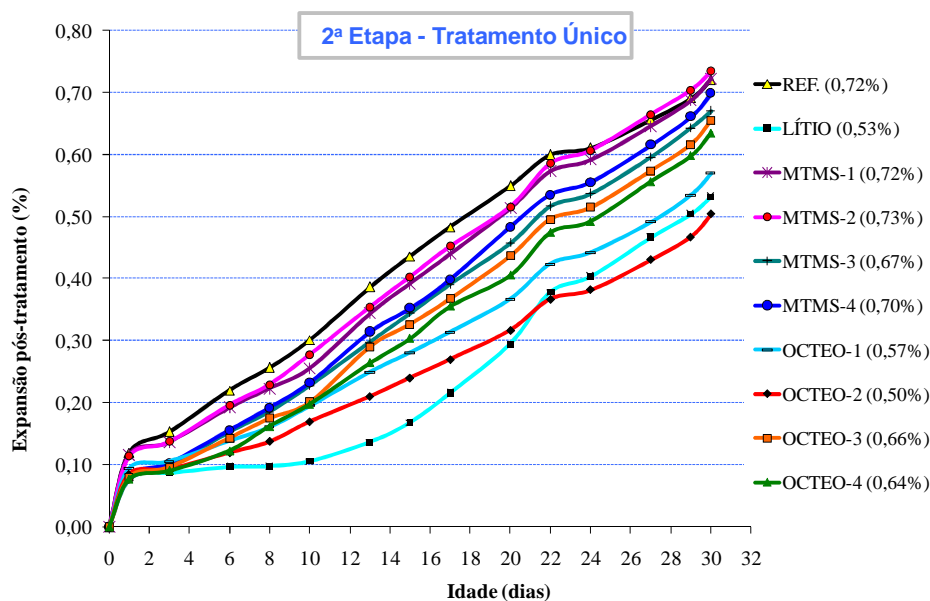


Figura 58: Expansões residuais médias aos 30 dias pós-tratamento – 2ª Etapa, aplicação única.

Analisando o comportamento expansivo residual médio de cada tratamento mostrado na Figura 58, verifica-se aos 30 dias que depois do lítio, os silanos do tipo octiltriatoxisilano foram os que apresentaram melhores resultados quanto à redução das expansões, se comparados aos silanos do tipo metiltrimetoxisilano. O silano OCTEO-2 obteve melhor desempenho, enquanto os piores resultados são notados para os tipos MTMS-1 e MTMS-2, quando o primeiro igualou-se ao resultado da referência e o segundo atingiu expansão residual média, aos 30 dias, de 0,73%, superior à expansão da referência. Apesar de o lítio ter mostrado melhor eficiência até os 20 dias de ensaio, a partir dessa idade o silano OCTEO-2 obteve melhor desempenho. Na Figura 59 estão apresentados os resultados obtidos para a aplicação múltipla.

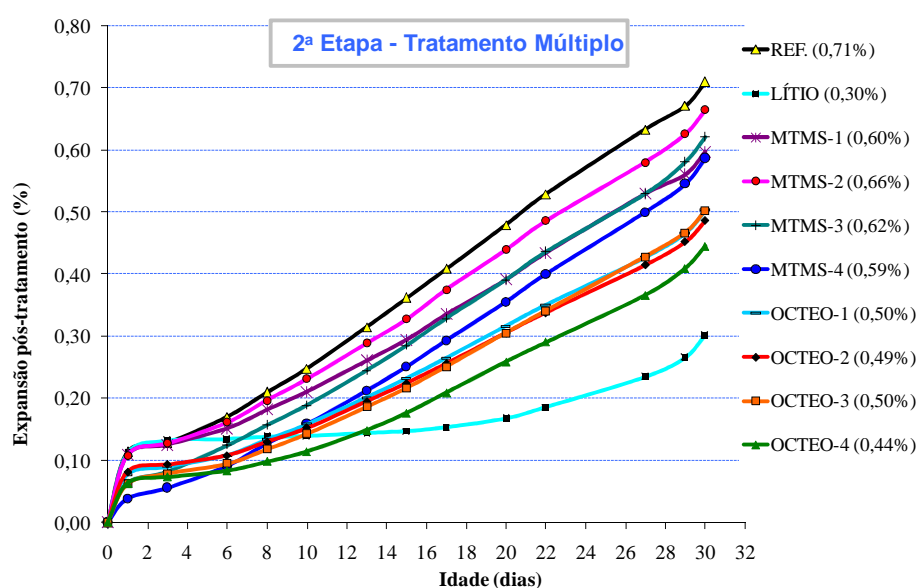


Figura 59: Expansões residuais médias pós-tratamento – 2ª Etapa, aplicação múltipla.

Novamente verifica-se aos 30 dias que depois do lítio, os Silanos do tipo octiltriétoxissilano foram os que apresentaram melhores resultados quanto à redução das expansões, se comparados aos silanos do tipo metiltrimetoxissilano. Aos 30 dias de ensaio o lítio obteve melhor desempenho, seguido pelo silano OCTEO-4, enquanto o pior resultado é notado para o tipo MTMS-2. Para aplicação múltipla, envolvendo os tratamentos à base do silano MTMS, os quatro resultados indicaram reduções das expansões, porém de forma não muito expressiva. A Figura 60 mostra os resultados de expansão média, aos 30 dias, para todos os tratamentos e considerando as aplicações única e múltipla.

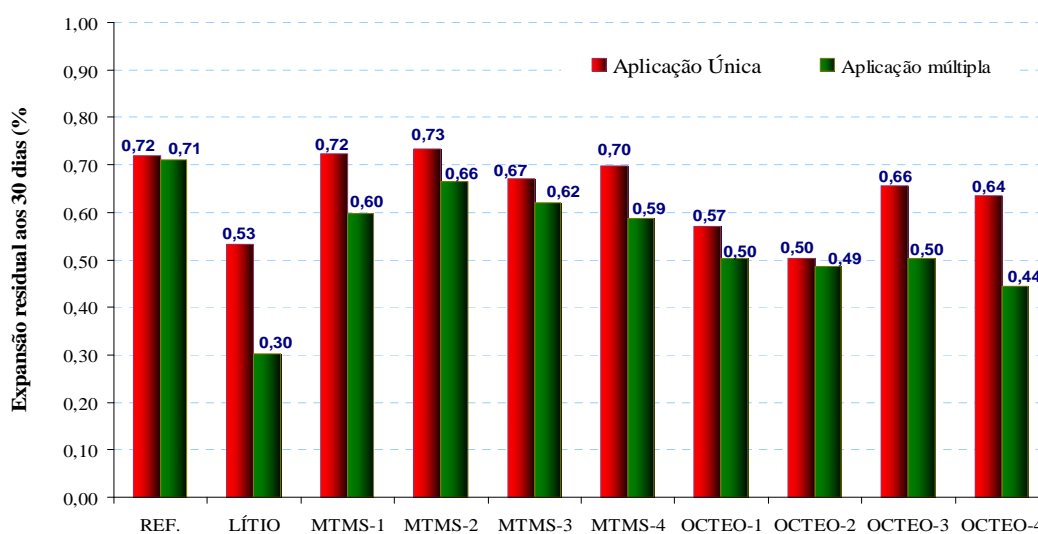


Figura 60: Resultados comparativos das expansões residuais - aplicação única e múltipla.

Observando a Figura 60 verifica-se que para essa etapa a ação dos ciclos através de múltiplas aplicações ocorreu conforme o esperado, para todos os tratamentos. Analisando a influência dos tipos de aplicação dos produtos verifica-se que resultados mais eficientes na redução das expansões, tanto para o lítio quanto para os silanos, são obtidos quando as amostras são tratadas em vários ciclos (aplicações múltiplas). Quando comparada a aplicação múltipla com a aplicação única, para o lítio obteve-se uma diferença entre os dois tipos de aplicação de 43% na redução das expansões, enquanto que para o melhor resultado entre os tratamentos com silanos, o OCTEO-4, essa diferença foi de 31%. Para o melhor tratamento com o produto à base do silano MTMS, o MTMS-4, a diferença foi de 16%.

Este fato pode ser explicado levando-se em consideração que na aplicação múltipla o período de retorno da barra de argamassa ao ataque na caixa de reatividade (pós-tratamento) é prolongado e com isso, provavelmente, houve melhoria na estabilidade das ligações químicas

ocorridas entre os produtos e as áreas de penetração, melhorando conseqüentemente a estrutura hidrofóbica da superfície e a ocorrência das reações necessárias no combate do fenômeno da RAA. Na Figura 61 observa-se a porcentagem de redução das expansões, em relação à referência e para cada tipo de tratamento e aplicação, ao final do ensaio (30 dias). No geral, após o lítio, o tratamento à base do silano OCTEO, no teor de 10%, com o surfactante tipo DMSO, em aplicação múltipla, mostrou-se mais eficiente.

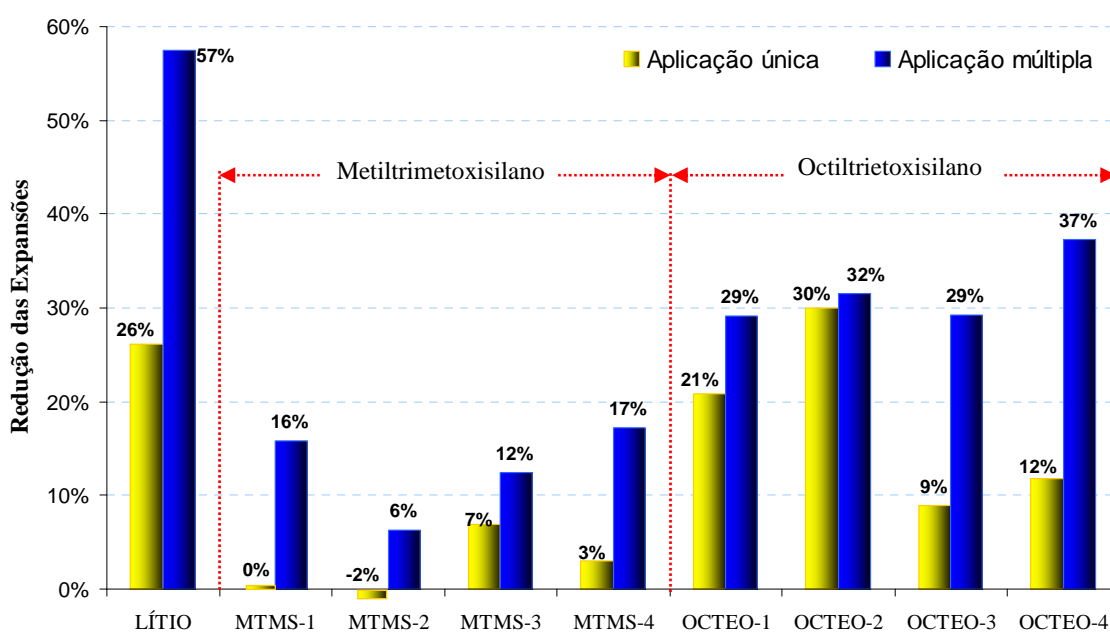


Figura 61: Redução das expansões aos 30 dias- resultados comparativos para aplicação única e múltipla.

Considerando a aplicação múltipla, que obteve maior porcentagem de redução das expansões, quanto aos teores utilizados (3 e 10%) nota-se que não houve diferença expressiva na redução das expansões para os diferentes teores considerando os dois tipos de silanos, chegando a diferença de no máximo a 10%, ocorrida entre os Silanos MTMS-1 (3%) e MTMS-2 (10%), onde os resultados do primeiro foi melhor. Mas verifica-se que, de uma forma geral, os teores de 10% para a maioria (MTMS-4, OCTEO-2 e OCTEO-4) apresentaram melhores resultados; exceção ocorreu para o Silano metiltrimetoxissilano, cujo teor de 3% (MTMS-1) mostrou-se mais eficiente que o teor de 10% (MTMS-2).

Outra observação é devido à introdução do solvente tipo DMSO nas soluções MTMS-3, MTMS-4, OCTEO-3 e OCTEO-4. Avaliando os resultados apresentados na Figura 61, para a aplicação múltipla e comparando aos resultados da referência tem-se:

a) soluções com metiltrimetoxisilano a 3%: para os tratamentos MTMS-1 (sem DMSO) e MTMS-3 (com DMSO) – a presença do DMSO **piorou em 4%** na redução das expansões (passou de 16% para 12%);

b) soluções com metiltrimetoxisilano a 10%: para os tratamentos MTMS-2 (sem DMSO) e MTMS-4 (com DMSO) – a presença do DMSO **melhorou em 11%** na redução das expansões (passou de 6% para 17%);

c) soluções com octiltriétoxissilano a 3%: para os tratamentos OCTEO-1 (sem DMSO) e OCTEO-3 (com DMSO) – **a presença do DMSO não alterou os resultados;**

d) soluções com octiltriétoxissilano a 10%: para os tratamentos OCTEO-2 (sem DMSO) e OCTEO-4 (com DMSO) – a presença do DMSO **melhorou em 5%** na redução das expansões (passou de 32% para 37%);

Embora para essa etapa os resultados mais eficientes tenham sido alcançados para o OCTEO-4, a introdução do surfactante tipo DMSO se mostrou mais atuante nas barras de argamassa tratadas em aplicações múltiplas com a solução com metiltrimetoxisilano a 10%, cuja redução das expansões passou de 6% para 17%.

Ao analisar a Figura 61, verifica-se que há diferenças tanto entre os tratamentos, quanto entre as aplicações (única e múltipla), porém há a dúvida quanto à significância dessas diferenças, principalmente quando se separa, por exemplo, o tratamento OCTEO-2 cujo percentual de redução média difere apenas 2% entre os dois tipos de aplicações. Para tirar essas dúvidas foi realizada a análise estatística dos resultados. Do ponto de vista estatístico, através da análise das variâncias, foi observada diferença significativa entre a referência e os nove tratamentos estudados, considerando as aplicações única e múltipla, conforme dados apresentados na Tabela 17. Foram considerados os valores de expansões médias aos 30 dias.

Tabela 17: Análise de variância para as expansões – 2a Etapa
(Aplicações única e Múltipla)

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Teste F (Fisher)	F _{tabelado}	Resultado
Fator A - Tipo de aplicação	0,15707	1	0,15707	91,05	4,08	Significativo
Fator B - Tipo de tratamento	0,49638	9	0,05515	31,97	2,12	Significativo
AB	0,07210	9	0,00801	4,64	2,12	Significativo
Erro	0,06900	40	0,00173	-	-	-
Total	0,79456	59	-	-	-	-

Os resultados obtidos indicam que o fator A - tipo de aplicação, se única ou múltipla, é significativo, isso é, de forma geral, um tipo de aplicação tende a ser melhor que o outro. Da mesma forma ocorre para o fator B - tipos de tratamento. E a interação entre esses dois fatores também se mostrou significativa, isso é, não se pode dizer que, embora todos os tratamentos diferenciem entre si, o tipo de aplicação múltipla é melhor. Pode ser que para um determinado tratamento, o efeito da aplicação única seja melhor ou talvez igual ao efeito da aplicação múltipla. Outra análise é que se pode ter dois tratamentos distintos, um com aplicação única e outro com aplicação múltipla, em que o valor de redução das expansões de ambos são iguais. Se fosse para escolher um, qual escolher? Deve-se nesse caso analisar a questão financeira (análise do custo de cada tipo de tratamento) aliada aos prazos, visto que para a execução da aplicação múltipla os ciclos requerem mais tempo.

A partir dessas questões, com o objetivo de verificar se existia homogeneidade dos grupos analisados, foi realizado o teste de Duncan com comparação múltipla das médias, correlacionando além do tipo de tratamento, o tipo de aplicação. Os resultados indicaram, a partir do agrupamento das médias, a existência de 11 grupos, conforme mostrado na Tabela 18 a seguir.

Tabela 18: Agrupamento das médias pelo método de Duncan, para as aplicações única e múltipla.

Aplicação	Tratamento	Expansão média (%)	Grupos												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
múltipla	LÍTIO	0,30	*												
múltipla	OCTEO-4 (10%)	0,44		*											
múltipla	OCTEO-2 (10%)	0,49		*	*										
múltipla	OCTEO-3 (3%)	0,50		*	*	*									
múltipla	OCTEO-1 (3%)	0,50		*	*	*									
única	OCTEO-2 (10%)	0,50		*	*	*									
única	LÍTIO	0,53			*	*	*								
única	OCTEO-1 (3%)	0,57				*	*	*							
múltipla	MTMS-4 (10%)	0,59					*	*	*						
múltipla	MTMS-1 (3%)	0,60					*	*	*	*					
múltipla	MTMS-3 (3%)	0,62						*	*	*	*				
única	OCTEO-4 (10%)	0,64						*	*	*	*	*			
única	OCTEO-3 (3%)	0,66							*	*	*	*	*	*	*
múltipla	MTMS-2 (10%)	0,66								*	*	*	*	*	*
única	MTMS-3 (3%)	0,67								*	*	*	*	*	*
única	MTMS-4 (10%)	0,70									*	*	*	*	*
múltipla	REF.	0,71										*	*	*	*
única	REF.	0,72													*
única	MTMS-1 (3%)	0,72													*
única	MTMS-2 (10%)	0,73													*

Nota-se, pelos agrupamentos obtidos, que existem tratamentos que se encontram em mais de um grupo em função da proximidade entre alguns resultados de expansão determinados. Um comportamento comprovado estatisticamente é que o tratamento à base do silano OCTEO, no teor de 10%, com DMSO, em aplicação múltipla, apresentou realmente melhores resultados se comparados aos tratamentos à base do silano tipo MTMS, abaixo somente do produto à base de lítio. Dentro de um mesmo grupo não há redução expressiva das expansões entre os teores de silanos estudados (3% e 10%), conforme observado na Tabela 18, mostrando que a escolha do teor do silano do tratamento dependerá de outros fatores importantes como a questão financeira, além dos ligados à questão da durabilidade do concreto e que requerem outros estudos, por exemplo, a influência dos produtos nas propriedades mecânicas. A Tabela 18 oferece subsídios para a escolha do tipo de aplicação, se única ou múltipla, pois em alguns grupos o efeito da aplicação única equivale ao mesmo efeito da aplicação múltipla. Como exemplo tem-se que o efeito da aplicação única para o OCTEO-2 equivale ao mesmo efeito da aplicação múltipla para esse mesmo tipo de tratamento.

Embora os valores tenham indicado que houve redução nas expansões residuais das barras tratadas, quando comparadas às da referência, ao se observar os gráficos das Figuras 58 e 59, para as aplicações única e múltipla, respectivamente, nota-se que a curva continua crescente, isso é, as expansões não estabilizaram. Logo, o fator que permaneceu constante entre essa etapa e a primeira foi o retorno, pós-tratamento, das barras para o ataque na caixa de reatividade contendo solução de NaOH a 80°C, ambiente bastante agressivo. Durante a etapa de tratamento, ocorre uma ligação química quando da reação de condensação, formando outros produtos estáveis (ligação Si-O-Si) que além de revestirem os poros do concreto, torna-o hidrofóbico. Conforme relatado em algumas publicações (GELEST,2006, TOSUN *et al.* (2008), as ligações formadas são muito estáveis, podendo resistir bem às intempéries e a alguns produtos químicos. Porém, ao introduzir as barras nesse ambiente bastante agressivo, essas ligações formadas podem ser quebradas e, desse modo, reduzir a efetividade do tratamento. Além disso, a natureza hidrofóbica típica desse tipo de tratamento é excluída, uma vez que toda a superfície é lavada pela solução alcalina.

A Figura 62 ilustra o aspecto das barras após o fim do monitoramento das expansões residuais (pós-tratamento), ao serem retiradas da caixa de reatividade ao final do ensaio.

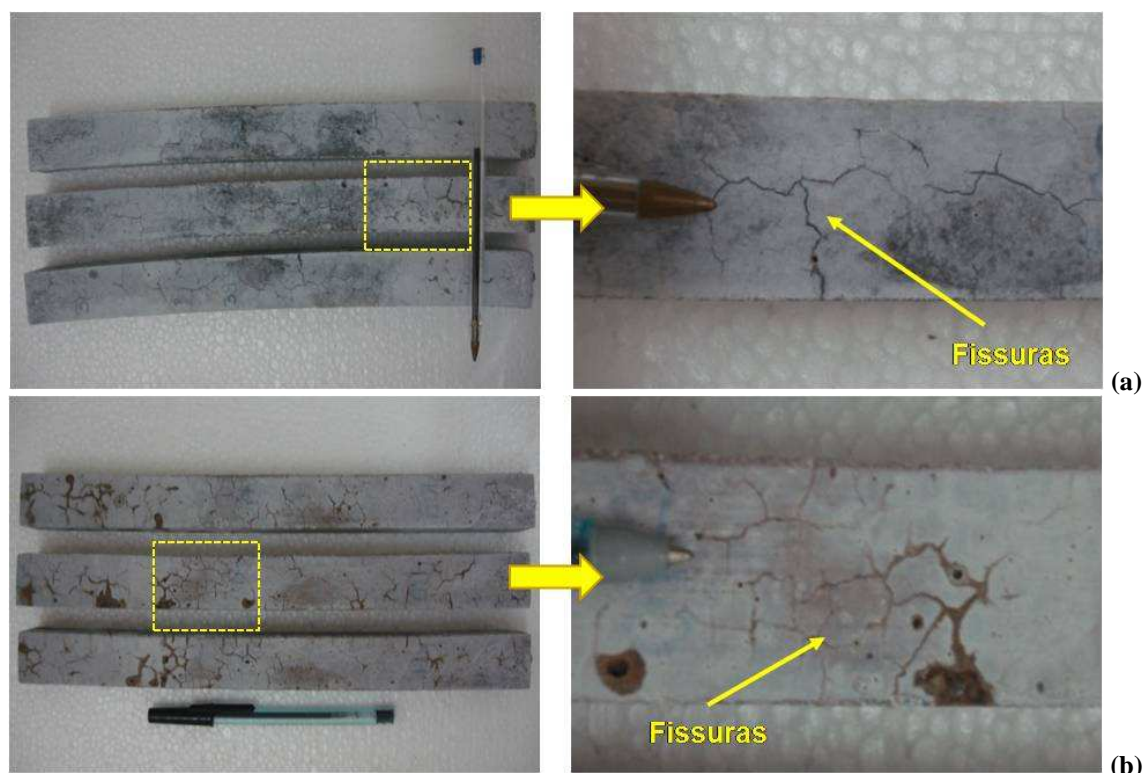


Figura 62: Aspecto final das barras pós-tratamento, aplicação múltipla.
 (a) Barras de referência. (b) Barras tratadas com OCTEO-4.

O primeiro caso (Figura 62a) refere-se às referências e o segundo caso (Figura 62b), às barras tratadas com OCTEO-4. Também nessa etapa pode-se notar que as barras ficaram fissuradas e empenadas se comparadas às originais, antes dos tratamentos. Notou-se, durante as inspeções visuais nas barras, que não havia diferenças visíveis a olho nu quanto à superfície da barra tratada ou não tratada, todas estavam fissuradas e com superfície esbranquiçada, bastante lavada. Esses aspectos também foram observados para todas as barras tratadas, não sendo possível identificar para qual tratamento estavam mais ou menos fissuradas. Considerando que as ligações formadas pela reação dos silanos durante o tratamento das barras são fortalecidas ao longo do tempo, a efetividade da aplicação múltipla pode ser devida tanto às novas ligações proporcionadas pelos ciclos quanto pelo tempo de pré-retorno das barras para a caixa de reatividade. Para a aplicação única, as barras retornam para o ataque na caixa de reatividade 10 dias após o tratamento (período de secagem pós-imersão na solução de tratamento). Já para a aplicação múltipla, as barras apenas retornam para a caixa de reatividade 44 dias após o tratamento, devido aos diversos ciclos de secagem e saturação na solução de tratamento.

Segundo Tosun *et al.* (2008), quanto maior esse período de retorno das barras de argamassa para a solução de NaOH, melhor o fortalecimento das ligações. O mecanismo possível do baixo desempenho para uma cura inadequada da superfície da barra de argamassa tratada com silanos e expostas à água pode ser atribuída ao efeito das moléculas de água. A formação de novas ligações Si-O e Si-O-Si pela hidrólise e condensação e a penetração de silano em regiões mais profundas da argamassa são interrompidas por moléculas de água. Essas moléculas atacam essas ligações quando fracas entre a superfície da argamassa e moléculas de silano, que foram prematuramente formadas nos períodos iniciais de aplicação. Como resultado, ao invés de ocorrer a ligação desejada, com o silano reagindo com o grupo hidroxila presente na superfície do agregado, a água retira essa ligação, voltando assim o silano a ficar livre na superfície da barra. Assim, a imersão precoce da barra tratada com silano em solução agressiva a 80°C remove as moléculas de silano que ficam livres e separam alguns dos silanos com ligações fracas a partir da superfície da amostra, portanto, a eficácia do tratamento é reduzida. A superfície resultante pode ser parcial ou completamente descoberta e torna-se hidrofílica. Uma vez que as moléculas de água decompõem as ligações Si-O, os grupos repelentes da superfície podem se desligar dela tornando-a hidrofílica, mais permeável às moléculas de água. A solução alcalina de NaOH pode facilmente penetrar na superfície hidrofílica de argamassas tratadas devido ao desprendimento dessas moléculas de silano. Por outro lado, os estudos realizados por TOSUN *et al.* (2008) mostram que quando os períodos pré-tratamento foram alongados, os tratamentos com silano foram mais eficazes na redução da expansão. O mecanismo desta melhoria pode ser atribuído ao fortalecimento das pontes de oxigênio ligadas entre a superfície de concreto e as moléculas de silano. Se o período de pré-tratamento é alongado, as ligações das pontes de oxigênio ficarão mais fortes e a absorção de água da superfície será reduzida significativamente.

Os resultados obtidos nessa etapa revelaram que o período pré-retorno das barras para a caixa de reatividade, antes da imersão na solução alcalina e após o tratamento com os compostos à base de silanos, tem um efeito significativo sobre o desempenho desses tratamentos. Porém, mesmo para a aplicação múltipla, o meio se mostrou muito agressivo, retirando parcialmente ou totalmente o produto aplicado. As análises complementares por microscopia eletrônica de varredura e absorção de água por imersão, realizadas nesse estudo, fornecem informações importantes, que complementam essa análise, conforme disposto em 4.4.

4.3.4 Resultados da 3ª Etapa de tratamento – Mitigação

Na Figura 63 apresentada a seguir, estão os resultados das expansões residuais das barras de argamassa tratadas com as soluções em aplicação única. As expansões residuais médias para todos os tratamentos, aos 60 dias de idade, estão indicadas entre parênteses, na legenda.

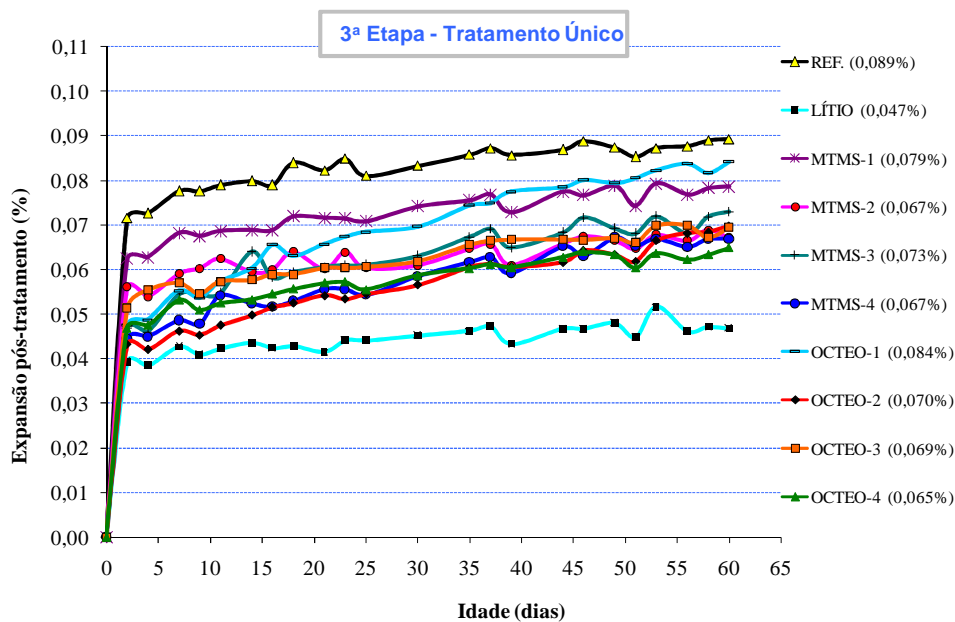


Figura 63: Expansões residuais médias pós-tratamento – 3ª Etapa, aplicação única.

Analisando o comportamento expansivo residual médio de cada tratamento mostrado na Figura 63 nota-se que também nessa etapa houve a influência dos produtos nas expansões, reduzindo-as em todos os casos. Verifica-se, aos 60 dias, que os silanos estão bem agrupados entre a referência e o lítio. A solução à base de lítio apresentou melhor resultado quanto à redução das expansões, seguida pela solução OCTEO-4 e o pior resultado foi para a solução OCTEO-1. Na Figura 64 estão apresentados os resultados obtidos para a aplicação múltipla.

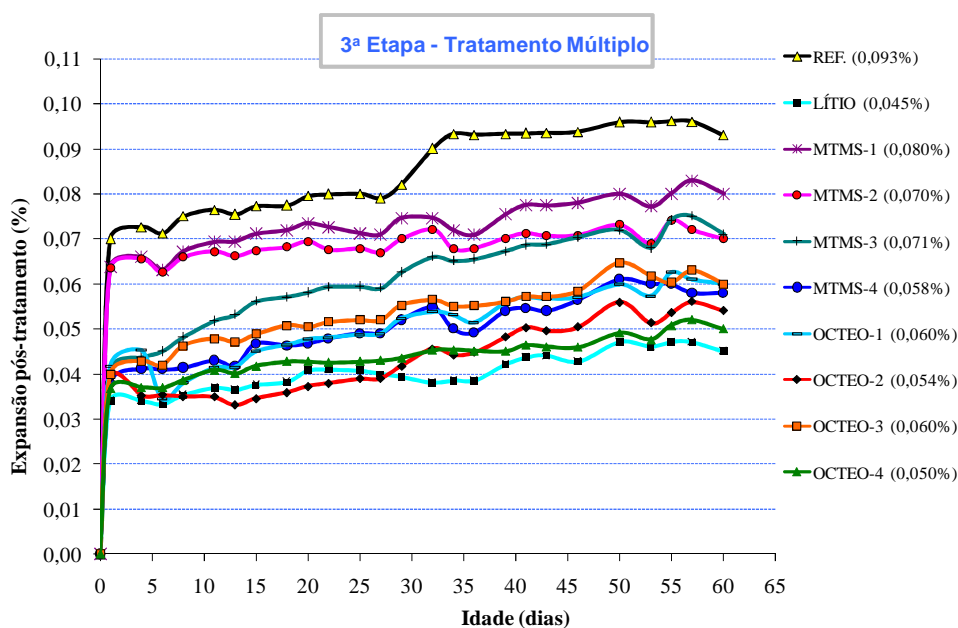


Figura 64: Expansões residuais médias pós-tratamento – 3ª Etapa, aplicação múltipla.

Verifica-se através da Figura 64 que, aos 60 dias, os resultados de cada tratamento já se distanciam uns dos outros, sendo que o tratamento com OCTEO-4 foi o que apresentou o melhor resultado dentre os produtos à base de silanos, quase se igualando ao lítio, melhor resultado tanto na aplicação única quanto na aplicação múltipla. Com relação aos silanos do tipo metiltrimetoxisilano, nesta mesma idade, piores resultados são notados para o tipo MTMS-1, assim como ocorreu na aplicação única. Ao observar a Figura 64 nota-se que as barras tratadas com o OCTEO-2, até a idade de 27 dias, apresentavam expansão residual média um pouco inferior à expansão da referência, porém, após essa idade, há um crescimento nas expansões, atingindo patamares superiores às expansões das barras tratadas com OCTEO-4. A Figura 65 mostra os resultados de expansão média, aos 60 dias, para todos os tratamentos e considerando as aplicações única e múltipla.

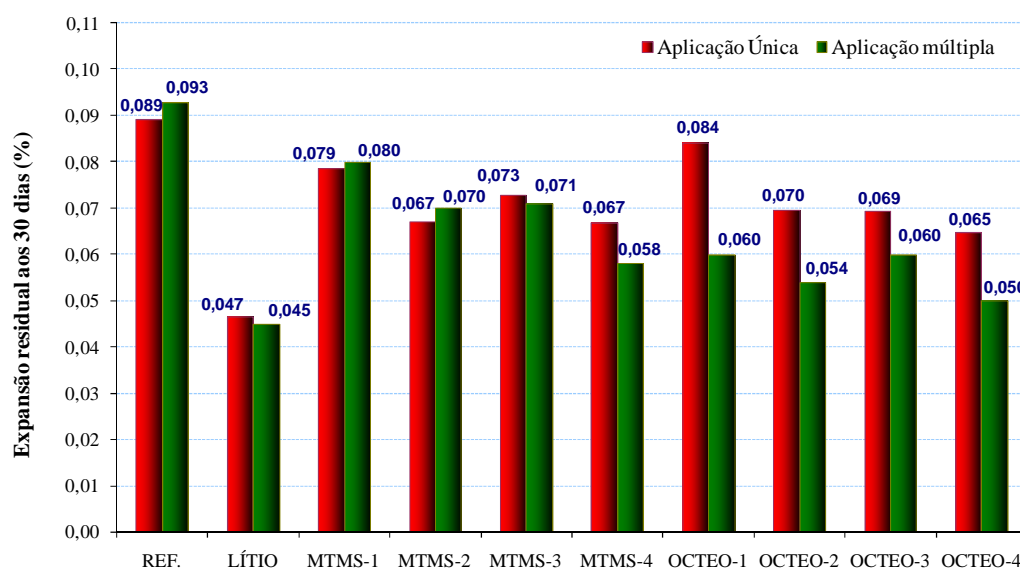


Figura 65: Resultados comparativos das expansões residuais aos 60 dias - aplicação única e múltipla.

Nessa etapa, o efeito das aplicações (única ou múltipla), para alguns tratamentos, mostrou-se menos evidente que na 2ª Etapa, conforme pode ser observado na Figura 65. Analisando a influência dos tipos de aplicação dos produtos, sendo aplicação única e aplicação múltipla, verificou-se que embora para essa última a maioria dos resultados tenham sido mais eficientes na redução das expansões tanto para o lítio quanto para os silanos, esse comportamento não foi verificado para os tratamentos MTMS-1 e MTMS-2, onde a aplicação única proporcionou maior redução nos valores de expansão residual, na idade de 60 dias. Para os tratamentos em que a aplicação múltipla foi melhor que a aplicação única, quando comparadas essas duas aplicações o lítio, obteve uma diferença de 4% na redução das expansões, enquanto que para o

melhor resultado entre os tratamentos com silanos, o OCTEO-4, essa diferença foi de 23%. Para o melhor tratamento com o produto à base do silano MTMS, o MTMS-4, a diferença foi de 13%. Já no caso dos dois tratamentos em que a aplicação única foi melhor, o MTMS-1 e o MTMS-2, as diferenças entre as aplicações foram de 2% e 4%, respectivamente.

Selecionando os dois tratamentos que apresentaram melhor desempenho neste estudo, o lítio e o Silano OCTEO-4, e considerando a aplicação múltipla, na idade de 60 dias, verifica-se que para essa etapa as reduções das expansões foram bem mais expressivas, sendo da ordem de 52% para o primeiro e de 46% para o segundo, em relação à referência, conforme pode ser observado na Figura 66. Logo, o primeiro aspecto que pode ter contribuído para esse resultado positivo está ligado ao fato de as barras de argamassa terem retornado, pós-tratamento, para um ambiente menos agressivo que o da etapa anterior (2ª Etapa). Nessa etapa as barras pós-tratamento retornaram para o ataque em ambiente úmido, a 60°C, porém sem a presença da solução de NaOH. Soma-se a isso o maior fortalecimento das ligações (Si-O-Si), ocorridas durante os tratamentos, devido ao prolongamento do período de retorno das barras para o ambiente de ataque pós-tratamento. Provavelmente houve melhoria na estabilidade das ligações químicas ocorridas entre os produtos e as áreas de penetração, melhorando consequentemente a estrutura hidrofóbica da superfície. Na Figura 66 observa-se a porcentagem de redução das expansões, em relação à referência e para cada tipo de tratamento e aplicação, ao final do ensaio (60 dias). No geral, após o lítio, o tratamento à base do silano OCTEO, no teor de 10%, com o surfactante tipo DMSO, em aplicação múltipla, novamente se mostrou mais eficiente, assim como ocorreu na 2ª Etapa.

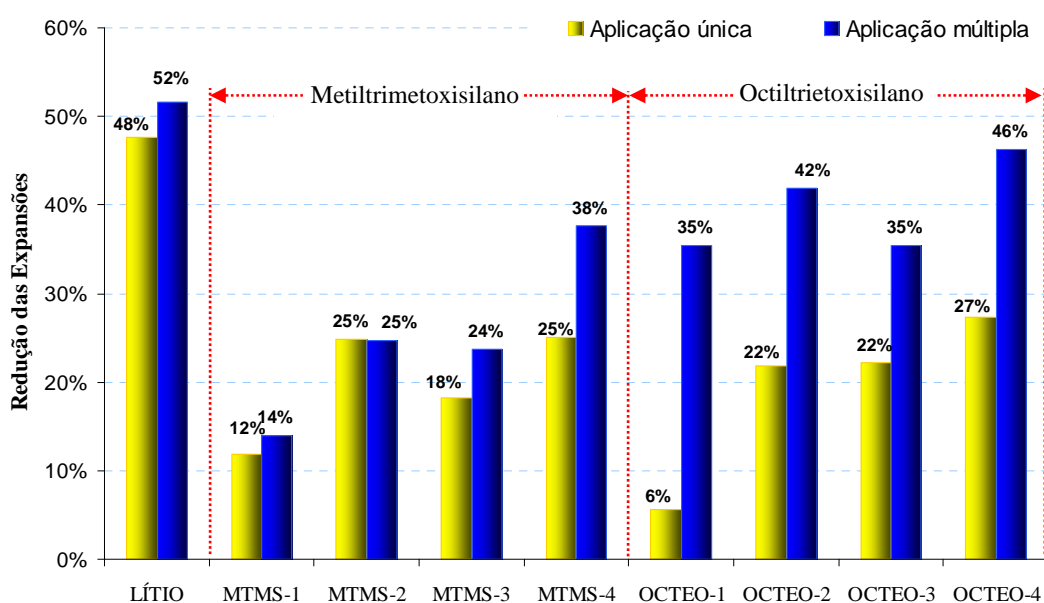


Figura 66: Redução das expansões aos 60 dias - resultados comparativos para aplicação única e múltipla.

Ao analisar a Figura 66 verifica-se que também há diferenças tanto entre os tratamentos, quanto entre as aplicações (única e múltipla), principalmente para os tratamentos à base do silano OCTEO. Em alguns casos a aplicação única proporcionou o mesmo efeito que a aplicação múltipla, como no caso do tratamento MTMS-2. Em outros casos os valores estão muito próximos, como no caso do tratamento MTMS-1, cujo percentual de redução média difere apenas 2% entre os dois tipos de aplicações. Considerando a aplicação múltipla (mais eficiente) quanto aos teores utilizados (3 e 10%), nota-se que as diferenças, para os dois tipos de silanos, foram mais expressivas na redução das expansões, que na 2ª Etapa. A diferença máxima foi de 14% ocorrida entre os Silanos MTMS-3 (3%) e MTMS-4 (10%). Verifica-se que, de uma forma geral, os teores de 10% para todos os casos (MTMS-2, MTMS-4, OCTEO-2 e OCTEO-4) apresentaram melhores resultados. Outra observação é devido à introdução do solvente tipo DMSO nas soluções MTMS-3, MTMS-4, OCTEO-3 e OCTEO-4. Avaliando os resultados apresentados na Figura 66, para a aplicação múltipla e comparando aos resultados da referência, tem-se:

- a) soluções com metiltrimetoxisilano a 3%: para os tratamentos MTMS-1 (sem DMSO) e MTMS-3 (com DMSO) – a presença do DMSO **umentou 10%** na redução das expansões (passou de 14% para 24%);
- b) soluções com metiltrimetoxisilano a 10%: para os tratamentos MTMS-2 (sem DMSO) e MTMS-4 (com DMSO) – a presença do DMSO **umentou 13%** na redução das expansões (passou de 25% para 38%);
- c) soluções com octiltriétóxisilano a 3%: para os tratamentos OCTEO-1 (sem DMSO) e OCTEO-3 (com DMSO) – **a presença do DMSO não alterou os resultados**;
- d) soluções com octiltriétóxisilano a 10%: para os tratamentos OCTEO-2 (sem DMSO) e OCTEO-4 (com DMSO) – a presença do DMSO **umentou 4%** na redução das expansões (passou de 42% para 46%);

Embora para essa etapa os resultados mais eficientes também tenham sido alcançados para o OCTEO-4, a introdução do surfactante tipo DMSO se mostrou mais atuante nas barras de argamassa tratadas em aplicações múltiplas com a solução com metiltrimetoxisilano a 10%, cuja redução das expansões passou de 25% para 38%.

Nessa etapa também foi realizada a análise estatística dos resultados de forma a entender melhor as diferenças observadas. Do ponto de vista estatístico, através da análise das variâncias, foi observada diferença significativa entre a referência e os nove tratamentos estudados, considerando as aplicações única e múltipla, conforme dados apresentados na Tabela 19, da mesma forma como foi observado na 2ª Etapa - prevenção. Foram considerados os valores de expansões médias aos 60 dias.

Tabela 19: Análise de variância para as expansões – 3a Etapa
(Aplicações única e Múltipla)

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Teste F (Fisher)	F _{tabelado}	Resultado
Fator A - Tipo de aplicação	0,00169	1	0,00169	33,88	4,08	Significativo
Fator B - Tipo de tratamento	0,00715	9	0,00079	15,94	2,12	Significativo
AB	0,00105	9	0,00012	2,33	2,12	Significativo
Erro	0,00199	40	0,00005	-	-	-
Total	0,01188	59	-	-	-	-

Os resultados obtidos, assim como na segunda etapa, indicam que o fator A - tipo de aplicação, se única ou múltipla, é significativo, isso é, de forma geral, um tipo de aplicação tende a ser melhor que o outro. Da mesma forma ocorre para o fator B - tipos de tratamento. E a interação entre esses dois fatores também se mostrou significativa. Da mesma forma que na 2ª Etapa, com o objetivo de verificar se existe homogeneidade entre os grupos analisados, foi realizado o teste de Duncan com comparação múltipla das médias, correlacionando, além do tipo de tratamento, o tipo de aplicação. Os resultados indicaram agrupamento das médias, a existência de 12 grupos, conforme mostrado na Tabela 20 a seguir.

Tabela 20: Agrupamento das médias pelo método de Duncan, para as aplicações única e múltipla.

Aplicação	Tratamento	Expansão média (%)	Grupos													
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
múltipla	LÍTIO	0,040	*													
múltipla	OCTEO-4 (10%)	0,045	*	*												
única	LÍTIO	0,047	*	*	*											
múltipla	OCTEO-2 (10%)	0,051	*	*	*	*										
múltipla	OCTEO-1 (3%)	0,056		*	*	*	*									
múltipla	MTMS-4 (10%)	0,059			*	*	*	*								
múltipla	OCTEO-3 (3%)	0,060				*	*	*	*							
única	OCTEO-4 (10%)	0,065					*	*	*	*						
múltipla	MTMS-2 (10%)	0,067					*	*	*	*	*					
única	MTMS-4 (10%)	0,067					*	*	*	*	*	*				
única	MTMS-2 (10%)	0,067					*	*	*	*	*	*	*			
múltipla	MTMS-3 (3%)	0,068					*	*	*	*	*	*	*			
única	OCTEO-3 (3%)	0,069						*	*	*	*	*	*			
única	OCTEO-2 (10%)	0,070						*	*	*	*	*	*			
única	MTMS-3 (3%)	0,073							*	*	*	*	*	*		
múltipla	MTMS-1 (3%)	0,076								*	*	*	*	*	*	*
única	MTMS-1 (3%)	0,079									*	*	*	*	*	*
múltipla	REF.	0,080										*	*	*	*	*
única	OCTEO-1 (3%)	0,084											*	*	*	*
única	REF.	0,089												*	*	*

Nota-se, pelos agrupamentos obtidos, que existem tratamentos que se encontram em mais de um grupo em função da proximidade entre alguns resultados de expansão determinados. Verifica-se, pela análise da Tabela 20, que os tratamentos múltiplos à base de OCTEO-4 e OCTEO-2 foram tão bons quanto os tratamentos à base de lítio, porém deve-se ter o cuidado de verificar a quantidade de aplicação: uma única do Lítio equivale a múltiplas aplicações do OCTEO-4 ou OCTEO-2. De toda forma, considerando apenas esse parâmetro (redução das expansões), a escolha pelo tratamento à base do OCTEO poderá ser de acordo com análises de viabilidade econômica, conforme mostrado no final desse capítulo. Porém, nessa etapa do estudo já se observa a potencialidade do tratamento à base do silano MTMS-4 que se encontra no mesmo grupo (Grupo 3) que os tratamentos à base de Lítio (aplicação única) e OCTEO-1 e 2 (aplicação múltipla).

A Figura 67 a seguir mostra a porcentagem de redução das expansões nas 2ª e 3ª Etapas, para a aplicação múltipla, indicando que, com exceção aos tratamentos com lítio e com MTMS-1, os demais tratamentos se mostraram mais eficientes quando aplicados nas barras de argamassa da 3ª Etapa, ou seja, nas barras que foram previamente induzidas à RAA, com os produtos atuando na mitigação.

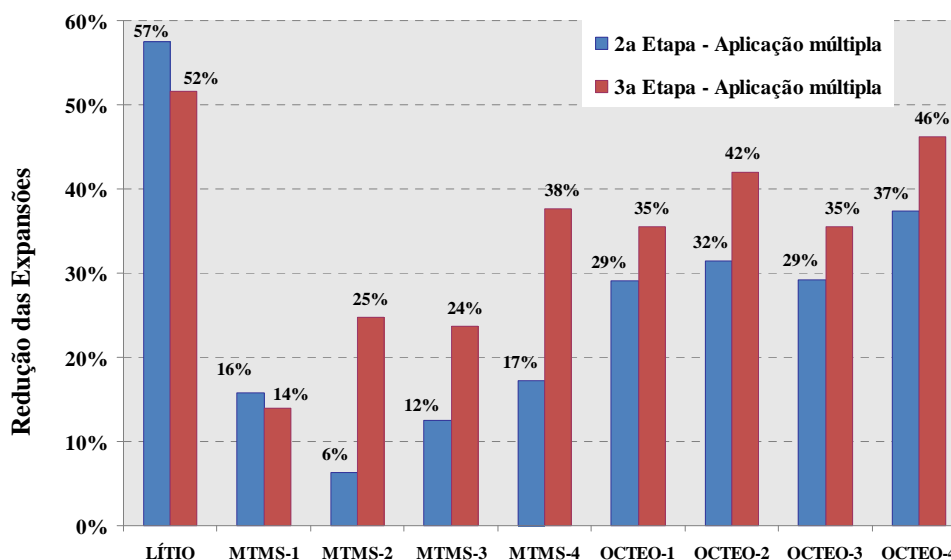


Figura 67: Redução das expansões - comparativos entre as 2ª e 3ª etapas, aplicação múltipla.

Se for levado em consideração que tanto para a 2ª quanto para a 3ª Etapas o procedimento de aplicação dos tratamentos (única e múltipla) é igual, pode-se destacar a ocorrência de duas variáveis entre essas etapas e que exerceram influências significativas na atuação dos

produtos de tratamento, podendo-se assim explicar as diferenças nos resultados finais de cada etapa. A primeira consideração é relativa ao momento de aplicação dos produtos de tratamento. Na 2ª Etapa (prevenção), como não ocorreu a RAA, a ação dos silanos fica restrita à ligação com a sílica do agregado reativo. Já na 3ª Etapa, ocorre a formação do gel da RAA, uma vez que as barras de argamassa foram previamente levadas à expansão. Com isso, a atuação dos silanos ocorre tanto através de ligações com a sílica reativa ainda disponível (embora parte do agregado esteja menos reativa devido à formação do gel) quanto através da interação do silano com o gel, alterando a sua estrutura, conforme indicado por Hasparyk *et al.* (2009). Soma-se a isso o fato de que mesmo que haja a formação do gel, o tratamento à base de silano continuará contribuindo para que não ocorra a expansão, uma vez que o gel necessita de água para expandir e o silano formará uma camada hidrorrepelente.

A outra consideração diz respeito à condição de exposição das barras no período pós-tratamento. Nas duas etapas, para a aplicação única as barras retornam para o ataque 10 dias após o tratamento e para a aplicação múltipla, as barras apenas retornam para a caixa de reatividade 44 dias após o tratamento. Embora o período pré-retorno das barras para a caixa de reatividade após os tratamentos com os compostos à base de silanos tenha efeito significativo sobre o desempenho desses tratamentos, nota-se que a condição extremamente agressiva da 2ª Etapa, proporcionada pela elevada alcalinidade (solução de NaOH) e temperatura (80°C) são os fatores que exerceram grande influência, reduzindo o desempenho dos tratamentos da 2ª Etapa. A Figura 68 mostra o aspecto das barras após o fim do monitoramento das expansões (pós-tratamento), ao serem retiradas da caixa de reatividade a 60°C. O primeiro caso (Figura 68a) refere-se às barras tratadas com MTMS e o segundo caso (Figura 68b) às barras tratadas com OCTEO.



Figura 68: Aspecto final das barras pós-tratamento, aplicação múltipla.
(a) Barras tratadas com MTMS; (b) Barras tratadas com OCTEO

Nessa etapa pode-se notar que as barras não ficaram fissuradas e não havia diferenças visíveis a olho nu quanto à superfície da barra tratada da não tratada, todas estavam com aspectos semelhantes e íntegras. A Figura 69 mostra o detalhe de algumas dessas barras.

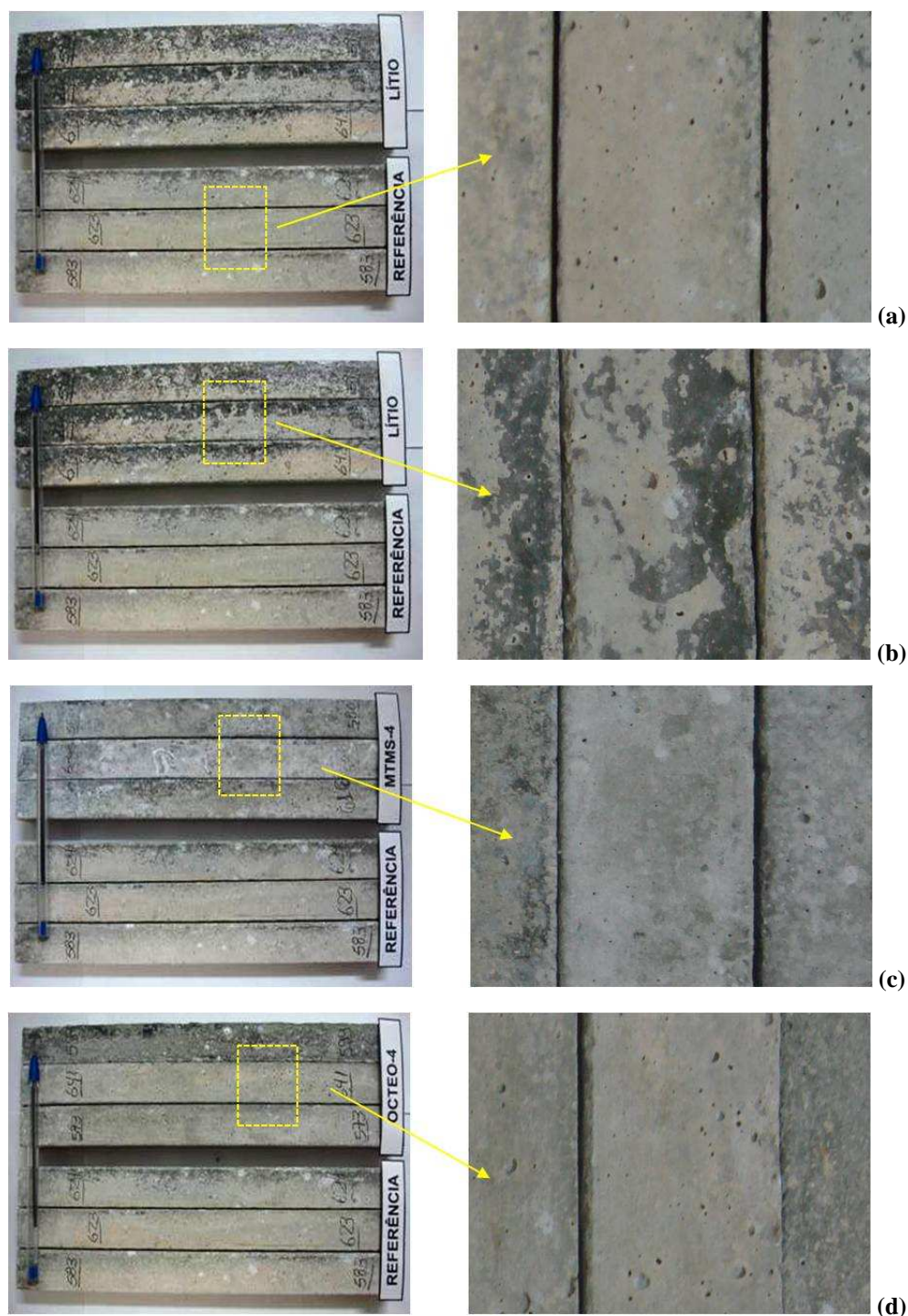


Figura 69: Detalhe de algumas barras pós-tratamento, aplicação múltipla. (a) Barras de referência (b) Barras tratadas com Lítio. (C) Barras tratadas com MTMS-4. (D) Barras tratadas com OCTEO-4.

Ao fragmentar as amostras para as análises pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), observou-se que para todas as amostras tratadas com OCTEO, formou-se uma borda escurecida, localizada a aproximadamente 3mm da superfície, conforme pode ser observado no exemplo da Figura 70 a seguir, sugestiva da profundidade de penetração do produto à base de silano.

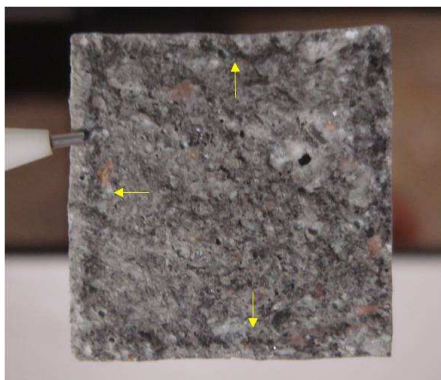


Figura 70: Bordas escurecidas formadas no interior das barras tratadas com Silano tipo OCTEO-4.

4.4 RESULTADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS COMPLEMENTARES

As análises através dos ensaios de absorção de água por imersão e por microscopia eletrônica de varredura realizadas nesse estudo tiveram como objetivo complementar os resultados obtidos nas etapas anteriores, e obter um melhor entendimento da atuação dos produtos de tratamento, seja através de observações dos aspectos superficiais quanto dos microscópicos.

4.4.1. Ensaio de absorção de água por imersão

Os ensaios de absorção de água por imersão em água foram realizados nas barras tratadas na 2ª Etapa, para aplicação múltipla, e também para a 3ª Etapa, nesse caso, para as aplicações única e múltipla. Os resultados alcançados estão apresentados a seguir.

4.4.1.1 Absorção de água por imersão - 2ª etapa - aplicação múltipla

O gráfico da Figura 71 mostra os valores encontrados para os ensaios de absorção de água, que foram realizados após o ensaio de expansão residual, aos 30 dias. Os valores médios de absorção estão correlacionados com os resultados médios das expansões residuais, para cada tratamento.

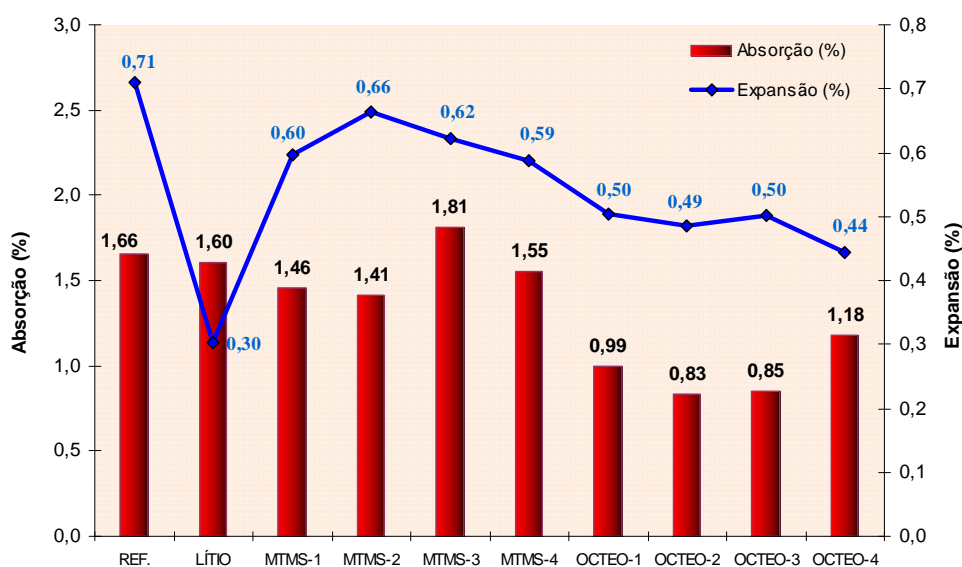


Figura 71: Absorção x Expansão - 2ª etapa (Aplicação múltipla).

Analisando a Figura 71, nota-se que as barras tratadas com lítio e com os produtos à base do silano tipo MTMS apresentaram valores de absorção muito próximos aos valores obtidos para a referência, de uma maneira geral. Já para os produtos à base do silano tipo OCTEO a porcentagem de absorção de água foi inferior, indicando possivelmente que a estrutura estava mais fechada, isso é, mesmo com as barras extremamente fissuradas, possivelmente parte da condição hidrofóbica foi conservada. Porém, não é correto concluir que as reduções das expansões foram unicamente devidas a essa hidrofobicidade justificada pela mais baixa absorção. Ao se analisar os tratamentos com OCTEO, percebe-se que o OCTEO-4 apresentou melhor resultado quanto à redução das expansões, porém, nesse ensaio foi o que apresentou maior absorção se comparados aos demais. Logo, há a possibilidade da redução das expansões também ser devida à ação dos silanos formando provavelmente produtos mais estáveis.

Com relação aos teores de silanos estudados (3% e 10%) observa-se que para os tratamentos à base do silano do tipo metiltrimetoxisilano (MTMS), as barras tratadas com as soluções com teores de 3% (MTMS-1 e MTMS-3) apresentaram maiores valores médios de absorção quando comparadas com os teores de 10% (MTMS-2 e MTMS-4). A presença do surfactante DMSO nas barras MTMS-3 e MTMS-4 aumenta a absorção. Já para os tratamentos à base do silano tipo octiltrióxido de silano (OCTEO), para o teor de 3% o maior valor médio de absorção ocorreu para o tratamento OCTEO-1 (sem DMSO) e para o teor de 10% foi para o OCTEO-4 (com DMSO).

4.4.1.2 Absorção de água por imersão - 3ª etapa

A Figura 72 mostra os valores encontrados para os ensaios de absorção de água, que foram realizados após o ensaio de expansão residual, aos 60 dias, comparando as aplicações única e múltipla.

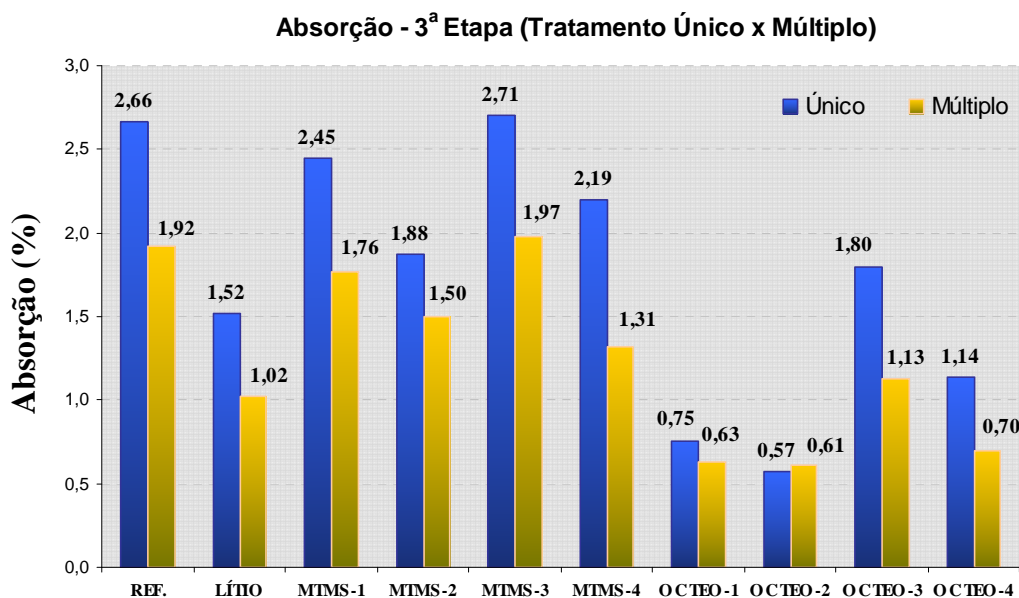


Figura 72: Absorção por imersão das barras de argamassa da 3ª etapa – Aplicação múltipla.

Analisando os valores médios de absorção para cada tipo de tratamento, tanto para a aplicação única quanto para a aplicação múltipla, nota-se que as barras tratadas com os produtos à base do silano tipo MTMS apresentaram valores de absorção mais elevados, próximos aos valores obtidos para a referência. Já os resultados desse ensaio indicaram que para os produtos à base do silano tipo OCTEO, a porcentagem de absorção de água foi inferior. O interessante é que mesmo para o tratamento à base de Lítio, que apresentou melhor percentual de redução das expansões, a absorção de água também foi inferior se comparada à absorção nas barras tratadas com o produto à base de MTMS. Não há relato na bibliografia que o lítio forma camada hidrofugante. Porém, na bibliografia (GELEST,2006) há relatos que a natureza hidrofóbica do silano tipo OCTEO é bem maior que para o tipo MTMS, sendo confirmado pela Figura 72.

Embora haja diferença entre os valores médios de absorção ao se comparar as aplicações única e múltipla, indicando que para a aplicação múltipla o percentual de absorção de água é menor, é importante verificar se esse comportamento não pode ser atribuído unicamente ao

fortalecimento da camada de tratamento da superfície das barras ao prolongamento do período de retorno dessas para o ataque, proporcionada pelos ciclos da aplicação múltipla. Ao se observar o gráfico da Figura 72 percebe-se que esse comportamento ocorre também para a referência, que não recebeu tratamento. Os materiais em suspensão (lixiviados) contidos nas soluções de tratamentos, principalmente após os diversos ciclos, podem ter contribuído para o fechamento dos poros das barras de argamassa, tornando-as, assim, menos permeáveis.

O gráfico da Figura 73 mostra os valores encontrados para os ensaios de absorção de água, que foram realizados após o ensaio de expansão residual, aos 60 dias, para o tratamento único. Os valores médios de absorção estão correlacionados com os resultados médios das expansões residuais, para cada tratamento.

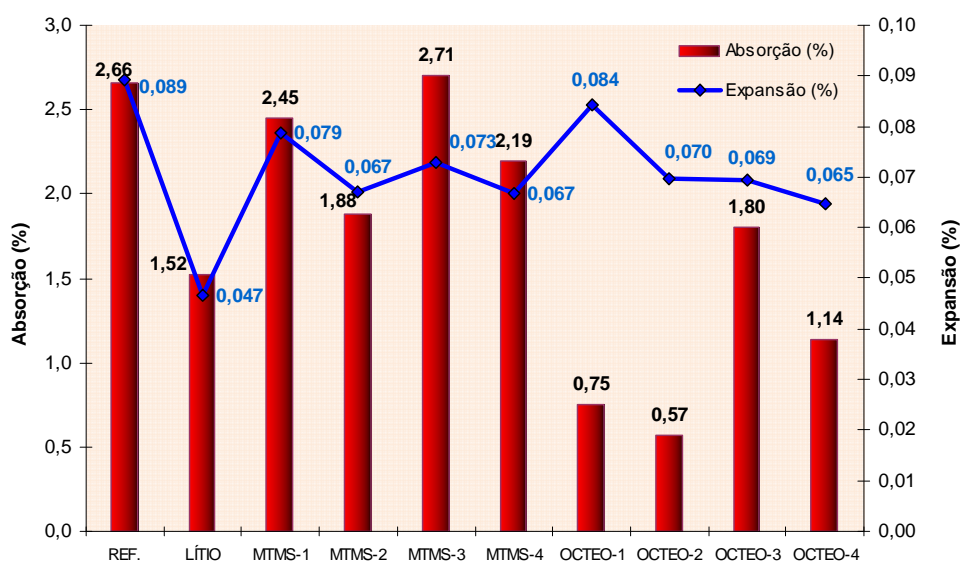


Figura 73: Absorção x Expansão - 3ª etapa (Aplicação única).

A Figura 73 mostra que as barras tratadas com o silano tipo MTMS apresentaram, de forma geral, valores de absorção superiores às tratadas com OCTEO. Apenas o tratamento OCTEO-3 apresentou comportamento semelhante ao tratamento MTMS-2, tanto em relação à porcentagem de absorção quanto em relação à expansão residual média. Porém, esses dois tratamentos possuem tipo de silano diferente, teores diferentes e solventes diferentes (o OCTEO-3 possui MTMS), não sendo possível, dessa forma, estabelecer uma correlação entre eles. Quanto aos teores estudados (3% e 10%), analisando os pares cuja diferença é apenas o teor de silano: MTMS-1 com o MTMS-2; MTMS-2 com o MTMS-3, OCTEO-1 com OCTEO-2 e OCTEO-3 com OCTEO-4, verifica-se que para todos os tratamentos o teor de

10% proporcionou menores valores de absorção média. Fato contrário ocorreu quando o surfactante DMSO foi introduzido nas soluções de tratamento, que proporcionou maiores valores de absorção média, conforme pode ser observado quando analisamos os pares de mesmo teor de silano, porém o primeiro sem DMSO e o segundo com DMSO, a saber: MTMS-1 com o MTMS-3 (3%); MTMS-2 com o MTMS-4 (10%), OCTEO-1 com OCTEO-3 (3%) e OCTEO-2 com OCTEO-4 (10%).

Tanto para o metiltrimetoxissilano quanto para o octiltrietoxissilano, maior valor de absorção foi obtido para menor teor do silano (3%) e com a presença do surfactante DMSO, sendo para cada caso os tratamentos MTMS-3 e OCTEO-3. O gráfico da Figura 74 mostra os valores encontrados para os ensaios de absorção de água, que foram realizados após o ensaio de expansão residual, aos 60 dias, para o tratamento múltiplo. Os valores médios de absorção estão correlacionados com os resultados médios das expansões residuais, para cada tratamento.

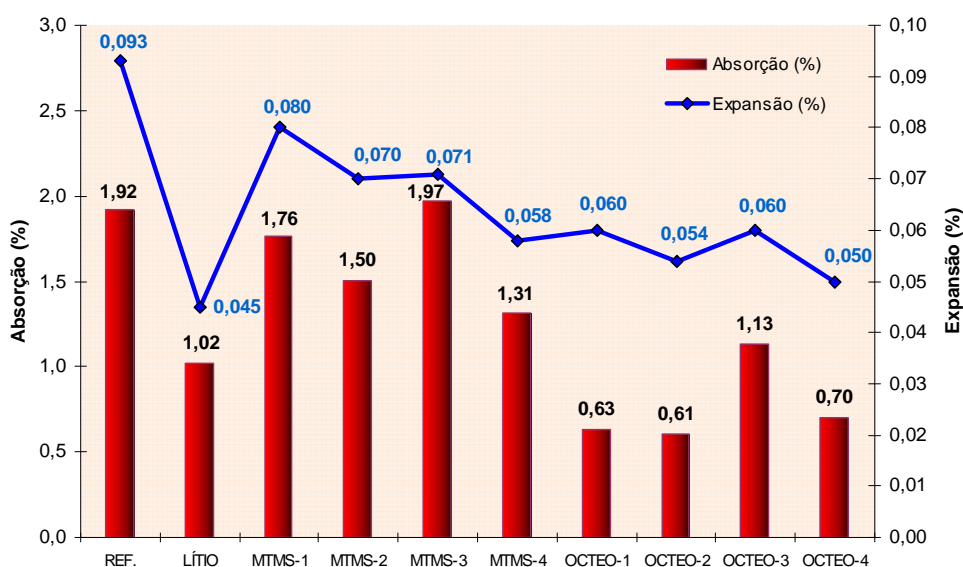


Figura 74: Absorção x Expansão - 3ª etapa (Aplicação múltipla).

Analisando a Figura 74 verifica-se que os comportamentos foram semelhantes aos das aplicações únicas. Nesse ensaio também se verificou que tanto para o metiltrimetoxissilano quanto para o octiltrietoxissilano, maior valor de absorção foi obtido para menor teor do silano (3%) e com a presença do surfactante DMSO, sendo para cada caso os tratamentos MTMS-3 e OCTEO-3.

A análise das Figuras 73 e 74 mostra que, de forma geral, quando os períodos pré-retorno ao ataque foram alongados, os tratamentos tiveram melhor desempenho, isso é, foram mais eficazes na redução das expansões, porém não foi possível obter uma correlação direta entre o percentual de expansão e a absorção. Segundo Tosun (2008), para tratamentos à base de silanos, o mecanismo desta melhoria pode ser atribuída ao fortalecimento das pontes de oxigênio ligadas entre a superfície de concreto e as moléculas de silano. Se o período de pré-tratamento é alongado, as ligações das pontes de oxigênio ficarão mais fortes e a absorção de água da superfície será reduzida significativamente, como ocorreu no presente estudo.

Do ponto de vista estatístico, através da análise das variâncias, foi observada diferença significativa entre os resultados de absorção por imersão em água, para as amostras de referência e os nove tratamentos estudados, considerando as aplicações única e múltipla, conforme dados apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Análise de variância para as expansões – 2a Etapa
(Aplicações única e Múltipla)

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Teste F (Fisher)	F _{tabelado}	Resultado
Fator A - Tipo de aplicação	4,20050	1	4,20050	294,44	4,08	Significativo
Fator B - Tipo de tratamento	21,54533	9	2,39393	167,81	2,12	Significativo
AB	1,24984	9	0,13887	9,73	2,12	Significativo
Erro	0,57064	40	0,01427	-	-	-
Total	27,56631	59	-	-	-	-

Os resultados obtidos indicam que o fator A - tipo de aplicação, se única ou múltipla, é significativo, isso é, de forma geral, um tipo de aplicação tende a ser melhor que o outro, sobre a variável absorção. Da mesma forma ocorre para o fator B - tipos de tratamento. E a interação entre esses dois fatores também se mostrou significativa.

Com o objetivo de verificar se existe homogeneidade dos grupos analisados, foi realizado o teste de Duncan com comparação múltipla das médias, correlacionando, além do tipo de tratamento, o tipo de aplicação e os resultados indicaram agrupamento das médias e a existência de 11 grupos, conforme mostrado na Tabela 22.

Tabela 22: Agrupamento das médias pelo método de Duncan, para as aplicações única e múltipla.

Aplicação	Tratamento	Absorção média (%)	Grupos							
			1	2	3	4	5	6	7	8
única	OCTEO-2 (10%)	0,57	*							
múltipla	OCTEO-2 (10%)	0,61	*							
múltipla	OCTEO-1 (3%)	0,63	*							
múltipla	OCTEO-4 (10%)	0,70	*							
única	OCTEO-1 (3%)	0,75	*							
múltipla	LÍTIO	1,02		*						
múltipla	OCTEO-3 (3%)	1,13		*						
única	OCTEO-4 (10%)	1,14		*						
múltipla	MTMS-4 (10%)	1,31			*					
múltipla	MTMS-2 (10%)	1,50			*	*				
única	LÍTIO	1,52			*	*				
múltipla	MTMS-1 (3%)	1,76				*	*			
única	OCTEO-3 (3%)	1,80					*	*		
única	MTMS-2 (10%)	1,88					*	*		
múltipla	REF.	1,92					*	*		
múltipla	MTMS-3 (3%)	1,97						*		
única	MTMS-4 (10%)	2,19							*	
única	MTMS-1 (3%)	2,45							*	
única	REF.	2,66								*
única	MTMS-3 (3%)	2,71								*

Nota-se pelos agrupamentos obtidos que, para o ensaio de absorção, os grupos foram mais homogêneos, sem muita interação entre si. Os tratamentos à base do silano OCTEO apresentaram menores resultados de absorção quando comparados aos tratamentos à base do Silano tipo MTMS e à referência. Observa-se que os tratamentos localizados no Grupo 1 apresentaram menores valores de absorção, independente se a aplicação foi única ou múltipla, no caso do OCTEO-2 e OCTEO-1. Observação importante deve ser feita para o grupo 2, composto pelos tratamentos à base de Lítio e OCTEO-3 e OCTEO-4. Nota-se nesse grupo que todos os tratamentos, inclusive o à base de Lítio, possuem surfactante em sua composição, assim apresentam comportamento semelhante.

4.4.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises através de MEV foram realizadas para as barras tratadas nas 2ª e 3ª etapas, sendo extraídos fragmentos após a finalização das etapas de tratamento seguidas pelas expansões residuais (aplicação múltipla). Durante as análises, foram verificadas as microestruturas das amostras, principalmente nas regiões próximas às extremidades (bordas), onde possivelmente

os produtos de tratamento penetraram. Objetivou-se também a investigação da morfologia dos produtos da argamassa nesta região, possíveis alterações ocorridas comparando-se as amostras extraídas das barras tratadas com a de referência, além da verificação do interior dos poros. Os resultados alcançados estão apresentados a seguir.

4.4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - 2ª etapa

Foram analisados os fragmentos extraídos das seguintes barras: referência, MTMS-2, MTMS-4, OCTEO-2 e OCTEO-4. Foram escolhidas essas amostras, pois contemplam silanos diferentes, além da presença do surfactante do tipo DMSO em algumas delas. As análises através do MEV puderam confirmar a formação de produtos de RAA em todas as amostras analisadas, independente de ser referência ou tratada. Os produtos apresentaram composição sílico-cálcico alcalina, com diversas morfologias, conforme indicado nas micrografias seguintes. De uma maneira geral, os produtos de RAA foram observados principalmente nos poros das amostras e nas interfaces pasta/agregado. Uma vez que a microscopia eletrônica não permite a quantificação dos produtos presentes, não se pode dizer quanto à maior ou menor incidência dos mesmos para cada grau de expansão, dependendo do tratamento. As micrografias apresentadas na Figura 75 a seguir registram os produtos identificados como da RAA através do MEV nas análises das amostras de referência.

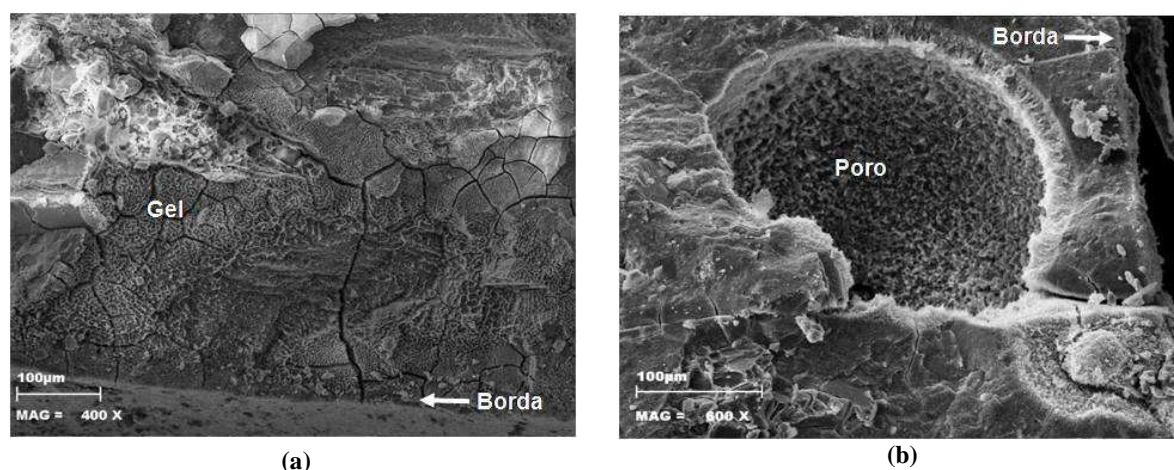


Figura 75: Micrografias apresentando os produtos da RAA encontrados nas amostras de referência. (a) Referência. Região da borda: presença de gel maciço gretado. (b) Referência. Região da borda: poro totalmente preenchido por produto da RAA.

De forma geral observou-se, durante as análises dessas amostras, a existência de poros contendo gel maciço gretado, produtos cristalizados na forma de rosáceas e com aspecto

rendado, interface de agregado contendo gel gretado e alguns agregados bastante alterados, apresentando-se fragmentados e mostrando alta dissolução. A maioria dos poros, tanto para os localizados nas bordas quanto para os localizados internamente, se encontrava preenchidos por produtos da RAA, nas suas diferentes morfologias. As micrografias apresentadas na Figura 76 a seguir registram os produtos identificados como da RAA através do MEV nas análises das amostras tratadas com MTMS-2 e MTMS-4.

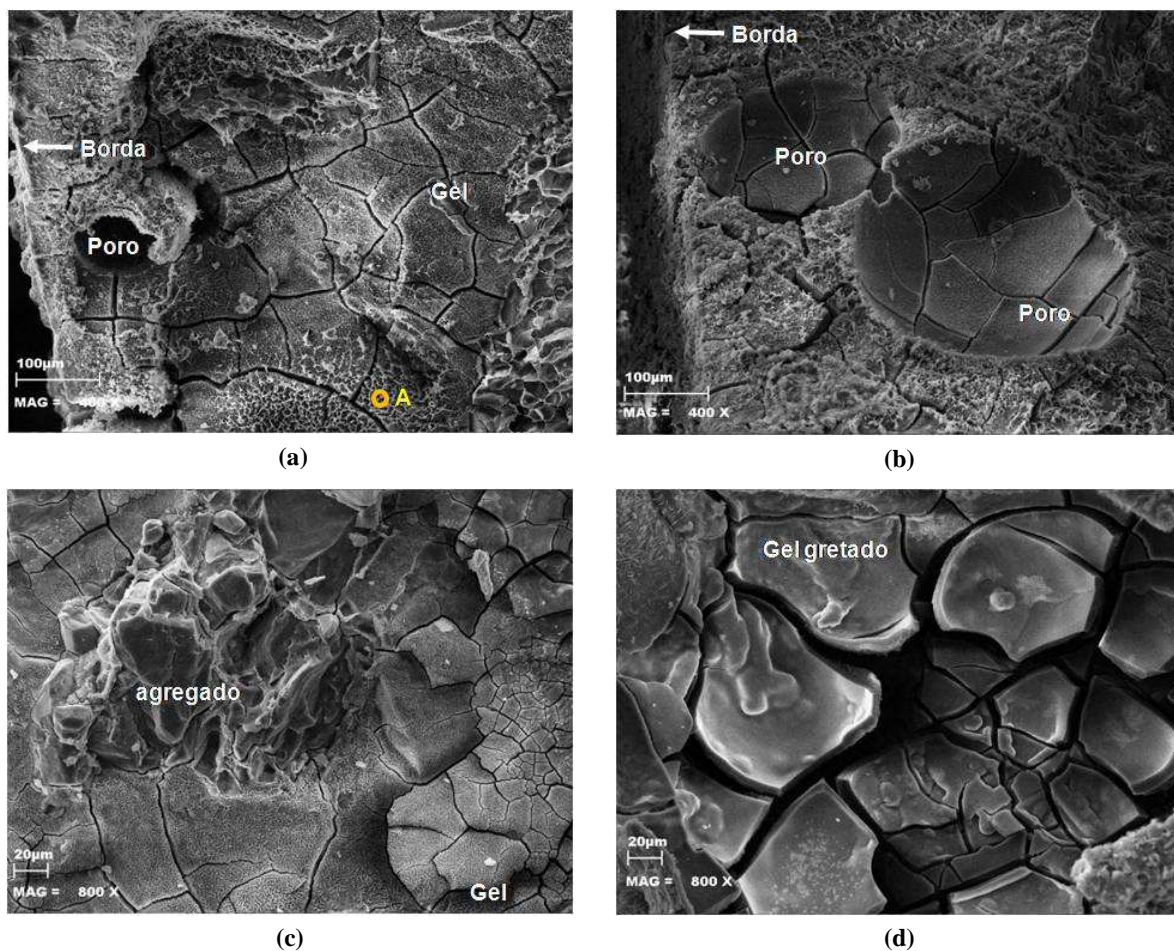


Figura 76: Micrografias apresentando os produtos da RAA encontrados nas amostras MTMS-2 e MTMS-4. (a) MTMS-2. Região da borda: presença de gel maciço gretado na argamassa; (b) MTMS-4. Região da borda: poros totalmente preenchidos por gel gretado; (c) MTMS-4. Gel formado entre a pasta/agregado. Agregado fragmentado; (d) MTMS-4. Detalhe do gel maciço gretado.

De forma geral observou-se durante as análises dessas amostras os mesmos produtos vistos durante as análises realizadas nas amostras de referência. As micrografias apresentadas na Figura 77 a seguir registram os produtos identificados como da RAA presentes nas amostras tratadas com OCTEO-2 e OCTEO-4.

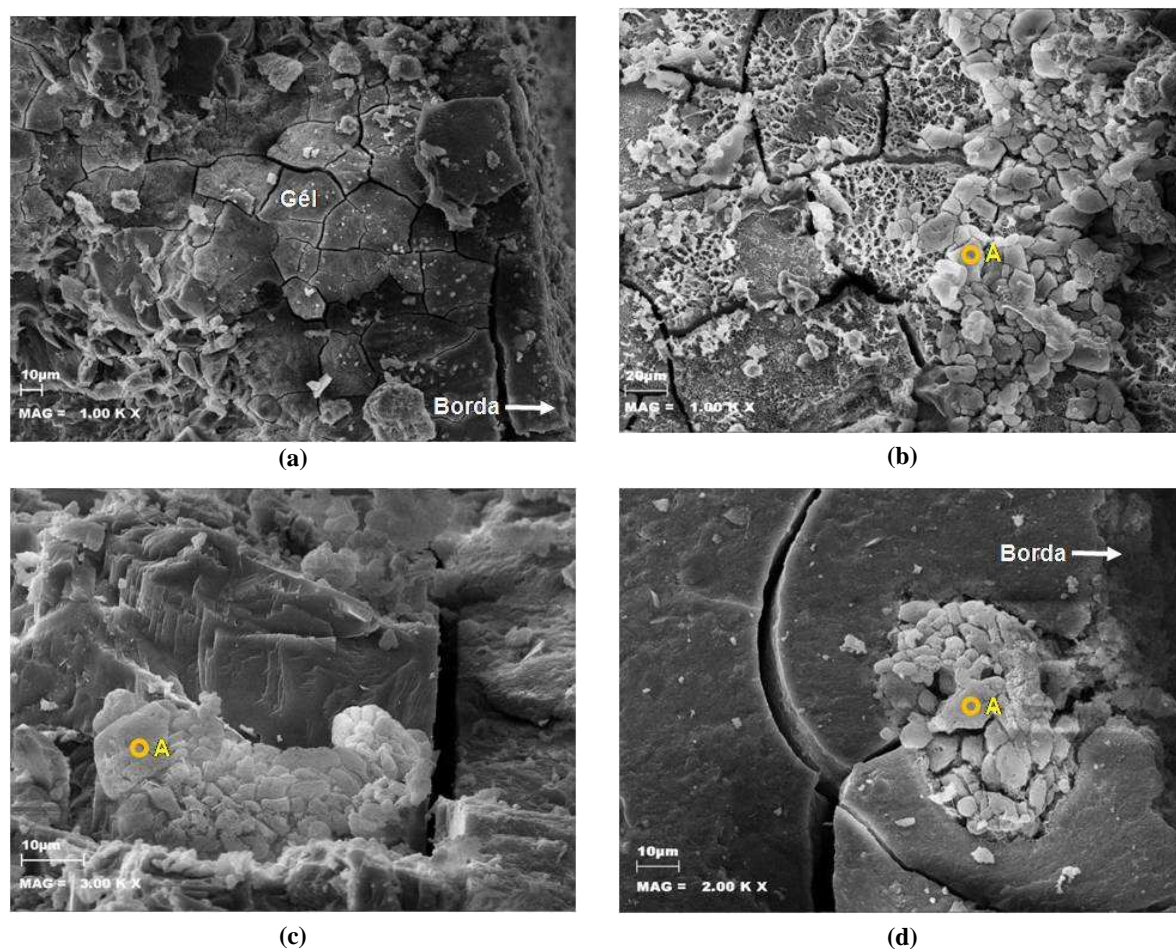


Figura 77: Micrografias apresentando os produtos da RAA encontrados nas amostras OCTEO-2 e OCTEO-4. (a) OCTEO-2. Região da borda: presença de gel maciço gretado; (b) OCTEO-4. Região da borda: presença de gel maciço gretado e produto alcalino à base de sódio (A); (c) OCTEO-4. Agregado envolvido por produto alcalino à base de sódio (A); (d) OCTEO-4. Região da borda: poro preenchido por produto alcalino à base de sódio (A).

Destaca-se apenas algumas particularidades observadas durante as análises das amostras tratadas com o Silano OCTEO-4. Em todas as bordas verificadas observou-se a presença de produto alcalino à base de sódio, sugestivo de um carbonato de sódio, denominado trona. Segundo Hasparyk (2005), a trona é uma fase cristalina, rica em sódio, representando um carbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Está ligada às características do gel exsudado da RAA. O material exsudado contém, às vezes, alguns carbonatos precipitados nos seus vazios e na superfície relacionados ao sódio, principalmente, denominados trona. Nas análises MEV esse produto estava localizado tanto na região da argamassa quanto no interior dos poros, todos próximos às bordas. Em todo caso, não é descartada a possibilidade da introdução desses produtos sódicos na barra de argamassa devido à solução alcalina (NaOH)

da caixa de reatividade, local onde as barras estavam no período pós-tratamento. O interessante é que na região ao redor do poro totalmente preenchido por esse produto não havia indícios de produto da RAA embora apresentasse fissuras, conforme pode ser observado na micrografia da Figura 77d. Já quando estava localizado na argamassa, normalmente se encontrava entre o gel maciço gretado, conforme pode ser observado na micrografia da Figura 77b, ou entre agregados, conforme a Figura 77c. A Figura 78 a seguir registra alguns espectros característicos da composição química dos produtos identificados nas Figuras 76 e 77(b, c e d), obtidos por EDX.

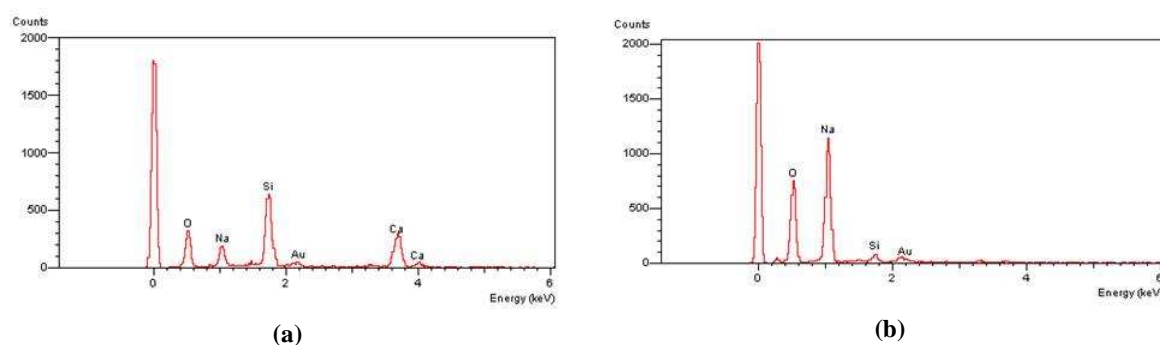


Figura 78: Espectros característicos da composição química dos produtos identificados. (a) Espectro (E) típico dos produtos da RAA da Figura 76a. (b) Espectro (E) típico dos produtos da Figura 77d.

O espectro apresentado na Figura 78a mostra a presença dos principais constituintes do gel com composição sílico-cálcico alcalina, ou seja, Si, Ca e Na. Já no espectro apresentado na Figura 78b mostra a presença produto alcalino à base de sódio, sugestivo de um carbonato de sódio, denominado trona, conforme também observado nos estudos de HASPARYK (2005). Nos dois espectros, o primeiro pico, localizado no ponto de energia zero, representa a referência, a contagem da aquisição dos dados. Como a análise não é quantitativa, os valores servem apenas como referência, porém pode-se ter uma idéia do elemento químico predominante.

Para essa 2^a Etapa, as análises através do MEV puderam fornecer informações importantes do ponto de vista da microestrutura das argamassas tratadas. Conforme comentado anteriormente, quando da inspeção visual nas barras ao final dos ensaios foram vistas diversas fissuras nas amostras, indicando que foram muito atacadas devido à solução alcalina, fato que foi observado também nas análises microscópicas por meio da detecção dos produtos silico-alcalinos neoformados da RAA. No geral, notou-se que as amostras analisadas, além de estarem extremamente atacadas pela atuação da solução alcalina, estavam com os agregados muito fissurados devido à formação de produtos expansivos da RAA. Estes produtos foram notados tanto nas bordas, quanto mais ao centro das amostras analisadas, indicando agressividade e penetração do ataque.

4.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - 3ª etapa

Foram analisados os fragmentos extraídos das seguintes barras: referência, MTMS-4 e OCTEO-4. Foram escolhidas essas amostras, pois dentre os tratamentos com silanos foram as que apresentaram melhor eficiência na redução das expansões residuais, além de contemplarem silanos diferentes e a presença do surfactante do tipo DMSO. As análises através do MEV puderam confirmar a formação de produtos de RAA somente nas amostras de referência, uma vez que as expansões atingidas por todas as amostras tratadas, e mesmo as referências, foram baixas. Em todas as amostras analisadas, independente de ser referência ou tratadas, foram identificados principalmente no interior dos poros, produtos da hidratação do cimento, tais como cristais de hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2 e etringita (trissulfato hidratado). Esta também foi encontrada ao longo da argamassa, com morfologia de cristais prismáticos na forma acicular. A composição química desses produtos foi confirmada através da análise por EDX. As micrografias apresentadas na Figura 79 a seguir registram os produtos identificados como da RAA através do MEV nas análises das amostras de referência.

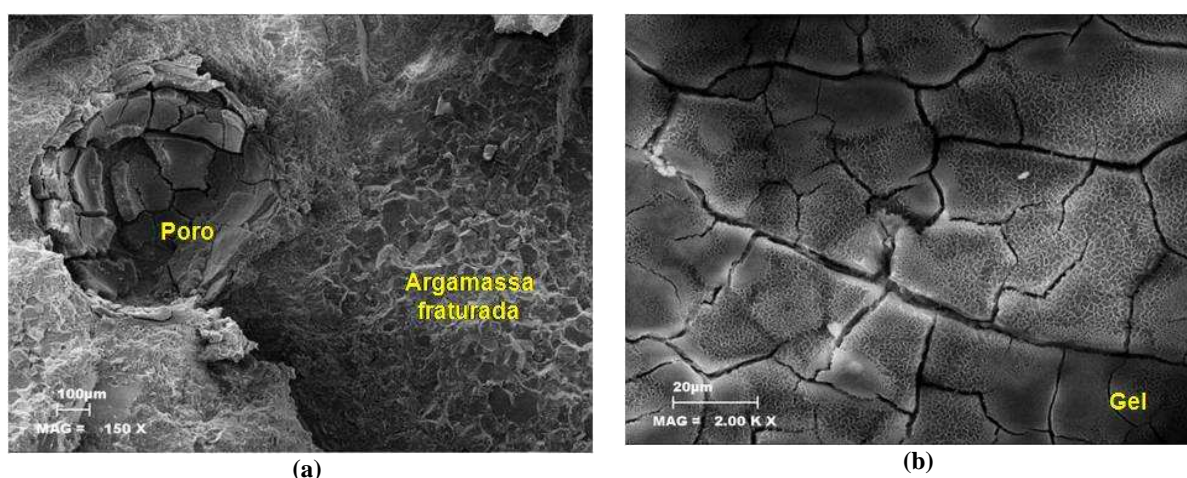


Figura 79: Micrografias apresentando os produtos da RAA encontrados nas amostras de referência. (a) Presença de poro contendo gel maciço gretado e argamassa fragmentada; (b) Detalhe do gel maciço gretado do interior do poro mostrado na Figura 79a.

Apenas foi verificada nas amostras de referência analisadas a existência de poros contendo gel maciço gretado de composição sílico-cálcico alcalina e uma parte da argamassa bastante alterada, conforme pode ser observado na Figura 79b, sendo que esses poros estavam localizados próximos às bordas. Não foram vistos produtos cristalizados na forma de rosáceas e com aspecto rendado, nem interface de agregado contendo gel gretado. A maioria dos

demais poros internos se encontrava preenchida por produtos normais da hidratação do cimento.

As micrografias apresentadas na Figura 80 a seguir registram os produtos identificados como sendo apenas da hidratação, verificados através do MEV, durante as análises das amostras tratadas com MTMS-4.

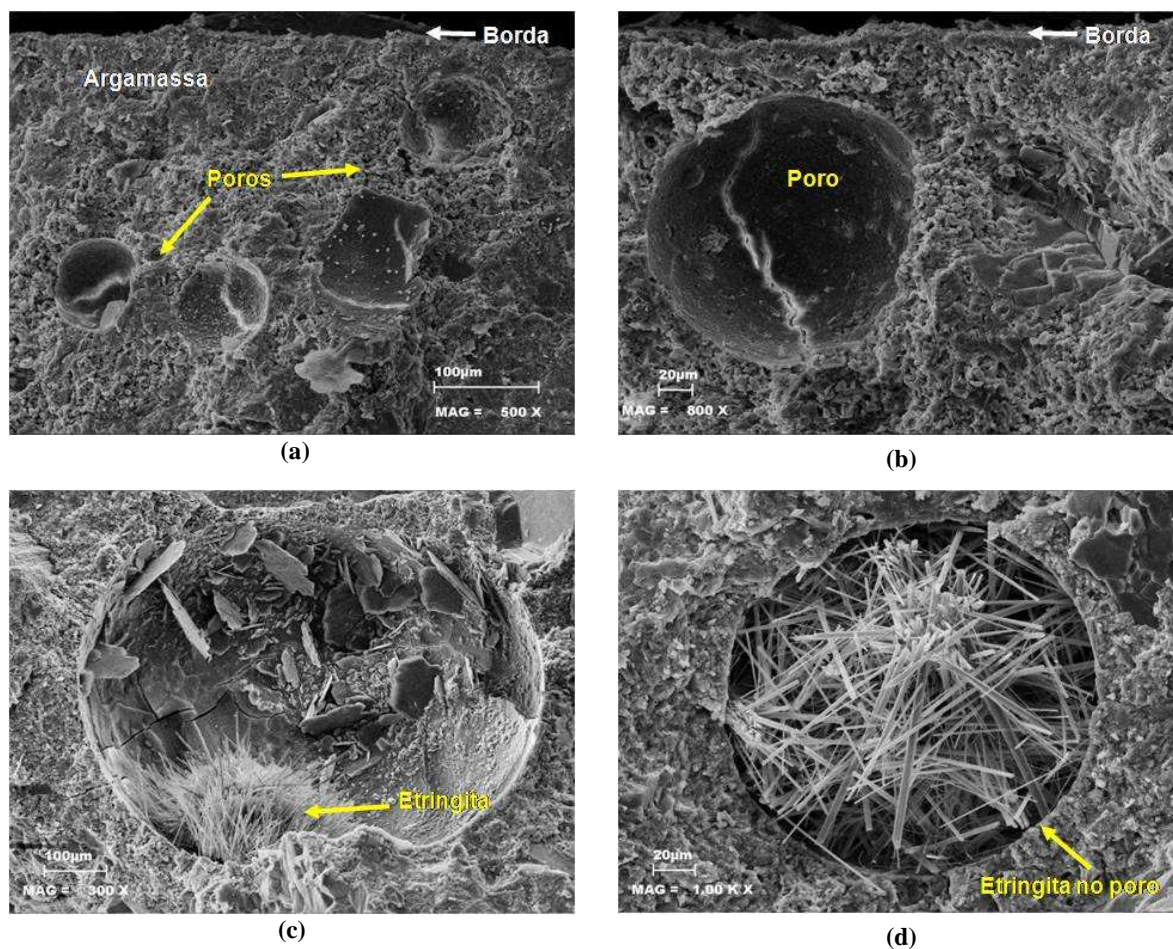


Figura 80: Micrografias apresentando os produtos encontrados nas amostras MTMS-4. (a) MTMS-4. Região da borda: Poros vazios. (b) MTMS-4. Região da borda: poro vazio. (c) MTMS-4. Poro com produtos da hidratação (hidróxido de cálcio) e etringita. (d) MTMS-4. Detalhe do poro preenchido por cristais aciculares de etringita.

As micrografias apresentadas na Figura 81 a seguir registram os produtos identificados como sendo da hidratação também verificados através do MEV, durante as análises das amostras tratadas com OCTEO-4.

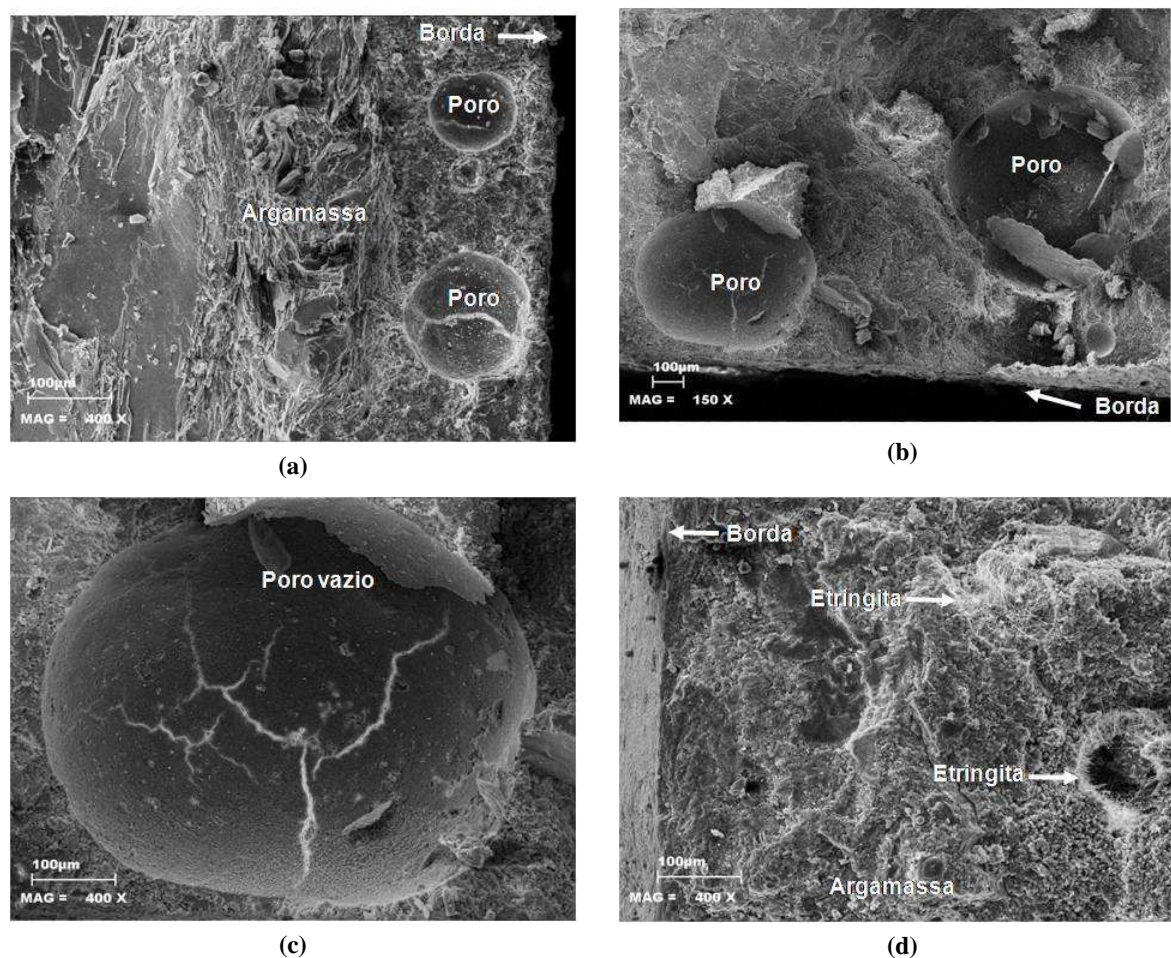


Figura 81: Micrografias apresentando os produtos encontrados nas amostras OCTEO-4. (a) OCTEO-4. Região da borda: poros vazios; (b) OCTEO-4. Região da borda: outros poros vazios; (c) OCTEO-4. Detalhe do poro vazio; (d) OCTEO-4. Região da borda: etringita na argamassa e no interior do poro.

Com relação às bordas escurecidas formadas no interior das barras tratadas com Silano tipo OCTEO-4, apresentadas anteriormente, não foi possível verificar através do MEV a formação de produtos diferenciados, ou ainda características diferentes na argamassa analisada. Os aspectos da argamassa observados microscopicamente estavam semelhantes tanto nos locais próximos às bordas quanto mais ao interior da amostra. Para verificar se a borda escurecida representava a profundidade de penetração do produto na argamassa, seria necessário o uso de outras técnicas que pudessem fornecer informações mais precisas, como por exemplo, ensaios por espectroscopia de infravermelho, que poderiam fornecer picos indicativos da formação das novas ligações Si-O e Si-O-Si, para as barras tratadas quando comparadas às referências. Com base nas análises por MEV nesta 3ª Etapa, pode-se dizer que ao se comparar a microestrutura da amostra de referência com as tratadas com os silanos MTMS-4 e OCTEO-

4, a referência foi a única que apresentou os produtos da RAA, indicando que para as amostras tratadas os produtos supracitados puderam ser eficientes no combate do desenvolvimento da RAA.

4.5 ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÔMICA DOS TRATAMENTOS

Os resultados apresentados anteriormente forneceram subsídios do ponto de vista técnico quanto ao uso ou não de um determinado tratamento. Diversas questões foram levantadas, principalmente em relação aos teores usados, à quantidade de aplicação e se a presença do surfactante melhora ou não a redução das expansões. Conforme comentado anteriormente, pode ser que para um determinado tratamento, o efeito de uma aplicação única seja melhor ou talvez igual ao efeito de uma aplicação múltipla. Outra análise diz respeito à possibilidade de se ter dois tratamentos distintos, um com aplicação única e outro com aplicação múltipla, porém o valor de redução das expansões de ambos ser igual. Se fosse para escolher um tratamento, qual escolher? Tecnicamente, com os resultados apresentados tem-se condições de chegar a essas respostas, porém um fato primordial está ligado à questão financeira, em saber o quanto custou cada tipo de tratamento. Para visualização dessa relação custo x benefício, foi feita a composição de custo de cada tratamento, para a quantidade usada na pesquisa, levando em consideração somente o custo do produto. Na Figura 82 está o resultado obtido.

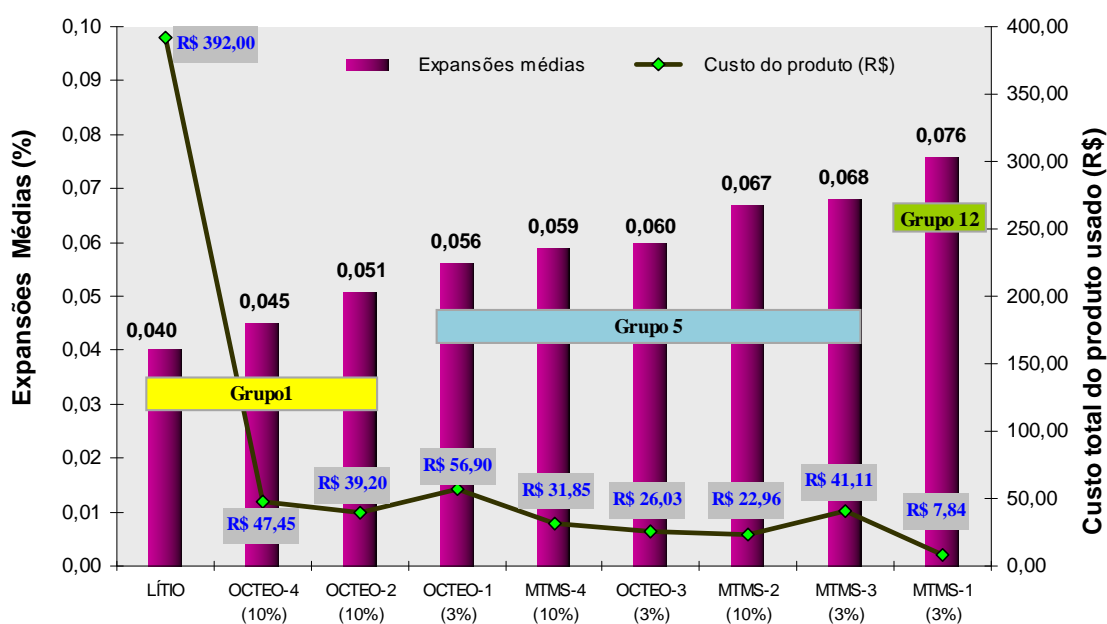


Figura 82: Análise comparativa dos custos de cada tratamento.

Considerando a separação por grupos a partir da análise estatística no teste de Duncan da terceira etapa de tratamento (mas poderia ter sido feita para qualquer etapa) e a aplicação múltipla, temos em ordem crescente as expansões médias obtidas pós-tratamentos em relação ao valor de cada solução usada. Lembrando que esse valor leva em consideração o teor do silano (3% ou 10%) e o tipo de solvente orgânico usado (presença ou não do surfactante). Logo a primeira etapa seria a escolha técnica de qual tratamento usar, se a aplicação deve ser única ou múltipla, e a partir daí verificar nesse gráfico qual a melhor relação custo benefício. Apenas como exemplo, se o tratamento estiver no grupo 1, financeiramente é melhor usar o OCTEO-2. Embora o produto à base de Lítio tenha apresentado os melhores resultados do ponto de vista de redução das expansões, o seu custo é elevadíssimo e aproximadamente 8 vezes superior ao OCTEO-4 (segundo melhor resultado), 10 vezes ao Octeo-2, quase 7 vezes ao MTMS-4. Na Figura 83 está indicada porcentagem representativa do custo de cada tratamento em relação ao custo do tratamento com o produto à base de lítio.

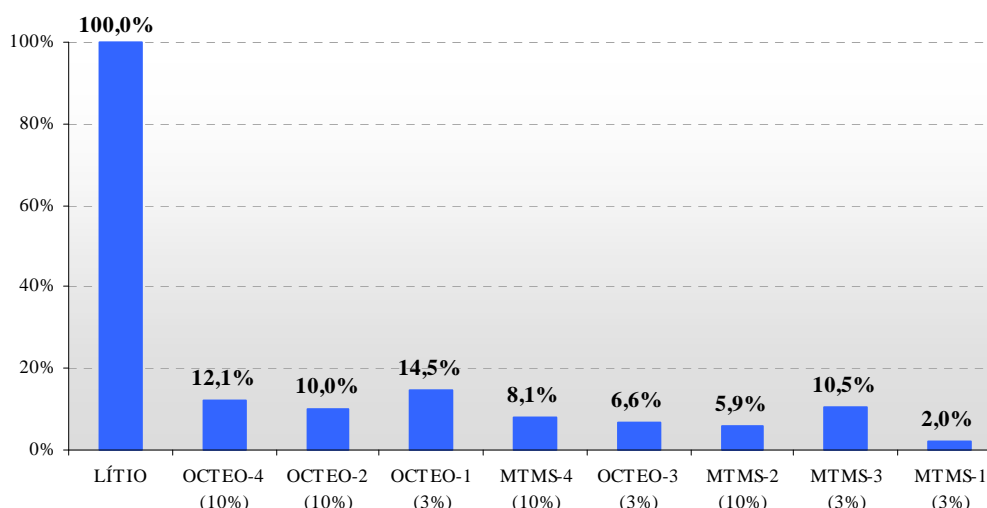


Figura 83: Representação do custo dos produtos usados na pesquisa, em relação ao custo do produto à base de lítio (%).

Ressalta-se que a escolha de um desses tratamentos está aliada não somente a esses fatores estudados, mas também a outros importantes aspectos relacionados à durabilidade das estruturas de concreto, suas propriedades elasto-mecânicas, entre outros, sendo esses focos de novos estudos complementares.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A seguir estão apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho, após a investigação da potencialidade dos compostos a base de silanos em minimizar as expansões residuais oriundas da reação álcali-agregado (RAA). Ainda nesse capítulo são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÕES

5.1.1 Conclusões relativas aos ensaios preliminares

Em relação às análises petrográficas e mineralógicas, verificou-se em todas as 5 amostras de agregados estudados a presença de minerais e fases deletérias quanto à RAS, de acordo com a NBR 15577-3/2008. De uma maneira geral, os principais minerais potencialmente reativos encontrados nas amostras analisadas foram grãos de quartzo, micro e criptocristalino com extinção ondulante, e os K-feldspatos, com texturas em chamas e mimerquíticas, além do vidro, no caso específico do basalto. Os resultados obtidos nos ensaios acelerados de reatividade potencial em barras de argamassa indicaram que os agregados 2 e 5, de origem granítica, são potencialmente inócuos na presença dos 2 cimentos analisados (CpI e CP V) e os agregados 1, 3 e 4 são potencialmente reativos com estes mesmos cimentos. A influência das características dos cimentos pode explicar a diferença nos resultados. Os resultados obtidos comprovaram a ação conjunta do teor de álcalis e finura do cimento, mostrando que quanto maior a finura e teor de álcalis, maiores são as expansões. Também foi possível verificar que quanto maior o potencial reativo do agregado mais evidente se mostra o comportamento do tipo de cimento. Considerando o agregado 4, que foi o que apresentou maior resultado médio de expansão aos 30 dias, observa-se que para o cimento CP V, que apresentou maior finura e equivalente alcalino, a expansão média foi superior e de forma expressiva àquela obtida com o cimento CP I. Este comportamento foi percebido para os demais agregados. Cabe ressaltar que, embora os agregados 2 e 5 tenham apresentado comportamento potencialmente inócuos na presença dos 2 cimentos, pois seus níveis de expansão foram mais baixos, nota-se na análise petrográfica a presença de minerais com

potencialidade reativa do ponto de vista da RAA. Nesse caso não pode ser descartada a possibilidade de ocorrência da reação para esses agregados em virtude das reações com esses minerais poderem ser bastante lentas e levar maior tempo para que as expansões venham demonstrar sintomas visíveis do fenômeno. Assim, os resultados obtidos na pesquisa para os agregados em combinação com os cimentos testados evidenciam a influência das características do cimento no desencadeamento da reação porém, a conclusão quanto ao comportamento da reatividade dos agregados estará aliada a estes fatores citados, considerando os demais fatores influentes, como a disponibilidade de umidade e a temperatura ambiente.

5.1.2 Conclusões relativas às etapas de tratamento

5.1.2.1 Influência da condição de armazenagem das barras de referência

Em todas as três etapas de tratamento os resultados mostraram que houve redução das expansões totais finais para as barras de referência R2 e R3, quando comparadas às barras que permaneceram no ataque (R1) durante todo o período de ensaio. A análise dos resultados indicou que a redução das expansões da referência R2, está no fato de que, durante o processo de armazenagem no período de tratamento, houve a redução da temperatura, além da indisponibilidade dos álcalis da caixa de reatividade, e com isso, a reação diminuiu muito a velocidade, porém não pára. Esse fator provavelmente também contribuiu para o comportamento da referência R3, somado à lixiviação dos álcalis das barras, devido à imersão em água deionizada durante o período de tratamento. Através da análise por espectrometria de absorção atômica da água deionizada pós-tratamento das barras de argamassa (R3), verificou-se que as quantidades dos álcalis Sódio (Na) e Potássio (K) foram muito superiores às obtidas na amostra de água deionizada antes da imersão das barras de argamassa. Isso demonstra que houve a incorporação desses álcalis, provenientes das barras de argamassa, na água da referência R3, confirmando, assim, que houve a lixiviação de álcalis no período de tratamento.

5.1.2.2 1ª Etapa de tratamento – Teste Piloto

Embora tenha sido um programa experimental piloto, os resultados obtidos na 1ª Etapa de aplicação dos tratamentos forneceram informações importantes que auxiliaram na elaboração da parte experimental das 2ª e 3ª Etapas de tratamento. O resultado insatisfatório ocorrido nessa etapa muito provavelmente se deu devido ao fato de as barras estarem saturadas da

solução de NaOH antes de imergi-las nas soluções de tratamento e com isso houve dificuldade de penetração dos produtos nos poros. A pequena parcela de silano que penetrou provavelmente polimerizou entre si antes de sequer ter tido tempo de reagir com os grupos hidroxila presentes na superfície dos agregados, combatendo o fenômeno da RAS, que era a expectativa inicial. Essa auto-polimerização prematura dentro das barras possivelmente gerou um incremento de volume com o conseqüente incremento da expansão. Além disso, ao retornar com as barras para a caixa de reatividade com NaOH a 80°C no período pós-tratamento, sem que houvesse um período de secagem, intensificou esse processo de não reação devido às condições extremamente agressivas do meio alcalino. O aspecto das barras tratadas, após o monitoramento das expansões (pós-tratamento), indica essa agressividade uma vez que as barras ficaram fissuradas, empenadas, além de coloração escurecida, se comparadas às originais antes dos tratamentos. Esses aspectos foram observados para todas as barras tratadas.

5.1.2.3 2ª Etapa de Tratamento – Prevenção

Os resultados obtidos nessa 2ª Etapa indicaram que os tratamentos à base dos silanos estudados são promissores para a prevenção de expansões residuais oriundas da reação álcali-agregado (RAA). Com relação aos tipos de silanos depois do produto à base de lítio, os tratamentos à base dos silanos do tipo octiltriatoxisilano foram os que apresentaram melhores resultados quanto à redução das expansões, se comparados aos silanos do tipo metiltrimetoxisilano, tanto para aplicação única como na aplicação múltipla.

Analisando a influência dos tipos de aplicação dos produtos, sendo aplicação única e aplicação múltipla, verificou-se que para essa última os resultados foram mais eficientes na redução das expansões tanto para o lítio quanto para os silanos. Quando comparada a aplicação múltipla com a aplicação única, para o lítio obteve-se uma diferença entre os dois tipos de aplicação de 43% na redução das expansões, enquanto que para o melhor resultado entre os tratamentos com silanos, o OCTEO-4, essa diferença foi de 31%. Para o melhor tratamento com o produto à base do silano MTMS, o MTMS-4, a diferença foi de 16%. Considerando que as ligações formadas pela reação dos silanos durante o tratamento das barras são fortificadas ao longo do tempo, a efetividade da aplicação múltipla pode ser devida tanto às novas ligações proporcionadas pelos ciclos quanto pelo tempo de pré-retorno das barras para a caixa de reatividade. Para a aplicação única, as barras retornam para o ataque na caixa de reatividade 10 dias após o tratamento (período de secagem pós-imersão na solução de tratamento). Já para a aplicação múltipla, as barras apenas retornam para a caixa de

reatividade 44 dias após o tratamento devido aos diversos ciclos de secagem e saturação na solução de tratamento.

Quanto aos teores utilizados (3% e 10%), considerando a aplicação múltipla, que obteve maior porcentagem de redução das expansões, nota-se que não houve diferença expressiva na redução das expansões para os diferentes teores considerando os dois tipos de silanos, chegando a diferença de no máximo a 10% ocorrida entre os Silanos MTMS-1 (3%) e MTMS-2 (10%), onde os resultados do primeiro foi melhor. Mas verifica-se que, de uma forma geral, os teores de 10% para a maioria (MTMS-4, OCTEO-2 e OCTEO-4) apresentaram melhores resultados; exceção ocorreu para o tratamento com o silano metiltrimetoxisilano, cujo teor de 3% (MTMS-1) mostrou-se mais eficiente que o teor de 10% (MTMS-2).

Com relação à introdução do solvente tipo DMSO nas soluções MTMS-3, MTMS-4, OCTEO-3 e OCTEO-4, embora para essa 2ª Etapa o resultado mais eficiente de redução das expansões residuais tenha sido alcançado para o tratamento OCTEO-4, a introdução do surfactante tipo DMSO se mostrou mais atuante nas barras de argamassa tratadas, em aplicações múltiplas, com a solução com metiltrimetoxisilano a 10%, cuja redução das expansões passou de 6% (MTMS-2 - sem DMSO) para 17% (MTMS-4 - com DMSO). No caso do OCTEO-4, a presença do DMSO melhorou em 5% a redução das expansões, passando de 32% (OCTEO-2 - sem DMSO) para 37% (OCTEO-4 - com DMSO). A presença do DMSO não alterou os resultados para as soluções com octiltriatoxisilano a 3% (OCTEO-1 e OCTEO-3).

Finalmente, os resultados obtidos nessa 2ª Etapa revelaram que o período pré-retorno das barras para o ataque na caixa de reatividade, antes da imersão na solução alcalina e após o tratamento com os compostos à base de silanos, tem um efeito significativo sobre o desempenho desses tratamentos. Porém, mesmo para a aplicação múltipla, cujo período de pré-retorno é maior, o meio de ataque se mostrou muito agressivo, retirando parcialmente ou totalmente o produto aplicado. No geral, após o lítio, o tratamento à base do silano OCTEO, no teor de 10%, com o surfactante tipo DMSO (OCTEO-4), em aplicação múltipla, se mostrou o tratamento mais eficiente dentre os demais à base de silanos.

5.1.2.4 3ª Etapa de Tratamento – Mitigação

Os resultados obtidos com os tratamentos testados nessa 3ª Etapa indicaram que os produtos à base de silanos testados são efetivamente promissores também na mitigação das expansões residuais oriundas da reação álcali-agregado (RAA). Com relação aos tipos de silanos, depois do produto à base de lítio, o tratamento à base do silano do tipo octiltriétoxissilano, o OCTEO-4, novamente foi o que apresentou o melhor resultado quanto à redução das expansões. Porém, a potencialidade do metiltrimetoxissilano foi evidenciada nesta Etapa, uma vez que o tratamento MTMS-4 foi o terceiro melhor dentre todos os tratamentos. Esse comportamento foi verificado tanto para a aplicação única como na aplicação múltipla.

Analisando a influência dos tipos de aplicação dos produtos, sendo aplicação única e aplicação múltipla, verificou-se que embora para essa última a maioria dos resultados tenham sido mais eficientes na redução das expansões tanto para o lítio quanto para os silanos, esse comportamento não foi verificado para os tratamentos MTMS-1 e MTMS-2, onde a aplicação única proporcionou maior redução nos valores de expansão residual, na idade de 60 dias. Para os tratamentos em que a aplicação múltipla foi melhor que a aplicação única, quando comparadas essas duas aplicações o lítio obteve uma diferença de 4% na redução das expansões, enquanto que para o melhor resultado entre os tratamentos com silanos, o OCTEO-4, essa diferença foi de 23%. Para o melhor tratamento com o produto à base do silano MTMS, o MTMS-4, a diferença foi de 13%. Já no caso dos dois tratamentos em que a aplicação única foi melhor, o MTMS-1 e o MTMS-2, as diferenças entre as aplicações foram de 2% e 4%, respectivamente.

Quanto aos teores utilizados (3 e 10%), considerando a aplicação múltipla, que obteve maior porcentagem de redução das expansões na maioria dos tratamentos, nota-se que as diferenças, para os dois tipos de silanos, foram mais expressivas na redução das expansões que na 2ª Etapa. A diferença máxima foi de 14% ocorrida entre os Silanos MTMS-3 (3%) e MTMS-4 (10%). Verifica-se que, de uma forma geral, os teores de 10% para todos os casos (MTMS-2, MTMS-4, OCTEO-2 e OCTEO-4) apresentaram melhores resultados.

Com relação à introdução do solvente tipo DMSO nas soluções MTMS-3, MTMS-4, OCTEO-3 e OCTEO-4, embora também para essa 3ª Etapa os resultados mais eficientes de redução das expansões residuais tenham sido alcançados para o OCTEO-4, a introdução do surfactante tipo DMSO se mostrou mais atuante nas barras de argamassa tratadas em aplicações múltiplas com a solução com metiltrimetoxissilano a 13%, cuja redução das expansões passou de 25% (MTMS-2 - sem DMSO) para 38% (MTMS-4 - com DMSO), conforme ocorrido na 2ª Etapa. O segundo melhor resultado da ação do DMSO foi obtido nas

barras de argamassa tratadas em aplicações múltiplas com a solução com metiltrimetoxissilano a 3%, cuja redução das expansões passou de 14% (MTMS-1 - sem DMSO) para 24% (MTMS-3 - com DMSO). No caso do OCTEO-4, a presença do DMSO melhorou em 4% na redução das expansões, passando de 42% (OCTEO-2 - sem DMSO) para 46% (OCTEO-4 - com DMSO). A presença do DMSO também não alterou os resultados para as soluções com octiltrietoxissilano a 3% (OCTEO-1 e OCTEO-3), como na 2ª Etapa.

Finalmente, após o lítio, o tratamento à base do silano OCTEO, no teor de 10%, com o surfactante tipo DMSO (OCTEO-4), em aplicação múltipla, novamente se mostrou mais eficiente, assim como ocorreu na 2ª Etapa. Porém, nessa etapa do estudo já se observa a potencialidade do tratamento à base do silano metiltrimetoxissilano, o MTMS-4.

Comparando os tratamentos realizados nas 2ª e 3ª Etapas, se for levado em consideração que em ambas o procedimento de aplicação dos tratamentos (única e múltipla) foi igual, pode-se destacar a ocorrência de duas variáveis entre as etapas e que exerceram influências significativas na atuação dos produtos de tratamento, podendo-se assim explicar as diferenças nos resultados finais de cada etapa. O primeiro aspecto que pode ter contribuído para o melhor desempenho dos tratamentos realizados na 3ª etapa (mitigação) está ligado ao momento de aplicação dos produtos de tratamento. Na 2ª Etapa (prevenção), como não ocorreu a RAA, a ação dos silanos ficou restrita à ligação com a sílica do agregado reativo. Já para a 3ª Etapa, ocorre a formação do gel da RAA, uma vez que as barras de argamassa foram previamente levadas à expansão. Com isso a atuação dos silanos ocorre tanto através de ligações com a sílica reativa ainda disponível (embora parte do agregado esteja menos reativa devido à formação do gel) quanto através da interação do silano com o gel, alterando a sua estrutura. Soma-se a isso o fato de que mesmo que haja a formação do gel, o tratamento à base de silano continuará contribuindo para que não ocorra a expansão, uma vez que o gel necessita de água para expandir e o silano formará uma camada hidrorrepelente.

A segunda consideração é relativa à condição de exposição das barras no período pós-tratamento, uma vez que as barras de argamassa da 3ª Etapa retornaram no período pós-tratamento, para um ambiente menos agressivo que o da etapa anterior (2ª Etapa - prevenção). Embora nas duas etapas, para a aplicação única as barras retornam para o ataque 10 dias após o tratamento e para a aplicação múltipla, as barras apenas retornam após 44 dias, na 3ª Etapa, as barras pós-tratamento vão para o ataque em ambiente úmido, a 60°C, porém sem a presença da solução de NaOH. Enfim a condição extremamente agressiva da 2ª Etapa, proporcionada

pela elevada alcalinidade (solução de NaOH) e temperatura (80°C), são os fatores que exerceram grande influência, reduzindo o desempenho dos tratamentos da 2ª Etapa.

5.1.3 Conclusões relativas aos ensaios complementares

5.1.3.1 Absorção de água por imersão

Os resultados dos ensaios de absorção de água por imersão referentes à 2ª etapa revelaram que as barras tratadas com lítio e com os produtos à base do silano tipo MTMS apresentaram valores de absorção muito próximos aos valores obtidos para a referência, de uma maneira geral. Já para os produtos à base do silano tipo OCTEO a porcentagem de absorção de água foi inferior, indicando possivelmente que a estrutura estava mais fechada, isso é, mesmo com as barras extremamente fissuradas devido ao ambiente extremamente agressivo no período pós-tratamento, possivelmente parte da condição hidrofóbica foi conservada. Com relação aos teores de silanos estudados (3% e 10%) observa-se que para os tratamentos à base do silano do tipo metiltrimetoxisilano (MTMS), as barras tratadas com as soluções com teores de 3% (MTMS-1 e MTMS-3) apresentaram maiores valores médios de absorção quando comparadas com os teores de 10% (MTMS-2 e MTMS-4). A presença do surfactante DMSO nas barras MTMS-3 e MTMS-4 aumenta a absorção. Já para os tratamentos à base do silano tipo octiltriétoxissilano (OCTEO), para o teor de 3%, o maior valor médio de absorção ocorreu para o tratamento OCTEO-1 (sem DMSO) e para o teor de 10% foi para o OCTEO-4 (com DMSO).

Na 3ª Etapa os resultados dos ensaios de absorção de água por imersão, para cada tipo de tratamento, tanto para a aplicação única quanto para a aplicação múltipla, indicaram que as barras tratadas com os produtos à base do silano tipo MTMS apresentaram valores de absorção mais elevados, próximos aos valores obtidos para a referência. Já os resultados desse ensaio indicaram que para as barras tratadas com os produtos à base do silano tipo OCTEO, a porcentagem de absorção de água foi inferior, conforme ocorreu na 2ª Etapa. Quanto aos teores estudados (3% e 10%) verifica-se que para todos os tratamentos o teor de 10% proporcionou menores valores de absorção média. Fato contrário ocorreu quando houve a introdução do surfactante DMSO nas soluções de tratamento, que proporcionou maiores valores de absorção média. Nessa Etapa, tanto para o metiltrimetoxissilano quanto para o octiltriétoxissilano, maior valor de absorção foi obtido para menor teor do silano (3%) e com a presença do surfactante DMSO, sendo para cada caso, os tratamentos MTMS-3 e OCTEO-3.

De forma geral, as barras tratadas com os produtos à base do silano tipo MTMS apresentaram valores de absorção mais elevados, próximos aos valores obtidos para a referência e as tratadas com lítio. Menores valores de absorção foram obtidos para as barras tratadas com os produtos à base do silano tipo OCTEO. Verifica-se no estudo que quando os períodos de pré-retorno ao ataque foram estendidos, devido aos ciclos da aplicação múltipla, os tratamentos tiveram melhor desempenho, isso é, foram mais eficazes na redução das expansões e os valores de absorção também diminuíram na maioria dos casos. Esse comportamento pode ser atribuído tanto ao fortalecimento da camada de tratamento da superfície das barras quanto ao fechamento dos poros das barras de argamassa, causado pelos materiais em suspensão (lixiviados) contidos nas soluções de tratamentos, principalmente após os diversos ciclos, tornando-as, assim, menos permeáveis.

5.1.3.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises através do MEV, realizadas nas amostras extraídas das barras de argamassa da 2ª Etapa dos tratamentos na prevenção, puderam confirmar a formação de produtos de RAA em todas as amostras analisadas, independente de ser referência ou tratada. Os produtos apresentaram composição sílico-cálcico alcalina, com diversas morfologias e foram observados principalmente nos poros das amostras e nas interfaces pasta/agregado. De forma geral observou-se durante as análises dessas amostras a existência de poros contendo gel maciço gretado, produtos cristalizados na forma de rosáceas e com aspecto rendado, interface de agregado contendo gel gretado e alguns agregados bastante alterados, apresentando-se fragmentados e mostrando alta dissolução. Destacam-se algumas particularidades observadas durante as análises das amostras tratadas com o Silano OCTEO-4. Em todas as bordas analisadas observou-se a presença de produto alcalino à base de sódio, sugestivo de um carbonato de sódio, denominado trona, fase cristalina, rica em sódio, representando um carbonato de sódio hidratado e que está ligada às características do gel exsudado da RAA. Nas análises de MEV esse produto estava localizado tanto na região da argamassa quanto no interior dos poros, todos próximos às bordas. Em todo caso, não é descartada a possibilidade da introdução desses produtos sódicos na barra de argamassa ser devido à solução alcalina (NaOH) da caixa de reatividade, local onde as barras estavam no período pós-tratamento. No geral, notou-se que as amostras analisadas, além de estarem extremamente atacadas pela atuação da solução alcalina estavam com os agregados muito fissurados devido à formação de produtos expansivos da RAA. Estes produtos foram notados tanto nas bordas, quanto mais ao centro das amostras analisadas, indicando agressividade e penetração do ataque.

Já para a 3ª Etapa as análises através do MEV realizadas nas amostras extraídas das barras de argamassa tratadas puderam confirmar a formação de produtos de RAA somente nas amostras de referência, uma vez que as expansões atingidas por todas as amostras tratadas, e mesmo as referências, foram baixas. Em todas as amostras analisadas, independente de ser referência ou tratadas, foram identificados, principalmente no interior dos poros, produtos da hidratação do cimento, tais como cristais de hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2 e etringita (trissulfato hidratado). Esta também foi encontrada ao longo da argamassa, com morfologia de cristais prismáticos na forma acicular. Apenas nas amostras de referência analisadas foi verificada a existência de poros, localizados próximos às bordas, contendo gel maciço gretado de composição sílico-cálcico alcalina e uma parte da argamassa bastante alterada. A maioria dos demais poros internos se encontrava preenchida por produtos normais da hidratação do cimento. Com base nas análises por MEV nesta 3ª Etapa, pode-se dizer que ao se comparar a microestrutura da amostra de referência com as tratadas com os silanos MTMS-4 e OCTEO-4, a referência foi a única que apresentou os produtos da RAA, indicando que para as amostras tratadas os produtos supracitados puderam ser eficientes no combate do desenvolvimento da RAA.

5.1.4 Conclusão Final

Com base nos estudos realizados, na presença do agregado reativo selecionado, foram obtidos parâmetros que podem auxiliar na escolha de um tratamento para o combate das expansões residuais adicionais da RAA, seja ela na prevenção (tratamentos feitos antes da manifestação do fenômeno expansivo da RAA) ou na mitigação (tratamentos feitos após a manifestação do fenômeno expansivo da RAA, atuando no combate da reação, de forma a minimizar/atenuar os efeitos deletérios e as expansões residuais). Os resultados obtidos com os tratamentos testados são efetivamente promissores tanto na prevenção quanto na mitigação das expansões residuais da RAA e, embora o lítio produza uma maior eficiência na redução das expansões, os tratamentos à base de silano, e principalmente do tipo octiltrióxido de silano, mostraram também um bom potencial e desempenho. Levando-se em consideração o estudo de viabilidade econômica realizado, os silanos seriam inclusive os mais atrativos. Através da análise da viabilidade econômica dos tratamentos verificou-se que embora o produto à base de lítio tenha apresentado os melhores resultados do ponto de vista de redução das expansões, o seu custo é elevadíssimo e aproximadamente 8 vezes superior ao OCTEO-4 (segundo melhor resultado), 10 vezes ao OCTEO-2, quase 7 vezes ao MTMS-4.

Diante disso, os resultados apresentados nesse trabalho forneceram subsídios do ponto de vista técnico e financeiro quanto ao uso ou não de um determinado tratamento. Porém,

ressalta-se que a escolha de um desses tratamentos está aliada não somente a esses fatores estudados, mas também a outros importantes aspectos relacionados à durabilidade das estruturas de concreto, suas propriedades elasto-mecânicas, entre outros, sendo esses focos de novos estudos complementares. Além disso, os estudos foram realizados em argamassas moldadas em laboratório, bastando em uma etapa posterior validar seu comportamento em estruturas reais, em áreas localizadas e já afetadas pela RAA.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir estão algumas sugestões para trabalhos futuros, levantadas através de lacunas ainda existentes sobre o assunto estudado e que permitirão a continuidade desta pesquisa e/ou a realização de novas pesquisas associadas ao tema abordado.

- a) Verificação da influência dos tratamentos à base de silanos quando aplicados em argamassas e/ou concretos moldados com agregados de diferentes litotipos.
- b) Estudo do efeito dos silanos, na prevenção da RAA, quando aplicados diretamente nos agregados potencialmente reativos.
- c) Estudo da potencialidade de compostos a base de outros tipos e teores de silanos na tentativa de minimizar as expansões residuais oriundas da RAA.
- d) Avaliação, em laboratório, da eficiência dos tratamentos realizados quando aplicados em concretos, seja na prevenção ou na mitigação das expansões residuais da RAA.
- e) Avaliação a eficiência dos tratamentos à base de silanos através de outras formas de aplicação tais como: aplicações do tipo tópica (pulverização), impregnação a vácuo, migração eletroquímica e injeção por pressão.
- f) Investigação das propriedades elasto-mecânicas de concretos tratados com compostos a base de silanos.
- g) Validação os tratamentos estudados através da aplicação em estruturas reais, em áreas localizadas e já afetadas pela RAA.

REFERÊNCIAS

- AIROLDI, C; FARIAS, R.F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais, *Quim. Nova*, 23, 496-502 (2000).
- ANDRADE, T.; SILVA, A.J.C. In: ISAIA, G.C. (ed.). *Patologia das Estruturas. Concreto, Ensino, Pesquisa e Realizações*. Capítulo 32. Volume 2. São Paulo: Ibracon, 2005.
- ANDRADE, T. Histórico de casos da RAA ocorridos recentemente em fundações de edifícios na região metropolitana de Recife. In: *Simpósio sobre Reação Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto*. Anais... Rio de Janeiro: IBRACON. p. 1-13. 2006a.
- ANDRADE, T.; SILVA, J. J. R.; HASPARYK, N. P.; SILVA, C.M.; *Investigação do Potencial de Reatividade para o Desenvolvimento de RAA dos Agregados Miúdos e Graúdos Comercializados na Região Metropolitana do Recife*. II Simpósio sobre Reação Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto. IBRACON. 2006b.
- ANDRADE, T.; SILVA, J. J. R.; SILVA, C.M.; HASPARYK, N.P. History of some Aar cases in the Recife Region of Brasil. 13th ICAAR 2008. Proceedings, Broekmans & Wigum (editors). Pág. 730. 2008
- ANDRIOLO, F. R. Observação de Estruturas de Concreto: Validade Quanto a Ocorrência da Reação Álcali-Agregado *Simpósio sobre Reatividade Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto* (nov. 97) World TecNet nº 00005. Comitê brasileiro de barragens. World TecNet. Tecnologia do Concreto. 1997.
- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C-114/07. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement - Water-Soluble Alkalis. Philadelphia, 2007
- _____. ASTM C-151/05. Standard Test Method for Autoclave Expansion of Hydraulic Cement. Philadelphia, 2005
- _____. ASTM C-227/07. Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method). Philadelphia, 2003
- _____. ASTM C 295: Standard guide for petrographic examination of aggregates for concrete. Philadelphia, 2003.
- _____. ASTM C-597/02. Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete. Philadelphia, 2002
- _____. ASTM C-1260/07. Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method). Philadelphia, 2007.
- _____. ASTM C-1293/08. Standard Test Method for Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction. Philadelphia, 2008
- _____. ASTM C-1567/07. Standard Test Method for Determining the Potential Alkali-Silica Reactivity of Combinations of Cementitious Materials and Aggregate (Accelerated Mortar-Bar Method). Philadelphia, 2007

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

_____. NBR 9778: Argamassa e Concreto Endurecidos – Determinação da Absorção de água, índice de vazios e Massa Específica. Rio de Janeiro, 2005.

_____. NBR 11579: Cimento Portland - Determinação da finura por meio da peneira 75 micrômetros (número 200). Rio de Janeiro, 1991.

_____. NBR 11582: Cimento Portland - Determinação da expansibilidade de Le Chatelier. Rio de Janeiro, 1991.

_____. NBR 12826: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação do índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico. Rio de Janeiro, 1993.

_____. NBR 14656: Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2001.

_____. NBR 15577-1: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 1: Guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto. São Paulo, 2008.

_____. NBR 15577-2: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 2: Coleta, preparação e periodicidade de ensaios de amostras de agregados para concreto. São Paulo, 2008.

_____. NBR 15577-3: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 3: Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto. São Paulo, 2008.

_____. NBR 15577-4: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. São Paulo, 2008.

_____. NBR 15577-5: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 5: Determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. São Paulo, 2008.

_____. NBR 15577-6: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 6: Determinação da expansão em prismas de concreto. São Paulo, 2008.

_____. NBR NM 11: Cimento Portland – Análise química – Método optativo para determinação de óxidos principais por complexometria. Parte 2: Método ABNT. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR NM 13: Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR NM 15: Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR NM 17: Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para a determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR NM 16:2004 - Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR NM 18: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR NM 22:2004 - Cimento Portland com adições de materiais pozzolânicos - Análise química - Método de arbitragem. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação de massa específica. Rio de Janeiro, 2000.

_____. NBR NM 65: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2002.

_____. NBR NM 76: Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 1998.

ARKLES, B., Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes, Paint and Coatings. Industry Magazine. 22(10), 114, 2006.

ARKLES, B., STEINMETZ, J., ZAZYCZNY, J., MEHTA, P., Factors Contributing to the Stability of Alkoxysilanes in Aqueous Solution, J. Adhesion Sci. & Technol., 6, 193, 1992.

BARBORAK, R. C. Using Lithium Compounds as an Admixture in New Concrete and as a Post-Treatment for Existing Concrete Affected by Alkali-Silica Reaction. Thesis. University of Texas at Austin. December.2005. 129p.

BATIC, O.R e SOTA. J.D.; Identification of Alkali-Silica Reactive Granite Aggregates. Proceedings of 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Beijing, China. 2004.

BATTAGIN, I.L.S.; BATTAGIN, A.F.; NETO, C.S. Reação Álcali-Agregado – A nova norma técnica Brasileira. Anais do 50º congresso brasileiro de Concreto. IBRACON, 2008.

BAXTER, S.Z., STOKES, D.B., and MANISSERO, C.E. A lithium-based pozzolan for ASR control. Proceeding of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Quebec, Canada, pp. 573-582. 2000.

BÉRUBÉ, M. A.; FOUNIER, B. Alkalis releasable by aggregates in concrete significance and test methods. In: International Conference on Alkali aggregate reaction in concrete, Beijing, China. Proceedings... Beijing, China, 2004. p. 17-30.

BÉRUBÉ, M. A; TREMBLAY, C; FOURNIER, B; THOMAS, M. D. and STOKES, D. B. Influence of lithium-based products proposed for counteracting ASR on the chemistry of pore solution and cement hydrates. Cement and Concrete Research. Volume 34, Issue 9. Pages 1645-1660. September, 2004.

BICZOK, I. Corrosion y proteccion del hormigon. Trad. de Emilio J. d'Ocon Asensi. Bilbao/España: Ediciones Urmo, 1972. p.275-280.

BLACKWELL, B.Q., THOMAS, M.D.A., and SUTHERLAND, A. Use of lithium to control

expansion due to alkali-silica reaction in concrete containing U.K. aggregates. Durability of concrete proceedings Fourth CANMET/ACI International Conference, ACI SP 170-34, pp. 649-663. 1997.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing, Boston: Academic, Boston, 1990.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C; Planejamento de experimentos usando o Statística. ISBN 85-87922-83-1. E-papers Serviços Editoriais. Rio de Janeiro, 2003.

CÂNDIDO, W. F. Estudo de tratamentos com lítio no combate da reação álcali-agregado. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Goiás. Escola de Engenharia Civil – Programa de Pós-Graduação em Geotecnia e Construção Civil – 2009.

CASCUDO, O. Patologia e Terapia das Estruturas de Concreto. Apostila do Curso de Especialização em Construção Civil da Universidade Federal de Goiás. CECC/EEC/UFG. 2009.

COLLINS, C. L.; IDEKER, J. H.; WILLIS, G. S. and KURTIS, K. E. Examination of the effects of LiOH, LiCl, and LiNO₃ on alkali-silica reaction. Cement and Concrete Research Volume 34, Issue 8. Pages 1403-1415. August, 2004.

CONSTANTINER, D.; DIAMOND, S. Alkali release from feldspars into pore solutions. Cement and Concrete Research, v. 33, p. 549-554, 2003.

COUTO, T. A. Reação álcali-agregado: estudo do fenômeno em rochas silicosas. Dissertação (Mestrado) - UFG, Escola de Engenharia Civil, Goiânia, 2008. 191p.

_____. CSA A23.2-27A: Standard Practice to Identify Degree of Alkali-Reactivity of Aggregates and to Identify Measures to Avoid Deleterious Expansion in Concrete. Toronto, 2000.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. In: ISAIA, G. (Org.). Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: IBRACON, 2005.

DIAMOND, S. Unique response of LiNO₃ as an alkali silica reaction-preventive admixture. Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 1271-1275. 1999.

DITTRICH, R. R. Avaliação biomecânica de fibras de reforço de próteses dentárias livres de metal para o desenvolvimento de um produto similar. Tese de doutorado. Universidade Federal do Parana, Curitiba, (2006).

Dow Corning. Guide to Silane Solutions from Dow Corning. Dow Corning Corporation. Form No. 26-1328-01. 2005a.

Dow Corning. Produtos Dow Corning para Proteção de Materiais de Construção. Guia de Seleção de Repelentes de Água. Dow Corning Corporation. Catálogo No. 63-1042-11 (Americas). 2005b.

DURAND, B. More results about the use of lithium salts and mineral admixtures to inhibit ASR in concrete. Proceeding of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate

Reaction, Quebec, Canada, pp. 623-632. 2000.

ESKRIDGE, A.E., KLINGNER, R.E., KREGGER, M.E. and FOWLER, T. J. Mitigation Techniques for In-Service Structures with Premature Concrete Deterioration: A Literature Review. Center for Transportation Research. The University of Texas at Austin. Report No. FHWA/TX-05/0-4069-1; September 2004.

FENG, X.; THOMAS, M.D.A.; BREMNER, T.W.; BALCOM, B.J. and FOLLIARD, K.J. Studies on lithium salts to mitigate ASR-induced expansion in new concrete: a critical review. Cement and Concrete Research. Volume 35, Issue 9. Pages 1789-1796. September 2005.

FERNANDES, M. I. G., Caracterização petrográfica, química e física de agregados graníticos em betões. Estudo de casos de obra, Tese de Doutorado em Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 2005.

FOLLIARD, K. J.; THOMAS, M. D. A.; KURTS, K. E. Guidelines for the use of lithium to mitigate or prevent alkali-silica reaction (ASR) Report No. FHWA-RD-03-047, Federal Highways Administration, National Research Council, Washington D.C. 2003, 86p.

FOLLIARD, K.J., THOMAS, M.D.A, FOURNIER, B., KURTIS, K.E., IDEKER, J. H. Interim Recommendations for the Use of Lithium to Mitigate or Prevent Alkali-Silica Reaction (ASR). Transtec Group, Inc. Report No. FHWA-HRT-06-073; July 2006.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de flossicatos com organossilanos. Química Nova vol.26 no.5. São Paulo Sept./Oct. 2003.

FOURNIER, B., CHEVRIER, R., DE GROSBOIS, M., LISELLA, R., FOLLIARD, K., IDEKER, J., SHEHATAD, M., THOMAS, M., BAXTER, S. The accelerated concrete prism test (60°C): variability of the test method and proposed expansion limits. Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Ed. International Academic Publishers e Beijing World Publishing Corporation, Beijing, China, 2004.

FOURNIER, B.; BERUBÉ, M.A. Application of NBRI accelerated mortar bar test to siliceous carbonate aggregates produced in the St. Lawrence Lowlands – Part I (Quebec, Canada). Cement and Concrete Research, vol.21, pp.853-862, 1991.

FOURNIER, B.; BÉRUBÉ, M. A. General notions on alkali-aggregate reactions. in: Petrography and Alkali-Aggregate Reactivity, CANMET, Ottawa, Canada, pp. 7-69, 1993

FOURNIER, B.; BÉRUBÉ, M.A. Alkali-aggregate reaction in concrete: a review of basic concepts and engineering implications. Canadian Journal of Civil Engineering, 27, p.167-191, 2000.

FURNAS, Equipe de. Laboratório de Concreto; ANDRADE, W.P. (Ed.). Reatividade potencial álcali-agregado. In: Concretos massa estrutural, projetado e compactado com rolo: ensaios e propriedades. São Paulo: Pini, 1997.

GAMINO, A. L. Ensaios para determinação da potencialidade de ocorrência de reações álcali-agregado, proposições para a conservação de estruturas afetadas, ocorrência em barragens de concreto. Trabalho de conclusão de Curso. Faculdade de engenharia de Ilha Solteira. UNESP. Ilha Solteira-SP. 2000.

GELEST. Silicon Compounds: Silanes & Silicones; Gelest Inc. (Catalog): Morrisville, Pennsylvania, 2006.

GERMANO, A. F. S. Nanohíbridos da reação de aminas cíclicas e sílica gel organofuncionalizadas como adsorventes. Dissertação (mestrado) – UFPB/CCEN. 74p. João Pessoa, 2008.

GLASSER, F. P. Chemistry of the alkali-aggregate reaction. In: SWAMY, R. N. The Alkali-Silica Reaction in Concrete. Glasgow/London: Blackie / New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, p.30-53.

GOMIDES, M. J. Investigação de Agregados Contendo Sulfetos e seus Efeitos sobre a Durabilidade do Concreto. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre. 2009. 281 p.

GOMIDES, M.J.; HASPARYK, N.P.; ANDRADE, M.A.S.; BITTENCOURT, R.M. Investigação de Agregados contendo Sulfetos para Utilização em Estruturas de Concreto, XXVI Seminário Nacional de Grandes Barragens, 2005, Goiânia-GO, CBDB, 2005.

GORDON. M.S.; FRANCISCO. J.S. ; SCHLEGEL, H.B. Theoretical investigations of the thermochemistry and thermal decomposition of silanes, halosilanes, and alkylsilanes. Advances in silicon chemistry Vol. 2 . ISBN 1-55938-177-9. 1993.

GRATTAN-BELLEW, P. E. A critical review of ultra accelerated tests for alkali-silica reactivity. Cement and Concrete Composites, vol. 19, p.403-414, 1997.

HASPARYK, N. P. Investigação dos Mecanismos da Reação Álcali-Agregado - Efeito da Cinza de Casca de Arroz e da Sílica Ativa. 257 p. Dissertação (Mestrado) - UFG, Escola de Engenharia Civil. Goiânia, 1999. 257p.

HASPARYK, N.P.; MONTEIRO, P.J.M.; CARASEK, H. Effect of silica fume and rice husk ash on alkali-silica reaction. ACI Materials Journal, v. 97, n. 4, p. 486-492, 2000.

HASPARYK, N.P.; GOMIDES, M.J.; ANDRADE, M.A.S.; SILVA, H.H.A.B.; CARASEK, H. Estudo em Laboratório de Concretos com Agregados contendo Sulfetos , 47º Congresso Brasileiro de Concreto, 2005, Recife-PE, IBRACON, 2005a.

HASPARYK, N.P. Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de pós-graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre. 326p. 2005b.

HASPARYK, N.P. MUNHOZ, F.; SANCHEZ, L.; SALLES, F.; HAMASSAKI, L.; Efeito dos Álcalis e da Finura do cimento nas expansões geradas pela Reação Álcali-Agregado. 49CBC0533. 49º Congresso Brasileiro de Concreto, 2007, Bento Gonçalves, Serra Gaúcha – RS, IBRACON, 2007.

HASPARYK, N. P.; FLORINDO, R.; TAMBELLI, C.E.; SCHNEIDER, J.F.; MONTEIRO, P.; EIGER, L.; BATISTA, D. Caracterização avançada do gel exsudado da reação álcali-sílica incluindo estudos em escala molecular - IBRACON. Anais... Curitiba, 2009.

HELENE, P. In: Isaia, G.C. (ed.). Concreto, Ensino, Pesquisa e Realizações. Volume 1. São

Paulo: Ibracon, 2005.

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

ISAIA, G.C. O concreto: da Era Clássica à Contemporânea. Concreto, Ensino, Pesquisa e Realizações. Volume 1. São Paulo: Ibracon, 2005.

JACINTO, M.J. Síntese e estudo catalítico dos óxidos TiO₂, CuO/TiO₂, Cu/TiO₂ obtidos pelo processo Sol-Gel envolvendo hidrólise homogênea. Dissertação de Mestrado. Programa de pós graduação em química. Universidade estadual de Maringá. Departamento de Química. Maringá, julho 2004.

JAYASEELAN, S. K. Silane Coupling Agents for rubber-to-metal adhesion. Master of science. Department of Materials Science and Engineering of the College of Engineering. March, 2000.

JEON, B. J.; HAH, H. J.; KOO, S. M. Surface modification of silica particles with organoalkoxysilanes through two-step (acid-base) process in aqueous solution. Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 3, No. 3, pp. 216~221. 2002.

JOHNSTON, D.P., SURDAHL, R. e STOKES, D.B. A case study of a lithium-based treatment of an ASR-affected pavement. Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reactions. CRIB, Quebec, Canada, pp. 1149-1158. 2000.

KAZMIERCZAK, C. S. Proteção superficial do concreto. In: ISAIA, G. (Org.). Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: IBRACON, 2005, v. 2, p. 879-899.

KUPERMAN, S.C.; SALLES, F.M.; PÍNFAARI, J.C.; CARNEIRO, E.F. Detecção da reação álcali-agregado. In: Seminário Nacional de Grandes Barragens, XXVI, 2005, Goiânia, Anais em CD... Goiânia: CBDB, 2005.

LARIVE, C., Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali - réaction et de ses effets mécaniques, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 395 p., Paris, 1998

LOPES, L. E. Modelagem mecânica e numérica da reação álcali – agregado com aplicação a barragens de concreto. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2004.

MALISKA, A., M., Microscópio Eletrônico de Varredura, notas de aula. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Brasil 2005.

MARQUES, M. L.; BERNARDES, H. M.; SALLES, F. M.; ZOILO, C. S.; MIZUMOTO, C.; KUPERMAN, S.C. Identificação e Caracterização da Reação Álcali-Agregado na Tomada D'Água da UHE Jaguari. Anais do 50º Congresso Brasileiro do Concreto - 50CBC0700. Setembro/2008.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto - microestrutura, propriedades e materiais. 3ª Edição. São Paulo: Ed. IBRACON, 2008.

MITTAL, K.L. Silanes and Other Coupling Agents. Vol. 2. pp. 15-25. Ed. K. L. Mittal. VSP. 2000.

MONTEIRO, P. J. M.; KURTIS, K. E. Chemical additives to control expansion of alkali-silica reaction gel: proposed mechanisms of control. *Journal of Materials Science*, Norwell, v. 38, n. 10, p. 2027-2036, 2003.

MUNHOZ, F.A.C. Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcali-sílica e álcali-silicato. *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil*. EPUSP. ISSN 0103-9830. São Paulo. 2008.

NASSAR, E.J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. *Quím. Nova*, v. 25(1), p. 27-31, 2002.

OLIVEIRA, E. Sílicas hexagonais mesoporosas modificadas com aminas para a adição nitrometano em ciclopentenona. *Dissertação de Mestrado*. Universidade de Brasília. Instituto de Química. 2006.

PAULON, V. A. Reações álcali-agregado em concreto. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)–Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo*. 1981. 114f.

PECCHIO, M.; KIHARA, Y; BATTAGIN, A.F. ANDRADE. T. Produtos da Reação Álcali-Silicato em Concretos de Edificações da Região do Grande Recife – PE. RAA 2006 – II Simpósio sobre Reação Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto RAA0007. Set/ 2006.

PENG-XIANG, LI.; HUA-QUAN, YANG. Research on the Activity of Granite Aggregate. *Proceedings of 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*. Beijing, China. 2004

PETERSON, M. G.; ULM, F-J, Chemoplasticity of the alkali-silica reaction in concrete: modelling of stress-induced anisotropy, Report, Department of Civil & Environmental Engineering - School of Engineering, Massachusetts, EUA, Junho 2000.

PIRES SOBRINHO, C. E. A.; GALVÃO, S. P.; SILVA, J. M. R. Microscopia Eletrônica como Ferramenta para Identificação de Reações Deletérias nos Concretos – Estudo de Casos nos Blocos de Fundações de Edifícios no Recife. II Simpósio sobre Reação Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto. IBRACON, 2006.

PLUEDDEMANN, E. P. *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1991.

POOLE, A. B. Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. In: SWAMY, R. N. *The alkali-silica reaction in concrete*. Glasgow/London: Blackie / New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, p.1-29.

prEN 1504-2. Products and systems for the protection and repair of concrete structures . Definitions . Requirements . Quality control and evaluation of conformity . Part 2: Surface protection systems for concrete. November 2003.

RANGARAJU, P. Alkali-Silica Reactions in Concrete - Challenges and Opportunities with Nanotechnology. NSF Workshop on Nano-modification of Cementitious Materials University of Florida, Gainesville, FL. August 8-11, 2006

REHABCON. Strategy for maintenance and rehabilitation in concrete structures. EC DG ENTR-C-2. Innovation and SME Programme. IPS-2000-0063. 2004.

RIBEIRO, E. S. Óxido misto $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$. Estudo da técnica de preparação. Características, propriedades e aplicações do material obtido. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas. SP. 2003

RIBEIRO, J.L.D., Projeto de experimentos na otimização de produtos e processos. Notas de aula. Programa de pós graduação em Engenharia de Produção – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Janeiro, 2006.

RODRIGUES, E. P.; KIHARA, Y.; SBRIGHI, C. N. A reatividade álcali-agregado de rochas granitóides e quartzíticas: proposta de índice de reatividade potencial. In: Simpósio sobre Reatividade Potencial Álcali-Agregado em estruturas de Concreto, 1997, Goiânia. Goiás. CBGB/FURNAS, 1997. p.151-159.

SABBAG, A.F. Verificação da existência de reação álcali-agregado no concreto da UHE de Mascarenhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Pós graduação em Construção Civil. Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, 2003.

SALLES, F. M.; KUPERMAN, S. C.; BERTOLUCCI, L. D. V.; - Ensaio Acelerado para verificação da RAA em prismas de Concreto. RAA 2006. II Simpósio sobre Reação Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto. IBRACON. Setembro/2006.

SANTOS, M.C.G; SOUZA, M.E.P; YOSHIDA, I.V.P; BALLESTER, M; FREIRE, C. M. A. estudo de filme polimérico contendo silano VS como revestimento protetor de aço revestido com ligas eletrodepositadas (Zn/Fe e Zn/Co). 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 15 a 19 de Novembro de 2006.

SCOTT, R. P. W. Silica gel and bonded phases. Their production, properties and use in LC. John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 1993.

SHEA, K.J.; LOY, D.A. Bridged Polysilsesquioxanes. Molecular Engineered Hybrid Organic-Inorganic Materials. Chem. Mater. 13, 3306-3319. 2001.

SIGNINI, R.; HASPARYK, N. P.; SILVA, H. H. A. B.; SANTOS, M. C.; Lopes, A. D.; BRITO, A. A.; COSTA, A. J.; ANDRADE, M. A. S. Métodos alternativos para determinação de sulfetos em agregados para uso em concreto. In Anais do 45º Congresso Brasileiro do Concreto. Vitória. 2003.

SILVA, P.N. Reação álcali-Agregado nas Usinas Hidrelétricas do Complexo Paulo Afonso/CHESF - Influência da reação nas propriedades do concreto. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo 2007a.

SILVA, D. J. F. Estudo dos efeitos do nitrato de lítio na expansão de argamassas sujeitas a reação álcali-sílica. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2007b. 98 p.

SILVA, I. O. Influência da cinza de casca de arroz amorfa e cristalina e da sílica ativa na reação álcali-agregado. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás. Escola de Engenharia Civil, 2007c.

SILVA, H.H.A.B., GRAÇA, N.G.; RIBEIRO, E.E.W.A., GOMIDES, M.J., Metodologias para Investigação de Sulfetos em Agregados para Concreto – Experiências de Furnas utilizadas em Obras. 49º Congresso Brasileiro de Concreto, 2007, Bento Gonçalves, Serra Gaúcha – RS, IBRACON, 2007d.

SILVA, C. M.; HASPARYK, N. P. Reação álcali-agregado – Estudo comparativo utilizando a nova norma brasileira para avaliação da expansão em barras de argamassa moldadas com diferentes tipos de cimento e agregado - IBRACON. Anais... Curitiba, 2009.

STELLA, C.; RUDAZ, S.; VEUTHEY, J.-L. e TCHAPLA, A. Silica and other materials as supports in liquid chromatography. Chromatographic Tests and their importance for evaluating these supports. Part I. Chromatographia Supplement, 53, 113, 2001

SUEGAMA, P. H., AOKI, I. V. Influência da adição de nanopartículas de sílica filme de bis-(n-trimetoxyxililpropil)amina. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 15 a 19 de Novembro de 2006.

TEIXEIRA, R. P. Influencia da adição de alumina nas propriedades de compositos de matriz polimerica para restaurações provisórias dentais. Dissertação (mestrado). Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2008.

THOMAS, M.D.A, HOOPER, R., and STOKES, D, Use of lithium-containing compounds to control expansion in concrete due to alkali-silica reaction, Proceeding of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Quebec, Canada, pp. 783-792 (2000).

THOMAS, M.D.A., FOURNIER, B., and FOLLIARD, K.J. Protocol for Selecting Alkali-Silica Reaction (ASR)-Affected Structures for Lithium Treatment. Federal Highway Administration, Publication Number FHWA-HRT-04-113. 2004

THOMAS M., STOKES D. Lithium impregnation of ASR-affected concrete: preliminary studies. Proceedings of the 12th International Conference On Alkali-Aggregate in Concrete - ICAAR, Beijing, China, 659–667. 2004.

THOMAS, M.; FOURNIER, B.; FOLLIARD, K.; IDEKER, J.; SHEHATA, M. Test methods for evaluating preventive measures for controlling expansion due to alkali–silica reaction in concrete. Cement and Concrete Research 36. p. 1842–1856. 2006.

THOMAS, M. D.A., FOURNIER, B., FOLLIARD, K. J., IDEKER, J. H., and RESENDEZ, Yadhira. The Use of Lithium To Prevent or Mitigate Alkali-Silica Reaction in Concrete Pavements and Structures. Transtec Group, Inc. Report No. FHWA-HRT-06-133. March 2007.

TIECHER, F. Reação álcali-agregado: avaliação do comportamento de agregados do sul do Brasil quando se altera o cimento utilizado; Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, RS-BR, 2006.

TOSUN, K. Effectiveness of Alkyl Alkoxy Silane Treatment in Mitigating Alkali-Silica Reaction. ACI Materials Journal. ACI Materials Journal , Jan/Feb 2008.

TREMBLAY, C.; BÉRUBÉ, M.A.; FOURNIER, B.; THOMAS, M.D.A. and FOLLIARD, K.J. Effectiveness of Lithium-Based Products in Concrete Made with Canadian Natural Aggregates Susceptible to Alkali-Silica Reactivity. *ACI Materials Journal*. Document 104-M23; Volume 102; Issue 2; March 1, 2007.

VALDUGA, L.; DAL MOLIN, D.C.C; PAULON, V.A.; Levantamento da Reatividade Potencial de Basaltos no Brasil. II Simpósio sobre Reação Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto. IBRACON, 2006.

VAN AARDT, J. H. P.; VISSER, S. Calcium hydroxide attack on feldspars and clays: possible relevance to cement-aggregate reactions. *Cement and Concrete Research*, v. 7, n. 6, p. 643-648, 1977.

VASCONCELOS; S. E. Reação álcali Agregado no emboque do túnel 06 – SABESP/SP. Trabalho de conclusão de curso apresentado à univesidade Anhembi morimbi. São Paulo, 2005

VLACH, S. R. F. A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercício. *Geologia USP: Série Didática*, v. 1, n. 1, p. 1-49. 2002.

WHITMORE, D., e ABBOTT, S. Use of na Applied Electric Field to drive lithium ions into alkali-silica reactive structures. 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction - ICAAR. Québec, 2000.

WITUCKI, G. L. A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes. 57th Annual Meeting of the Federation of Societies for Coatings Technology. Chicago, IL. October. 1992.

www.specialchem4adhesives.com/tc/silanes

XIANGYIN Mo, CHENJIE Yu and ZHONGZI XU. Long-term effectiveness and mechanism of LiOH in inhibiting alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*. Volume 33, Issue 1. Pages 115-119. January 2003.

XIANGYIN Mo. Laboratory study of LiOH in inhibiting alkali-silica reaction at 20 °C: a contribution. *Cement and Concrete Research* . Volume 35, Issue 3, Pages 499-504. March 2005.

YAN, LIU; LEE, C.F; PEI-XING, FU. Alkali-silica reaction (ASR) Characteristics of Concrete Made from Granite Aggregates. *Proceedings of 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*. Beijing, China. 2004.

ZHEN, LI.; ZAI-QIN, WANG; CHONG-XI, LIU. Study on Microstructure of Alkali Reactive Granitic Artificial Aggregate. *Proceedings of 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*. Beijing, China. 2004.

APÊNDICE A – NORMALIZAÇÃO BRASILEIRA E INTERNACIONAL

Normalização internacional

Atualmente além da norma brasileira, existe uma grande variedade de métodos de ensaios padronizados e que estão disponíveis para identificar agregados potencialmente reativos. Dentre elas podemos citar a norma canadense CSA A.23.1/A.23.02 e também as normas publicadas pela ASTM. A Tabela A.1 lista os ensaios padronizados pela ASTM.

Tabela A1: Métodos de ensaio da ASTM relacionados com a reação álcali-agregado (Fonte: THOMAS et al. (2007))

Norma	Título
ASTM C-1293-05	Standard Test Method for Concrete Aggregates by Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction ^{1,5}
ASTM C-1260-05	Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar Bar Method) ¹
ASTM C-227-03	Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement Aggregate Combinations (Mortar Bar Method)
ASTM C-289-03	Standard Test Method for Potential Alkali-Silica Reactivity of Aggregates (Chemical Method)
ASTM C-1105-05	Standard Test Method for Length Change of Concrete Due to Alkali-Carbonate Rock Reaction
ASTM C-295-03	Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete ²
ASTM C-1567-04	Standard Test Method for Determining the Potential Alkali-Silica Reactivity of Combinations of Cementitious Materials and Aggregate (Accelerated Mortar-Bar Method) ³
ASTM C-441-05	Standard Test Method for Effectiveness of Mineral Admixtures or Ground Blast Furnace Slag in Preventing Excessive Expansion of Concrete Due to the Alkali-Silica Reaction

¹Apenas o teste de prisma de concreto (ASTM C1293) e o teste acelerado em barra de argamassa (ASTM C1260) estão atualmente recomendados para uso na identificação de agregados reativos.

²Muitas vezes é visto como o primeiro passo essencial de um programa para avaliação da RAS, no entanto, não deve ser usado para aceitar um agregado sem ensaio de expansão em concreto ou argamassa.

³Apenas a versão modificada do teste de prisma de concreto (ASTM C1293) e a ASTM C1567 são recomendados para avaliar a eficácia de pozolanas e escórias de expansão para o controle da expansão devida a RAS.

Normalização brasileira

Partes da NBR 15577:2008 - “Agregados – Reatividade álcali-agregado”, válida desde 14/05/2008. Todas as partes dessa Norma possuem o mesmo título geral, mas são diferenciadas pelos títulos específicos, conforme indicado na Tabela A.2.

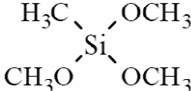
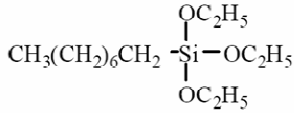
Tabela A2: Partes da NBR 15577: 2008

Parte	Título	Escopo
1	Guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso do agregado em concreto	Estabelece o procedimento para a realização de uma análise de risco da estrutura quanto à possibilidade de ocorrência de manifestações patológicas relativas à reação álcali-agregado, prescreve os requisitos para avaliação da reatividade potencial álcali-agregado, indica a metodologia para aplicação dos ensaios prescritos nas Partes 3 a 6 em amostras coletadas conforme a Parte 2 e, também, recomenda medidas preventivas para o emprego de agregado em concreto quando este for potencialmente reativo ou quando houver dúvidas quanto a sua reatividade.
2	Coleta, preparação e periodicidade de ensaios de amostras de agregados para concreto;	Estabelece como deve ser realizada a coleta de amostras de agregados destinados à preparação de concreto considerando a verificação de sua potencialidade reativa com os álcalis do concreto. Prescreve também como realizar a redução das amostras de campo para ensaios de laboratório. Também estabelece a periodicidade de realização dos ensaios previstos na Parte 1 para controle de produção e uso de agregados em concreto.
3	Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto	Prescreve o método para execução de análise petrográfica de amostras representativas de rochas para uso como agregados em concreto, com ênfase nos fatores condicionantes para a ocorrência da reação álcali-agregado (RAA).
4	Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado	Estabelece o método de ensaio acelerado para determinar, por meio da variação de comprimento de barras de argamassa, a suscetibilidade de um agregado participar da reação expansiva álcali-sílica na presença dos íons hidroxila associados aos álcalis (sódio e potássio), fazendo-se uso de um cimento padrão.
5	Determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado	Estabelece o método de ensaio acelerado para determinar a suscetibilidade de cimentos Portland em combinação ou não com adições em mitigar a variação de comprimento de barras de argamassa elaboradas com agregados potencialmente reativos.
6	Determinação da expansão em prismas de concreto	Estabelece o método de ensaio para avaliar, por meio da variação de comprimento de prismas de concreto, a suscetibilidade de um agregado participar da reação expansiva álcali-sílica (RAS) na presença dos íons hidroxila associados aos álcalis (sódio e potássio), fazendo-se uso de um cimento-padrão, com adição suplementar de hidróxido de sódio.

**APÊNDICE B – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DOS
SILANOS E DO SURFACTANTE DO TIPO DMSO**

Características químicas e físicas dos silanos:

Tabela B1: Características químicas e físicas dos silanos

Propriedades Químicas e Físicas	Tipo do Silano	
Nome químico	Metiltrimetoxisilano	Octiltriethoxisilano
Fórmula molecular	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
Estrutura molecular		
Massa Molar (g/mol)	136,3	276,6
Forma Física	Líquido claro	Líquido claro
Viscosidade a 25°C (cSt)	0,50	1,9
Peso Específico, 25°C	0,953	0,876
Índice de refração, 25°C	1,369	1,416
Ponto de inflamação	12°C (54°F)	82°C (180°F)
Ponto de ebulição	101 °C	250°C
Solúvel em:	Acetona, tolueno, éter etílico, tetracloro de carbono	Acetona, tolueno, éter etílico, tetracloro de carbono
Hidrolizável em:	Água	Água
Nº CAS ⁽¹⁾	1185-55-3	2943-75-1
Nº EINECS ⁽²⁾	214-685-0	220-941-2

⁽¹⁾ CAS - Chemical Abstracts Service

⁽²⁾ EINECS - European Inventory of Existing Chemical Substance

Características químicas e físicas do DMSO:

Tabela B2: Características físicas do Dimetilsulfóxido

Propriedades Químicas e Físicas	Produto: DMSO
Nome químico	Dimetilsulfóxido - DMSO
Fórmula molecular	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$
Densidade (g/cm ³) - líquido	1,1004
Massa Molar (g/mol)	78,13
Aparência	Claro, líquido incolor
Viscosidade a 20°C (cSt)	1,996
Índice de refração, 25°C	1,479
Ponto de fusão	18,5 °C (292 K)
Ponto de ebulição	189 °C (462 K)
Miscível em:	água
Nº CAS (Chemical Abstracts Service)	67-68-5

**APÊNDICE C – INVESTIGAÇÃO DOS TEMPOS DE SECAGEM E
SATURAÇÃO DE BARRAS DE ARGAMASSA**

1 Descrição do programa experimental

1.1 Materiais

Para a investigação do tempo necessário para secagem e saturação foram utilizadas as barras de argamassa moldadas utilizando o agregado 1 combinado com o cimento CP V. Três barras de argamassa foram moldadas e identificadas como: Barras nº. 751, 752 e 753.

1.2 Métodos

1.2.1 Investigação do tempo de secagem

Completados os 30 dias do ensaio de reatividade retirou-se as barras do tanque, em que estavam imersas em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1N, e temperatura de 80°C e armazenou-as em ambiente de laboratório controlado a temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar a $50\% \pm 5\%$. Iniciou-se em seguida a investigação dos tempos de secagem. Após 24 horas procedeu-se a primeira pesagem das barras usando uma balança com resolução de 0,01g. Com o objetivo de verificar o comportamento ao longo do tempo foram realizadas, periodicamente, leituras de massa até a idade de 22 dias em que se verificou uma tendência assintótica das indicações, isto é nesta idade já se tinha atingido uma estabilização das massas.

1.2.2 Investigação do tempo de saturação

Após os 22 dias do acompanhamento de secagem as barras foram imersas em recipiente plástico contendo água deionizada e armazenadas em ambiente de laboratório controlado a uma temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar a $50\% \pm 5\%$. Decorridas 24 horas procedeu-se a primeira pesagem das barras usando uma balança com resolução de 0,01g. Para todas as pesagens, as barras foram retiradas do recipiente de imersão e o excesso de água da superfície foi removido utilizando um tecido tipo feltro. Com o objetivo de verificar o comportamento ao longo do tempo foram realizadas, periodicamente, leituras de massa até a idade de 9 dias onde se verificou uma tendência assintótica das indicações de massa, isto é nesta idade já se tinha atingido uma estabilização das massas.

1.3 Apresentação dos resultados

1.3.1 Investigação do tempo de secagem

O gráfico apresentado na Figura C1 mostra o comportamento da secagem ao longo dos 22 dias. Cada intervalo de leitura teve duração de 24 horas, com as barras armazenadas em sala de temperatura controlada a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa a $50\% \pm 5\%$, conforme apresentado anteriormente.

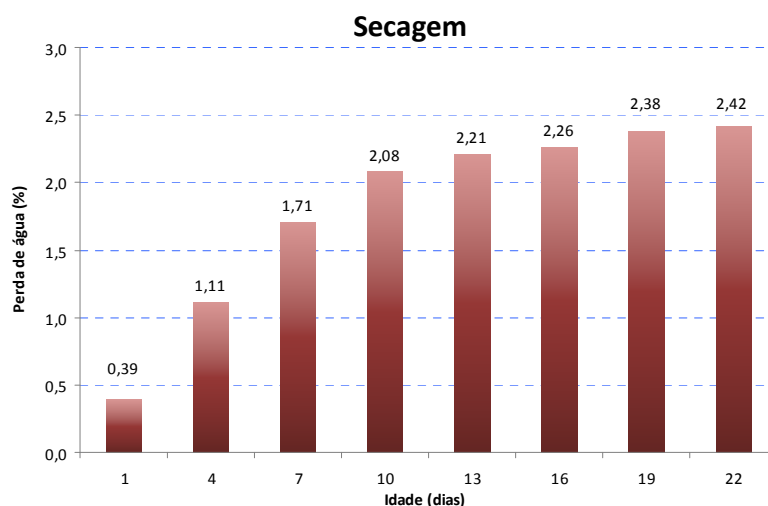


Figura C1: Comportamento da secagem ao longo dos 22 dias.

Nota-se que uma maior perda de água ocorreu nos primeiros intervalos de secagem e a partir dos 10 dias essa perda passou a ter uma tendência linear, com variações de pesagem na ordem decimal da resolução da balança. Deve-se ressaltar que algumas variações das indicações são atribuídas às incertezas associadas à pesagem, tais como resolução da balança, condições ambientais, repetitividade das leituras, etc. Devido a isso, os ensaios, tanto de secagem quanto de saturação, foram finalizados a partir do momento em que as indicações de massa passaram a ter variações da ordem decimal de acordo com a apresentação da balança.

1.3.2 Investigação do tempo de saturação

O gráfico apresentado na Figura C2 mostra o comportamento da saturação ao longo dos 8 dias. Cada intervalo de leitura teve duração de 24 horas, com as barras armazenadas em recipiente plástico contendo água deionizada e colocado em sala de temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar a $50\% \pm 5\%$, conforme apresentado anteriormente.

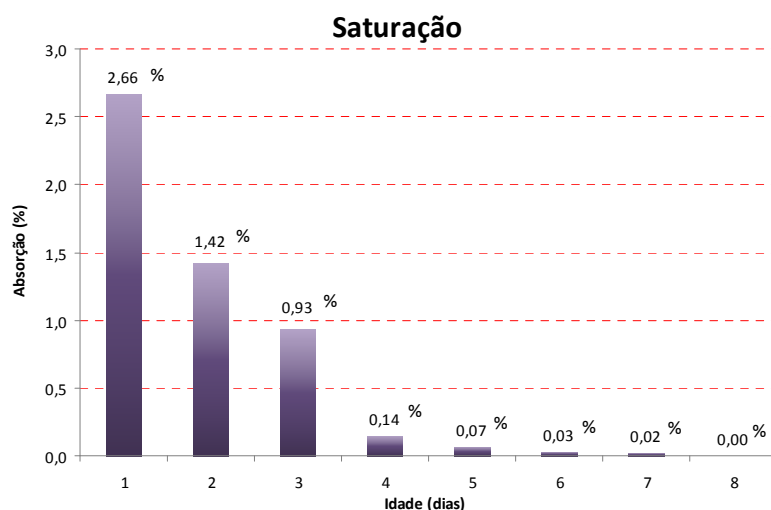


Figura C2: Comportamento da saturação ao longo dos 9 dias.

Nota-se que um maior ganho de água também ocorreu nos primeiros intervalos de saturação e a partir dos 6 dias esse ganho passou a ter uma tendência linear, com variações de pesagem na ordem decimal da resolução da balança.

2 CONSIDERAÇÕES

- Em relação aos resultados apresentados na investigação dos tempos de saturação e secagem nota-se que para a secagem uma maior perda de água ocorreu nos primeiros intervalos e a partir dos 10 dias essa perda passou a ter uma tendência linear, com variações de pesagem na ordem decimal da resolução da balança.

- Para a saturação também ocorreu um maior ganho de massa nos primeiros intervalos de imersão e a partir dos 6 dias esse ganho passou a ter uma tendência linear, com variações de pesagem na ordem decimal da resolução da balança.

- Novamente ressalta-se que algumas variações das indicações são atribuídas às incertezas associadas à pesagem, tais como resolução da balança, condições ambientais, repetitividade das leituras, etc. Devido a isso, os ensaios, tanto de secagem quanto de saturação, foram finalizados a partir do momento em que as indicações de massa passaram a ter variações da ordem decimal de acordo com a apresentação da balança.

- Adotando um critério único para a secagem e saturação baseado nos resultados experimentais obtidos e indo a favor da segurança: **10 dias secando e 7 dias em saturação na solução.** Nota-se que esses valores coincidiram com os mesmos adotados por BARBORAK (2005) para tratamento único – Ver revisão bibliográfica.

**APÊNDICE D – DADOS DO PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO – 3^a
ETAPA.**

Ordem sequencial em função da moldagem:

Tabela D1: Resultados de expansão aos 60 dias

1º dia de moldagem			2º dia de moldagem			3º dia de moldagem		
Ordem	Barras Nº	Expansão (%)	Ordem	Barras Nº	Expansão (%)	Ordem	Barras Nº	Expansão (%)
1	571	0,10	25	595	0,15	49	619	0,13
2	572	0,10	26	596	0,13	50	620	0,13
3	573	0,11	27	597	0,13	51	621	0,13
4	574	0,10	28	598	0,14	52	622	0,13
5	575	0,10	29	599	0,14	53	623	0,14
6	576	0,10	30	600	0,15	54	624	0,14
7	577	0,10	31	601	0,15	55	625	0,15
8	578	0,09	32	602	0,15	56	626	0,15
9	579	0,13	33	603	0,15	57	627	0,12
10	580	0,12	34	604	0,15	58	628	0,12
11	581	0,12	35	605	0,15	59	629	0,12
12	582	0,10	36	606	0,15	60	630	0,11
13	583	0,12	37	607	0,16	61	631	0,13
14	584	0,14	38	608	0,12	62	632	0,14
15	585	0,13	39	609	0,14	63	633	0,15
16	586	0,14	40	610	0,14	64	634	0,14
17	587	0,11	41	611	0,12	65	635	0,12
18	588	0,13	42	612	0,14	66	636	0,12
19	589	0,12	43	613	0,15	67	637	0,13
20	590	0,14	44	614	0,14	68	638	0,13
21	591	0,14	45	615	0,15	69	639	0,13
22	592	0,16	46	616	0,16	70	640	0,14
23	593	0,15	47	617	0,14	71	641	0,14
24	594	0,18	48	618	0,15	72	642	0,12

Expansões individuais, por barra, para cada condição e tipo de tratamento, após o planejamento estatístico dos experimentos:

Tratamento único:

A Tabela D2 mostra os resultados individuais e médios das expansões obtidas para cada barra selecionada para o tratamento único, após a blocagem.

Tabela D2: Resultados individuais e médios das expansões obtidas para cada barra selecionada para o tratamento único, após a blocagem.

Tipo	Nº das barras			Expansão Individual (%)			Média
R-1	571	591	602	0,10	0,14	0,15	0,13
R-2	582	639	606	0,10	0,13	0,15	0,13
R-3	627	621	626	0,12	0,13	0,15	0,13
T-1	576	634	603	0,10	0,14	0,15	0,13
T-2	589	588	614	0,12	0,13	0,14	0,13
T-3	581	622	600	0,12	0,13	0,15	0,13
T-4	636	619	604	0,12	0,13	0,15	0,13
T-5	575	610	601	0,10	0,14	0,15	0,13
T-6	635	596	617	0,12	0,13	0,14	0,13
T-7	577	612	595	0,10	0,14	0,15	0,13
T-8	587	637	607	0,11	0,13	0,16	0,13
T-9	611	620	625	0,12	0,13	0,15	0,13

Tratamento múltiplo:

A Tabela D3 mostra os resultados individuais e médios das expansões obtidas para cada barra selecionada para o tratamento múltiplo, após a blocagem.

Tabela D3: Resultados individuais e médios das expansões obtidas para cada barra selecionada para o tratamento múltiplo, após a blocagem.

Tipo	Nº das barras			Expansão Individual (%)			Média
R-1	608	597	618	0,12	0,13	0,15	0,14
R-2	629	584	592	0,12	0,14	0,16	0,14
R-3	583	623	624	0,12	0,14	0,14	0,13
T-1	642	586	593	0,12	0,14	0,15	0,14
T-2	578	590	594	0,09	0,14	0,18	0,13
T-3	572	609	613	0,10	0,14	0,15	0,13
T-4	631	579	640	0,13	0,13	0,14	0,14
T-5	580	632	616	0,12	0,14	0,16	0,14
T-6	574	598	615	0,10	0,14	0,15	0,13
T-7	630	585	633	0,11	0,13	0,15	0,13
T-8	628	638	605	0,12	0,13	0,15	0,13
T-9	573	641	599	0,11	0,14	0,14	0,13

**APÊNDICE E – RESULTADOS DAS ANÁLISES PETROGRÁFICAS
POR MICROSCOPIA ÓTICA DE LUZ REFLETIDA REFERENTES
AOS CINCO AGREGADOS**

Na Tabela E1 estão apresentados os resultados das análises petrográficas por microscopia ótica de luz refletida referentes aos cinco agregados estudados e na Figura E1 encontram-se apresentados alguns minerais observados nas seções polidas analisadas.

Tabela E1: Análise de sulfetos

Agregado	Litotipo	Avaliação Semiquantitativa de Sulfetos		Óxidos de ferro / Titânio e outros
		(%)	Tipo	
Agregado 1	Milonito	<< 0,5	Pirrotita (Po), pirita (Py) e calcopirita (Cpy)	Magnetita (Mag) e ilmenita (Ilm)
Agregado 2	Granito	<< 0,5	Pirita (Py) e pirrotita (Po)	Magnetita (Mag), hematita (Hem) e ilmenita (Ilm)
Agregado 3	Basalto	<< 0,5	Pirita (Py), pirrotita (Po) e calcopirita (Cpy)	Ilmenita (Ilm), magnetita (Mag) e hematita (Hem)
Agregado 4	Quartzito	<< 0,5	Pirita sã (Py)	Hematita (Hem)
Agregado 5	Granito	< 0,5	Pirita (Py) e pirrotita (Po)	Ilmenita (Ilm), magnetita (Mag) e hematita (Hem)

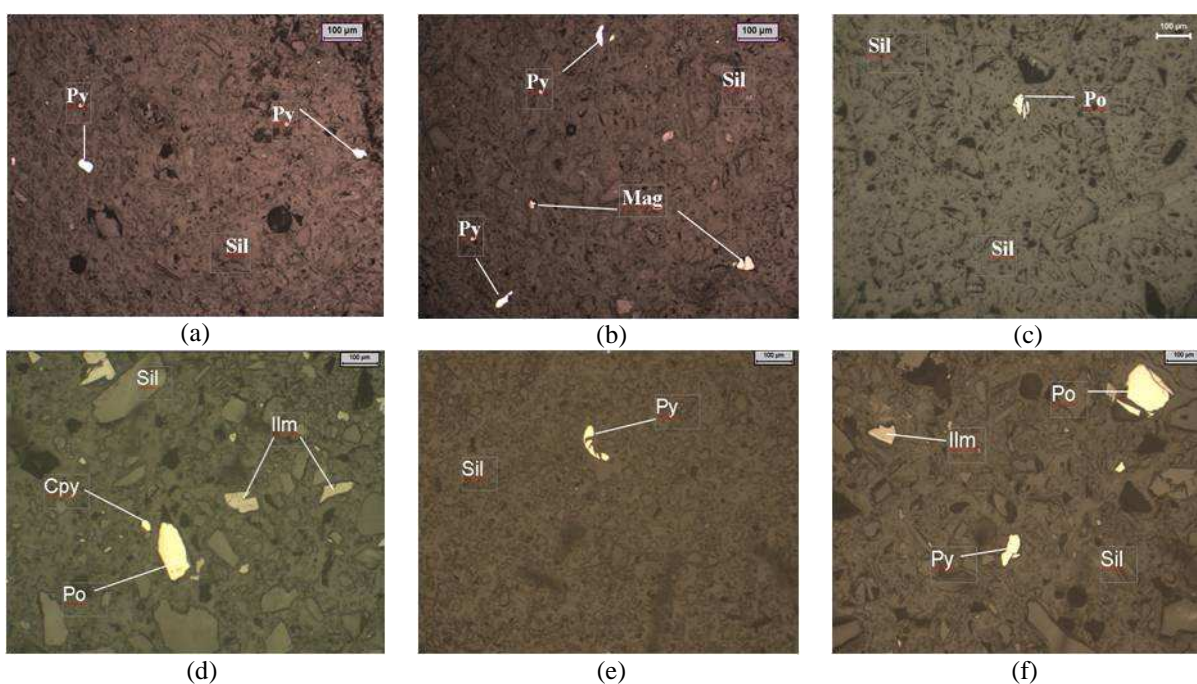


Figura E1: Visão geral de um campo da seção polida dos cinco agregados. (a) Agregado 1: silicatos, fragmentos de pirita. (b) Agregado 1: silicatos, fragmentos de magnetita e pirita. (c) Agregado 2: silicatos, fragmento de pirrotita. (d) Agregado 3: fragmento de pirrotita e calcopirita em meio a fragmentos de silicatos e ilmenita. (e) Agregado 4: fragmento de pirita em meio a fragmentos de silicatos. (f) Agregado 5: fragmento de pirrotita e pirita em meio a fragmentos de silicatos e ilmenita.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)