

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

AVALIAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO EM AGREGADOS COM QUARTZO  
DEFORMADO E MICROCRISTALINO

Patricia Marques Magon

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade  
Co-orientador: Geól. Marcelo Pecchio

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-2012 / 35)

SÃO PAULO  
2012

## SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....	2
3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
3.1 Reação Álcali-Agregado.....	2
3.2 Norma ABNT 15577/2008.....	3
3.3 Difractometria de raios-X.....	4
3.3.1 Método de Rietveld.....	5
3.3.2 Método dos parâmetros fundamentais.....	6
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	6
4.1 Análise Petrográfica.....	7
4.1.1 Microscópio estereoscópico (lupa) de luz refletida.....	7
4.1.2 Microscópio petrográfico de luz transmitida.....	7
4.2 Ensaio de expansibilidade de barras de argamassa.....	8
4.3 Difractometria de raios-X e método de Rietveld.....	9
5. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	12
5.1 Amostra 1/305.....	13
5.1.1 Descrição macroscópica.....	13
5.1.2 Descrição microscópica.....	14
5.2 Amostra 2/998.....	15
5.1.2 Descrição macroscópica.....	15
5.2.2 Descrição microscópica.....	15
5.3 Amostra 3/222.....	16

5.3.1 Descrição macroscópica.....	16
5.3.2 Descrição microscópica.....	17
5.4 Amostra 4/601.....	17
5.4.1 Descrição macroscópica.....	17
5.4.2 Descrição microscópica.....	18
6. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE EXPANSIBILIDADE.....	19
7. RESULTADOS DRX.....	21
7.1 Método de Rietveld.....	21
7.2 Método dos parâmetros fundamentais.....	24
8. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	26
9. CONCLUSÕES.....	28
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29
ANEXO I - Difratomogramas coletados para análise de <i>size-strain</i> .....	31
ANEXO II - Tabela II-a: Valores obtidos a partir dos cálculos de microdeformação e tamanho de cristalito pelo método dos parâmetros fundamentais.....	39

## RESUMO

A Reação Álcali-Agregado (RAA) é uma reação química que ocorre no concreto a partir da interação entre os elementos alcalinos aí presentes e alguns elementos que constituem os materiais rochosos usados como agregado, sempre na presença de água. Esta reação tem como produto principal um gel expansivo hidrófilo composto essencialmente por silício, cálcio, álcalis (sódio e potássio) e água. Quando a expansão deste gel excede a resistência à tração do concreto, pode provocar fissuramentos, comprometendo a qualidade e reduzindo a vida útil das estruturas afetadas.

Os métodos, utilizados em todo o mundo, que procuram definir a viabilidade do emprego de rochas e areias como agregados para concreto são basicamente descrições petrográficas e métodos físico-mecânicos (ensaios de expansibilidade), acelerados ou de longa duração.

Tendo em vista que há contradições entre as conclusões obtidas pela petrografia e os resultados dos ensaios de expansibilidade, a tentativa elaborada no presente trabalho foi de colaborar com o rol de métodos de abordagem petrográfica existentes para procurar definir a viabilidade de materiais rochosos como agregado miúdo para fabricação de concreto, utilizando a difratometria de raios-X.

Para as quatro amostras escolhidas, foram feitos: descrição petrográfica (sob lupa estereoscópica de luz refletida e microscópio petrográfico de luz transmitida); ensaio de expansibilidade de barras de argamassa segundo a norma ABNT15577-4/2008; análise difratométrica para determinar porcentagem de microdeformação das amostras, sobre difratogramas obtidos pelo método do pó, utilizando o método de Rietveld e o método dos parâmetros fundamentais.

Nenhum dos métodos supra citados de análise difratométrica para determinar porcentagem de microdeformação produziu resultados coerentes ou satisfatórios, o que pode ter sido causado por problemas instrumentais e/ou por características intrínsecas às amostras.

Os resultados obtidos indicam que a análise por DRX não é útil na previsão da reatividade (RAA) de agregados (areia quartzosa).

## ABSTRACT

Alkali-Aggregate Reaction (AAR) is a chemical reaction that occurs in concrete from the interaction between the alkali elements present and some elements that constitute the rock materials used as aggregates, always in the presence of water. This reaction has as main product, an expansive hydrophilic gel consisting essentially of silicon, calcium, alkali elements (sodium and potassium) and water. When the expansion of the gel exceeds the tensile strength of concrete, it can cause cracking, compromising the quality and reducing the durability of the structures affected.

The methods used throughout the world, seeking to define the feasibility of rocks and sands as concrete aggregates, are basically petrographic descriptions and physico-mechanical methods (expansion tests), accelerated or long term.

Given that there are contradictions between the conclusions of the petrographic descriptions and the results of the expansion tests, the attempt in this work was to collaborate with the list of existing methods of petrographic approach to try to define the feasibility of rocky materials as aggregates for manufacturing concrete, using the X-ray diffraction.

For the four selected samples, were made: petrographic description (under reflected-light stereomicroscope and petrographic transmitted-light microscope); expansion tests of mortar bars according to standard ABNT15577-4/2008; X-ray diffraction analysis to determine the percentage of microdeformation of the samples, with X-ray powder diffractograms, using the Rietveld method and the method of the fundamental parameters.

None of the above cited X-ray diffraction analysis methods, to determine the percentage of microdeformation, produced coherent or satisfactory results, which may be caused by instrumental problems and/or by intrinsic characteristics of the samples.

The results indicate that the XRD analysis is not useful in predicting the reactivity (AAR) of aggregates (quartzous sands).

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Frações granulométricas 0,3 a 0,15mm (a) e 0,6 a 0,3mm (b) (juntas são 70% da amostra). Pode-se notar o alto grau de homogeneidade das características macroscópicas dos grãos. 14
- Figura 2: Amostra 1/305 homogeneizada (todas as frações), lâmina petrográfica sob microscópio, nicóis cruzados, aumento 2,5x10. 14
- Figura 3: Imagem sob lupa. Amostra 2/998, fração 0,6 a 0,3mm, a mais representativa (65%) da amostra. 15
- Figura 4: Amostra 2/998 homogeneizada (todas as frações), lâmina petrográfica sob microscópio, nicóis cruzados, aumento 2,5x10. 16
- Figura 5: Amostra 3/222, frações granulométricas 0,3 a 0,15mm (a) e 0,6 a 0,3mm (b). Juntas representam 50% da amostra. 16
- Figura 6: Amostra 3/222 homogeneizada (todas as frações), lâmina petrográfica sob microscópio, nicóis cruzados, aumento 2,5x10. 17
- Figura 7: Amostra 3/222, frações granulométricas 0,3 a 0,15mm (a) e 0,6 a 0,3mm (b). Representam a amostra 4/601 total. 18
- Figura 8: Amostra 4/601 homogeneizada (todas as frações), lâmina petrográfica sob microscópio, nicóis cruzados, aumento 2,5x10. 18
- Figura 9: Expansão linear das quatro amostras no ensaio de expansibilidade de barras de argamassa, com duração de 28 dias. 20
- Figura 10: Difratogramas sobrepostos das quatro amostras. 21
- Figura 11: Difratograma da amostra 1/305 mostrando as principais fases secundárias identificadas. 22
- Figura 12: Difratograma da amostra 2/998 mostrando as principais fases secundárias identificadas. 22
- Figura 13: Difratograma da amostra 3/222 mostrando as principais fases secundárias identificadas. 23
- Figura 14: Difratograma da amostra 1/601 mostrando as principais fases secundárias identificadas. 23

Figura 15: Gráfico microdeformação x expansão linear.	26
Figura 16: Na figura (a), os picos (gráfico cor preta indicado) referentes à presença de muscovita na amostra 1/305 se sobressaem. Nas figuras (b) e (c), vemos que os picos do quartzo referentes à amostra 1/305 (em vermelho) apresentam menor intensidade quando comparados aos das demais amostras.	27
Figura I-a: Difratoograma da amostra 1/305 com seu conteúdo total homogeneizado.	31
Figura I-b: Difratoograma da amostra 2/998 com seu conteúdo total homogeneizado.	31
Figura I-c: Difratoograma da amostra 3/222 com seu conteúdo total homogeneizado.	31
Figura I-d: Difratoograma da amostra 4/601 com seu conteúdo total homogeneizado.	32
Figura I-e: Difratoograma da fração granulométrica entre 4,8 e 2,4 mm da amostra 1/305.	32
Figura I-f: Difratoograma da fração granulométrica entre 2,4 e 1,2 mm da amostra 1/305.	32
Figura I-g: Difratoograma da fração granulométrica entre 1,2 e 0,6 mm da amostra 1/305.	33
Figura I-h: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,6 e 0,3 mm da amostra 1/305.	33
Figura I-i: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,3 e 0,15 mm da amostra 1/305.	33
Figura I-j: Difratoograma da fração granulométrica menor que 0,15 mm da amostra 1/305.	34
Figura I-k: Difratoograma da fração granulométrica entre 2,4 e 1,2 mm da amostra 2/998.	34
Figura I-l: Difratoograma da fração granulométrica entre 1,2 e 0,6 mm da amostra 2/998.	34
Figura I-m: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,6 e 0,3 mm da amostra 2/998.	35
Figura I-n: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,3 e 0,15 mm da amostra 2/998.	35
Figura I-o: Difratoograma da fração granulométrica entre 4,8 e 2,4 mm da amostra 3/222.	35
Figura I-p: Difratoograma da fração granulométrica entre 2,4 e 1,2 mm da amostra 3/222.	36
Figura I-q: Difratoograma da fração granulométrica entre 1,2 e 0,6 mm da amostra 3/222.	36
Figura I-r: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,6 e 0,3 mm da amostra 3/222.	36
Figura I-s: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,3 e 0,15 mm da amostra 3/222.	37
Figura I-t: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,6 e 0,3 mm da amostra 4/601.	37
Figura I-u: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,3 e 0,15 mm da amostra 4/601.	37
Figura I-v: Difratoograma da fração granulométrica menor que 0,15 mm da amostra 4/601.	38

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Frações da amostra de agregado, separadas por peneiramento.	7
Tabela 2: Distribuição granulométrica do material para ensaio. Tabela constante da NBR 15577-4/2008.	8
Tabela 3: Distribuição granulométrica das amostras nos intervalos estabelecidos pela ABNT NBR NM 248:2003.	12
Tabela 4: Proporções de grãos de quartzo finamente cristalizado em cada fração - quando acima de 5%, a amostra é considerada potencialmente reativa (NBR 15577-4/2008).	13
Tabela 5: Resultados, em % da expansão linear da barra de argamassa, dos ensaios de expansibilidade, e classificações de reatividade.	19
Tabela 6: Porcentagem de deformação que cada amostra (total e frações) apresenta.	25
Tabela II-a: Valores obtidos a partir dos cálculos de microdeformação e tamanho de cristalito pelo método dos parâmetros fundamentais.	39

## 1. INTRODUÇÃO

A Reação Álcali-Agregado (RAA) é uma reação química que ocorre no concreto a partir da interação entre os elementos alcalinos aí presentes e alguns elementos que constituem os materiais rochosos usados como agregado, sempre na presença de água. Esta reação tem como produto principal um gel expansivo hidrófilo composto essencialmente por silício, cálcio, álcalis (sódio e potássio) e água. Quando a expansão deste gel excede a resistência à tração do concreto, pode provocar fissuramentos, comprometendo a qualidade e reduzindo a vida útil das estruturas afetadas (Munhoz, 2007).

Ao longo dos últimos 50 anos essa patologia do concreto mobiliza o meio científico no sentido de estabelecer e aprimorar ensaios que visam identificar e avaliar a reatividade dos materiais rochosos. Atualmente, são considerados reativos os vidros vulcânicos, tridimita, cristobalita, calcedônia, opala, quartzo deformado e quartzo microgranular (diâmetro menor que 0,15mm). No entanto ainda restam dúvidas quanto a esta classificação e por isso há uma constante busca por novas abordagens para a determinação de parâmetros de reatividade.

A ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), em 2008 publicou a NBR15577/2008 dedicada às questões de identificação e avaliação da reatividade dos agregados frente aos álcalis do concreto. A norma está dividida em seis partes: Parte 1 - análise de risco de estruturas de concreto que envolve as dimensões, condições de exposição à umidade, vida útil esperada do elemento; Parte 2 - modo de coleta de amostras de agregado; Parte 3 - método para avaliação da reatividade do agregado por meio da análise petrográfica; Parte 4 e Parte 6 - ensaios físico-mecânicos acelerados de avaliação da susceptibilidade do agregado à RAA; e Parte 5 - Ensaios de mitigação, que procuram avaliar se a combinação agregado e cimento da obra possui potencial expansivo.

A grande maioria das avaliações de reatividade das rochas a serem utilizadas como agregado para concreto utiliza apenas os métodos descritos nas partes 3 e 4 da NBR 15577/2008. Trata-se de métodos rápidos de baixo custo que atendem às expectativas financeiras e de cronograma das obras civis. No entanto, por vezes, esses métodos apresentam resultados discordantes, sendo este um problema ainda a ser solucionado. Por esse motivo foi desenvolvido o presente trabalho, que pretende contribuir com o entendimento destes eventuais resultados discordantes, aliando a difratometria de raios-X aos ensaios descritos nas partes 3 e 4 da NBR 15577/2008.

## **2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA**

Os métodos, utilizados em todo o mundo, que procuram definir a viabilidade do emprego de rochas e areias como agregados para concreto, citados no item 1 deste trabalho, são basicamente descrições petrográficas e métodos físico-mecânicos (ensaios de expansibilidade), acelerados ou de longa duração.

A avaliação de rotina de agregados finos na Associação Brasileira de Cimento Portland considera resultados de ensaios e expansibilidade de barras de argamassa e análise microscópica. Apesar deste procedimento ser normatizado e apresentar pequena margem de erro, há casos onde os resultados de ambos os ensaios são contraditórios, ou seja, amostras descritas ao microscópio como potencialmente reativas não causam expansão significativa e vice-versa. Foram selecionadas quatro amostras que apresentaram resultados conflitantes, dentre as amostras analisadas na ABCP, para a realização deste estudo. O nome das empresas e a procedência dos agregados serão mantidos em sigilo no presente trabalho.

Tendo em vista que há contradições entre as conclusões obtidas pela petrografia e os resultados dos ensaios de expansibilidade, este trabalho propõe a utilização de métodos alternativos, como a difratometria de raios-X em conjunto com o método de Rietveld e cálculo de deformação do retículo cristalino do quartzo. Pretende-se também contribuir para a avaliação da eficácia da descrição petrográfica no processo de caracterização de agregados.

## **3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Reação Álcali-Agregado**

Estruturas de concreto têm sido utilizadas há séculos, mas foi durante o século XIX que se constatou que este material, apesar de normalmente bastante durável, pode ser passível de rápida deterioração (Swamy, 1992).

Foi Stanton (1940) quem identificou e definiu a RAA, como sendo uma reação química entre os hidróxidos alcalinos presentes no fluido remanescente nos poros do concreto e alguns elementos que compõem o material rochoso utilizado como agregado, na presença de água.

São três as variedades de RAA com base na composição mineralógica dos agregados e no mecanismo envolvido (Swamy 1992, Kihara & Sacanduzzi 1993): reação álcali-sílica, reação álcali-silicato e reação álcali-carbonato. Trataremos neste trabalho apenas da reação

álcali-sílica e álcali silicato. Nestas, o reagente presente nos agregados é a sílica nas seguintes formas de ocorrência (NBR15577-3/2008):

amorfa (opalas e vidros vulcânicos);

cripto ou microcristalina;

polimorfos de alta temperatura – tridimita e cristobalita;

quartzo deformado;

quartzo com diâmetro menor que 0,15mm (também denominado quartzo microgranular, ou quartzo finamente cristalizado).

Para a identificação destes elementos nas amostras, é necessário que se siga os métodos usuais de análise petrográfica: exame macroscópico (classificação quanto ao tipo e às propriedades físico-mecânicas), exame da seção delgada (textura, estrutura, granulação, composição e estimativa de quantidade dos minerais presentes), devendo-se estimar especificamente as quantidades dos minerais deletérios conforme especificados na NBR15577-3/2008 (citados acima).

O mecanismo de dissolução da sílica presente nos agregados é controlado pelos íons OH- do fluido presente nos poros do concreto: estes íons agem rompendo as ligações das fases silicosas reativas, que então se recombinaem, especialmente com os íons Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e Ca<sup>+2</sup>, para formar um gel hidrófilo expansivo (Broekmans, 2002).

A composição deste gel é variável, assim como sua viscosidade, no entanto ele apresenta uma expressiva variação de volume ao absorver água, expandindo-se e podendo gerar fissuramento nas peças de concreto afetadas. O quadro fissuratório e as expansões podem ser suficientes para causar a destruição completa da estrutura, seja pelos deslocamentos associados a expansão, seja por abrir caminho para a associação de outras patologias, como o ataque por sulfato e a corrosão das armaduras (Munhoz, 2007).

### **3.2 Norma ABNT 15577/2008**

Em resposta aos anseios da comunidade tecnocientífica, a Associação Brasileira de Normas Técnicas publicou em 2008 a NBR15577, que por meio de uma abordagem não convencional para o problema da RAA traz de forma conjunta uma análise de risco das estruturas de concreto desenvolverem a RAA e métodos de ensaios que pretendem avaliar a reatividade das rochas utilizadas como agregado.

A análise de risco das estruturas (NBR15577-1/2008) envolve as dimensões (estruturas maciças/não maciças), condições de exposição à umidade (secas, expostas à umidade, ou em contato com a água), vida útil esperada do elemento.

A coleta de amostras (NBR15577-2/2008) deve respeitar as diferenças texturais, estruturais e de composição mineralógica da rocha, devendo-se dar atenção à periodicidade necessária à realização de novas coletas para novos ensaios.

Na análise petrográfica (NBR15577-3/2008) devem ser caracterizados os elementos deletérios dos agregados, presentes nos teores significativos estabelecidos, através de análise petrográfica de lâminas delgadas no caso do material se tratar de rocha, e através de lupa (podendo ser complementada também por lâmina delgada a critério do profissional responsável) no caso de areias.

Os ensaios acelerados em barras de argamassa (NBR15577-4/2008) submetem a rocha a condições extremas de umidade, alcalinidade e temperatura, para que a expansão da argamassa seja mensurável em curto período de tempo (28 dias). Em tais testes, os agregados são peneirados, separados em frações granulométricas e misturados com um “cimento não inibidor da reação”, sendo em seguida moldadas barras de argamassa de dimensões de 40x40x160mm. Essas barras depois de curadas em água de cal durante dois dias são acondicionadas em tanques, à temperatura de 80°C, e cheios de uma solução de NaOH 1N. A expansão diferencial dessas barras é medida diariamente durante 28 dias. Consideram-se agregados reativos aqueles que apresentarem expansão linear superior a 0,19% ao final do ensaio.

A NBR15577-5/2008 estabelece ensaio acelerado para testar o poder de mitigação da RAA pelos diferentes tipos de cimento que normalmente contêm certo teor de adições (escórias, pozolanas e sílica ativa), usados em conjunto com agregados potencialmente reativos. Desse modo, procura-se estabelecer se a combinação de um determinado agregado reativo com o “cimento inibidor” a ser utilizado na obra tem potencial de desenvolver a reação álcali agregado. O potencial de inibição da reação dependerá fundamentalmente do teor de adição no cimento e da reatividade do agregado (Munhoz 2007). Esse ensaio é similar ao NBR15577-4/2008, sendo conduzido apenas até o 14 dia com limite de expansão linear de 0,10%.

O método descrito pela NBR15577-6/2008 é considerado pelo meio técnico como o ensaio absoluto, no qual o agregado é moldado como um corpo-de-prova prismático de 75x75x285mm em conjunto com uma brita ou com uma areia não reativa conforme a amostra que se queira analisar. O concreto é elaborado com uma solução alcalina de 1N e mantido à temperatura de 38°C durante 12 meses podendo ser estendido a 24 meses, com leituras mensais ou bimensais. No entanto, devido à sua longa duração, esse ensaio não é comumente realizado dando-se preferência para o método acelerado.

### **3.3 Difratomia de raios-X**

A difratometria de raios-X é um método de análise de materiais cristalinos que se baseia no espalhamento coerente de um feixe de raios-X monocromático. O espalhamento dos raios-X

é feito pelas nuvens eletrônicas dos átomos da amostra analisada. Se estes átomos estão ordenados em uma estrutura cristalina, ou seja, em um arranjo periódico tridimensional, a interação entre os raios-X espalhados será construtiva em posições angulares características. As relações geométricas entre o comprimento de onda, as distâncias entre os planos atômicos de estruturas cristalinas e os ângulos de difração é resumida simplificada pela lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin\Theta$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X e  $\Theta$  é o ângulo onde há interação construtiva entre os raios-X espalhados pela estrutura cristalina da amostra. A lei de Bragg foi proposta por William Lawrence Bragg e William Henry Bragg, pai e filho, em 1913, tendo simplificado as relações inicialmente propostas por Max von Laue.

O difratograma de raios-X é a saída gráfica típica da análise difratométrica, onde a varredura angular do círculo goniométrico é registrada, juntamente com a intensidade do feixe de raios-X recebido pelo detector do difratômetro em cada posição angular. A estrutura cristalina dos materiais é identificada através de conjuntos de picos característicos no difratograma. Os ângulos de difração (ângulo teta) são convertidos em distâncias interplanares do retículo cristalino através da lei de Bragg (e.g. Jenkins e Snyder, 1996). A largura dos picos de difração é influenciada por vários parâmetros, sendo que a deformação do retículo e a presença de cristalitos de pequenas dimensões causam alargamento dos picos, em particular dos picos de alto ângulo.

### **3.3.1 Método de Rietveld**

O método proposto por Hugo Rietveld na década de 1960 representou um avanço significativo na análise difratométrica pelo método do pó. O método de Rietveld se baseia na simulação numérica de difratogramas, com base em conjuntos de equações que descrevem os parâmetros instrumentais (condições analíticas) usados na coleta de dados e os parâmetros cristalográficos das estruturas cristalinas analisadas.

Com o método de Rietveld, passou a ser possível determinar parâmetros de cela unitária de materiais pulverizados, uma análise que até então apenas era possível em amostras de monocristal. Diferentes tipos de análises foram desenvolvidas em decorrência da proposta inicial de Rietveld, tais como a análise quantitativa de fases para amostras poliminerálicas (misturas polifásicas), a análise de tensão residual, microdeformação e tamanho médio de cristalitos.

No presente trabalho foi testado o método de Rietveld como possível ferramenta complementar na análise do potencial de reatividade de agregados, posto que considera-se que os principais fatores que controlam a reatividade do quartzo em argamassas são o pequeno tamanho dos cristais e a deformação. Amostras com cristalitos de pequenas

dimensões (domínios coerentes de difração) e amostras deformadas tendem a produzir picos de difração mais largos do que amostras não deformadas e com maior continuidade estrutural. A medição deste alargamento é feita comparando-se as amostras com um padrão analítico, que deve ser um composto puro, de alta simetria, praticamente isento de defeitos cristalinos e com cristalitos suficientemente grandes para não produzir alargamento dos picos de difração. No presente trabalho foi usado  $\text{CeO}_2$  (óxido de cério) de pureza analítica e tratado termicamente (anelamento). Este método é descrito em detalhe por Balzar et al. 2004.

### **3.3.2 Método dos parâmetros fundamentais**

Uma abordagem alternativa na determinação do tamanho de cristalito e microdeformação é o método dos parâmetros fundamentais, proposto por Cheary et al. (2004). Este método dispensa o uso de um padrão analítico e quantifica o alargamento dos picos de difração da amostra com base em um conjunto de equações que consideram a geometria completa da análise difratométrica, incluindo o raio do círculo focal, a abertura das fendas e sollers, e a forma do monocromador.

Tanto o método dos parâmetros fundamentais como o método de Rietveld produzem modelos numéricos ideais que buscam descrever de modo mais aproximado possível as características da amostra. São, portanto, métodos indiretos de análise que não produzem resultados unívocos e que dependem, em parte, da experiência do operador.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Esta pesquisa, além do apoio do Instituto de Geociências da USP, conta com o apoio da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), cuja estrutura abrange laboratórios de mineralogia, química, cimento e concreto, dotados de equipamentos e pessoal especializado em realizar os ensaios constantes da NBR15577/2008, e em emitir relatórios com pareceres a respeito da potencialidade reativa de materiais geológicos, a partir de amostras enviadas por empresas do ramo da construção civil. Estas amostras provêm de pedreiras ou outras fontes (como leitos de rio ou areais) pleiteadas como áreas de empréstimo para obras de grande porte. É dentre estas que foram escolhidas as que compõem o conjunto de amostras deste trabalho.

Foram selecionadas 4 amostras de agregados quartzosos monominerálicos. A identidade dos clientes e a procedência das amostras não serão reveladas, por razões de sigilo profissional.

#### 4.1 Análise Petrográfica

As análises petrográficas foram feitas em microscópio estereoscópico (lupa) de luz refletida no Laboratório de Mineralogia da ABCP, e em microscópio petrográfico de luz transmitida no Laboratório de Microscopia do Instituto de Geociências da USP.

##### 4.1.1 Microscópio estereoscópico (lupa) de luz refletida

Primeiramente foram separadas as frações granulométricas dos agregados estudados, em intervalos de acordo com os estabelecidos pela NBR NM 248:2003, conforme a tabela 1.

Tabela 1: Frações da amostra de agregado, separadas por peneiramento.

Peneiras	
Passante	Retido
4,8 mm	2,4 mm
2,4 mm	1,2 mm
1,2 mm	0,6 mm
0,6 mm	0,3 mm
0,3 mm	0,15 mm

Em seguida, cada uma destas frações foi observada sob a lupa, e foi procedida sua caracterização qualitativa quanto à mineralogia, grau de alteração, arredondamento, esfericidade e tipo de superfície dos grãos (se polida, fosca ou rugosa). Atenção especial foi dada quanto à presença ou não de quartzo microcristalino ou criptocristalino. Foi realizada então uma caracterização quantitativa das frações, através de contagem simples: 500 grãos para frações com representatividade maior ou igual a 15%, 100 grãos para frações com representatividade entre 5 e 15%. Frações que representam menos de 5% da amostra não são analisadas. Esta metodologia foi estabelecida pela norma ABNT NBR NM 248:2003.

##### 4.1.2 Microscópio petrográfico de luz transmitida

Foram confeccionadas lâminas petrográficas das amostras totais (homogeneizadas). Além do procedimento descritivo usual completo (mineralogia, textura e estrutura), serão descritas em detalhe as feições relevantes para a classificação das amostras quanto ao seu potencial reativo relativo à RAA. Dentre as feições mais importantes pode-se citar: presença ou ausência, e respectivas quantidades e relações texturais, do quartzo e seus polimorfos, e formas de ocorrência, considerados reativos (amorfa, cripto/microcristalina, tridimita,

crystalita, quartzo deformado, quartzo em grãos com diâmetro menor que 0,15mm (NBR15577-3/2008)).

#### 4.2 Ensaio de expansibilidade de barras de argamassa

Os ensaios de expansibilidade de barras de argamassa foram conduzidos no Laboratório de Cimento da ABCP.

Este ensaio foi elaborado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, e consta da norma NBR 15577/2008. Esta norma versa a respeito do uso de agregados para concreto, estabelecendo os meios de amostragem e os métodos de ensaios necessários para evitar a ocorrência de reações expansivas deletérias devidas à reação álcali-agregado.

A NBR 15577-4/2008 (parte 4 da NBR 15577/2008) denomina-se “Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado”. Ela estabelece o método de ensaio acelerado para determinar a suscetibilidade de um agregado em desenvolver reação expansiva álcali-silica na presença dos íons hidroxila associados a sódio e potássio.

Inicialmente, o agregado a ser analisado deve ser separado granulometricamente conforme a tabela 2, utilizando-se o jogo de peneiras especificado nas duas primeiras colunas, e as quantidades indicadas nas duas últimas colunas. Um mínimo de britagem pode ser necessário para que se obtenha um produto conforme esta classificação.

Tabela 2: Distribuição granulométrica do material para ensaio. Tabela constante da NBR 15577-4/2008.

Peneiras com abertura de malha (ABNT NBR NM 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
600 µm	300 µm	25	247,5
300 µm	150 µm	15	148,5

O cimento Portland utilizado para a confecção das barras de argamassa para este ensaio é um cimento-padrão que satisfaz os requisitos da ABNT NBR 5733, deve possuir finura de  $4900 \pm 200 \text{ cm}^2/\text{g}$  conforme a ABNT NBR NM 76; equivalente alcalino total expresso em

Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> (0,658 K<sub>2</sub>O % + Na<sub>2</sub>O %) de 0,90 ± 0,10 % conforme ABNT NBR NM 17; e expansão em autoclave inferior a 0,20% conforme ASTM C 151.

A mistura para a obtenção da argamassa deve ser procedida da seguinte maneira:

- misturar o cimento com água em velocidade baixa por 30s;
- adicionar, gradualmente durante em 30s, as cinco frações de agregado homogeneizadas;
- misturar os materiais em velocidade alta por 30s;
- cobrir e deixar a argamassa em repouso por 1min e 15s;
- ligar o misturador em velocidade alta por mais 1min.

Após a conclusão da mistura, são moldadas 03 (três) barras para cada agregado, no tempo de 2min e 15s. As barras obtidas devem ser prismáticas, de seção quadrada, com 25 ± 0,7 mm de lado e 285mm de comprimento, com pinos colocados nas extremidades de tal forma que seus eixos principais coincidam com o eixo principal da barra de argamassa, e de maneira que fiquem introduzidos 17,5 ± 0,5 mm na barra e que a distância entre suas extremidades internas seja 250,0 ± 2,5 mm (esta última distância é chamada de comprimento efetivo de medida). As barras devem permanecer nos moldes por 24 ± 2 h, em câmara úmida com umidade relativa maior ou igual a 95% e temperatura de 23 ± 2 °C.

Após esse período, as barras são retiradas da câmara úmida, é feito um registro da medida inicial delas, em seguida são totalmente imersas em recipiente com uma solução de hidróxido de sódio em concentração 1,00 ± 0,01 N a 80 ± 2 °C. Lá permanecerão por 28 dias. A cada dois dias devem ser feitos registros das medidas das barras por meio de um micrômetro comparador, sendo que a menor divisão deste deve permitir uma leitura de 0,001mm.

A expansão linear, obtida ao final do ensaio, é a média das expansões das três barras moldadas para cada agregado, sendo calculada a partir da variação do comprimento das três barras (diferença entre seus comprimentos iniciais e seus comprimentos aos 28 dias) e expressa em porcentagem calculada com aproximação de 0,01%.

O agregado é considerado potencialmente inócuo quando a expansão final for menor que 0,19%, e é considerado potencialmente reativo quando a expansão ao final do ensaio for igual ou maior que 0,19%.

### **4.3 Difractometria de raios-X e método de Rietveld**

Os difratogramas utilizados neste estudo foram obtidos, através do método do pó, em difratômetro de raios-X da marca Rigaku, modelo DMAX 1100, pertencente ao Laboratório de Mineralogia da ABCP.

Foram confeccionados 23 difratogramas, sendo:

- Amostras totais, homogeneizadas - total: 04 difratogramas.
- Frações granulométricas (citadas no item 4.1) possíveis de serem obtidas a partir das amostras estudadas - total: 16 difratogramas. Observação: as frações são obtidas através do peneiramento simples dos agregados. Frações que correspondem a menos que 5% da amostra foram descartadas. Os agregados 1/305 e 3/222 possuem proporções acima de 5% das 5 frações estudadas (citadas no item 4.1). O agregado 148998 possui apenas 4 frações em proporções acima de 5% (1,2mm, 0,6mm, 0,3mm, 0,15mm) e o agregado 4/601 possui apenas duas frações em proporções acima de 5% (0,3mm, 0,15mm), totalizando 16 frações a serem estudadas.
- Frações menores que 150  $\mu\text{m}$  - total 02 difratogramas. Para o ensaio de expansibilidade de barras de argamassa, as amostras 1/305 e 4/601 não apresentaram material suficiente para serem separadas nas quantidades requeridas pela NBR 15577-4/2008 (vide item 6), tendo entrado com seus conteúdos totais na confecção das referidas barras. Por este motivo, foram obtidos difratogramas de seus conteúdos menores que 150  $\mu\text{m}$  para estudo comparativo.
- Amostra-padrão  $\text{CeO}_2$  (óxido de cério) - total: 01 difratograma. Para ser utilizado na análise de tamanho de cristalito e microdeformação (*size-strain*) pelo método de Rietveld.

As amostras foram moídas manualmente em almofariz de porcelana e almofariz de ágata, e analisadas segundo as seguintes condições:

- Tubo de Cu ( $K\alpha = 1,5418\text{\AA}$ )
- Intervalo 2 teta: 10-140 graus
- Passo: 0,01 graus
- Tempo do passo: 5 segundos
- Potência: 40kV
- Corrente: 40mA
- Jogo de Fendas:
  - fenda divergente: 2 graus
  - fenda anti-espalhamento: 1 grau
  - fenda de recepção: 0,3 mm
  - fenda do monocromador: 0,3 mm

Este jogo de fendas foi determinado por uma série de testes que levaram em consideração alguns pontos, detalhados a seguir, de (a) a (d):

(a) Fenda divergente (posicionada entre o feixe incidente e a amostra): delimita a área irradiada da amostra. Quanto mais aberta, maior a intensidade e menor a resolução dos

picos do difratograma. Foram feitos testes com aberturas de 0,5, 1 e 2 graus. Apesar da abertura maior gerar diminuição na resolução, isso foi compensado pelo passo de leitura pequeno (0,01 graus) e pelo tempo de leitura em cada passo (5 segundos), gerando um difratograma com picos de alta intensidade (necessário para os refinamentos Rietveld). Observação: quando se deseja estudar picos em baixo ângulo, é necessário que esta fenda seja utilizada com abertura mínima (para evitar que nestas condições os raios sejam emitidos do tubo direto para o detector). No caso das amostras escolhidas - monominerálicas compostas de quartzo - é possível se utilizar de uma abertura maior, pois o refinamento será feito com ênfase nos picos de alto ângulo (são os que melhor respondem, com alargamento dos picos, a deformações no retículo cristalino do mineral estudado).

(b) Fenda Anti-Espalhamento (é a primeira fenda atingida pelo feixe difratado): delimita a área do feixe difratado que chega no detector. Usada para reduzir o background do difratograma ("ruído" produzido pelo próprio difratômetro, e que, quanto maior, menor a resolução do difratograma). Foram testadas as aberturas 0,5 e 1 grau. A contribuição de ambas as aberturas foi satisfatória com relação à redução do background, portanto foi escolhida a abertura maior para que os difratogramas ganhem em intensidade.

(c) Fenda de recepção: posicionada logo após a fenda anti-espalhamento, influencia na resolução do difratograma. Uma fenda bem fechada - 0,05 mm - seria ideal para um difratograma de alta resolução, mas perde-se muito em intensidade. A abertura 0,3 mm foi escolhida, pois aberturas menores geram grande perda de intensidade, aberturas maiores geram perda de resolução.

(d) Fenda do monocromador (posicionada entre a fenda de recepção e o detector): esta fenda seleciona a radiação, por meios da difração, servindo como uma barreira para os comprimentos de onda indesejados, que no caso do tubo de cobre é a radiação denominada  $K\beta$ . As fendas testadas foram 0,3 e 0,6 mm, e a perda de intensidade entre elas foi irrisória, tendo sido portanto escolhida a fenda de menor abertura (e mais eficiência), a de 0,3 mm.

Os dados dos difratogramas mencionados acima foram refinados pelo método de Rietveld (Balzar et al 2004), utilizando-se o software High Score, com o objetivo de determinar o grau de deformação da estrutura cristalina do material estudado. O software High Score foi desenvolvido pela empresa Panalitical, para tratar dados difratométricos. As ferramentas disponíveis neste software permitem estimar a deformação do material estudado através do alargamento dos picos de difração pelo método de Rietveld.

Para a análise de tratamento de cristalito e microdeformação (*size-strain*) pelo método de Rietveld, foi analisado um padrão de  $CeO_2$  (óxido de cério) de pureza analítica e termicamente tratado. A largura dos picos de difração do óxido de cério é determinada e considerada como sendo devida apenas a parâmetros instrumentais e não da amostra. A largura dos picos de difração das amostras de quartzo foi determinada e o excedente em relação à largura do padrão foi atribuído à deformação, ao tamanho de cristalito ou a uma

combinação de ambos. Os passos do refinamento do modelo pelo método de Rietveld (Software High Score Plus) foram: (i) determinação do background; (ii) fator de escala; e (iii) parâmetros de cela unitária. A estrutura usada para a obtenção do difratograma calculado do quartzo foi proposta por Antao et al. (2008).

## 5. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

A escolha das amostras foi feita dentro da ABCP, a partir do conjunto de amostras enviadas por empresas do ramo da construção civil para serem analisadas nos laboratórios de mineralogia e de argamassa desta instituição. Por se tratarem de clientes da empresa, não foi possível o acesso a informações a respeito da procedência das amostras. Elas são classificadas como areias, com o objetivo de serem utilizadas como agregado na produção de concreto. São monominerálicas, compostas de grãos de quartzo.

Para todos os ensaios foram utilizadas as frações granulométricas, em intervalos de acordo com os estabelecidos pela NBR NM 248:2003, apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Distribuição granulométrica das amostras nos intervalos estabelecidos pela ABNT NBR NM 248:2003.

Fração (mm)	% em massa			
	Ams 1/305	Ams 2/998	Ams 3/222	Ams 4/601
4,8 a 2,4	10	-	15	-
2,4 a 1,2	10	5	15	-
1,2 a 0,6	10	10	20	-
0,6 a 0,3	20	65	25	50
0,3 a 0,15	50	20	25	50

A tabela 4 apresenta a porcentagem de grãos de quartzo finamente cristalizados em cada uma das amostras. A NBR 15577-3/2008 (vide item 3.1) determina as formas reativas de ocorrência do quartzo. Nas amostras escolhidas para este estudo, a forma presente é o quartzo microgranular, ou quartzo finamente cristalizado (subgrãos com diâmetro menor que 0,15mm). Para que o agregado seja considerado potencialmente reativo, esta forma de ocorrência do quartzo deve aparecer em quantidades acima de 5% na amostra.

Tabela 4: Proporções de grãos de quartzo finamente cristalizado em cada fração - quando acima de 5%, a amostra é considerada potencialmente reativa (NBR 15577-4/2008).

Fração (mm)	% de quartzo finamente cristalizado (microgranular)			
	Ams 1/305	Ams 2/998	Ams 3/222	Ams 4/601
4,8 a 2,4	90	-	8	-
2,4 a 1,2	98	11	6,4	-
1,2 a 0,6	98	1	1,6	-
0,6 a 0,3	99,4	0	0	99,6
0,3 a 0,15	99,4	0	0	99,6
Total	95,82	0,64	2,42	99,2
<b>Classificação</b>	<b>Potencialmente Reativa</b>	<b>Potencialmente Inócua</b>	<b>Potencialmente Inócua</b>	<b>Potencialmente Reativa</b>

## 5.1 Amostra 1/305

### 5.1.1 Descrição macroscópica

Composta por 97,6% de grãos de quartzo (o restante se divide entre micas e agregados argilosos). A granulometria distribui-se nas diferentes frações conforme a tabela 3.

Os grãos, finamente cristalizados, são angulosos com superfície rugosa, e baixa esfericidade. É notável a homogeneidade das características dos grãos. A Figura 1 (imagens (a) e (b)) mostra fotos sob lupa das frações mais expressivas, que juntas correspondem a 70% da amostra.

(a)

(b)

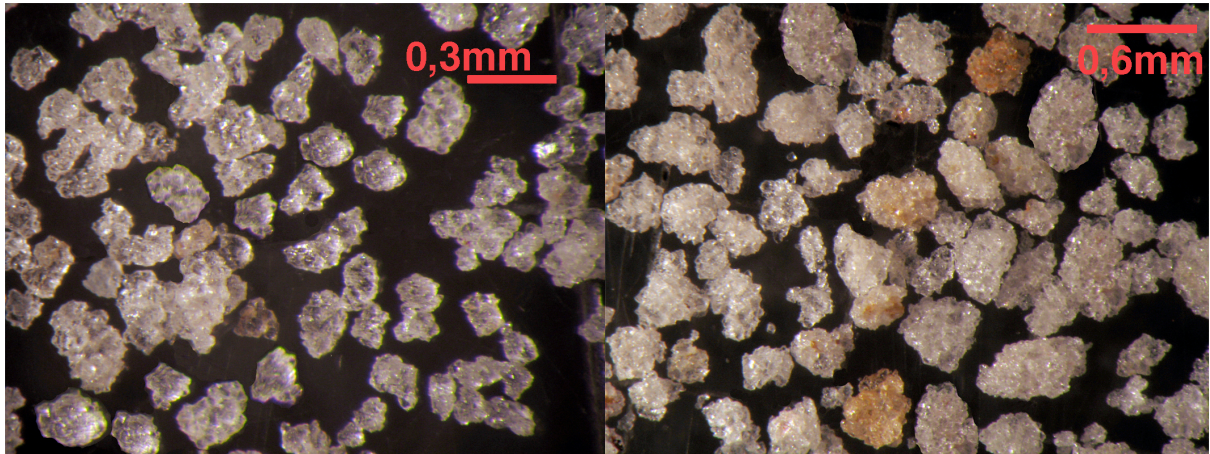


Figura 1: Frações granulométricas 0,3 a 0,15mm (a) e 0,6 a 0,3mm (b) (juntas são 70% da amostra). Pode-se notar o alto grau de homogeneidade das características macroscópicas dos grãos.

### 5.1.2 Descrição microscópica

Os grãos são compostos de cristais de quartzo em contatos interlobados, apresentando extinção ondulante na maioria dos cristais (figura 2). A medida média do ângulo da extinção ondulante (medida feita pelo método proposto por Dolar-Mantuani 1981) está entre 15 e 30 graus.

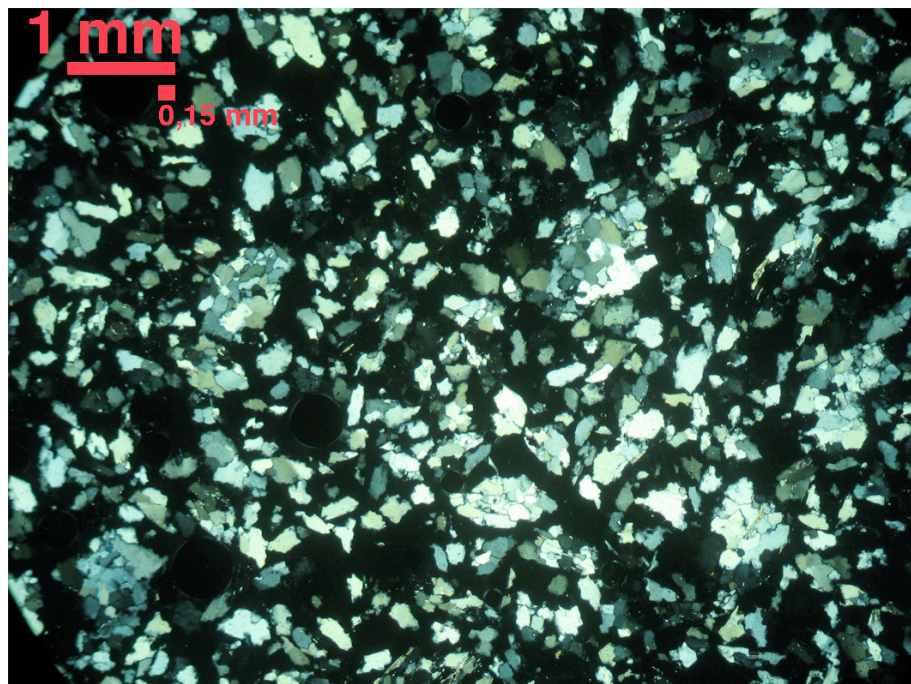


Figura 2: Amostra 1/305 homogeneizada (todas as frações), lâmina petrográfica sob microscópio, nicóis cruzados, aumento 2,5x10.

## 5.2 Amostra 2/998

### 5.2.1 Descrição macroscópica

Composta por 98,8% de grãos de quartzo (o restante se divide entre micas e agregados argilosos). A granulometria distribuiu-se nas frações conforme tabela 3.

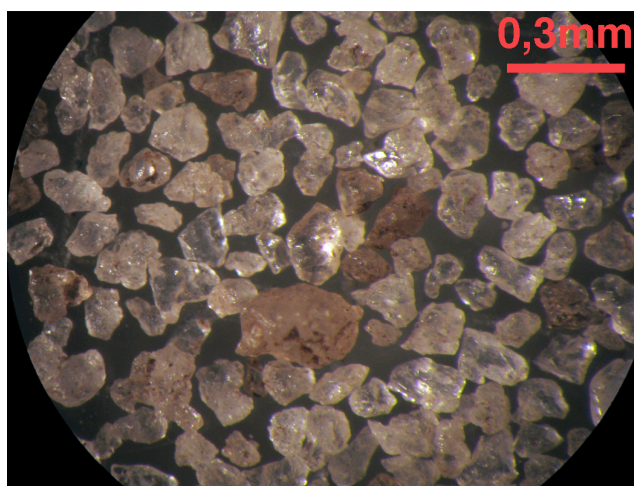


Figura 3: Imagem sob lupa. Amostra 2/998, fração 0,6 a 0,3mm, a mais representativa (65%) da amostra.

Como se pode ver na figura 3, os grãos são angulosos e de baixa esfericidade. Diferentemente da amostra 1/305, nesta não há homogeneidade das características dos grãos.

### 5.2.2 Descrição microscópica

Parte dos grãos são compostos por um único cristal, parte por cristais em contatos interlobados. A maioria apresenta extinção ondulante de alto grau (acima de 30 graus, método proposto por Dolar-Mantuani 1981).

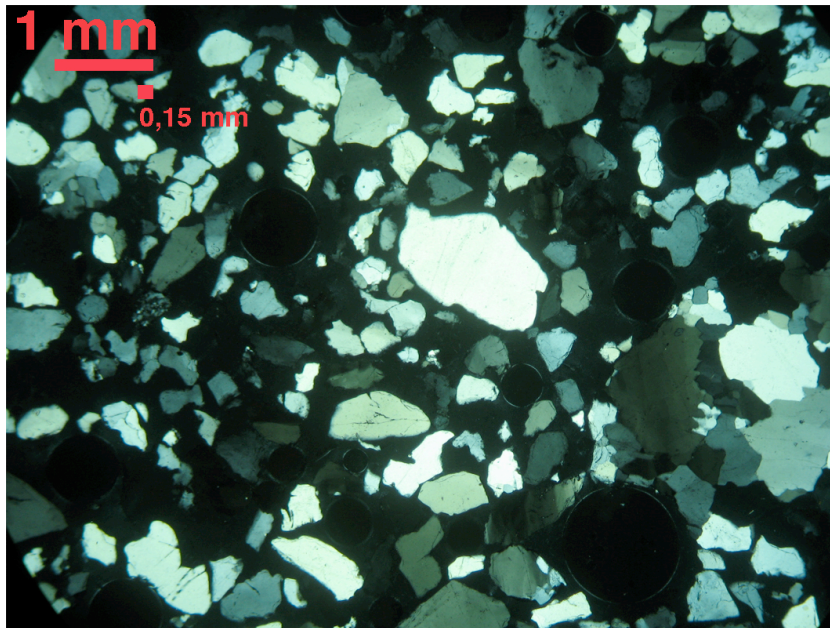


Figura 4: Amostra 2/998 homogeneizada (todas as frações), lâmina petrográfica sob microscópio, nicóis cruzados, aumento 2,5x10.

### 5.3 Amostra 3/222

#### 5.3.1 Descrição macroscópica

Composta por 97,6% de grãos de quartzo (o restante se divide entre micas e agregados argilosos). A granulometria distribui-se nas diferentes frações conforme a tabela 3.

Como pode-se notar na figura 4 ((a) e (b)), os grãos são angulosos e de baixa esfericidade. Assim como a amostra 2/998, esta não apresenta homogeneidade das características dos grãos.

(a)

(b)

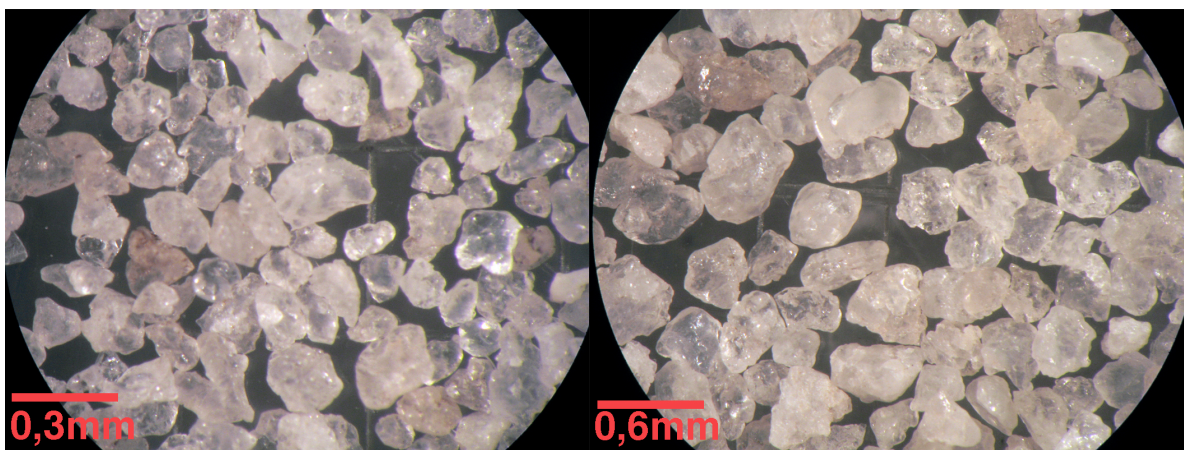


Figura 5: Amostra 3/222, frações granulométricas 0,3 a 0,15mm (a) e 0,6 a 0,3mm (b). Juntas representam 50% da amostra.

### 5.3.2 Descrição microscópica

A maior parte dos grãos são compostos por um único cristal, e parte por cristais em contatos interlobados (figura 6). A maioria apresenta extinção ondulante de alto grau (acima de 30 graus, método proposto por Dolar-Mantuani 1981).

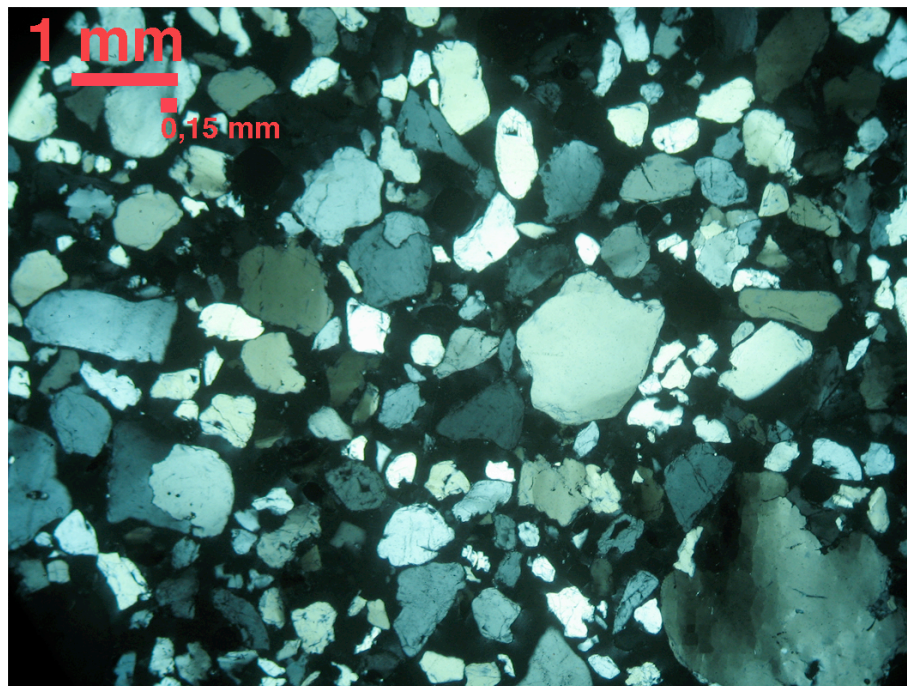


Figura 6: Amostra 3/222 homogeneizada (todas as frações), lâmina petrográfica sob microscópio, nicóis cruzados, aumento 2,5x10.

### 5.4 Amostra 4/601

#### 5.4.1 Descrição macroscópica

Composta por 99,6% de grãos de quartzo. A granulometria distribui-se nas diferentes frações conforme a tabela 3.

Os grãos são angulosos com superfície rugosa, e baixa esfericidade. Esta amostra se assemelha à amostra 1/305, tanto nas características quanto na homogeneidade das mesmas (figura 7).

(a)

(b)

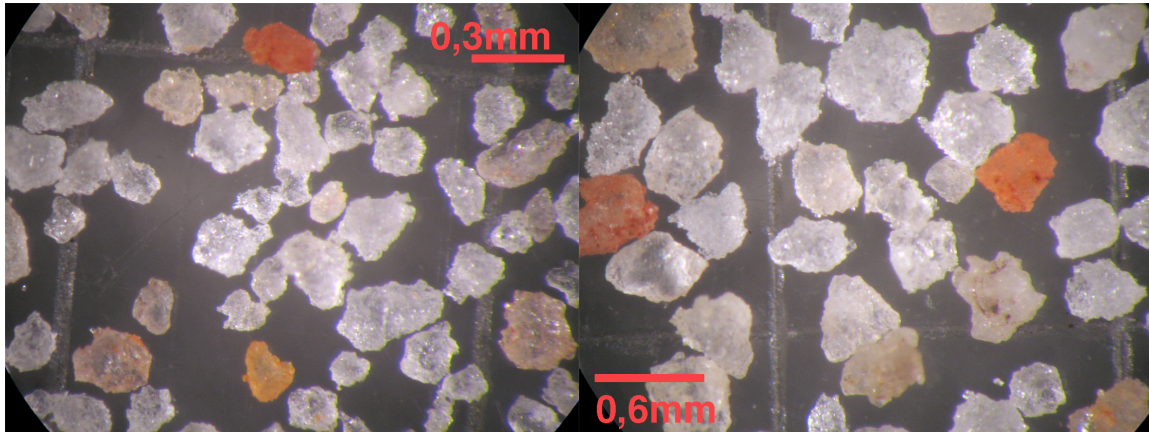


Figura 7: Amostra 3/222, frações granulométricas 0.3 a 0.15mm (a) e 0.6 a 0.3mm (b). Representam a amostra 4/601 total.

#### 5.4.2 Descrição microscópica

A maior parte dos grãos são compostos por um único cristal; a extinção dos cristais é ondulante de alto grau (acima de 30 graus, método proposto por Dolar-Mantuani 1981); conforme figura 8.

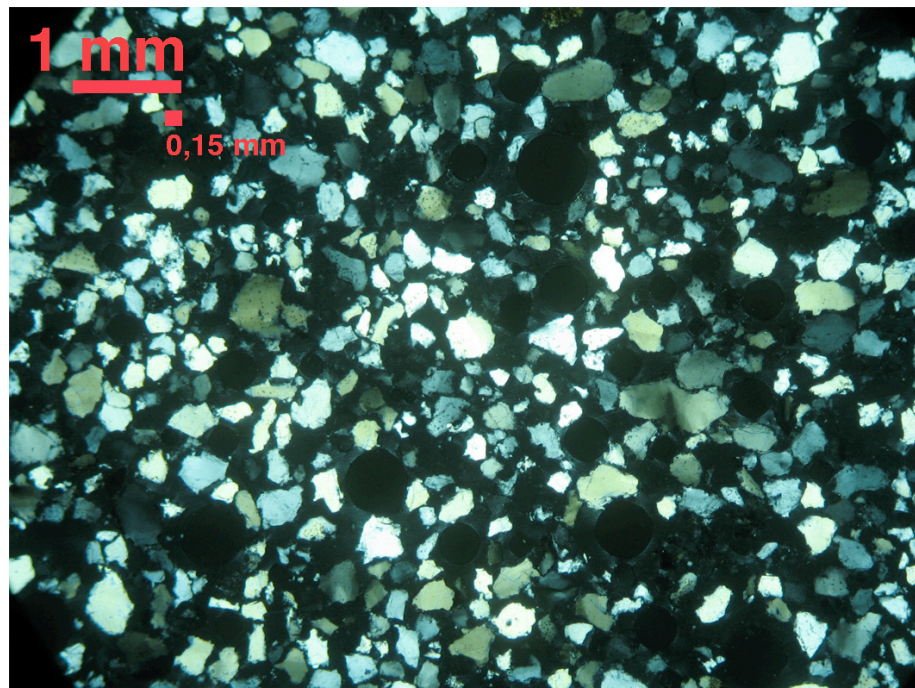


Figura 8: Amostra 4/601 homogeneizada (todas as frações), lâmina petrográfica sob microscópio, nicóis cruzados, aumento 2,5x10.

## 6. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE EXPANSIBILIDADE

Os ensaios de expansibilidade (item 4.2) foram realizados, e seus resultados constam da tabela 5 e da figura 9.

Observação: as amostras 1/305 e 4/601 não apresentaram material suficiente para serem separadas nas quantidades requeridas pela NBR 15577-4/2008, para a confecção das barras, constantes da tabela 2. Quando esta limitação ocorre, o ensaio é feito utilizando-se a amostra total homogeneizada. Sendo assim:

- 1/305 e 4/601: barras de argamassa confeccionadas com o conteúdo total das amostras;
- 2/998 e 3/222: barras de argamassa confeccionadas com as proporções granulométricas requeridas pela NBR 15577-4/2008, conforme tabela 2.

Tabela 5: Resultados, em % da expansão linear da barra de argamassa, dos ensaios de expansibilidade, e classificações de reatividade.

Ams	% da expansão linear da barra de argamassa ao final do ensaio	Potencial reativo do agregado após resultado do teste de expansibilidade	Classificação de reatividade após descrição petrográfica (vide tabela 4)
1/305	0,02	<b>Potencialmente Inócuo</b>	<b>Potencialmente Reativo</b>
2/998	0,16	<b>Potencialmente Inócuo</b> (mas com expansibilidade alta, próxima do limite de 0,19%)	<b>Potencialmente Inócuo</b>
3/222	0,21	<b>Potencialmente Reativo</b>	<b>Potencialmente Inócuo</b>
4/601	0,02	<b>Potencialmente Inócuo</b>	<b>Potencialmente Reativo</b>

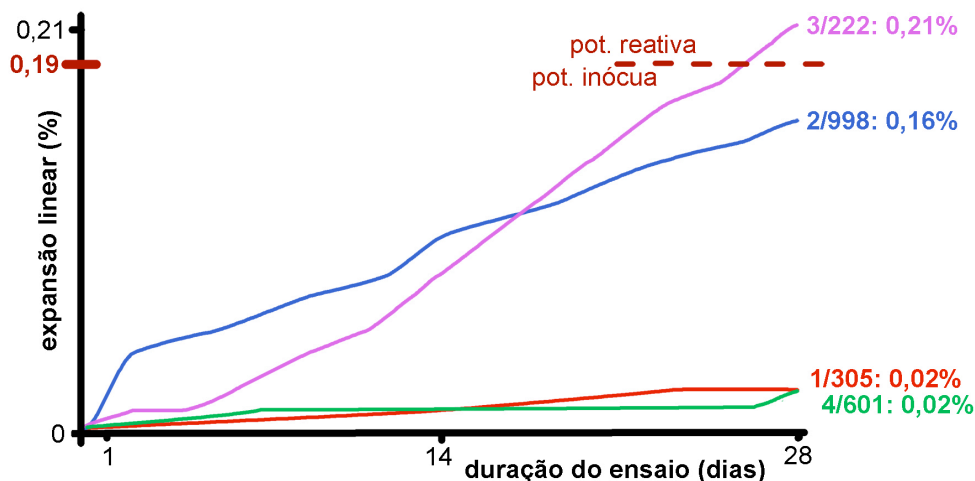


Figura 9: Expansão linear das quatro amostras no ensaio de expansibilidade de barras de argamassa, com duração de 28 dias.

Conforme dito anteriormente, as formas do mineral quartzo atualmente consideradas reativas por especialistas, e constantes da NBR15577-3/2008, são: até 3% em volume de opala e formas criptocristalinas do quartzo; até 5% em volume de tridimita, cristobalita, quartzo deformado e cristais de quartzo com diâmetro menor que 0,15 mm (quartzo microgranular). Nas amostras estudadas, aparecem apenas duas destas formas: quartzo deformado e quartzo microgranular.

Com relação ao quartzo microgranular, conforme se pode observar em todas as figuras do item 5 (figuras de 1 a 8), e também na tabela 4, as amostras 1/305 e 4/601 contêm quantidades expressivas (consideravelmente acima de 5% em volume), e as amostras 2/998 e 3/222 quantidades menores que 5%, de cristais de quartzo com diâmetros menores que 0,15 mm. No entanto, apenas a amostra 2/998 apresentou resultado coerente no ensaio da barra de argamassa; as amostras 1/305 e 4/601 foram consideradas inócuas, e a amostra 3/222, reativa (tabela 5). É relevante observar também que, mesmo tendo ficado abaixo no limite de reatividade no teste da barra, a amostra 2/998 apresentou expansão expressiva (0,16%).

Quanto ao quartzo deformado, foram coletados 23 difratogramas para se fazer uma tentativa de quantificar a deformação presente em cada amostra, com os resultados detalhados a seguir.

## 7. RESULTADOS DRX

### 7.1 Método de Rietveld

Como as análises ópticas petrográficas não foram totalmente conclusivas na determinação ou previsão do potencial de reatividade (RAA) dos agregados quartzosos, foi feita a análise difratométrica dos mesmos, buscando possíveis variações na forma e/ou largura dos picos que pudessem ser relacionadas à expansão linear medida nos ensaios com barras de argamassa.

A figura 10 apresenta os difratogramas sobrepostos das quatro amostras de agregado, amostras tal qual foram encaminhadas à ABCP, ou seja, sem classificação granulométrica. Na tabela 5 são apresentados os resultados de expansão linear, e não há uma relação evidente entre estes resultados e os difratogramas.

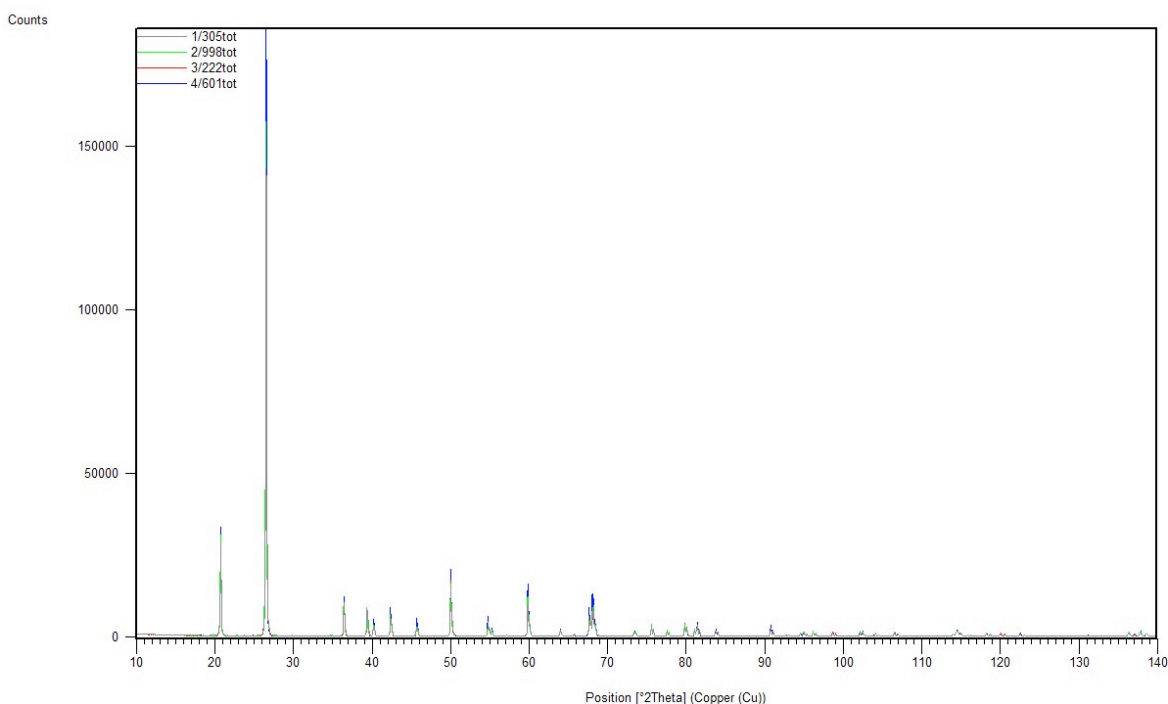


Figura 10: Difratogramas sobrepostos das quatro amostras.

Em todas as amostras foram identificados picos de outras fases além do quartzo (figuras 11, 12, 13 e 14). A presença de fases estranhas, mesmo que em pequena proporção em peso ( $\leq 3\%$ ), causa uma interferência significativa na análise de microdeformação e na determinação de tamanho médio de cristalito, pois causa diminuição da intensidade dos picos da fase de interesse (quartzo) e afeta a largura dos picos onde há sobreposição (onde picos das outras fases coincidem com os picos da fase de interesse). Portanto, um requisito

crucial neste tipo de análise por DRX é que as amostras devem ser estritamente monominerálicas, situação esta não possível no universo dos materiais utilizados como agregado para concreto, uma vez que sempre se trata de materiais naturais.

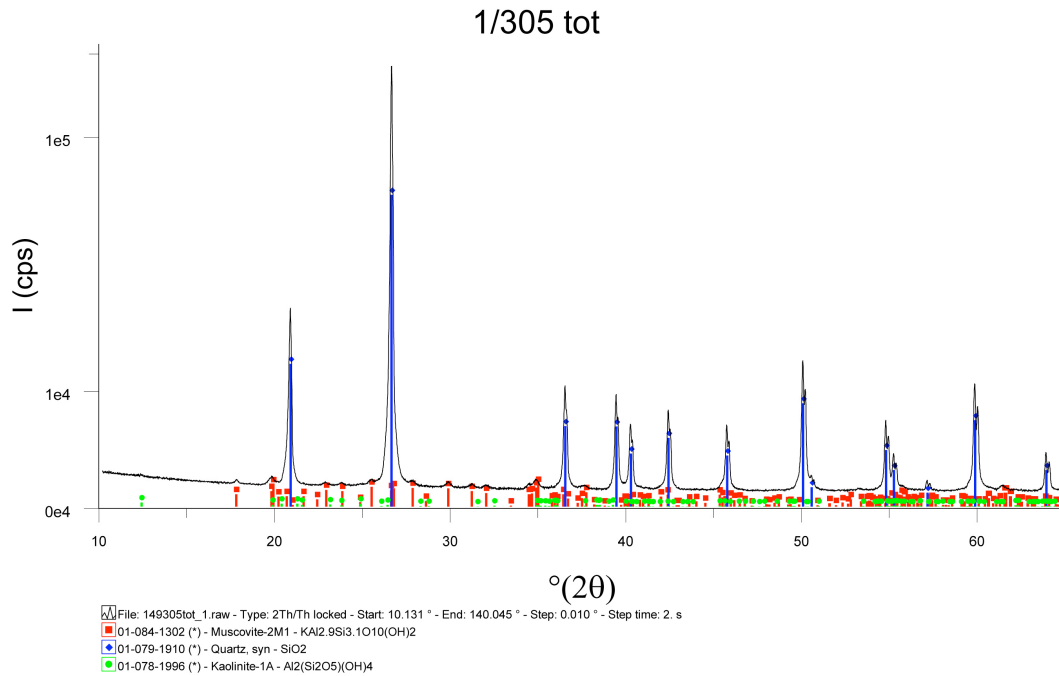


Figura 11: Difratoograma da amostra 1/305 mostrando as principais fases secundárias identificadas.

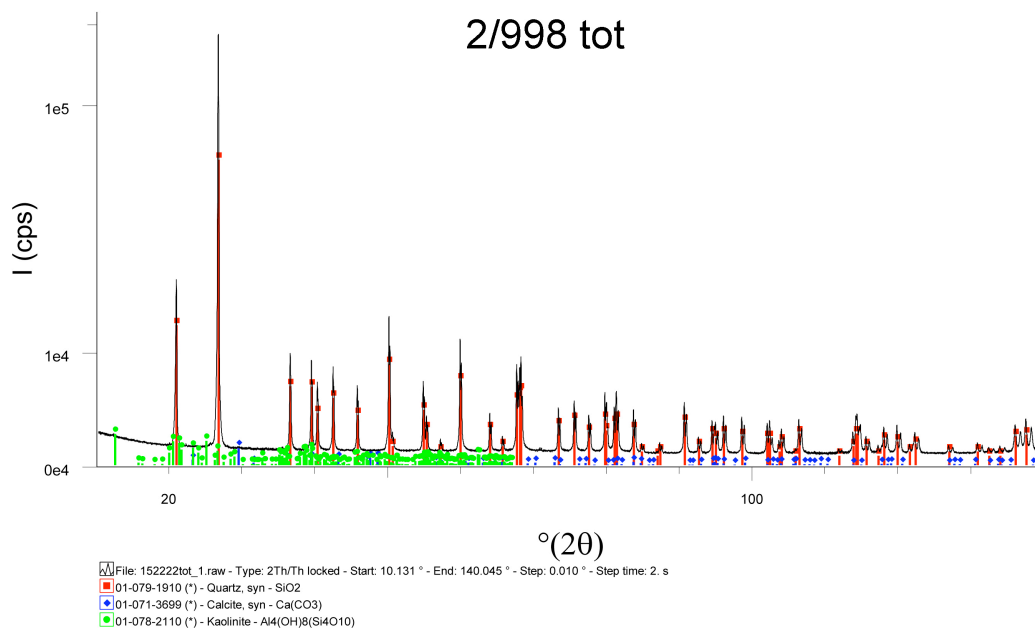


Figura 12: Difratoograma da amostra 2/998 mostrando as principais fases secundárias identificadas.

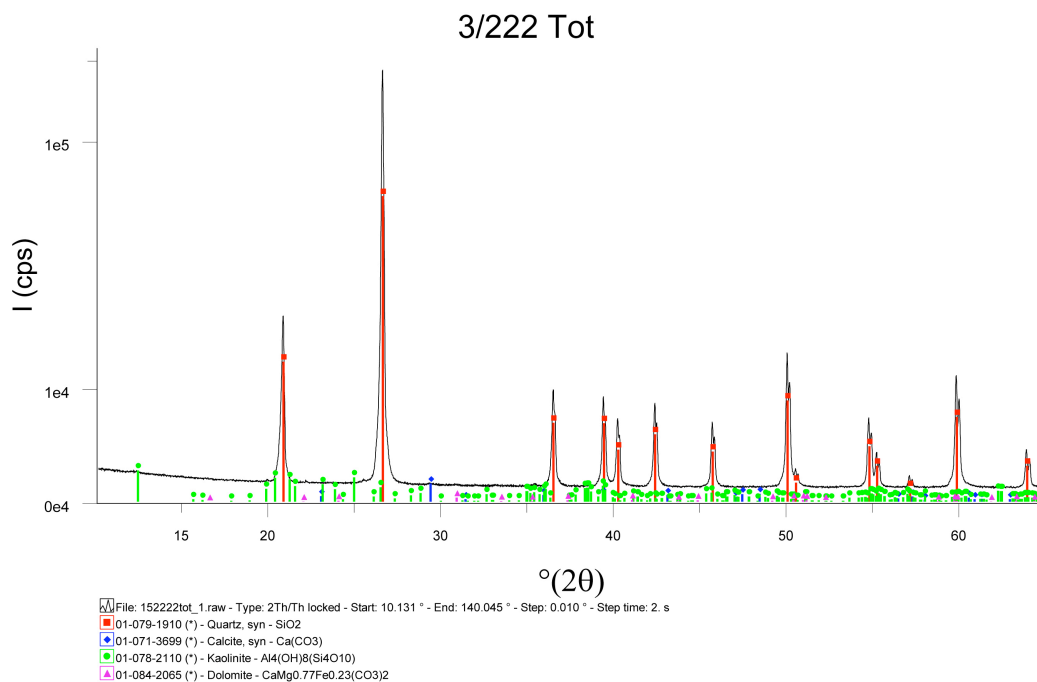


Figura 13: Difratoograma da amostra 3/222 mostrando as principais fases secundárias identificadas.

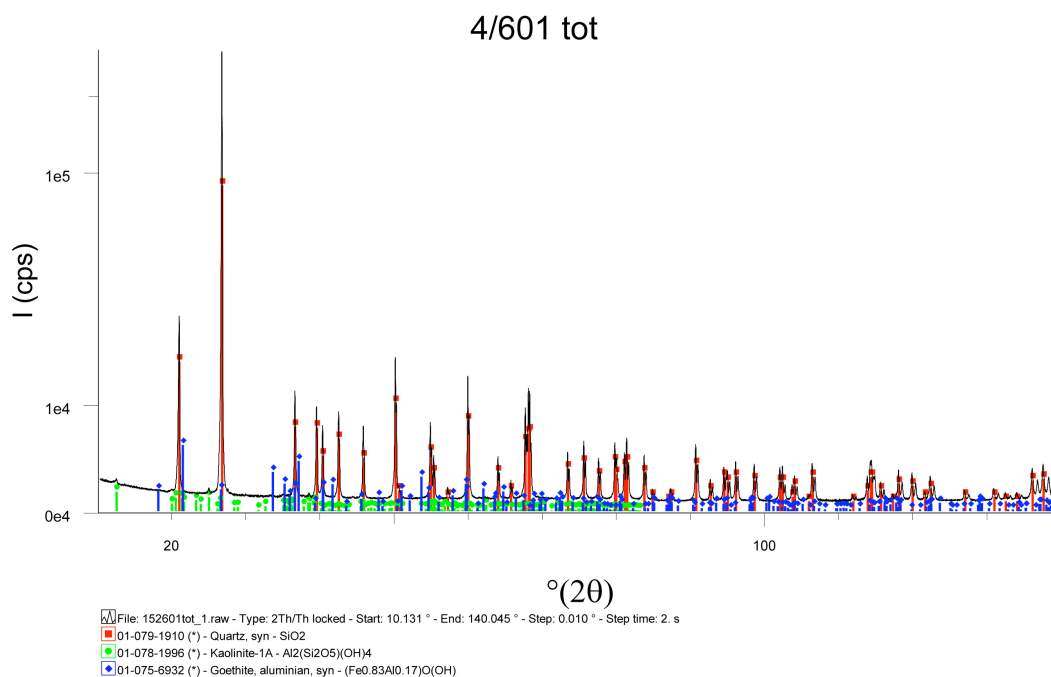


Figura 14: Difratoograma da amostra 1/601 mostrando as principais fases secundárias identificadas.

A análise de microdeformação e tamanho médio de cristalito de quartzo pelo método de Rietveld não produziu resultados satisfatórios com os difratogramas das amostras tal qual. Na comparação do alargamento dos picos das amostras com o do padrão (CeO<sub>2</sub>), obteve-se

como tamanho médio de cristalito o valor de 27913,4Å para todas as amostras. A repetição deste exato valor em todas as amostras sugere tratar-se de um artefato computacional e não um resultado inerente às amostras. Além disto, o valor é muito superior à faixa de valores de centenas de angstroms obtida neste tipo de ensaio.

O método de Rietveld nas amostras tal qual não permitiu determinar a porcentagem de microdeformação do quartzo nas diferentes amostras.

Em uma tentativa de viabilizar a aplicação do método de Rietveld, as amostras foram classificadas granulometricamente e foram coletados difratogramas das frações de cada amostra (Anexo I). Considerou-se que os efeitos de microdeformação e de tamanho de cristalito pudessem estar concentrados em uma dada fração granulométrica, provavelmente nas mais finas. Entretanto, o refinamento dos difratogramas das frações pelo método de Rietveld resultou no mesmo valor de 27913,4Å para todas as frações de todas as amostras, e novamente não foi possível obter valores de microdeformação.

Como não foi possível aplicar o método de Rietveld, foi aplicado o método dos parâmetros fundamentais. Uma potencial vantagem deste método neste caso específico é a não necessidade de se utilizar o padrão para determinação do alargamento instrumental dos picos. O tratamento dos difratogramas das amostras tal qual e de suas respectivas frações granulométricas pelo método dos parâmetros fundamentais permitiu a definição de microdeformação, conforme exposto no item 7.2.

## **7.2 Método dos parâmetros fundamentais**

Foi estabelecida, no Software TOPAS-Academic V4.1, disponível no laboratório de Difração de Raios-X do IGc-USP, uma rotina de cálculos baseada no método dos parâmetros fundamentais. Estes cálculos visam primeiramente a construção de uma curva difratométrica teórica do mineral quartzo, que se ajusta de maneira mais próxima possível à curva experimental coletada, baseando-se nos parâmetros utilizados para a coleta dos dados (condições de análise elencadas no item 4.3). Em seguida, através das equações pertinentes baseadas no método de Rietveld, foi calculada a porcentagem de deformação apresentada por cada uma das amostras e suas frações. Essa rotina adotou a seguinte estratégia de refinamento:

- a) inserção do difratograma
- b) refinamento do background pelo polinômio de Chebyshev modificado
- c) inserção de informações sobre os parâmetros instrumentais (tubo de raios-X, monocromador, fendas, detetor, raio do goniômetro)
- d) refinamento do deslocamento da amostra em relação ao círculo focal (*sample displacement*)

- e) refinamento dos parâmetros de cela unitária
- f) refinamento do deslocamento atômico (parâmetros de deslocamento atômico)
- g) refinamento de fator de escala
- h) refinamento da forma (perfil) dos picos de difração pela função Pearson VII
- i) refinamento de tamanho de cristalito (lorentziano) em nanômetros
- j) refinamento de tamanho de cristalito (gaussiano) em nanômetros
- k) refinamento de microdeformação (lorentziana) em porcentagem
- l) refinamento de microdeformação (gaussiana) em porcentagem

Os resultados do cálculo são apresentados de maneira simplificada na tabela 6.

Tabela 6: Porcentagem de deformação que cada amostra (total e frações) apresenta.

Fração (mm)	Deformação (%)			
	1/305	2/998	3/222	4/601
amostra total	5,928	4,205	5,205	7,223
4,8 a 2,4 mm	5,016	-	7,230	-
2,4 a 1,2 mm	7,224	6,211	7,780	-
1,2 a 0,6 mm	5,332	6,564	7,092	-
0,6 a 0,3 mm	7,186	6,172	6,264	5,849
0,3 a 0,15 mm	6,508	6,468	6,638	6,308
menor que 0,15mm	7,496	-	-	7,027

Esses resultados, em porcentagem de deformação por amostra e por fração, são valores muito próximos, entre 5% e 7%. Essa irrisória discrepância de valores implica numa impossibilidade de diferenciação dessas medidas. Na figura 15, faz-se uma tentativa de análise destes dados colocando-os em gráfico e confrontando com os dados de expansão linear. Pode-se notar que os menores valores de deformação apresentados pelas amostras 2/998 e 3/222 (em amarelo e azul) correspondem à deformação calculada sobre as amostras totais homogêneas. Como se trata das amostras expansivas, portanto as que provavelmente contém quantidades significativas de material deformado, esta coincidência pode ser em razão da diluição da porção deformada em meio à porção não deformada do material nessas amostras totais. Ainda assim, esses e todos os outros valores são muito

próximos, e, com exceção da coincidência supra citada, não apresentam correspondências consistentes.

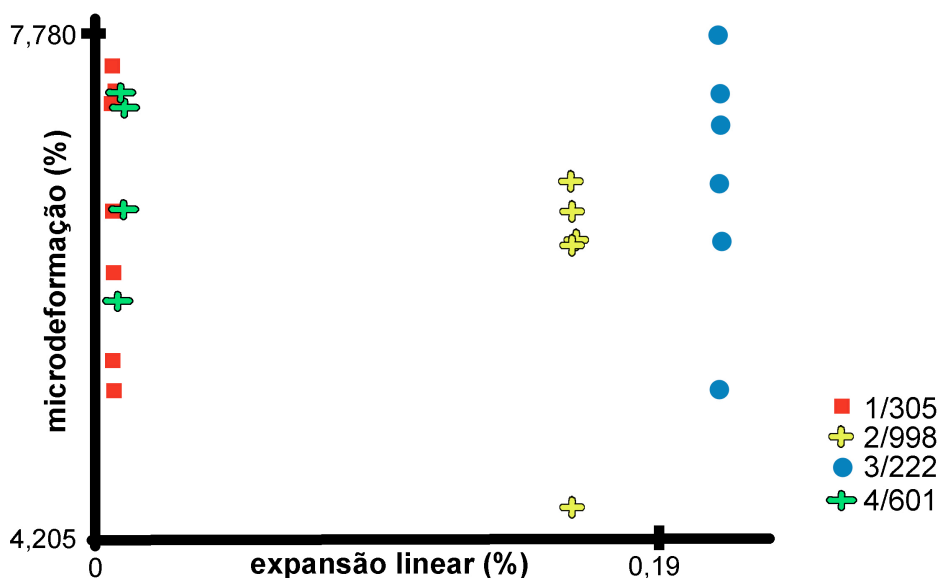


Figura 15: Gráfico microdeformação x expansão linear.

## 8. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Uma vez que os resultados obtidos através da metodologia adotada não foram conclusivos, a presente discussão será em torno das limitações do método e dos critérios utilizados.

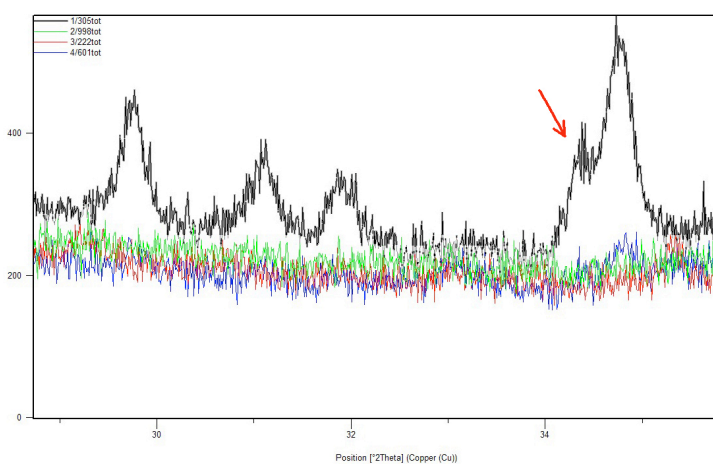
A coleta dos difratogramas das frações de cada amostra tinha como objetivo a tentativa de concentrar grãos mais ou menos deformados, para que a quantidade de deformação destes se sobressaísse na saída gráfica do difratômetro, através do maior ou menor alargamento dos picos de difração.

O alargamento calculado foi aproximadamente o mesmo em todos os gráficos. Este comportamento pode ter sido devido à diluição da porção deformada do material, em meio aos grãos não deformados, o que implica no insucesso da tentativa de concentrá-los.

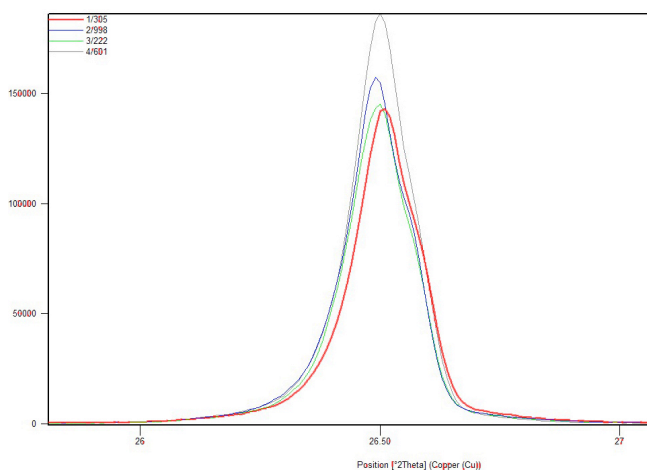
Outro fenômeno que ocorre nos difratogramas é a perda de intensidade dos picos do material dominante em meio a traços de outras fases minerais por diluição. As amostras escolhidas são a priori monominerálicas. Mas, ao lidar com materiais naturais, não é possível a obtenção de um material verdadeiramente monominerálico. Em todas as amostras há traços de outras fases, como pode se observar nas figuras 11 a 14 e nas descrições petrográficas.

Estas pequenas quantidades estão no limite de detecção do difratômetro, e como as fases secundárias se distribuem de forma irregular dentro da amostra total, elas podem influenciar mais ou menos na saída gráfica, dependendo da porção do material escolhida para ser analisada. A amostra 1/305 apresentou maior resposta gráfica quanto à ocorrência de fases secundárias, e seu difratograma, em comparação com os difratogramas das outras três amostras, apresenta os picos do quartzo menos intensos (figura 16). Esse fenômeno influencia na largura desses picos, mascarando parcialmente a largura verdadeira que o gráfico apresentaria na ausência das fases secundárias.

(a)



(b)



(c)

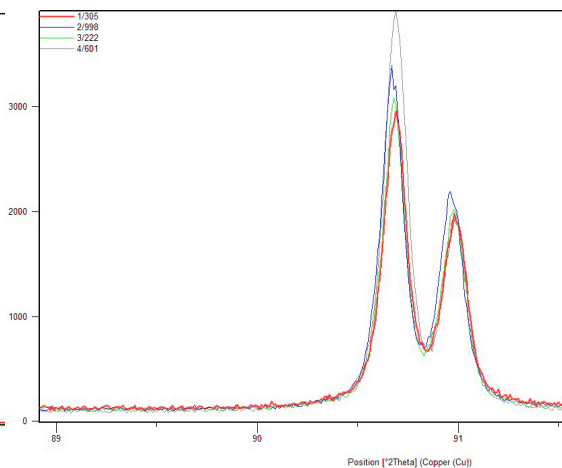


Figura 16: Na figura (a), os picos (gráfico cor preta indicado) referentes à presença de muscovita na amostra 1/305 se sobressaem. Nas figuras (b) e (c), vemos que os picos do quartzo referentes à amostra 1/305 (em vermelho) apresentam menor intensidade quando comparados aos das demais amostras.

Fases secundárias também podem conter picos que se sobrepõem aos picos do material principal. Nestes casos, os picos de interesse apresentam saída gráfica mais intensa do que apresentariam na ausência destas fases.

## 9. CONCLUSÕES

A tentativa elaborada no presente trabalho foi de colaborar com o rol de métodos de abordagem petrográfica existentes para procurar definir a viabilidade de materiais rochosos como agregado miúdo para fabricação de concreto.

Este estudo demonstrou que a petrografia óptica não é uma técnica capaz de prever o potencial de RAA de agregados quartzosos em 100% dos casos. Foram analisadas em detalhe amostras que produziram resultados não coerentes de análise petrográfica e de expansão linear em barra de argamassa.

Como técnica alternativa foi testada a difratometria de raios-X, considerando-se que esta é capaz de detectar variações de tamanho médio de cristalito e de grau de microdeformação. O método de Rietveld foi inicialmente utilizado e não produziu resultados coerentes, o que pode ter sido causado por problemas instrumentais e/ou por características intrínsecas às amostras.

Como problemas instrumentais podemos considerar que outras combinações de fendas e de velocidade angular do tubo/detector poderiam produzir resultados mais satisfatórios. Há também a questão do padrão de  $\text{CeO}_2$ , pois o padrão utilizado não foi o padrão internacional e certificado pelo NIST (NIST 660  $\text{CeO}_2$ ), mas um obtido em um laboratório local (ABCP).

Como problema intrínseco da amostra, podemos considerar que a deformação provavelmente não é homogênea em todos os grãos dos agregados. A própria análise petrográfica indica a presença de grãos com extinção ondulante marcante coexistindo com grãos não deformados.

Deste modo, o possível efeito de alargamento dos picos de difração causado por microdeformação ou por um pequeno tamanho de cristalito fica diluído pelos picos bem definidos e estreitos produzidos pelos grãos de quartzo “grandes” e não deformados.

Deve-se ter em mente que as areias (agregado miúdo) são via de regra materiais impuros, e a presença de outras fases minerais, mesmo em pequenas quantidades (<3%) influencia consideravelmente na forma e intensidade dos picos de difração do material de interesse.

Os resultados obtidos indicam, portanto, que a análise por DRX não é útil na previsão da reatividade (RAA) de agregados (areia quartzosa).

Fica entretanto, como sugestão para trabalhos futuros, o aprofundamento dos testes da confiabilidade da análise petrográfica óptica neste tipo de análise de reatividade.

Vale ressaltar que o critério corrente que considera materiais contendo grãos de quartzo com diâmetro menor que 0,15 mm, em quantidades maiores que 5%, potencialmente reativos, é passível de ser revisto. As amostras 1/305 e 4/601, que foram aprovadas no teste físico-mecânico, possuem quantidades consideravelmente mais altas do que 5% desta forma de ocorrência do quartzo, não somente levando em conta as descrições microscópicas, mas também o fato de que a fração passante na peneira 0,15 mm, composta predominantemente por quartzo (conforme nos mostram os difratogramas 1/305000 e 1/604000, referentes a estas frações finas) foi utilizada nos ensaios de expansão de barras de argamassa para estas duas amostras, e ainda assim a porcentagem de expansão linear foi insignificante.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Antao S.M., Hassan I., Wang J., Lee L.P., Toby B.H. 2008. State-of-the-art high-resolution powder X-ray diffraction illustrated with Rietveld structure refinement of quartz, sodalite, tremolite and meionite. *Canadian Mineralogist*, **46**:1501-1509.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR15577: Agregados - Reatividade álcali-agregado. Rio de Janeiro, 2008

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR NM 248: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003

Balzar D., Audebrand N., Daymond M.R., Fitch A., Hewat A., Langford A., Le Bail A., Louer D., Masson O., McCowan C.N., Popa N.C., Stephens P.W., Toby B.H. 2004. Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. *Journal of Applied Crystallography*, **37**:911-924.

Broekmans M.A.T.M. 2002. The alkali-silica reaction: mineralogical and geochemical aspects of some dutch concretes and norwegian mylonites. Tese de Doutorado, Utrecht University, The Netherlands 144 p.

Carvalho F.M.S. 1996. Refinamento da estrutura cristalina de quartzo, coríndon e criptomelana utilizando o método de Rietveld. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 73 p.

Cheary R.W., Coelho A.A., Cline J.P. 2004. Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **109**:1-25.

- Dolar-Mantuani L.M.M. 1981. Undulatory extinction in quartz used for identifying potentially alkali-reactive rocks. *In: Proc. 5th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*. S252/36, p 1-12.
- Jenkins R., Snyder R. 1996. *Introduction to X-ray powder diffractometry*. Wiley, 402 pp.
- Kihara Y., Scandiuzzi L. 1993. Reação álcali-agregado: mecanismo diagnose e casos brasileiros. *In: Congresso Brasileiro de Cimento, 3, Anais*, p.319.
- McCusker L.B, Von Dreele L.B., Cox D.E, Louer D., Scardi P. 1999. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, **32**:36-50.
- Munhoz F.A.C. 2007. Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcali-sílica e álcali-silicato. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 166 p.
- Stanton T.E. 1940. Expansion of concrete through reaction between cement and agregate. *Proceedings of American Society of Civil Engeneers*, **6**:1781-1811.
- Swamy R.N. 1992. *The alkali-silica reaction in concrete*. Blackie and Son Ltd, London, 620 pp.

## ANEXO I

### Difratogramas coletados para análise de *size-strain*

Obs.: os gráficos contém também a curva de ajuste obtida através do método dos parâmetros fundamentais.

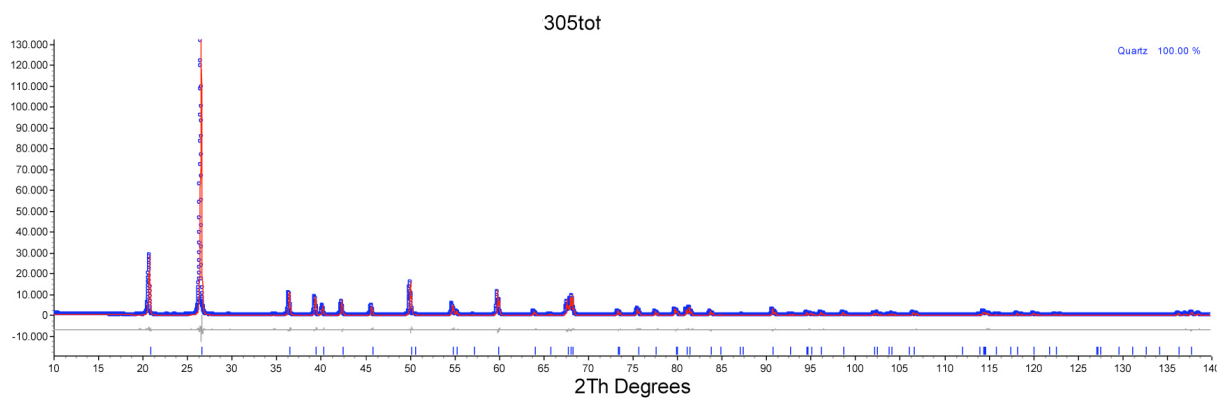


Figura I-a: Difratograma da amostra 1/305 com seu conteúdo total homogeneizado.

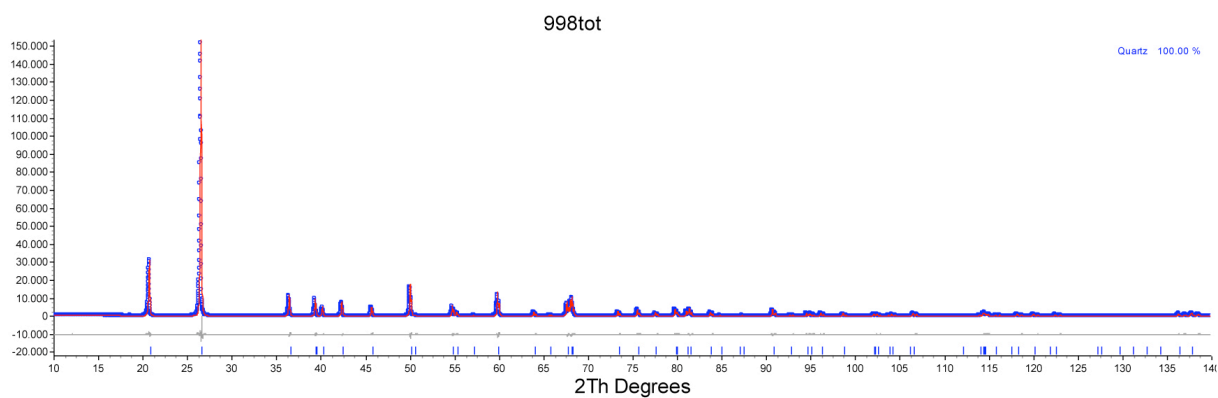


Figura I-b: Difratograma da amostra 2/998 com seu conteúdo total homogeneizado.

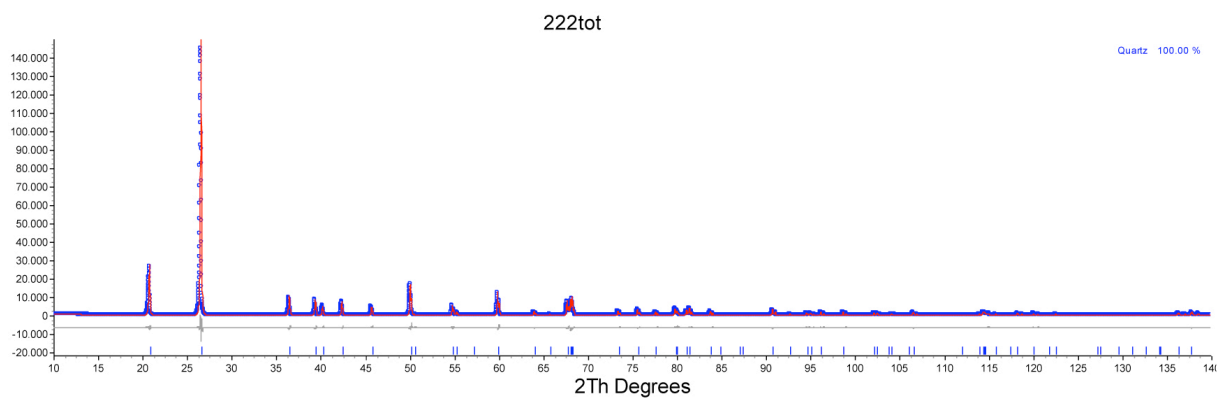


Figura I-c: Difratograma da amostra 3/222 com seu conteúdo total homogeneizado.

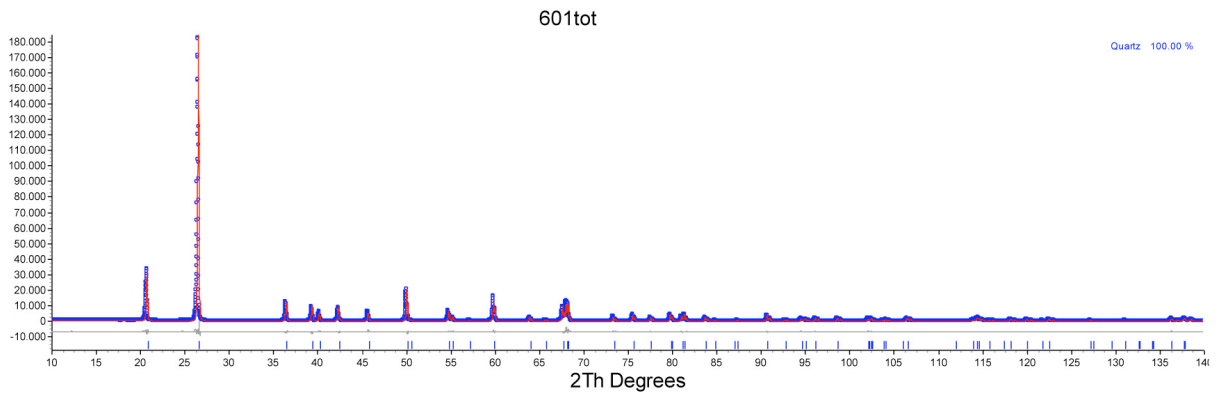


Figura I-d: Difratoograma da amostra 4/601 com seu conteúdo total homogeneizado.

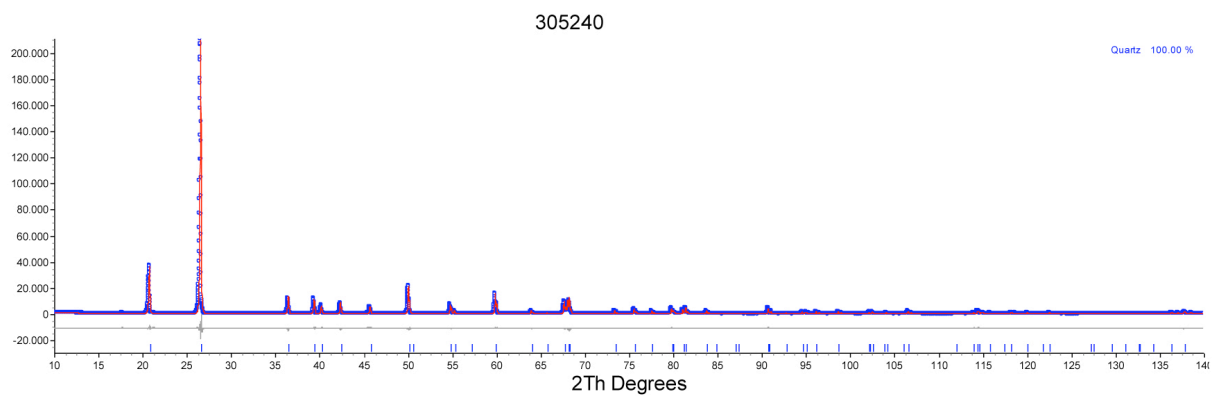


Figura I-e: Difratoograma da fração granulométrica entre 4,8 e 2,4 mm da amostra 1/305.

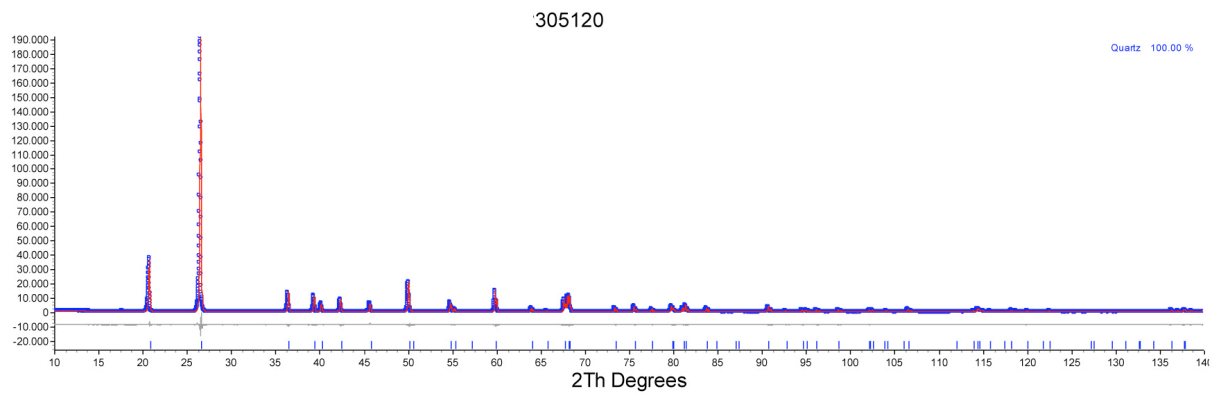


Figura I-f: Difratoograma da fração granulométrica entre 2,4 e 1,2 mm da amostra 1/305.

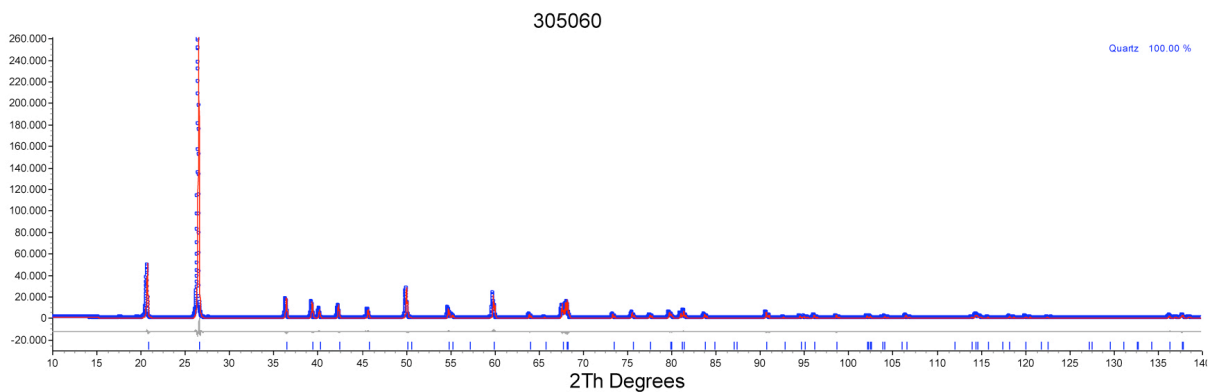


Figura I-g: Difratoograma da fração granulométrica entre 1,2 e 0,6 mm da amostra 1/305.

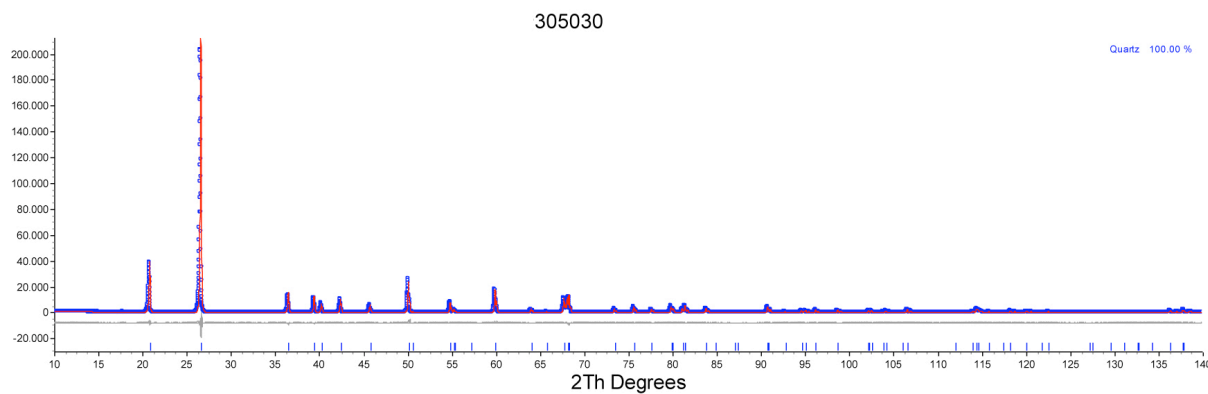


Figura I-h: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,6 e 0,3 mm da amostra 1/305.

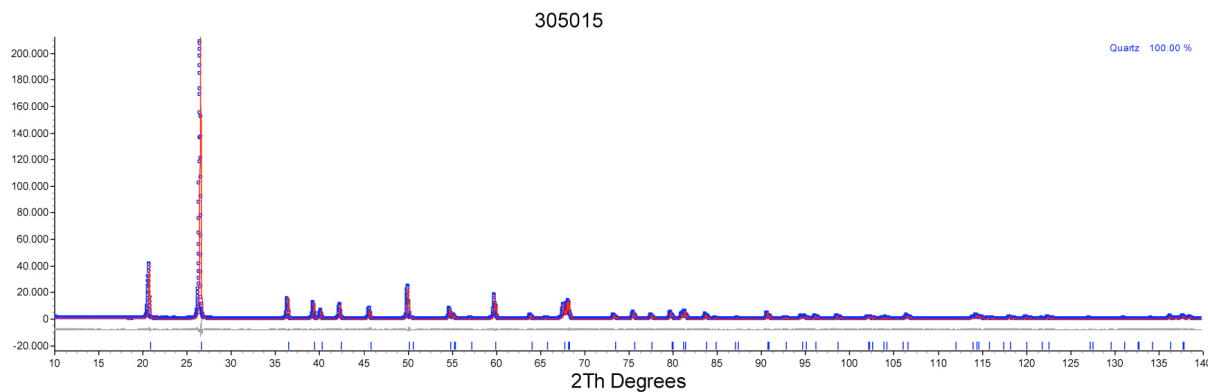


Figura I-i: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,3 e 0,15 mm da amostra 1/305.

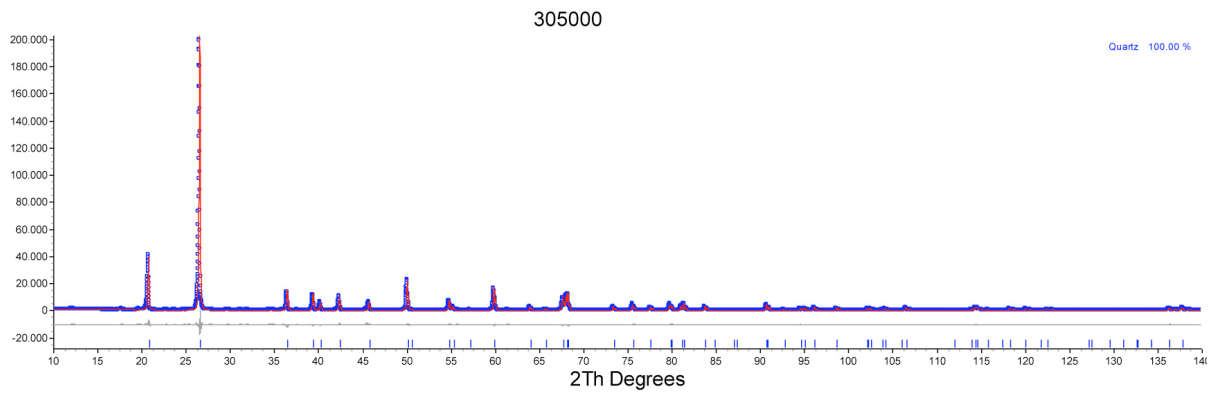


Figura I-j: Difratoograma da fração granulométrica menor que 0,15 mm da amostra 1/305.

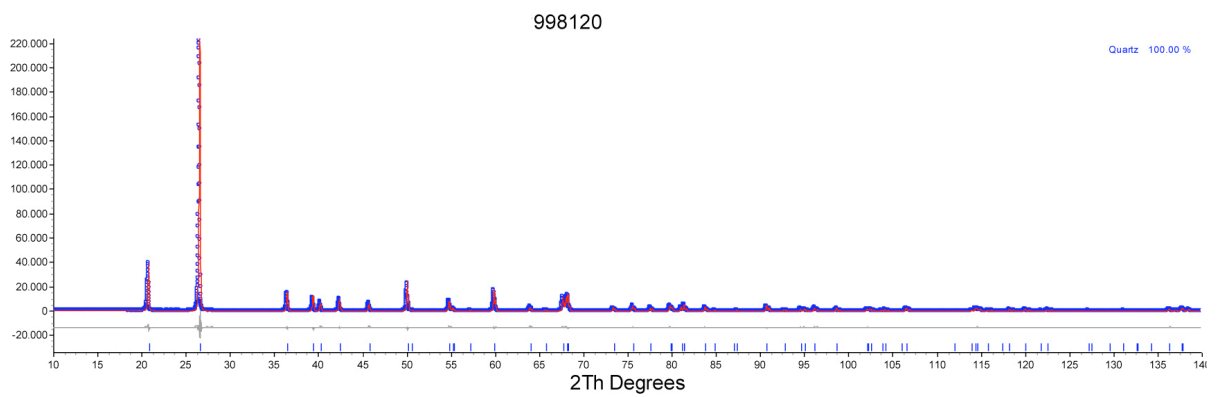


Figura I-k: Difratoograma da fração granulométrica entre 2,4 e 1,2 mm da amostra 2/998.

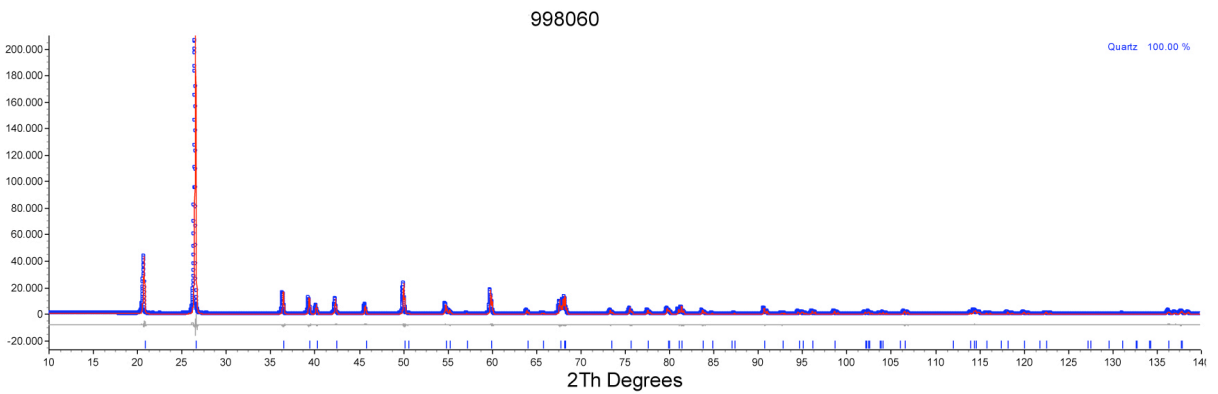


Figura I-l: Difratoograma da fração granulométrica entre 1,2 e 0,6 mm da amostra 2/998.

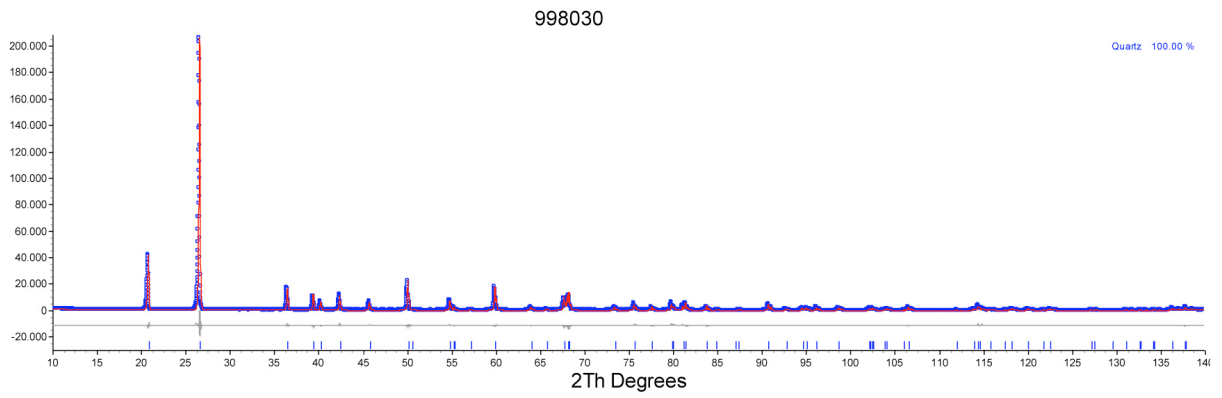


Figura I-m: Difratograma da fração granulométrica entre 0,6 e 0,3 mm da amostra 2/998.

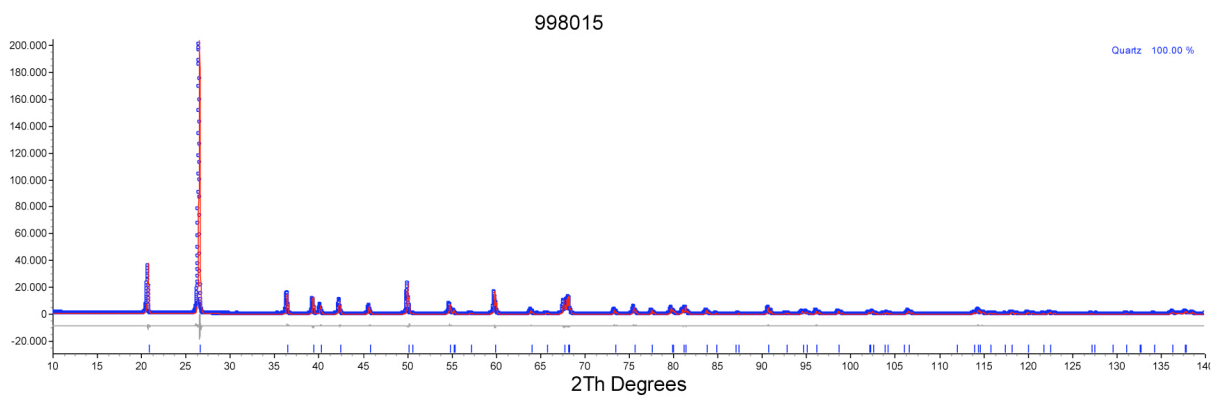


Figura I-n: Difratograma da fração granulométrica entre 0,3 e 0,15 mm da amostra 2/998.

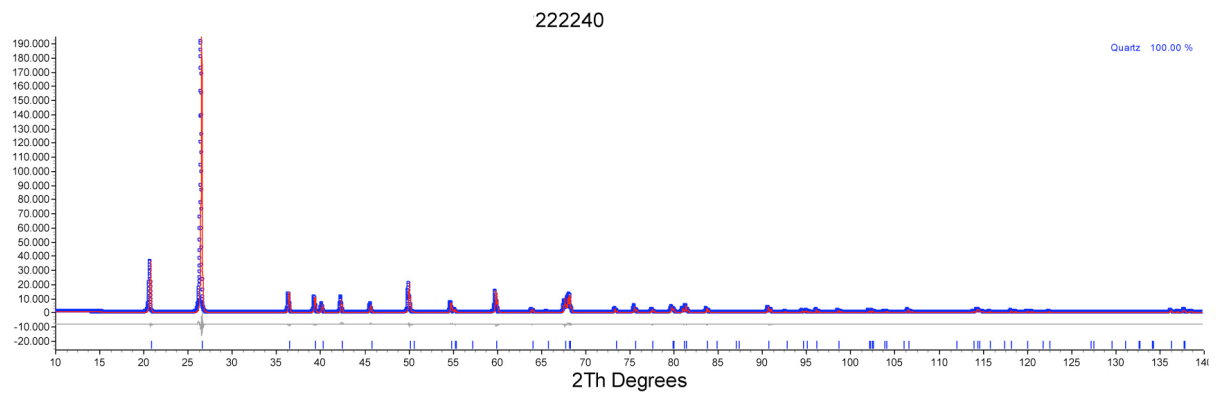


Figura I-o: Difratograma da fração granulométrica entre 4,8 e 2,4 mm da amostra 3/222.

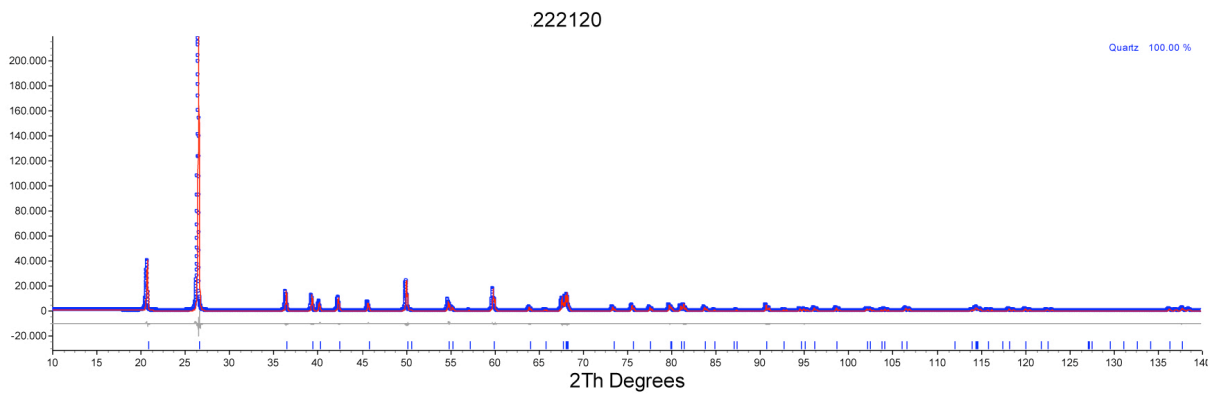


Figura I-p: Difratoograma da fração granulométrica entre 2,4 e 1,2 mm da amostra 3/222.

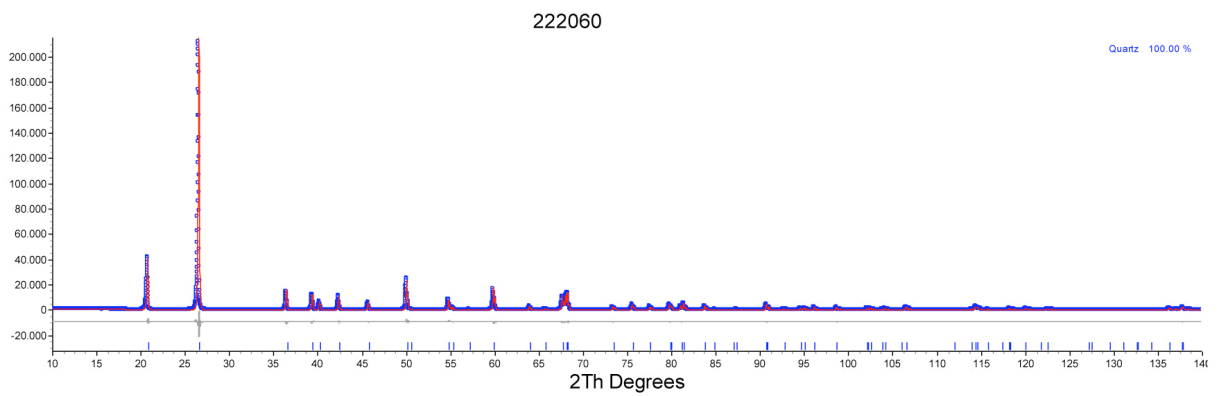


Figura I-q: Difratoograma da fração granulométrica entre 1,2 e 0,6 mm da amostra 3/222.

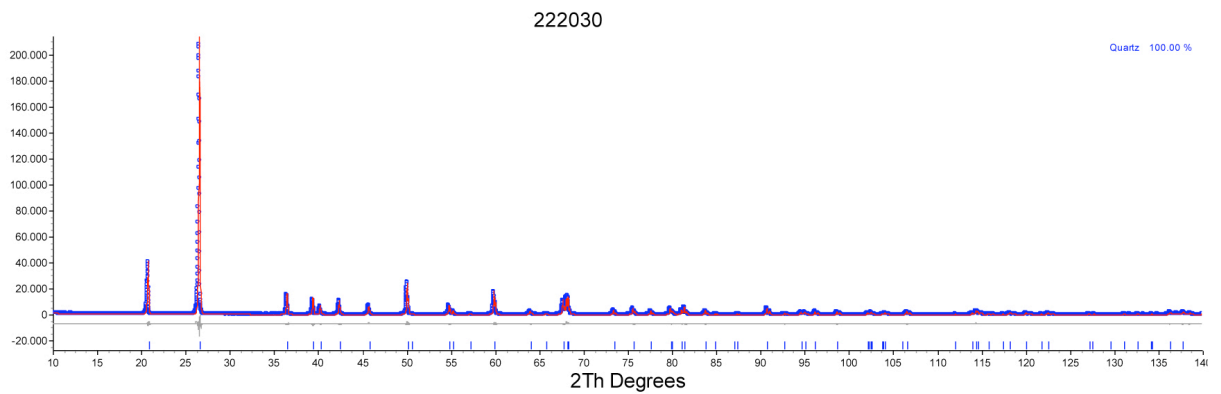


Figura I-r: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,6 e 0,3 mm da amostra 3/222.

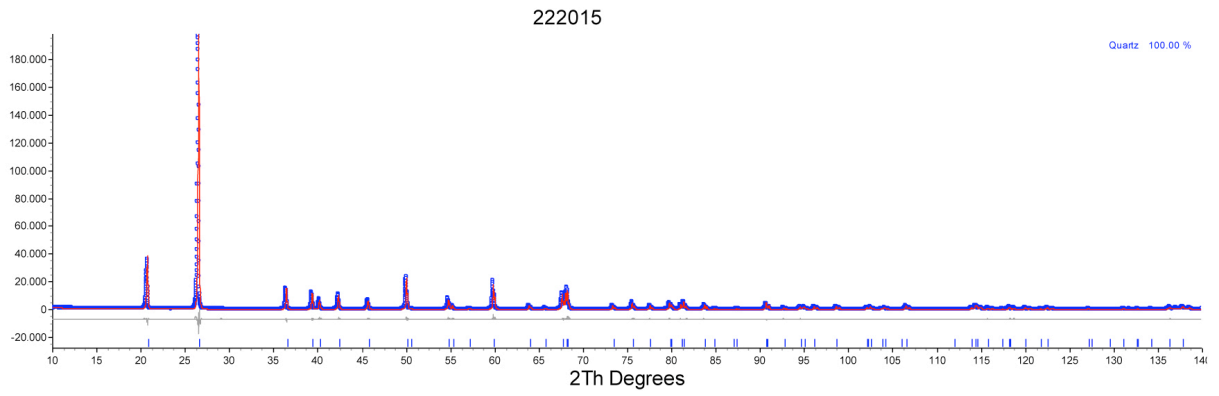


Figura I-s: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,3 e 0,15 mm da amostra 3/222.

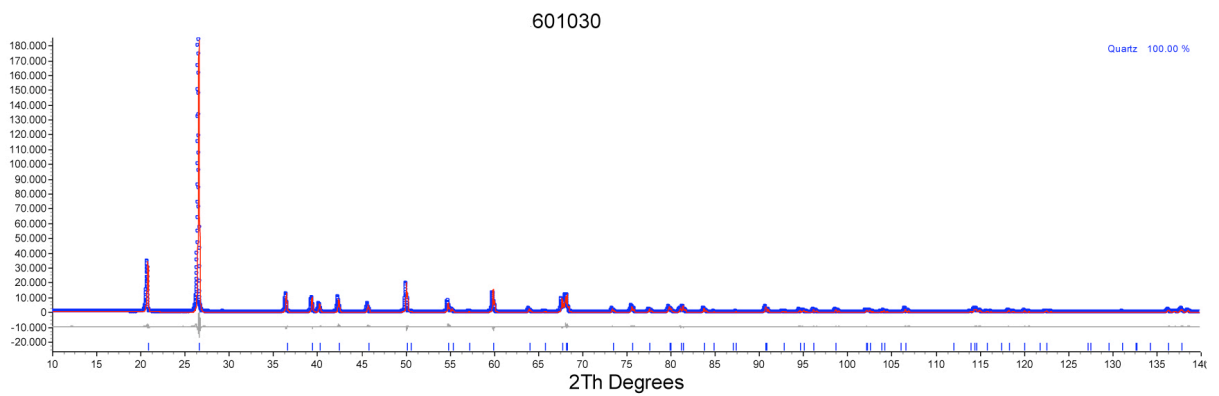


Figura I-t: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,6 e 0,3 mm da amostra 4/601.

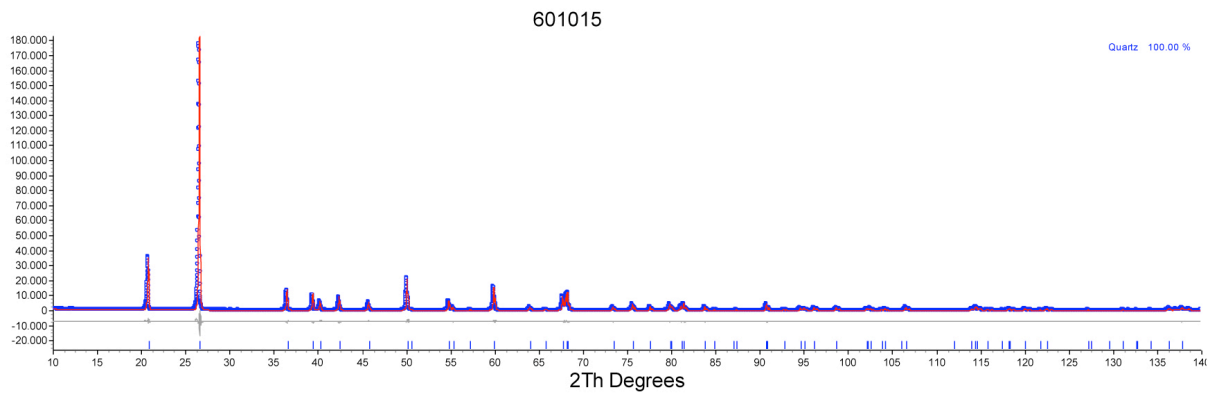


Figura I-u: Difratoograma da fração granulométrica entre 0,3 e 0,15 mm da amostra 4/601.

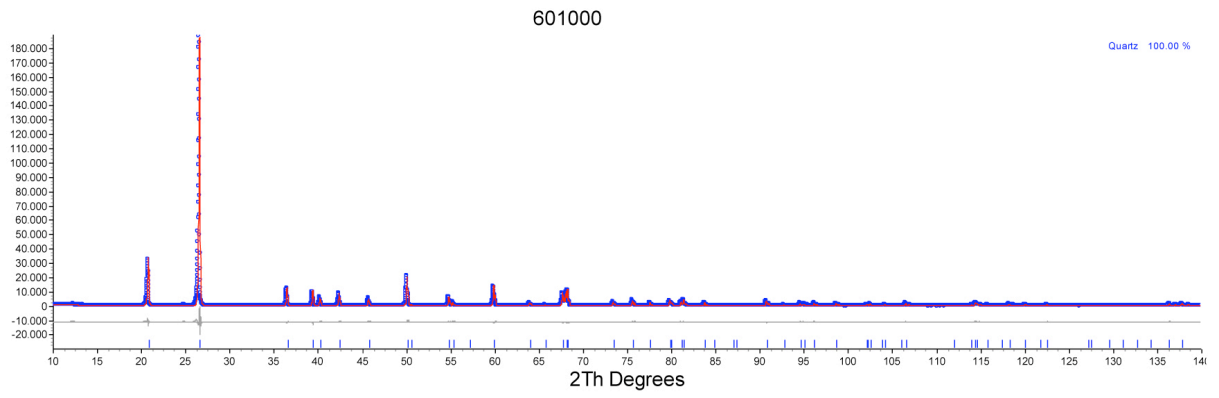


Figura I-v: Difratoograma da fração granulométrica menor que 0,15 mm da amostra 4/601.

## ANEXO II

Tabela II-a: Valores obtidos a partir dos cálculos de microdeformação e tamanho de cristalito pelo método dos parâmetros fundamentais.

amostra	Cristalito_L ( $\mu\text{m}$ )	Cristalito_G ( $\mu\text{m}$ )	Deform_L (%)	Deform_G (%)	Deformação (%)
1/305 total	526.51589	538.25616	0.02182	0.03746	<b>0.05928</b>
2/998 total	414.97987	576.90686	0.00858	0.03347	<b>0.04205</b>
3/222 total	447.64890	1016.23927	0.01738	0.03467	<b>0.05205</b>
4/601 total	536.57242	616.94731	0.01475	0.05748	<b>0.07223</b>
1/305 < 0,15 mm	425.97843	511.73958	0.00181	0.07315	<b>0.07496</b>
1/305 0,3 a 0,15 mm	346.73151	9946.54040	0.00124	0.06384	<b>0.06508</b>
1/305 0,6 a 0,3 mm	349.49954	362.96952	0.00165	0.07021	<b>0.07186</b>
1/305 1,2 a 0,6 mm	299.49336	334.65964	0.03396	0.01936	<b>0.05332</b>
1/305 2,4 a 1,2 mm	493.18054	704.04386	0.01450	0.05774	<b>0.07224</b>
1/305 4,8 a 2,4 mm	365.96090	363.00343	0.00214	0.04802	<b>0.05016</b>
2/998 0,3 a 0,15 mm	407.05643	418.42793	0.00327	0.06141	<b>0.06468</b>
2/998 0,6 a 0,3 mm	484.29730	352.06159	0.00546	0.05626	<b>0.06172</b>
2/998 1,2 a 0,6 mm	497.25369	1037.00417	0.00091	0.06473	<b>0.06564</b>
2/998 2,4 a 1,2 mm	476.45959	375.92289	0.00173	0.06038	<b>0.06211</b>
3/222 0,3 a 0,15 mm	554.21405	1070.10363	0.01147	0.05491	<b>0.06638</b>
3/222 0,6 a 0,3 mm	618.99922	384.35458	0.01171	0.05093	<b>0.06264</b>
3/222 1,2 a 0,6 mm	376.08573	700.74074	0.00437	0.06655	<b>0.07092</b>
3/222 2,4 a 1,2 mm	743.14300	420.05243	0.04870	0.02910	<b>0.07780</b>
3/222 4,8 a 2,4 mm	605.42108	252.42021	0.02586	0.04644	<b>0.07230</b>
4/601 < 0,15 mm	389.38938	516.22425	0.00272	0.06755	<b>0.07027</b>
4/601 0,3 a 0,15 mm	513.51634	443.38556	0.00979	0.05329	<b>0.06308</b>
4/601 0,6 a 0,3 mm	336.55720	454.84822	0.00130	0.05719	<b>0.05849</b>

Legenda:

Cristalito\_L: valor da contribuição lorentziana da curva difratométrica no cálculo de tamanho de cristalito.

Cristalito\_G: valor da contribuição gaussiana da curva difratométrica no cálculo de tamanho de cristalito.

Strain\_L: valor da contribuição lorentziana da curva difratométrica no cálculo de deformação.

Strain\_G: valor da contribuição gaussiana da curva difratométrica no cálculo de deformação.