

MARTIM PORTUGAL V. FERREIRA  
Coordenação

# A Geologia de Engenharia e os Recursos Geológicos

VOL. 1 • GEOLOGIA DE ENGENHARIA



Coimbra • Imprensa da Universidade

## IDENTIFICAÇÃO DE PRODUTOS DE REACÇÕES INTERNAS EM BETÃO

I. FERNANDES <sup>1</sup> e F. NORONHA <sup>2</sup>

**PALAVRAS-CHAVE:** reacção álcali-agregado, exsudações, gel, etringite.

**KEY WORDS:** álcali-aggregate reaction, exudations, álcali-silica gel, ettringite.

### RESUMO

Uma grande obra de engenharia construída em betão com agregados graníticos, apresenta manifestações de provável ocorrência de reacções internas no betão. Visitas à obra permitiram observar e colher amostras de exsudações. Estas apresentam-se, em geral, em forma de escorrência, de cor branca ou amarela, por vezes transparentes e com consistência viscosa, em alguns casos fluorescentes em verde à luz UV. As amostras de exsudações foram observadas ao microscópio electrónico de varrimento (MEV) e foi efectuada a sua análise com espectrómetro de dispersão de energia (EDS). A composição encontrada nas exsudações, em especial nas que apresentavam consistência viscosa, permite confirmar a ocorrência de reacções álcali-agregado. A observação de fragmentos de betão conduziu ainda à identificação de etringite resultante de ataque por sulfatos.

**ABSTRACT: Identification of the products resulting from the internal reactions in concrete**

287

A large concrete construction built with granitic aggregates presents signs of deterioration probably due to internal reactions within the concrete. White and

<sup>1</sup> Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Praça Gomes Teixeira, 4099-002 Porto. ifernand@fc.up.pt

<sup>2</sup> Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Praça Gomes Teixeira, 4099-002 Porto. fmnoronh@fc.up.pt

yellowish exudations, some of them showing viscous consistency, were observed during site inspections and a number of samples were collected. Some exudations showed a light-green colour when observed under UV lamp. The exudation samples were observed by scanning electron microscope and analyses were performed by energy dispersive spectrometry. The composition of the exudations, in particular of those with viscous consistency, confirms the existence of álcali-aggregate reactions. The observation of concrete samples permitted the identification of ettringite resultant from sulphate attack.

## INTRODUÇÃO

O betão é composto por uma mistura de partículas rochosas, que constituem cerca de três quartos do volume do betão, cimento e água. O cimento é obtido pela mistura proporcionada de materiais calcários e argilosos, ou outros que contenham sílica, alumina e ferro, reduzida a pó e submetida a temperatura elevada da ordem de 1450°C (NEVILLE, 1997, TAYLOR, 1997). As matérias reagem entre si e fundem parcialmente para produzir um produto designado clínquer que, por arrefecimento, adquire a composição química e a constituição mineralógica convenientes.

A descrição microscópica das fases que constituem o clínquer ocorreu pela primeira vez em 1887 com o trabalho de Le Chatelier (CAMPBELL, 1999). Esta técnica foi utilizada e desenvolvida durante o século vinte por vários investigadores, tendo sido fundada a ICMA – International Cement Microscopy Association, em 1980, num esforço de reunir especialistas e promover a aplicação da microscopia à indústria do cimento e do betão.

A análise petrográfica do betão, utilizada há várias décadas em todo o mundo, apresenta uma crescente receptividade junto da indústria, sobretudo no que respeita a caracterização de agregados como no diagnóstico de eventuais reacções internas no betão.

A caracterização petrográfica dos agregados é cada vez mais importante tanto por razões económicas como ambientais. Quando aplicada à selecção de um agregado, deve conduzir à classificação da rocha em função da sua mineralogia e textura e à identificação dos constituintes potencialmente prejudiciais para o fabrico de betão.

Por outro lado, a análise petrográfica constitui uma ferramenta poderosa na identificação de produtos secundários resultantes de reacções internas no betão, tirando partido de técnicas como o exame ao microscópio óptico, a observação ao microscópio electrónico de varrimento e a caracterização por difracção de raios X.

O presente trabalho insere-se num programa de investigação em que se faz a caracterização de rochas graníticas como agregados para betão. Refere-se aqui a

importância do microscópio electrónico de varrimento e da microanálise por raios X na identificação e caracterização de produtos secundários resultantes de reacções internas no betão, com destaque para as que se processam entre a pasta de cimento e as partículas de agregado.

## CAUSAS DE DETERIORAÇÃO DO BETÃO

Suposto como um material de longa durabilidade, é hoje reconhecido que o betão, por várias ordens de factores, pode deteriorar-se. A deterioração pode dever-se a diferentes causas que se classificam habitualmente como:

- causas humanas, relacionadas com o projecto, a construção ou a manutenção da estrutura durante a sua vida útil;
- acções naturais, de que se distinguem as causas físicas, químicas e biológicas;
- acidentes, que podem ser naturais ou ter origem antrópica.

Relativamente às acções naturais químicas, são particularmente importantes para o geólogo as que se devem às reacções álcali-agregado, e para as quais a petrografia constitui um importante meio de diagnóstico. Consistem na reacção entre o ião hidróxilo e os iões sódio e potássio da solução intersticial do betão (BERRA & BERTACCHI, 1991) e os componentes reactivos do agregado. Para que ocorram é necessário que estejam reunidas três condições: (1) quantidade adequada de agregado reactivo, (2) álcalis disponíveis e (3) água (JENSEN, 1993), pelo que as propriedades do betão como porosidade, teor em álcalis da pasta de cimento e dimensão do grão do agregado podem afectar a reacção.

O tipo de reacção que pode desencadear-se depende da composição do agregado, distinguindo-se normalmente três categorias: (1) a reacção com a sílica, que é a mais frequente e melhor estudada, designada reacção álcali-sílica, (2) a reacção com silicatos complexos, conhecida por reacção álcali-silicato, e (3) a reacção com calcários dolomíticos impuros, denominada reacção álcali-carbonato.

A reacção álcali-sílica dá origem a um gel expansivo que é por vezes prejudicial para o betão. Trata-se de um produto de composição variável que inicialmente se apresenta transparente e resinoso, endurecendo e adquirindo uma cor esbranquiçada quando em contacto com o ar. É composto por silício, sódio e potássio e, em algumas situações, contém ainda cálcio.

Alguns autores consideram a reacção álcali-silicato semelhante à reacção com a sílica, embora mais lenta (St. JOHN *et al.*, 1998).

As reacções álcali-carbonato surgem entre os álcalis e alguns tipos de calcário dolomítico contendo argila, por processos de desdolomitização, ou seja, em que a dolomite dá origem a calcite e brucite. Em consequência, ocorre a fissuração da rocha, permitindo a circulação de água e a expansão da argila (SWAMY, 1992).

Por ser o tipo de reacção mais frequente e aquela que pode ocorrer quando o granito é aplicado como agregado no betão, trata-se neste artigo apenas da reacção álcali-silica.

Existem vários minerais que são considerados potencialmente reactivos aos álcalis. Os mais comuns são os minerais de sílica – opala, calcedónia, cristobalite, tridimite, quartzo micro e criptocristalino e quartzo deformado ou recristalizado – e também as rochas contendo quartzo fortemente deformado como: grauvaques, filitos, xistos, gnaisses, filões de quartzo e arenitos. São ainda consideradas potencialmente reactivas rochas vítreas ou criptocristalinas como riólito, andesito, alguns vidros artificiais e também cherte, ardósia e alguns tipos de calcário (HOBBS, 1988).

Estes materiais reagem quando expostos a um ambiente adverso, com pH elevado (ACI, 1998), tal como sucede com o líquido intersticial do betão, condições para as quais a solubilidade do  $Al_2O_3$  e de  $SiO_2$  é facilitada.

As reacções álcali-silica são tipicamente fenómenos lentos. As primeiras manifestações de deterioração do betão devido a este tipo de reacções surgem 5 a 20 anos após a construção. As manifestações macroscópicas mais frequentes destas reacções são a fissuração, formando um padrão típico em polígonos, com traçado errático, de malha densa e frequentemente hierarquizada, designado *craquelet* ou *map cracking*, a descoloração nos bordos das fissuras, os deslocamentos ou indícios de movimento de elementos estruturais devido a expansão, as exsudações ou depósitos superficiais de gel, as orlas de reacção nos limites das partículas de agregado e os *pop-outs* (ACI, 1998), ou seja, pequenas crateras de forma cónica de 10 a 20 mm de diâmetro, que surgem na superfície do betão devido à expansão de partículas de agregado ou de gel (LCPC, 1999).

Verifica-se, contudo, que a fissuração pode ter origem em fenómenos independentes da reacção álcali-silica, e tanto as exsudações como os *pop-outs*, embora diagnósticos deste tipo de reacções, não são indicativos da sua extensão. De facto, a ocorrência de manifestações de reacções álcali-silica não significa que o fenómeno cause danos à estrutura. Trata-se de reacções que dão origem a mecanismos de deterioração lentos (BERRA e BERTACCHI, 1991), não existindo registo de qualquer caso em que a estrutura tenha colapsado devido a estas reacções.

A textura microscópica do betão afectado por reacções álcali-silica depende da extensão da reacção. É geralmente caracterizada pela existência de fissuras com uma distribuição típica, divergindo dos vértices das partículas de agregado e por vezes atravessando estas partículas, pela presença de gel sílico-alcálico nos poros e fissuras e pela ocorrência de sinais de reacção nas partículas de agregado. Para uma identificação inequívoca da existência de reacções álcali-silica, as três características devem estar presentes (St. JOHN *et al.* 1998).

A existência de exsudações de gel sílico-alcálico, resultantes da migração do gel até à superfície, esteve na origem da investigação da composição química do

gel (KNUDSEN & THAULOW, 1975). O material exsudado é geralmente branco, uma vez que o gel inicialmente transparente tende a carbonatar em contacto com o ar.

Para além das reacções álcali-agregado referidas, há ainda a considerar as reacções em que um ião  $\text{SO}_4^{2-}$  se associa ao ião  $\text{Ca}^{2+}$  do cimento e aos aluminatos presentes no betão para formar um composto expansivo designado etringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) (St. JOHN *et al.*, 1998). Os sulfatos podem ter origem interna, a partir dos sulfatos do cimento e das pirites de alguns agregados, ou externa, provindo de solos com gesso e óxidos de enxofre da poluição atmosférica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Inspecções a uma obra construída com agregados graníticos permitiram colher amostras de exsudações e retirar tarolos de betão para estudo e caracterização em laboratório. As técnicas de análise petrográfica foram aplicadas no diagnóstico da ocorrência de reacções internas no betão.

As amostras das exsudações foram recolhidas com uma espátula e colocadas em frascos de plástico, devidamente fechados e identificados.

Para obtenção de amostras de betão utilizou-se um equipamento ligeiro de furação à rotação, com coroa diamantada de 100 mm de diâmetro, com arrefecimento por circulação de água.

As amostras de exsudações foram examinadas ao microscópio electrónico de varrimento (MEV) modelo JEOL JSM-6301F, equipado com espectrómetro de dispersão de energia (EDS) NORAN-VOYAGER, localizado no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). As amostras das exsudações e dos fragmentos do betão foram coladas sobre suportes metálicos e revestidas a ouro com equipamento JEOL JFC 1100, observadas e analisadas por electrões secundários por períodos de tempo útil de 60 segundos.

O exame ao MEV permitiu identificar os produtos secundários e caracterizar a sua morfologia, obtendo-se por EDS informação semiquantitativa da composição.

## RESULTADOS

O granito é um dos tipos de rocha mais utilizados em Portugal como agregado para betão, em especial nas zonas Norte e Centro do País, onde este tipo de rocha é mais abundante.

Na literatura encontram-se várias referências à existência de reacções álcali-silica em betão com agregados graníticos (GOGTE, 1973, JENSEN, 1993, WEST, 1994, LEEMANN e HOLZER, 2003).

O granito aplicado no betão em estudo foi analisado e caracterizado ao microscópio óptico. Foram feitos ensaios de reactividade segundo a norma francesa NF P18-590, cujos resultados indicam o granito como NPR (não potencialmente reactivo). A análise macroscópica do betão permitiu observar a ocorrência de exsudações como possível manifestação de reacções álcali-agregado.

As exsudações apresentam em geral cor branca ou amarelada, são sólidas e fortemente aderentes à parede. Foram observadas algumas exsudações de cor branca, por vezes com aparência leitosa, em gotículas parcialmente translúcidas e que são facilmente retiradas da superfície do betão (fig. 1).

As amostras de exsudações foram observadas ao microscópio electrónico de varrimento (MEV) e obtidas as análises semi-quantitativas por espectrómetro de dispersão de energia (EDS). Os espectros EDS das exsudações foram agrupados de acordo com os elementos predominantes. Verifica-se que está presente o silício, o sódio e o potássio, numa composição compatível com a do gel sílico-alcálico. Nas amostras não foi encontrado cálcio.

O gel apresenta diferentes texturas, sendo frequentemente amorfo, com superfície lisa e fissuras de retracção típicas (Figura 2a).

Em algumas amostras a textura é esponjosa e vacuolar. Nas amostras que macroscopicamente se apresentavam translúcidas e viscosas, verificou-se que este comportamento se mantinha após a preparação das amostras para observação ao MEV. Nestas amostras, o vácuo inerente à observação causou a fendilhação da superfície sólida e o aparecimento de um material viscoso que formava bolhas, no qual o revestimento por ouro não foi detectado (Figura 2b).

Estas amostras foram observadas de novo ao fim de alguns meses e foi possível constatar que este gel tinha evoluído, com a formação de cristais aciculares ricos em sódio sobre o material viscoso, apesar de as amostras se encontrarem armazenadas no laboratório, em exsiccador (Figura 3).

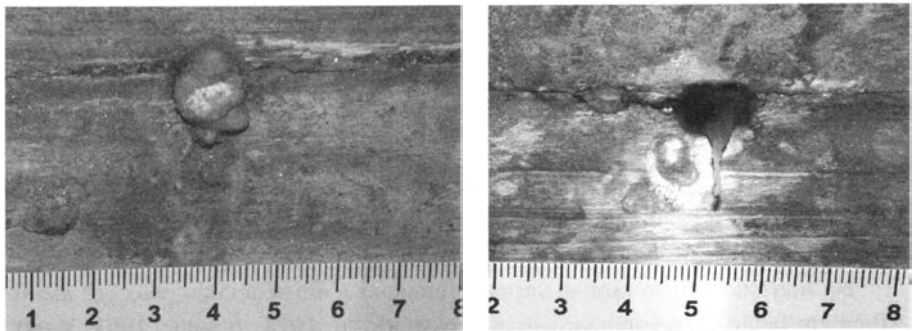


Fig. 1 – Diferentes tipos de exsudações. Escala em centímetros.

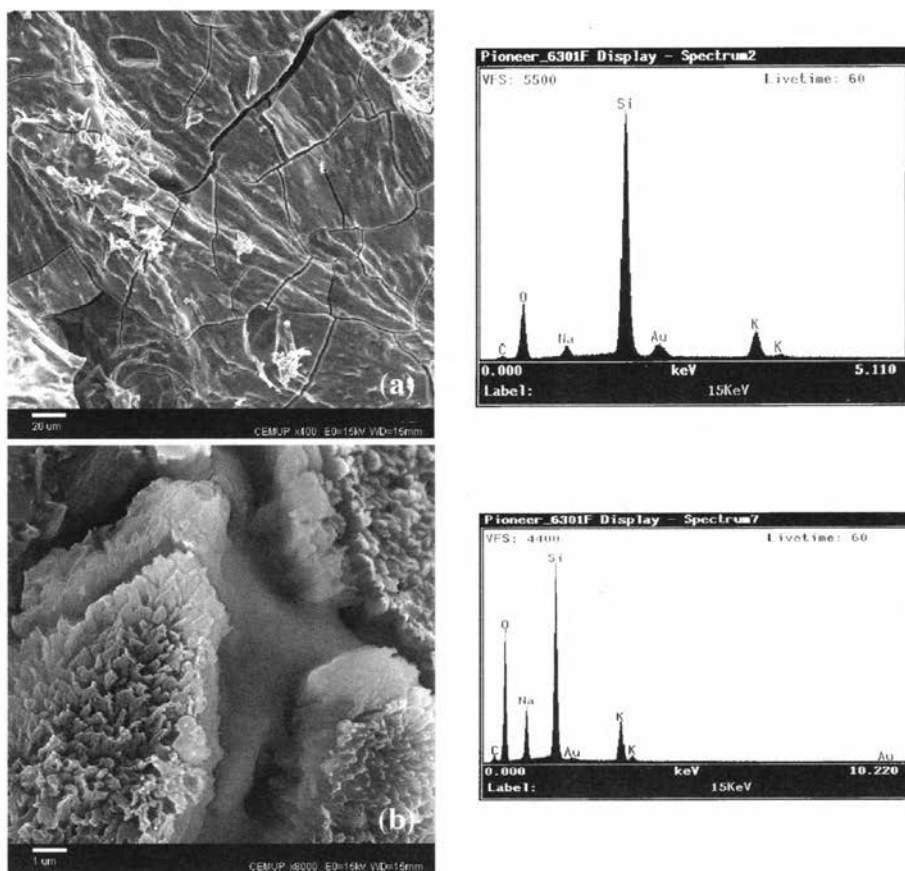


Fig. 2 – Espectros EDS e imagens ao SEM de diferentes aspectos do gel sílico-alcálico. A barra corresponde a 20 mm e 3 mm, de cima para baixo.

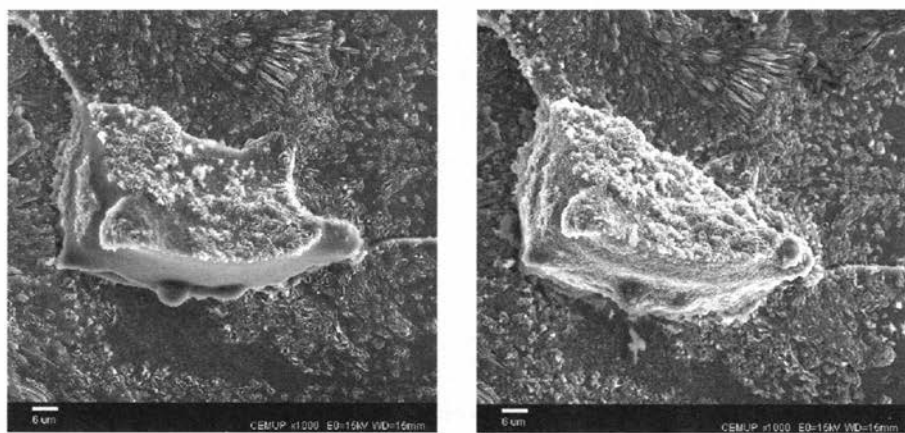


Fig. 3 – Evolução do gel sílico-alcálico ao fim de alguns meses no laboratório. A barra corresponde a 6 mm.



Os cristais ricos em sódio, que se observam também nas restantes amostras, ocorrem segundo diferentes hábitos. Apresentam-se por vezes em cristais prismáticos e densos, parecendo crescer a partir do gel sílico-alcalino. Outras vezes formam rosetas, com orientação aleatória. Encontraram-se também alguns cristais aciculares crescendo paralelamente à superfície do gel em estado sólido, ou formando aglomerados crescendo perpendicularmente à superfície, tal como referido por JENSEN, 1993, para produtos de reacção em betões na Noruega (fig. 4).

Foram também seleccionados fragmentos do betão para observação ao microscópio electrónico de varrimento, nos locais em que foram detectados depósitos brancos nos poros ou próximo das partículas de agregado. Nestas amostras foi possível identificar aspectos de ataque aos cristais de quartzo pela solução intersticial fortemente alcalina (fig. 5). A superfície destes cristais apresenta-se localmente esponjosa evidenciando a acção da circulação de fluidos no interior do betão.

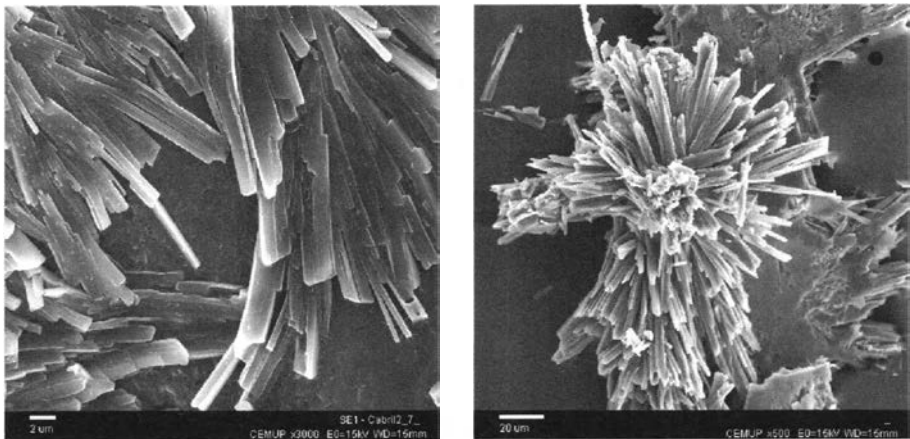


Fig. 4 – Diferentes aspectos dos cristais ricos em sódio sobre o gel sílico-alcalino. A barra corresponde a 2 mm (esquerda) e 20 mm (direita).

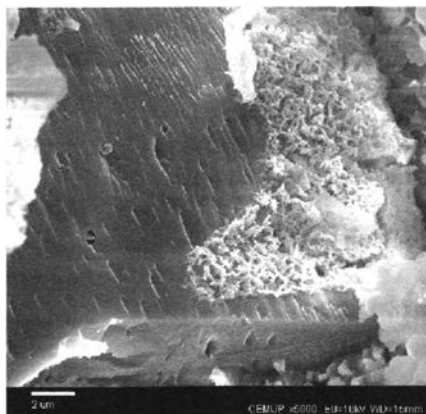


Fig. 5 – Corrosão de um cristal de quartzo devido ao ataque pelo fluido alcalino. A barra corresponde a 2 mm.

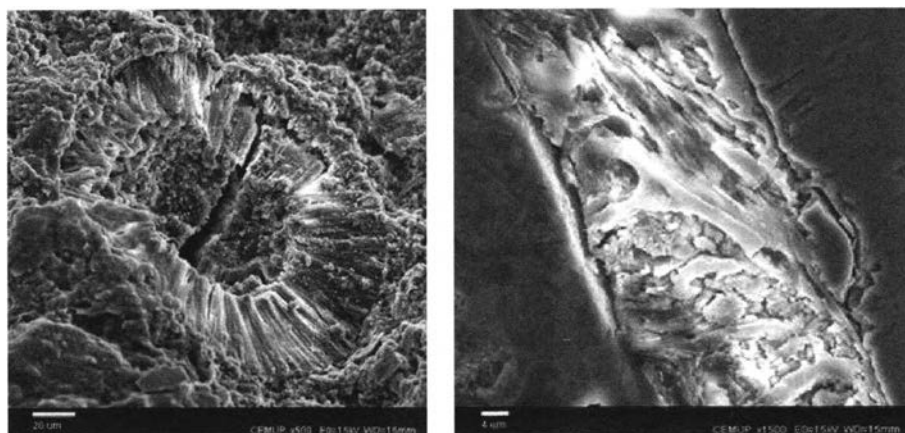


Fig. 6 – Etringite preenchendo parcialmente poro do betão e em fissura. A barra corresponde a 20 nm (esquerda) e 4 mm (direita - imagem ao MEV de lâmina polida).

Nas amostras de betão não foi identificado gel sílico-alcalino, embora existam cristais ricos em sódio idênticos aos observados nas exsudações.

O exame microscópico destes fragmentos mostrou-se particularmente interessante na identificação dos minerais existentes nos poros. Verificou-se que existe etringite preenchendo parcial ou totalmente os poros (fig. 6).

Este mineral ocorre também no contacto entre os agregados e a pasta de cimento e em algumas fissuras. Para além da identificação inequívoca dos cristais de etringite, em algumas análises os espectros EDS mostram que, para além de enxofre, cálcio e alumínio, existe silício, sódio e potássio. Este facto conduz à conclusão de que, em alguns dos poros, a etringite co-existe com gel sílico-alcalino.

O microscópio electrónico de varrimento foi também útil na identificação de outros materiais. Assim, para além das exsudações que mostravam claramente a presença de gel, outras apresentavam composição diversa, tendo sido identificado com alguma frequência carbonato de cálcio e, raramente, aptitalite ( $(K_2Na)_2SO_4$ ).

## DISCUSSÃO

De acordo com KNUDSEN e THAULOW, 1975, o gel observado em fissuras afastadas do local original de reacção apresenta um teor elevado de CaO, que pode atingir 20%, enquanto que o gel localizado próximo do local de reacção e o gel retirado da superfície do betão apresenta um baixo teor de CaO, tal como o caso aqui estudado.

No que respeita a reactividade potencial das rochas graníticas, GOGTE, 1973, relacionava este facto com a ocorrência de quartzo deformado, em especial quando

os grãos apresentam extinção ondulante moderada a forte. No entanto, considera-se actualmente que a medição do ângulo de extinção ondulante não é um critério determinante, atribuindo-se maior relevância à dimensão do grão e à existência adicional de quartzo microcristalino ou recristalizado (GRATTAN-BELLEW, 1992, SHAYAN, 1993). O exame petrográfico do granito mostrou a existência de deformação nos cristais de moscovite e plagioclase e fraca extinção ondulante dos cristais de quartzo. Apenas em duas partículas de agregado do betão foi identificado quartzo microcristalino.

Relativamente à co-existência de etringite e de gel sílico-alcálico, PETTIFER e NIXON, 1980, verificaram a ocorrência frequente dos dois produtos de reacções internas no betão e concluíram que poderia haver uma relação entre as reacções álcali-silica e o ataque por sulfatos. No entanto, JOHANSEN *et al.*, 1993, concluíram que não existem evidências claras da interferência dos dois fenómenos, apesar de a etringite e o gel poderem cristalizar nos poros, em microfissuras e na interface pasta de cimento-agregado. No caso estudado, os dois produtos foram observados predominantemente em diferentes situações e apenas raramente em simultâneo. A ocorrência de gel nas exsudações e de etringite essencialmente nos poros, sugere que não deverá existir correlação entre os dois fenómenos.

## CONCLUSÕES

As exsudações constituem uma manifestação da ocorrência de reacções álcali-agregado, embora por si só não possam ser consideradas um diagnóstico seguro.

As exsudações observadas no caso estudado apresentavam-se predominantemente no estado sólido, embora algumas se mostrassem viscosas e translúcidas. O exame ao microscópio electrónico de varrimento revelou que são compostas por gel sílico-alcálico. Nas análises semi-quantitativas obtidas por EDS não foi identificado cálcio, de acordo com o referido na literatura cerca de materiais exsudados do betão.

O gel transparente manteve o comportamento viscoso durante o exame ao microscópio electrónico de varrimento, criando bolhas a partir da superfície sólida à medida que o vácuo era aplicado. Apesar de armazenadas em exsiccador, as amostras com estas características evoluíram, sendo possível observar, ao fim de alguns meses, a existência de cristais ricos em sódio sobre o gel.

O microscópio electrónico de varrimento foi também aplicado no exame de fragmentos de betão, nos quais foi identificada etringite, preenchendo poros e fissuras.

As análises EDS mostraram a possível co-existência de gel sílico-alcálico e etringite em alguns poros mas os dois produtos existem em geral em locais diferentes pelo que se conclui não existir uma relação entre as origens dos dois produtos.

Quanto à composição do gel identificado nas exsudações, a ausência de cálcio poderá ser atribuída à ocorrência de partículas de agregado próximo da superfície do betão, não existindo contacto suficiente com a pasta de cimento para a intervenção do cálcio na reacção com o fluido alcalino.

## BIBLIOGRAFIA

- ACI, 1998 – *State-of-the-art report on alkali-aggregate reactivity*, Reported by ACI Committee 221, American Concrete Institute, Michigan, pp 31.
- BERRA, M., e BERTACCHI, P., 1991 – *Alkali-aggregate reaction in concrete dams*, *Water Power and Dam Construction* (43/4), pp 12.
- CAMPBELL, D.H., 1999 – *Microscopical examination and interpretation of Portland cement and clinker*, 2<sup>nd</sup> edition, Portland Cement Association, USA, 201 pp.
- GOGTE, B.S., 1973 – *An evaluation of some common Indian rocks with special reference to alkali-aggregate reactions*, *Engineering Geology* (7), pp. 135-153.
- GRATTAN-BELLEW, P.E., 1992 – *Microcrystalline quartz, undulatory extinction & the alkali-silica reaction*, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, London, pp. 383-394.
- HOBBS, D. W. (editor), 1988 – *Alkali-silica reaction in concrete*, Thomas Telford Ltd. London, 183 pp.
- JENSEN, V., 1993 – *Alkali aggregate reaction in Southern Norway*. *Doctor Technicae Thesis*, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 262 pp+ apêndices.
- JOHANSEN, V., THAULOW, N., e SKALNY, J., 1993 – *Simultaneous presence of alkali-silica gel and ettringite in concrete*, *Advances in Cement Research* (5), pp. 23-29.
- KNUDSEN, T. e THAULOW, N., 1975 – *Quantitative microanalyses of alkali-silica gel in concrete*. *Cement and Concrete Research* (5), pp. 443-454.
- LCPC, 1999 – *Manuel d'identification des réactions de dégradation interne du béton dans les ouvrages d'art*, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, 42 pp.
- LEEMAN, A. & HOLZER, L., 2003 – *Alkali-aggregate reaction – Identification of reactive silicates*, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, M.A.T.M. Broekmans, V. Jensen, B. Brattli (editors), Thondheim.
- NEVILLE, A.M., 1997 – *Properties of concrete*, 4<sup>th</sup> edn., Longman Scientific and Technical, U.K., 844 pp.
- NORMALISATION FRANÇAISE, P18 – 590, 1993 – *Granulats – Stabilité dimensionnelle en milieu alcalin. Essai accéléré sur mortier par autoclave*, AFNOR. Paris, 7 pp.
- PETTIFER, K. e NIXON, P.J., 1980 – *Alkali metal sulphate – a factor common to both alkali aggregate and sulphate attack on concrete*, *Cement and Concrete Research* (10), pp. 173-181.
- SHAYAN, A., 1993 – *Alkali reactivity of deformed granitic rocks: a case study*, *Cement and Concrete Research* (23), pp. 1229-1236.
- St. JOHN, D.A., POOLE, A.B., e SIMS, I., 1998 – *Concrete petrography – A hand'book of investigative techniques*, Arnold Publisher, UK, 474 pp.
- SWAMY, R.N. Editor, 1992 – *The alkali-silica reaction in concrete*, Blackie and Son Ltd., London, 336 pp.
- TAYLOR, H.F.W., 1997 – *Cement chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition, Thomas Telford Publishing, London.
- WEST, G, 1994 – *Undulatory extinction of quartz in some British granites in relation to age and potential reactivity*, *Quarterly Journal of Engineering Geology* (27), pp. 69-74.