

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FÁBIO ANDRÉ NEGRI BALBO

UM MODELO MATEMÁTICO PARA A FORMAÇÃO, DIFUSÃO E DANO QUÍMICO CAUSADO
PELO GEL FORMADO NA REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA NO CONCRETO DE CIMENTO
PORTLAND

CURITIBA
2015

FÁBIO ANDRÉ NEGRI BALBO

UM MODELO MATEMÁTICO PARA A FORMAÇÃO, DIFUSÃO E DANO QUÍMICO CAUSADO
PELO GEL FORMADO NA REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA NO CONCRETO DE CIMENTO
PORTLAND

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia, área de Concentração em Programação Matemática, linha de pesquisa em Análise Numérica, do Departamento de Matemática, Setor de Ciências Exatas e do Departamento de Construção Civil, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Métodos Numéricos em Engenharia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liliana Madalena Gramani

Co-Orientador: Prof. Dr. Eloy Kaviski

CURITIBA

2015

B173m

Balbo, Fábio André Negri

Um modelo matemático para a formação, difusão e dano químico causado pelo gel formado na reação álcali-silica no concreto de cimento Portland/
Fábio André Negri Balbo. – Curitiba, 2015.

111 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas e Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Métodos Numéricos em Engenharia, 2015.

Orientador: Liliansa Madalena Gramani – Co-orientador: Eloy Kaviski.
Bibliografia: p. 89-93.

1. Cimento - Silicatos. 2. Concreto. 3. Agregados (Materiais de construção). 4. Reações químicas. 5. Colóides. I. Universidade Federal do Paraná. II. Gramani, Liliansa Madalena. III. Kaviski, Eloy. IV. Título.

CDD: 666.94

TERMO DE APROVAÇÃO

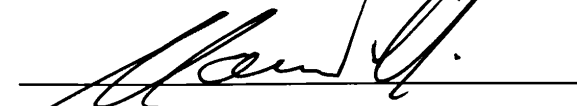
FÁBIO ANDRÉ NEGRI BALBO

**UM MODELO MATEMÁTICO PARA A FORMAÇÃO, DIFUSÃO E DANO CAUSADO
PELO GEL FORMADO PELA REAÇÃO ALCALI-SILICA NO CONCRETO**

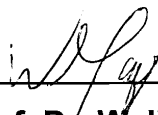
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de doutora no Programa de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia, da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:



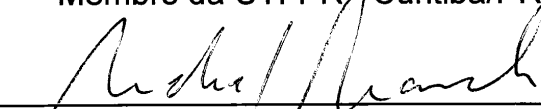
Prof. Dr. Eloy Kaviski
Coorientador – Membro do PPGMNE/UFPR



Prof. Dr. Maurício Felga Gobbi
Membro do PPGMNE/UFPR



Prof. Dr. Wellington Mazer
Membro da UTFPR, Curitiba/PR



Prof. Dr. Michael Mannich
Membro do PPGERHA/UFPR

____ Participação por Vídeo Conferência ____

Prof. Dr. Marcelo Rassy Teixeira
Membro da CAMTUC/UFPA

Curitiba, 29 de setembro de 2015.

Aos meus pais Arvelino (*in memoriam*) e Antônia; pelo esforço, dedicação e compreensão, em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

Em especial, ao meu amigo Guilherme que sempre me ajudou.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades que me foram dadas na vida, principalmente por ter conhecido pessoas e lugares interessantes, mas também por ter vivido fases difíceis, que foram matérias-primas de aprendizado.

Não posso deixar de agradecer aos meus pais Arvelino (*in memoriam*) e Antônia, sem os quais não estaria aqui, e por terem me fornecido condições para me tornar o profissional e Homem que sou.

A meu irmão Frank, que desde pequeno me ensinou diversas coisas.

Aos meus amigos Guilherme e Marcelo que me forneceram bons momentos de discussão sobre o tema a ser abordado, e material de pesquisa.

Aos meus orientadores: Liliana Madalena Gramani e Eloy Kaviski, pelas boas conversas que tivemos.

Não poderia deixar de fora a secretária do PPGMNE, Maristela Bandil, uma pessoa extremamente prestativa que não mede esforços para que tudo dê certo.

Várias pessoas me auxiliaram neste trabalho. A todos só posso dizer: Muito Obrigado!

O interesse que tenho em acreditar numa coisa não é prova da
existência dessa coisa.

Voltaire

RESUMO

Este trabalho propõe um modelo para a formação, difusão e dano químico causado pela reação álcali-sílica (RAS) que ocorre no concreto. A Fase I do modelo leva em conta a cinética das reações químicas, considerando que o agregado é reativo e há disponibilidade de íons alcalinos na solução porosa do concreto, bem como umidade e temperaturas favoráveis. O modelo criado na Fase I consiste em um sistema de equações diferenciais ordinárias que é resolvido analiticamente e também numericamente quando se consideram variáveis todos os produtos e reagentes do modelo. A Fase II modela o efeito de expansão do gel na região porosa em torno do agregado como um processo difusivo, para que se possa determinar a concentração de gel em um Elemento Representativo de Volume (ERV) do concreto com relação ao tempo. Nessa fase do modelo é usada a equação de difusão, sendo resolvida numericamente pelo Método das Diferenças Finitas (MDF), traçando um perfil para a concentração do gel do ERV. A Fase III do modelo representa um modelo para o dano devido à RAS que leva em consideração os aspectos químicos e difusivos envolvidos na formação e dispersão o gel. Para fins de simulação são considerados modelos bidimensionais e um modelo tridimensional. Como resultado se obtém mapas da distribuição do gel e também do dano químico devido à RAS em um ERV com parâmetros estipulados a partir de resultados presentes na literatura.

Palavras-chave: reação álcali-sílica, concreto, agregado reativo, gel

ABSTRACT

This work proposes a model for the formation of the gel diffusion and damage due to alkali-silica reaction (ASR) that occurs in concrete. Phase I of the model takes into account the kinetics of the chemical reactions, considering that the aggregate is reactive and no limitation of alkali ions in the solution of the porous concrete as well as favorable moisture and temperatures. The model created in Phase I consists of a system of ordinary differential equations that is solved analytically and also numerically when considering as variables all products and model of reagents. Phase II models the effect of the gel growth on the porous region around aggregates as a diffusion process, so that one can determine the concentration of gel in a Representative volume element (RVE) of concrete as function of time. This model is used to phase diffusion equation and is solved numerically by the Finite Difference Method (MDF), tracing a profile for the concentration of gel in RVE. Phase III of the model is a model for the damage due to the RAS that takes into account the chemical and diffusive aspects involved in the formation and dispersion of the gel. For simulation purposes we considered two-dimensional models and a three-dimensional model. As a result we obtain maps of the distribution of the gel as well as the chemical damage due to the RAS on a RVE with parameters from in the literature.

Key-words: alkali-silica reaction, concrete, aggregate reactive, gel

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – SEÇÃO POLIDA DE UM CORPO DE PROVA DE CONCRETO ...	23
FIGURA 2 – MICROESTRUTURA DA ARGAMASSA	24
FIGURA 3 – CONCENTRAÇÃO DE ÍONS PRESENTES NO CIMENTO	34
FIGURA 4 – SÍLICA BEM CRISTALIZADA E SÍLICA AMORFA	35
FIGURA 5 – FORMAÇÃO E EXPANSÃO DO GEL	38
FIGURA 6 – MODELO DE PARTÍCULA PROPOSTA POR Furusawa, Ohga e Uomoto (1994)	43
FIGURA 7 – MODELO DE PARTÍCULA PROPOSTA POR Bazant e Steffens (2000)	46
FIGURA 8 – MODELO CONSIDERADO EM Suwito <i>et al.</i> (2002) - VÁRIOS ELEMENTOS	48
FIGURA 9 – MODELO MESOSCÓPICO DE UM ESQUELETO DE AGREGADOS	50
FIGURA 10– MODELO CONSIDERADO EM Dunant e Scrivener (2010)	51
FIGURA 11– RESULTADOS NO TRABALHO DE Dunant e Scrivener (2010) ...	51
FIGURA 12– CONSERVAÇÃO DA ESPÉCIE EM UM VOLUME DE CONTROLE	56
FIGURA 13– DIAGRAMA DO MODELO	59
FIGURA 14– REPRESENTAÇÃO DO MODELO	61
FIGURA 15– FUNÇÕES	64
FIGURA 16– CONCENTRAÇÃO REAGENTES E PRODUTOS - NUMÉRICO ..	65
FIGURA 17– DANO QUÍMICO EXPERIMENTAL	69
FIGURA 18– MODELO SIMULADO	71
FIGURA 19– CONCENTRAÇÃO DE GEL (30%)	73
FIGURA 20– CONCENTRAÇÃO DE GEL COM (40%)	74

FIGURA 21– CONCENTRAÇÃO DE GEL COM (50%)	75
FIGURA 22– MAPA DE DANO (30%) COM 1 E 10 ANOS	77
FIGURA 23– MAPA DE DANO (40%) COM 1 E 10 ANOS	78
FIGURA 24– MAPA DE DANO (50%) COM 1 E 10 ANOS	79
FIGURA 25– MAPA DE DANO (30%) NUMÉRICO	81
FIGURA 26– ERV TRIDIMENSIONAL	83
FIGURA 27– MAPA DE DANO 3D	84
FIGURA 28– REGIÃO DISCRETIZADA	94

LISTA DE SIGLAS

RAA	Reação Álcali-agregado
RAS	Reação Álcali-sílica
ERV	Elemento Representativo de Volume
MDF	Método das Diferenças Finitas
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	Norma Brasileira
CP I	Cimento Portland Comum
CP I-S	Cimento Portland com Adição
CP II	Cimento Portland Composto
CP III	Cimento Portland de Alto Forno
CP IV	Cimento com pozolana
CP V	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
CP RS	Cimento Portland Resistente a Sulfatos
BC	Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação
CPB	Cimento Portland Branco
EDP	Equações Diferenciais Parciais
ELT	Erro Local de Truncamento

LISTA DE SÍMBOLOS

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	silicato tricálcico
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	silicato bicálcico
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	aluminato tricálcico
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	ferro-aluminato tetracálcico
CaSO_4	sulfato de cálcio
OH^-	íon hidroxila
Na^+	íon sódio
K^+	íon potássio
SiO_2	dióxido de silício
Na_2O	óxido de sódio
K_2O	óxido de potássio
$\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$	ligações siloxano
$\equiv \text{Si} - \text{OH}$	ligações silanol
R^+	íon sódio ou potássio
n	número de hidratação
Ca^{2+}	íon cálcio
SiO_4H_4	monômeros de silicato
SiO_4H_3^-	monômeros de silicato
$\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$	monômeros de silicato
y	quantidade de agregados reativos
t	tempo -s
S	área total das partículas - (m^2)
e	espessura da argamassa -(m)
α_1	fator de forma
d	diâmetro - (m)
V_a	volume de agregados - (kg)
V_m	volume acrescido das partículas - (kg)
x	espessura da camada - (m)

k_{dif}	coeficiente de difusão do hidróxido no agregado - (m^2/s)
ϵ_A	expansão do volume
B_m	constante determinada experimentalmente
P_t	quantidade de produtos formados
P_{abs}	capacidade da zona porosa
z	raio da partícula - (m)
δ_c	espessura da região do gel - (m)
w_s	concentração de água nos poros da partícula - (mol/l)
A_s	área da fissura - (m^2)
A	reagente A
B	reagente B
C	produto C
D	produto D
$-d[R]/dt$	velocidade de consumo do reagente R - ((mol/l)/s)
[R]	Concentração do reagente R - (mol/l)
[P]	Concentração do produto P - (mol/l)
$d[P]/dt$	velocidade de formação do produto P - ((mol/l)/s)
A	espécie A em uma mistura
B	espécie B em uma mistura
\vec{J}_A	fluxo mássico difusivo da espécie A - ($kg/(s \cdot m^2)$)
m_A	fração mássica da espécie A - (kg/m^3)
\vec{v}_A	velocidade média de todas as partículas de A - (kg/s)
ρ_A	densidade de A - (kg/m^3)
[A]	concentração de sílica - (mol/l)
[B] ₀	concentração de íons hidroxila - (mol/l)
[C] ₀	concentração de álcalis - (mol/l)
[X _{gel}]	concentração de gel - (mol/l)
[X _{sil}]	concentração de silanol - (mol/l)
k_1	constantes de velocidade do modelo - s^{-1}
k_2	constantes de velocidade do modelo (s^{-1})
G	fração mássica do gel - (kg/m^3)

D_{AB}	coeficiente de difusividade mássica binária - (m^2/s)
ρ_A	massa específica do gel - (kg/m^3)
ρ	massa específica - (kg/m^3)
\dot{n}_A	taxa mássica de aumento do gel - ($kg/(s \cdot m^3)$)
ε_p	porosidade da partícula - adimensional
τ	tortuosidade - adimensional
ρ_c	densidade do concreto - (kg/m^3)
ρ_g	densidade do gel - (kg/m^3)
$\tilde{\rho}$	densidade no estado danificado - (kg/m^3)
m	massa - (kg)
V	volume - (m^3)
V'	volume no estado danificado - (m^3)
D	variável dano - adimensional

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 GERAL	17
1.2 JUSTIFICATIVA	19
1.3 OBJETIVOS	20
1.3.1 Objetivo Geral	20
1.3.2 Objetivos Específicos	20
1.4 IMPORTÂNCIA DA PESQUISA	20
2 O CONCRETO	22
2.1 COMPONENTES DO CONCRETO	23
2.1.1 O Agregado	25
2.1.2 Cimento Portland	26
2.2 ZONA DE TRANSIÇÃO DO CONCRETO	28
3 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	30
3.1 FATORES QUE INFLUENCIAM NA RAA	33
3.1.1 Os álcalis do cimento	34
3.1.2 O Agregado reativo	34
3.1.3 Umidade do concreto	35
3.1.4 Temperatura	36
3.1.5 Tensões Externas	36
3.2 REAÇÃO ÁLCALI-SÍLICA	36
3.2.1 Formação e expansão do gel	37
3.3 MODELOS TEÓRICOS	39
3.3.1 Modelo de (HOBBS, 1981)	39

3.3.2 Modelo de Groves e Zhang (1990)	41
3.3.3 Modelo de Furusawa, Ohga e Uomoto (1994)	42
3.3.4 Modelo de Pesavento <i>et al.</i> (2012)	44
3.3.5 Modelo de Bazant e Steffens (2000)	45
3.3.6 Modelo de Suwito <i>et al.</i> (2002)	47
3.4 MODELOS MESOSCÓPICOS	49
3.4.1 Modelo de Comby-Peirut <i>et al.</i> (2009)	49
3.4.2 Modelo de Dunant e Scrivener (2010)	50
3.5 MODELOS MACROSCÓPICOS	52
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	53
4.1 CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS	53
4.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA POR DIFUSÃO	54
4.2.1 Composição das Misturas	54
4.2.2 Lei de Fick da Difusão	54
4.2.3 Conservação de espécies em um meio estacionário	56
4.3 MODELOS DE DANO	57
5 MODELO PARA O DANO QUÍMICO DEVIDO À RAS	59
5.1 FASE I - FORMAÇÃO DO GEL	60
5.2 FASE II - DIFUSÃO DO GEL	66
5.3 FASE III - MODELO DE DANO	67
5.4 VALORES UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO	70
5.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
5.5.1 Modelo Bidimensional	71
5.5.2 Modelo tridimensional	82
6 CONCLUSÃO	86
REFERÊNCIAS	89

APÊNDICE A – MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS	94
APÊNDICE B – PROGRAMA DIFUSÃO BIDIMENSIONAL	97
APÊNDICE C – PROGRAMA DIFUSÃO TRIDIMENSIONAL	105
APÊNDICE D – DENSIDADE DO GEL COM 30% DE AGREGADOS	111

1 INTRODUÇÃO

1.1 GERAL

Desde 1940 muitas pesquisas têm sido feitas em relação ao estudo de uma patologia do concreto chamada reação álcali-agregado (RAA), uma reação que pode danificar o concreto, diminuindo sua resistência. Dentre as reações álcali-agregado, a mais conhecida e também mais comum é a reação álcali-sílica (RAS), que ocorre quando no concreto existe agregado reativo, juntamente com a disponibilidade de álcalis provenientes do cimento Portland e também elevada umidade. A umidade torna os álcalis e hidroxilas disponíveis para quebrar as ligações do tipo siloxano e silanol que estão presentes no agregado reativo, formando um gel que absorve água e se expande (LOPES, 2004). Enquanto existe espaço na região porosa próxima ao agregado (região de transição) para acomodar o gel, não ocorrerá fissuras. A partir do momento que este espaço torna-se insuficiente, a tensão aumenta e inicia-se a fissuração do concreto.

Devido à importância e prejuízos causados por essa reação, muitas pesquisas têm sido feitas no sentido de criar modelos que tenham como resultado a expansão causada pela RAS. Os modelos criados associam a expansão devida aos seguintes fatores: umidade, concentração de álcalis, reatividade do agregado e temperatura. Alguns modelos contemplam todos os fatores, como é o caso do trabalho de Pesavento *et al.* (2012), e outros mais simples, como por exemplo Hobbs (1981). Entretanto, apesar de diversos modelos existentes, não há um modelo completo capaz de prever o dano químico (variável no intervalo fechado $[0,1]$, sendo que 0 indica o material não danificado e 1 indica danificação completa, neste caso por agentes químicos) causado pela RAS em termos dos fatores listados.

Neste sentido, formula-se um modelo teórico cuja solução determinará o dano

causado pelos efeitos da RAS. Para a criação desse modelo considerou-se três fases distintas, porém interligadas, a saber: (i) Fase I: cria-se um modelo utilizando a cinética das reações químicas, formado por equações obtidas da RAS que é considerada como uma reação de pseudo-primeira ordem, neste caso dependendo da quantidade de sílica disponível. Considerou-se também a possibilidade de que a reação seja de ordem superior, levando em conta todos os reagentes como variáveis. Essas equações permitem obter a quantidade de gel formado ao longo do tempo; (ii) Fase II: Utiliza-se a equação de difusão para determinar a densidade do gel na região porosa próxima ao agregado, sendo necessária a concentração de gel formada ao longo do tempo obtido na fase I; (iii) Fase III: Com a distribuição da densidade determinada na Fase II, formula-se um modelo de dano químico devido à RAS.

Como resultado final deste trabalho, obtém-se mapas com a distribuição do dano químico em um Elemento Representativo de Volume (ERV) com diferentes proporções de agregado e argamassa, sendo que os agregados com formatos elípticos na representação bidimensional foram obtidos diretamente do trabalho de Pianezzer (2013). Também foi considerado um modelo tridimensional, este com agregados no formato esférico. O dano químico nestes Elementos Representativos de Volume foram obtidos a partir de relações entre a densidade do concreto e a densidade do gel criado na região de transição. A densidade do gel foi obtida considerando-se a equação de difusão resolvida pelo Método das Diferenças Finitas (MDF), usando resultados de concentração do gel da Fase I deste modelo.

A importância deste trabalho está em obter o dano químico causado pela RAS em um ERV, para que o mesmo possa ser replicado para uma estrutura maior. Além disso, outros tipos de dano poderão ser considerados para obter o dano total sobre essa estrutura.

Para fins de organização deste trabalho, o mesmo encontra-se subdividido nos seguintes capítulos: No capítulo 2 é feita uma descrição detalhada do concreto quanto à sua composição. Considera-se os tipos de agregados de acordo com sua origem, bem

como os diferentes tipos de cimento Portland e a argamassa. Neste capítulo também está descrito a Zona de Transição do concreto e os Elementos Representativos de Volume.

No capítulo 3 aborda-se os aspectos químicos da RAS e os modelos desenvolvidos no sentido de representar a expansão causada pela reação. Dentre os modelos descritos, encontra-se os trabalhos desenvolvidos por Furusawa, Ohga e Uomoto (1994), Bazant e Steffens (2000), Suwito *et al.* (2002), Dunant e Scrivener (2010) entre outros. A descrição desses modelos contém as hipóteses e suas aplicabilidades.

No capítulo 4 encontra-se uma revisão de literatura a teoria utilizada para modelar o problema. Para modelar o problema foram consideradas as equações obtidas da cinética química e também dos processos de difusão. Adicionalmente, faz-se uma abordagem do MDF que foi utilizado para resolver a equação de difusão e também sobre a teoria do Dano.

O capítulo 5 descreve o modelo na sua parte cinética com a criação das equações diferenciais a partir das equações químicas da RAS. Além disso, considera-se a equação de difusão associada à difusão do gel formado na primeira fase do modelo, bem como a sua solução obtida pelo MDF. Para finalizar uma relação é criada entre os resultados obtidos na Fase II do modelo e o dano químico devido à RAA. Ainda nesse capítulo, algumas associações entre o modelo criado e os observados na literatura são considerados.

No capítulo 6 encontra-se a conclusão deste trabalho.

1.2 JUSTIFICATIVA

Quando simula-se uma estrutura de concreto, muitas vezes é necessário obter o dano proveniente de diversos fatores como: a fluência, o carregamento a que a estrutura está sujeita, reações químicas, entre outros. Na literatura existem vários modelos de dano, porém não existe um modelo de dano específico para a RAS.

A justificativa para este trabalho é obter um modelo de dano químico para a RAS que possa ser utilizado em trabalhos futuros, pois muitas vezes é necessário simular a ação conjunta de diferentes tipos de dano sobre uma estrutura. Esse modelo de dano será obtido, levando-se em consideração os aspectos químicos associados à RAS.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Desenvolver um modelo para a RAS que possa determinar o dano causado pela expansão do gel em um ERV do concreto.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Propor um modelo que permita determinar a concentração de gel em um determinado instante, utilizando as equações da cinética química;
- Adaptar um modelo difusivo para obter a densidade de gel na região de transição entre o agregado e a argamassa;
- Estipular um modelo de dano utilizando como resultados a distribuição do gel obtida pelo modelo de difusão;
- Implementar modelos bidimensionais e tridimensionais para o dano químico devido à RAS e comparar seus resultados;
- Confrontar os resultados obtidos do MDF com modelos existentes na literatura e também com relação a dados experimentais.

1.4 IMPORTÂNCIA DA PESQUISA

Muito tem sido feito pelos pesquisadores no sentido de modelar a reação álcali-silica. Entretanto não há um consenso quanto ao modelo mais adequado para representar a reação como um todo, pois se trata de um processo com muitas variáveis

envolvidas (LOPES, 2004). Esta pesquisa busca criar um modelo que possa determinar o dano químico causado pela reação álcali-sílica levando em consideração a reatividade do agregado e disponibilidade de álcalis. O modelo será desenvolvido na escala mesoscópica, onde há poucos trabalhos desenvolvidos recentemente (PAN *et al.*, 2012). Dentre os trabalhos desenvolvidos na escala mesoscópica pode-se citar Dunant e Scrivener (2010) e Comby-Peiret *et al.* (2009) cujos objetivos principais não são de desenvolver um modelo de dano propriamente dito.

Os modelos para a formação e difusão do gel serão modelos intermediários que fornecerão parâmetros para o modelo final de dano químico devido à RAS. Este modelo, por sua vez, tem importância no sentido de fornecer como resultado o dano a partir da densidade do gel, o que não se encontra disponível na literatura. Além disso, com os resultados aqui obtidos, pode-se estimar o dano total envolvido em uma estrutura de concreto, levando-se em consideração a RAS, além de outros fatores conhecidos.

2 O CONCRETO

O termo concreto subentende um material compósito que consiste em um agregado de partículas sendo que estas estão ligadas umas às outras em um corpo sólido através de algum meio de ligação, um cimento. Um dos tipos de concreto mais comum é concreto de cimento Portland (CALLISTER; WILLIAM, 2006).

Como a RAS se desenvolve em uma estrutura de concreto de cimento Portland, neste capítulo será descrito de maneira objetiva os principais componentes do concreto de cimento Portland, bem como suas principais características.

O concreto é o material mais largamente utilizado na Construção civil devido a alguns motivos principais:

- (i) resistência à água;
- (ii) facilidade com que elementos estruturais de concreto podem ser executados, em diferentes formas e tamanhos;
- (iii) é normalmente o material mais barato e mais facilmente disponível nos canteiros.

estas características tornam o concreto um material especial na construção de estruturas destinadas a controlar, estocar e transportar água.

Em estruturas como as barragens de concreto e canais para transporte de água geralmente a umidade é alta e algumas patologias podem se desenvolver ao longo dos anos, danificando o concreto. Dentre elas destaca-se a RAA. Esta reação dá origem a produtos expansivos que podem vir a fissurar o concreto.

Mas antes de abordar a RAA e seus efeitos é necessária uma descrição mais detalhada do concreto e seus componentes, uma vez que a reação só é desencadeada

a partir de alguns fatores determinantes. Neste capítulo, será descrito em mais detalhes os componentes do concreto, tais como, o agregado, a argamassa e o cimento Portland.

2.1 COMPONENTES DO CONCRETO

O concreto é um material composto que consiste de um meio aglomerante (cimento), dentro do qual estão mergulhados partículas e fragmentos de agregados (FIGURA 1).

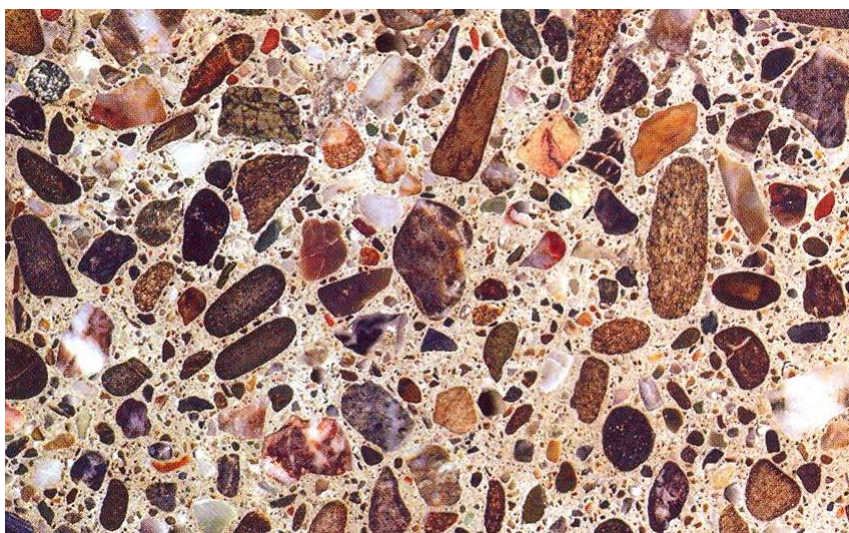


Figura 1: Seção polida de um corpo de prova de concreto

FONTE: (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

O agregado é um material granular, tal como a areia, o pedregulho, a pedra britada ou escória de alto forno, utilizado para formar a argamassa ou o concreto. O agregado é chamado de agregado graúdo quando tem diâmetro maior que 4,8 mm e de agregado miúdo quando tem diâmetro menor que 4,8 mm porém maior que 150 μm . Pedregulho é o agregado graúdo resultante da desintegração natural da rocha ou da britagem de conglomerados fracamente cimentados ((MEHTA; MONTEIRO, 1994)).

A areia é o termo usado para o agregado miúdo resultante da desintegração na-

tural e da abrasão¹ de rochas ou processamento de rochas arenosas friáveis (que se desgastam facilmente). Pedra britada é o produto resultante da britagem industrial de rochas. A escória de alto forno é um subproduto da indústria do aço que contém minério de ferro, calcário, dolomita e cinzas do coque.

A argamassa pode ser descrita de modo simplificado como sendo uma mistura homogênea de um ou mais aglomerantes, agregado miúdo e água, podendo ainda conter aditivos e adições minerais. Cardoso (2009) apresenta um modelo reológico para argamassa, composto por uma pasta reativa de água, cimento e cal (finos), areia com partículas entre 100 μm e 2 mm (inerte) e ar. A Figura 2 mostra essa composição da argamassa que é considerada como sendo multifásica, pois pode ser constituída ainda por pozolanas, *filler* (finos inertes), fibras e ar incorporado.

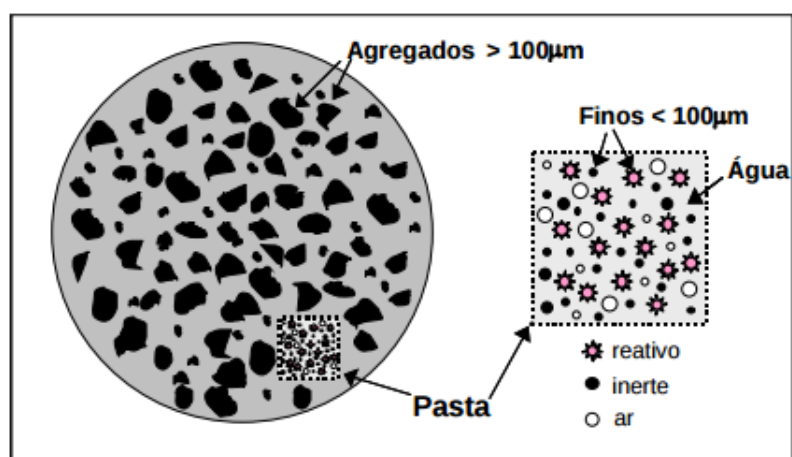


Figura 2: Microestrutura da argamassa

FONTE: Retirado de (CARDOSO, 2009)

Evangelista (2011) descreve as pozolanas como sendo materiais silicosos ou sílico-aluminosos, sem ou com pouco valor como aglomerante que, finamente moídos e em presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio liberado na hidratação do cimento e formam compostos com propriedades aglomerantes. A principal função das pozolonas é aumentar a densidade e homogeneização da zona de transição entre agregado e argamassa, reduzindo a segregação. Podem ser classificadas como natu-

¹ é a perda de material pela passagem de partículas rígidas sobre uma superfície.

rais ou artificiais. As naturais geralmente são de origem vulcânicas e são consideradas como artificiais as que sofreram transformações devido ao aquecimento como argilas e algumas rochas que contêm sílicas. As pozolonas artificiais ainda podem ter origem de subprodutos industriais ou da agroindústria, tais como cinzas volantes, cinza de arroz e bauxita.

Também faz parte da composição do concreto, o cimento Portland, que é um material finamente pulverizado que é aglomerante quando ocorre a hidratação. A sua composição, bem como diferentes tipos serão descritos em uma subseção.

2.1.1 O Agregado

Os agregados naturais são derivados de rochas e são utilizados em grande escala na produção de concreto. Como os agregados naturais são derivados de rochas, algumas descrições sobre os tipos de rochas são importantes. As rochas são classificadas em três grupos principais, cujas características são:

Rochas ígneas - são formadas pelo resfriamento do magma derretido ou parcialmente derretido. Podem ser formadas abaixo da superfície (rochas intrusivas - plutônicas) ou próximas a superfície (rochas extrusivas - vulcânicas). O basalto e o granito são exemplos de rochas ígneas.

Uma das maneiras de classificar estas rochas é quanto ao teor total de SiO_2 presente. Elas podem ser consideradas ácidas, intermediárias e básicas se contêm, respectivamente, mais de 65% de SiO_2 , entre 55% e 65% de SiO_2 e abaixo de 55% de SiO_2 . Essa classificação é importante, pois geralmente uma rocha considerada como ácida pode sofrer o ataque dos álcalis presentes no concreto.

Rochas sedimentares - são o produto de uma cadeia de processos que ocorrem na superfície do planeta e se iniciam pelo intemperismo das rochas expostas à atmosfera.

As rochas passam a ser erodidas e transportadas por diferentes agentes (água, gelo, vento, gravidade), até sua sedimentação em depressões da crosta terrestre, de-

nominadas bacias sedimentares. Exemplos deste tipo de rochas são os arenitos, areia e argila.

Rochas metamórficas: são rochas ígneas ou sedimentos que sofreram alteração de textura devido às condições químicas e físicas abaixo da superfície terrestre. Alguns tipos de rochas desta tipo são mármore, xisto, filito e gnaiss.

A crosta terrestre é composta por 95% de rochas ígneas e de 5% de rochas sedimentares, entretanto as rochas sedimentares afloram em 75% da superfície terrestre enquanto que as rochas ígneas afloram em apenas 25% (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

As características principais dos agregados de rochas sedimentares e ígneas podem ser encontrados em Mehta e Monteiro (1994).

2.1.2 Cimento Portland

O Cimento Portland é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer e é constituído basicamente de silicatos de cálcio e uma ou mais formas de sulfato de cálcio. A composição química do cimento é dada pelas cinco fases: silicato tricálcico $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, silicato bicálcico $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, aluminato tricálcico $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ferro-aluminato tetracálcico $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ e sulfato de cálcio CaSO_4 .

Além dos componentes citados, existem compostos secundários como MgO , TiO_2 , Mn_2O , Na_2O e K_2O que geralmente perfazem um pequeno percentual da massa de cimento. Dois desses compostos são de interesse: os óxidos de sódio e potássio (Na_2O e K_2O) conhecidos como álcalis, que pode reagir com agregados e os produtos dessa reação são os chamados álcali-agregados.

Durante o processo de hidratação do cimento ocorre a liberação de íons hidroxila OH^- e também dos álcalis Na^+ e K^+ que se encontram na superfície do clínquer do cimento. Os álcalis têm origem da argila presente na mistura de matérias-primas ou no carvão. A combinação de alta concentração dos álcalis e agregados reativos (com alta concentração de SiO_2) pode dar origem à RAS.

O cimento Portland pode ser classificado de acordo com ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) em vários tipos, sendo que suas descrições estão presentes em Normas Brasileiras NBR. Os principais tipos de cimento, com suas respectivas descrições:

- Cimento Portland Comum CP I e CP I-S (ABNT: NBR 5732, 1991)

É um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. No processo de moagem é permitido adicionar a esta mistura materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto-forno e/ou materiais carbonáticos. Esse tipo de cimento é utilizado em obras em geral, onde não há exposição a sulfatos do solo ou águas subterrâneas.

- Cimento Portland Composto CP II (ABNT: NBR 11578, 1991)

Este cimento possui a mesma composição do cimento tipo CP I e CP I-S, porém com diferença nas concentrações dos componentes. Este tipo de cimento pode ser usado em obras subterrâneas, industriais, marítimas e sujeitas a ataques de sulfato. Além disso, pode ser usado na preparação de argamassas de assentamento, concreto simples, armado, pré-moldados, entre outros.

- Cimento Portland de Alto Forno CP III com escória – (ABNT: NBR 5735, 1991)

Apresenta maior durabilidade e impermeabilidade, além de ser resistente à expansão da RAA e também resistente a sulfatos. Este cimento pode ser usado em obras como barragens, peças de grande dimensões, pilares, fundações de máquinas, pilares de pontes entre outros.

- Cimento Portland IV CP IV com pozolana – (ABNT: NBR 5736, 1991)

O cimento Portland CP IV pode ser usado em diversos tipos de obras. No entanto, seu diferencial está na elevada resistência a sulfatos tornando-o mais indicado para utilização em obras que serão executadas em ambientes agressivos como fundações, esgotos e água marinha.

- Cimento Portland V ARI CP V (ABNT: NBR 5733, 1991)

o CP V ARI é utilizado no preparo de concreto e argamassa para produção de artefatos de cimento em indústrias de médio e pequeno porte, como fábricas de blocos para alvenaria, blocos para pavimentação, tubos, lajes, meio-fio, mourões, postes, elementos arquitetônicos pré-moldados e pré-fabricados. Pode ser utilizado no preparo de concreto e argamassa em obras desde as pequenas construções até as edificações de maior porte, e em todas as aplicações que necessitem de resistência inicial elevada e desforma rápida.

Além dos tipos de cimento citados acima, existem outros tipos como:

- Cimento Portland Resistente a Sulfatos CP RS – (ABNT: NBR 5737, 1992)
- Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação BC – (ABNT: NBR 13116, 1994)
- Cimento Portland Branco CPB – (ABNT: NBR 12989, 1993)

cada um desses tipos de cimento possuem características que o tornam ideais para certas obras ou construções. As descrições detalhadas de cada tipo de cimento podem ser encontradas nas respectivas NBRs.

2.2 ZONA DE TRANSIÇÃO DO CONCRETO

A zona de transição é a região próxima às partículas grandes de agregado. Em torno do agregado forma-se um filme de água, isso faz com que a concentração água/cimento se torne maior que em regiões mais distantes dos agregados. Os compostos liberados pela hidratação do cimento formam cristais maiores nessa região o que conseqüentemente, forma uma estrutura mais porosa do que na matriz de argamassa. Como os espaços vazios são maiores na região de transição do que na matriz de argamassa, conseqüentemente sua resistência é menor. Com o aumento da idade do concreto, a resistência da região de transição pode se tornar maior que a

resistência da argamassa. Este fato se deve à cristalização de novos produtos formados por reações químicas lentas.

Outro fator responsável para que a zona de transição tenha menor resistência é a existência de microfissuras. Essas microfissuras podem ser causadas por diversos motivos, dentre eles: distribuição granulométrica e tamanho do agregado, teor de cimento, relação água/cimento, grau de adensamento do concreto fresco, condições de cura, umidade ambiente e história térmica do concreto.

3 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

Muitos pesquisadores vêm há décadas dedicando suas pesquisas a um assunto relativamente especial em diversas áreas: a RAS. Esta reação foi descoberta por Stanton e desde então vem sendo amplamente estudada.

A RAA é uma reação que afeta diversas obras, principalmente as que estão submetidas a umidade. De acordo com Valduga (2002) no ano 2000, foram relatados 830 casos de RAA em barragens no Brasil, envolvendo um volume de 62.700.000 m³ de concreto. Nesse contexto, um estudo da reatividade do agregado é importante, pois determina-se as regiões mais suscetíveis a ocorrência da RAA em obras. Valduga (2002) mostrou que aproximadamente 60% dos agregados do estado de São Paulo apresentaram resultados positivos quanto a reatividade.

Apesar de que o maior número de casos de RAA seja relatado nos Estados Unidos, no Brasil também existem casos relatados como os das barragens: Apolônio Sales, Joanes, Paulo Afonso, Pedras, Ilha dos Pombos, Pedro-Beicht, UHE Furnas, UHE Mascarenhas de Moraes, UHE Porto Colômbia (LOPES, 2004). Nesses casos, a junção de umidade, agregados reativos e álcalis provenientes do cimento foram essenciais para que a reação desencadeasse.

Com relação aos efeitos da RAA, pesquisadores como Larive (1997), Gravel *et al.* (2000), Gudmundsson e Asgeirsson (1983), Capra, Bournazel e Bourdarot (1983) desenvolveram uma série de experimentos no sentido determinar a influência da temperatura, umidade e tensões externas na evolução da reação. A umidade é essencial para que a reação ocorra e a temperatura acelera a reação, não influenciando na expansão devida à RAS. Quanto as tensões, resultados divergentes são encontrados na literatura.

Muito tem sido feito no sentido de modelar a RAA e a RAS, e apesar da reação ser conhecida há mais de 70 anos, não existe um consenso sobre quais parâmetros devem ser considerados em um modelo numérico que descreva o efeito da RAA (LOPES, 2004). Como se trata de um processo irreversível, a norma (ABNT: NBR 15577, 2008) foi implementada no sentido de evitar que a RAA se manifeste. Algumas das precauções recomendadas, são: (a) dimensão máxima do agregado graúdo de 19 mm; (b) agregados, na condição, saturado superfície seca; (c) Consumo de cimento: $420 \pm 10 \text{ kg/m}^3$; (d) o cimento deve possuir finura de $(4900 \pm 200) \text{ cm}^2/\text{g}$, bem como, expansão em autoclave inferior a 20%; (e) relação água/cimento de 0,45, entre outros. Entretanto, em obras já realizadas, essa prevenção não é possível, o que torna o estudo da RAA por meio de modelos importante no sentido de determinar a deterioração do concreto.

Com relação aos modelos formulados, pode-se encontrar na literatura modelos que são apenas teóricos e outros que estão associados a experimentos tanto na linha mesoscópica quanto macroscópica. Uma grande parte dos modelos aqui considerados descrevem o gel da RAS em um ERV de concreto tratando de processos difusivos para os íons na superfície do agregado.

Um dos trabalhos pioneiros é o modelo desenvolvido por Hobbs (1981) que modela o efeito da RAA por meio de uma equação diferencial que depende do número de agregados reativos presentes, sendo a quantidade de íons hidroxila suficientes para que a reação ocorra. Como resultado do trabalho citado, obtém-se a expansão causada pela RAA, bem como o tempo em que a fissuração da matriz de argamassa se inicia.

Groves e Zhang (1990) desenvolveu um trabalho que determina a expansão da argamassa composta por partículas de sílica de vidro e uma pasta de Cimento Portland. Em geral, a expansão da argamassa é dada pelo acréscimo de volume do gel que se forma na interface partícula/argamassa. Os autores consideram que os resultados do modelo estão de acordo dados experimentais.

No modelo proposto por Furusawa, Ohga e Uomoto (1994), o mesmo considera a difusão dos íons hidroxila e álcalis na superfície do agregado. A formação do gel é controlada pelo processo difusivo, formando uma camada de gel na superfície do agregado que sofre expansão. Como resultado, se obtém a expansão do volume considerado em termos da quantidade de produtos formados na reação e da capacidade de absorver produtos da zona de transição. Além disso, esse modelo inclui a temperatura no processo difusivo, porém não há aplicações desse modelo encontradas na literatura. De forma semelhante, o modelo proposto por Bazant e Steffens (2000) também considera o processo difusivo de íons na formação do gel. Entretanto, o modelo determina o tamanho do agregado que sofre a máxima expansão.

No modelo proposto por Suwito *et al.* (2002), consideram-se dois processos difusivos. O primeiro é a difusão dos íons na superfície do agregado e o segundo é processo de difusão do gel na matriz agregado/argamassa. Como resultado final, obtém-se a expansão em termos das propriedades mecânicas do concreto, em termos do volume de agregados que reagiram e também da capacidade de absorção da região porosa. Os autores afirmam que há necessidade de pesquisa adicional para avaliar os parâmetros utilizados no modelo.

O modelo proposto por Pesavento *et al.* (2012) é um modelo mais completo que combina a ação da umidade, temperatura, aspectos químicos e mecânicos da reação. Como resultados obtém-se a relação entre o tempo e a deformação e também a relação entre tempo e variação de massa, que são confrontados com resultados experimentais, mostrando boa concordância quando se desconsidera os primeiros intervalos de tempo.

Quando se considera a linha mesoscópica, o trabalho de Comby-Peiot *et al.* (2009) é um modelo tridimensional, com uma distribuição aleatória de agregados na argamassa, em que se avalia o dano em termos do acréscimo de volume causado pela formação do gel. O modelo trabalha com a variável dano proposto por Mazars (1986) (dano devido a compressão) e não estipula uma variável dano própria do modelo.

O modelo proposto por Dunant e Scrivener (2010) também na linha mesoscópica, utiliza uma interface computacional para gerar uma estrutura agregado/argamassa. Nesse modelo, obtém-se a expansão devido a formação do gel e conseqüentemente o dano que é utilizado para determinar a evolução das propriedades do concreto. Nesse sentido, essa pesquisa também não cria um modelo de dano em termos das variáveis envolvidas, apenas o utiliza para determinar a evolução das propriedades efetivas do material.

Os trabalhos da linha macroscópica não serão descritos aqui, pois o objetivo deste trabalho é formular um modelo na linha mesoscópica, mas podem-se destacar os trabalhos de Huang e Pietruszczak (1996), Lopes (2004), Multon, Seignol e Toutlemonde (2006), Saouma e Perotti (2006), Comi, Fedele e Perego (2009).

Como pode-se observar dentre os trabalhos, nenhum deles propõe um modelo para a variável dano levando em consideração a reação química em conjunto com o processo difusivo do gel. Sendo assim, o objetivo dessa pesquisa é formular um modelo para o dano químico, que utilize tanto parâmetros da reação química, quanto do processo difusivo para o gel formado na reação.

Apesar de todos os esforços na compreensão deste fenômeno químico e suas conseqüências, falta muito para que este seja modelado de maneira representativa, uma vez que são muitas as variáveis envolvidas. Dentre elas pode-se citar: o tipo de agregado, disponibilidade de álcalis, umidade, temperatura, entre outras. Neste capítulo serão descritos os principais fatores que influenciam na RAS, bem como a modelagem do fenômeno.

3.1 FATORES QUE INFLUENCIAM NA RAA

Para entender o fenômeno da RAS e suas conseqüências, é necessário conhecer a composição do concreto e sua influência na reação. O concreto é um material compósito proveniente da mistura de agregados, cimento, água e eventualmente aditivos químicos e minerais. Da composição do concreto, algumas características são

imprescindíveis para que a RAA ocorra, tais como a existência de álcalis, agregado reativo, umidade, entre outros.

3.1.1 Os álcalis do cimento

Os álcalis no cimento encontram-se sob a forma de óxido de sódio, Na_2O , e óxido de potássio, K_2O . Durante o processo de hidratação do cimento, os íons Na^+ (sódio), K^+ (potássio) e OH^- (hidroxila) se acumulam na solução dos poros do concreto (KURTIS; COLLINS; MONTEIRO, 2002).

Na Figura 3 pode-se observar a variação na concentração de íons com relação ao tempo de cura. Os íons alcalinos predominam na solução intersticial presente nos poros.

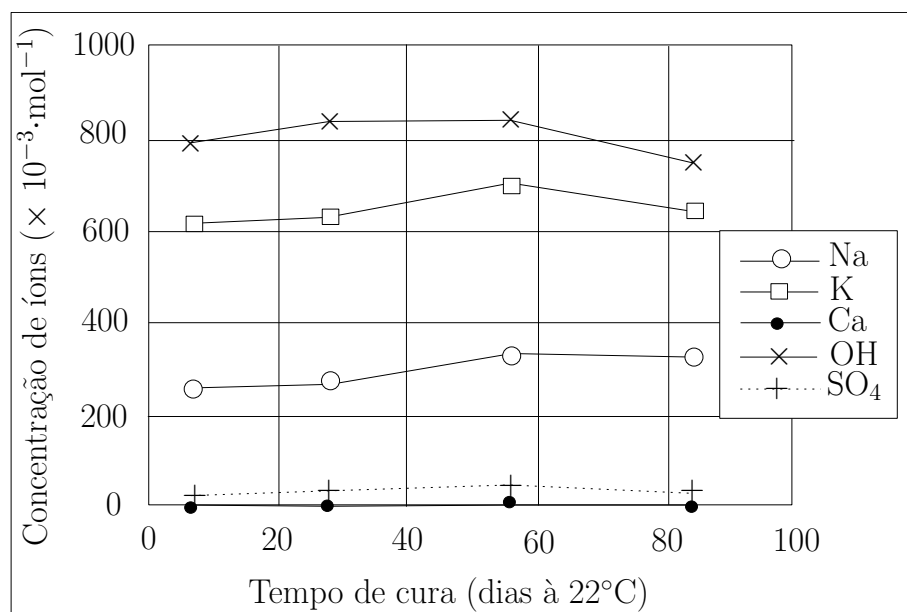


Figura 3: Relação entre concentração de íons nos poros do cimento e o tempo (dias)

FONTE: (KURTIS; COLLINS; MONTEIRO, 2002)

3.1.2 O Agregado reativo

Para que a RAS ocorra, um dos pré-requisitos é que o agregado seja reativo. Para verificar a reatividade do agregado, primeiramente é realizado o exame petrográfico,

que nem sempre é conclusivo. No geral, a tendência é que a reação ocorra mais facilmente em agregados com estruturas cristalinas pobres, ou seja, existem mais pontos suscetíveis aos ataques dos íons hidroxilas (OH^-). A Figura 4 ilustra esse processo. Enquanto na sílica com estrutura cristalina pobre (b) o ataque ocorre em vários pontos, na sílica bem cristalizada (a) o ataque ocorre mais lentamente (GLASSER, 1979).

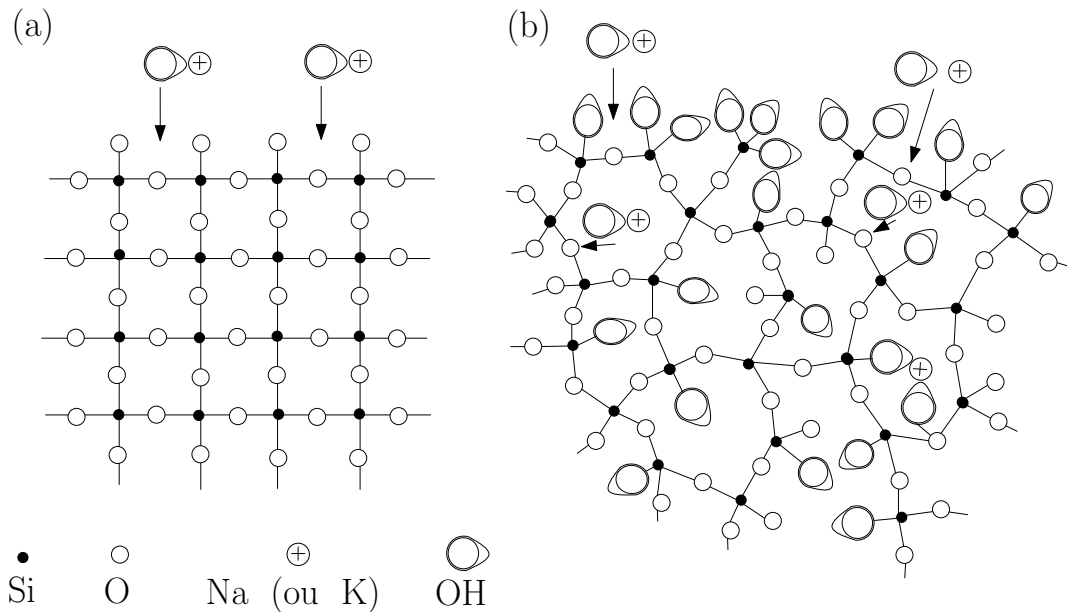


Figura 4: Ataque de íons na sílica bem cristalizada (a) e na sílica pobremente cristalizada (b)

FONTE: (GLASSER, 1979)

O principal componente da maioria dos agregados é o dióxido de silício SiO_2 . Diferentes arranjos estruturais ocorrem na natureza, sendo que os mais comuns são o quartzo, a tridimita e a cristobalita. O quartzo por ter ligações mais estáveis é menos reativo quando comparado com a tridimita e a cristobalita, que possuem arranjos estruturais mais abertos.

3.1.3 Umidade do concreto

A água desempenha um papel importante na degradação de estruturas afetadas pela RAS. Estudos experimentais relatados por Gudmundsson e Asgeirsson (1983),

Ahmed *et al.* (2003) e Larive (1997) revelam que a presença de água durante a formação de sub-produtos da reação aumenta a expansão final, enquanto que após as reações químicas, não ocorre mais expansão. Capra, Bournazel e Bourdarot (1983) afirmam que a umidade deve estar acima de 85% para que a reação se desencadeie.

3.1.4 Temperatura

Capra, Bournazel e Bourdarot (1983) e Larive (1997) também estudaram os efeitos da temperatura sobre a RAS. Ambos chegaram à conclusão de que a temperatura tem apenas efeito cinético na reação, ou seja, o consumo de íons é maior quanto maior a temperatura. Entretanto não se pode afirmar que as expansões são maiores com o aumento da temperatura. Estes mesmos autores concordam que a temperatura não afeta a magnitude da reação.

3.1.5 Tensões Externas

Com relação às tensões externas, autores como Larive (1997) e Gravel *et al.* (2000) apresentam resultados divergentes com relação ao efeito da pressão sobre a extensão da reação. Larive (1997) afirma que a tensão uniaxial vertical em corpos de prova não influencia na evolução do processo químico, mas ocorre tendência do avanço da reação na direção horizontal. Já Gravel *et al.* (2000) em suas pesquisas concluiu que a tensão vertical aplicada a um corpo de prova não é capaz de conter o avanço da reação naquela direção e que não há transferência de expansão na direção horizontal.

3.2 REAÇÃO ÁCALI-SÍLICA

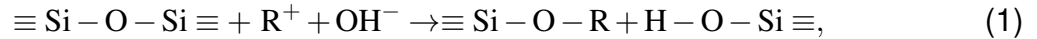
A RAS no concreto é uma reação química que ocorre entre a sílica amorfa ou pobremente cristalizada presente em agregados reativos e os íons alcalinos e hidroxilas presentes na solução dos poros do concreto. A reação química produz um gel amorfo, que se expande com a absorção de água. O processo de formação e a expansão do

gel serão descritos a seguir.

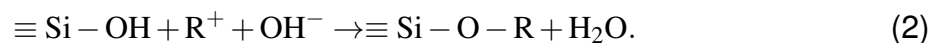
3.2.1 Formação e expansão do gel

Vários autores compartilham as mesmas ideias em suas pesquisas a respeito da química da RAS, dentre eles pode-se citar: Glasser (1979), Glasser e Kataoka (1981b), Glasser e Kataoka (1981a), Glasser e Kataoka (1982), Chatterji (2005), Ichikawa (2009), Pesavento *et al.* (2012), Bulteel *et al.* (2004), entre outros.

A RAS é um processo complexo e consiste de vários estágios, mas uma descrição simplificada proposta por Glasser e Kataoka (1981a, 1982), mostra a reação em dois passos. No primeira parte, os íons hidroxilas (OH^-) presentes na solução dos poros do concreto reagem com a superfície do agregado, rompendo a rede de ligações do tipo siloxano ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$), formando ligações do tipo silanol ($\equiv \text{Si} - \text{OH}$).

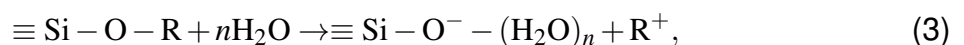


onde R^+ denotam os íons alcalinos, sódio Na^+ e potássio K^+ . Em seguida, os íons hidroxilas (OH^-) continuam o ataque, desta vez nas ligações do tipo silanol ($\equiv \text{Si} - \text{OH}$), fazendo com que a sílica adquira um caráter ácido, enquanto os poros possuem solução básica.



O gel formado, resultante do processo descrito pelas equações (1) e (2) é amorfo¹ e higroscópico².

No segunda parte, ocorre expansão do gel álcali-sílico formado por absorção de água livre nos poros do concreto,



onde n é o número de hidratação.

¹Não possui estrutura atômica definida assim como os cristais, por exemplo.

²Absorve água.

O processo está esquematizado na Figura 5, representando a formação do gel e as fissuras causadas pela pressão exercida pelo gel devido à absorção de água.

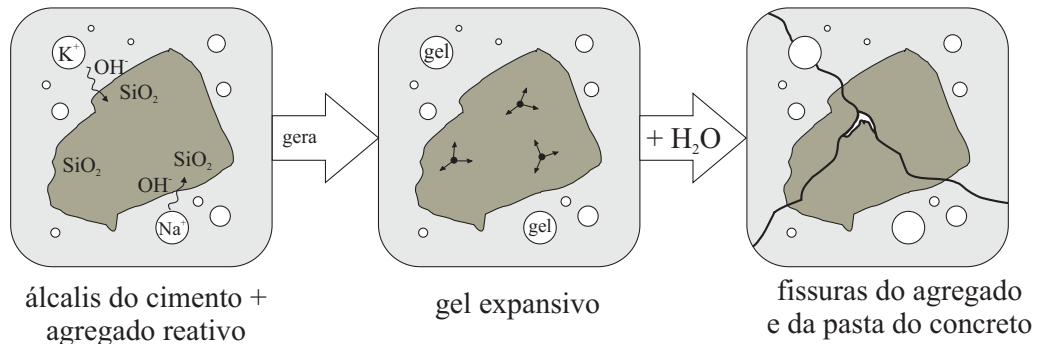


Figura 5: Formação, expansão do gel e fissura do agregado e pasta de cimento

FONTE: (DESCHENES; BAYRAK; FOLLIARD, 2009)

Para que a RAS ocorra no concreto, três condições são necessárias: presença de agregado reativo, alto nível de íons alcalinos e umidade suficiente (não menor que 85%). Sem estas condições a RAS não ocorrerá.

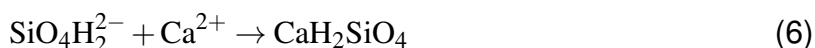
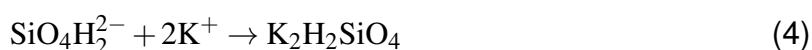
Quando o gel é formado, este é difundido nos poros do concreto e reage com os íons de Cálcio (Ca^{2+}) presentes na pasta de cimento formando o gel álcali-cálcio-silicato (DRON; BRIVOT, 1992, 1993). Os produtos da RAS expandem pela absorção de umidade e causam fissuras no agregado e na pasta de cimento, resultando em deterioração do concreto. Porém, a composição do gel formado pela RAS determina se ocorrerá expansão do mesmo.

Com relação a composição do gel formada pela RAS, Thaulow, Jakobsen e Clark (1996) mostram em sua pesquisa que o gel é composto por: entre 53 a 63% de sílica, 20 a 30% de cálcio e 15% de sódio e potássio. Entretanto a composição do gel varia de acordo com a posição. Enquanto nos poros da pasta de cimento o gel possui alta concentração de cálcio, próximo aos agregados reativos esta quantidade diminui (FERNANDES, 2009). O gel formado por exsudação é composto por sílica e álcalis, sendo o cálcio ausente neste caso. Essa ausência do cálcio no gel exsudado é devido ao curto transporte dentro da pasta de cimento. A composição do gel também varia

de acordo com a idade do concreto (SACHLOVÁ; PRIKRYL; PERTOLD, 2010). Altas concentrações de cálcio no gel, fazem com que o gel não se expanda. Quando a concentração de cálcio é baixa o gel expande causando deterioração das estruturas de concreto (POWERS; STEINOUR, 1955a, 1955b).

O processo de quebra das ligações do tipo siloxano se repete, desintegrando a sílica em monômeros de silicato (SiO_4H_4 , SiO_4H_3^- , $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$) solúveis que dependem do PH da solução (DRON; BRIVOT, 1992, 1993). Esses monômeros reagem com os íons alcalinos Na^+ , K^+ e Ca^{2+} .

Desta maneira, os íons alcalinos Na^+ e K^+ , Ca^{2+} , equilibram a equação formando um gel sílico-alcalino que é rígido, no caso em que a solução intersticial é rica em Ca^{2+} e viscoso quando a solução é composta principalmente por K^+ e Na^+ . Quando há monômeros $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$ na solução, a reação pode ser representada por:



que formam o gel e absorvem água.

3.3 MODELOS TEÓRICOS

As próximas subseções trazem a descrição de alguns modelos teóricos.

3.3.1 Modelo de (HOBBS, 1981)

Hobbs (1981) propôs um modelo, baseado em um modelo anterior (HOBBS, 1978), utilizando uma equação diferencial ordinária de primeira ordem. Neste modelo, supõe-se que a quantidade de íons hidroxila é suficiente para que a reação ocorra. Desta forma a reação ocorre a uma taxa proporcional à quantidade de agregados reativos,

y , remanescente no tempo t , assim

$$\frac{dy}{dt} = -k_1 y, \quad (7)$$

onde $k_1 = 0,05$ foi obtido experimentalmente.

Entretanto, utilizando os resultados experimentais obtidos neste mesmo trabalho, Hobbs (1981) observou que o tempo para ocorrência da fissura e a magnitude da mesma são influenciadas pela quantidade de álcalis presentes no cimento. Logo, o modelo definido pela equação (7), foi modificado para

$$\frac{dy}{dt} = f(y, C), \quad (8)$$

onde C é a concentração de álcalis na solução dos poros do concreto. O modelo dado na equação (8) é fundamentado em algumas hipóteses, levando em consideração alguns fatos:

- a. a RAS é um processo de dois estágios;
- b. no primeiro estágio os álcalis disponíveis reagem rapidamente com a sílica reativa até que um dos reagentes seja esgotado;
- c. devido ao excesso de álcalis o produto da reação absorve água e íons hidroxila formando o gel a uma taxa proporcional tanto à quantidade do primeiro produto da reação quanto à concentração de álcalis ao longo do tempo.
- d. o gel formado é armazenado na argamassa gerando um *stress* interno.
- e. as fissuras ocorrem após a concentração de volume do gel formado atingir um determinado valor.
- f. a expansão é proporcional ao volume do gel formado após a ocorrência das fissuras.

No modelo de Hobbs (1981) a expansão da argamassa que ocorre após a fissura

é dada por

$$k_4 \{V_R [\exp(-1,5k_2A^{k_3}) - \exp(-k_2A^{k_3}t)] - k_5\}, \quad (9)$$

onde k_2 , k_3 e k_5 são constantes obtidas a partir dos resultados experimentais, V_R é a concentração em volume de rocha *Beltane Opal* na argamassa e A é a concentração de álcalis na solução dos poros do concreto. A constante k_4 foi escolhida de maneira a prever a expansão após 200 dias da amostra de argamassa ter sido preparada. Sendo assim o tempo para a ocorrência de fissura é dada pela expressão:

$$t_c = \frac{-\ln[\exp(-1,5k_2A^5) - 0,004/V_R]}{k_2A^5}. \quad (10)$$

O modelo teórico apresentado é baseado no fato de que a taxa de reação é diretamente proporcional à quantidade de agregado reativo. O modelo pode prever o tempo para ocorrência de fissuras e também a expansão, e as previsões estavam de acordo com o comportamento observado de espécimes de argamassa contendo sílica opalina. Este modelo é limitado à argamassa e não prediz a fissuração e comportamento da expansão do concreto, uma vez que é necessário mais energia para fissurar o concreto quando comparado com a argamassa.

3.3.2 Modelo de Groves e Zhang (1990)

Groves e Zhang (1990) desenvolveram um modelo para a expansão da argamassa composta por partículas de vidro de sílica em uma pasta de cimento Portland. O modelo supõe que uma camada de gel é criada na interface entre as partículas e a pasta de cimento. A expansão da argamassa é dada pelo acréscimo de volume do gel formado na interface, usando a teoria da elasticidade. No modelo, a expansão prevista é ligeiramente menor do que a observada.

Primeiramente Groves e Zhang (1990) consideraram que o volume V dos produtos da reação é dado pela área total das partículas S multiplicado pela espessura da barra de argamassa da amostra em estudo e , ou seja

$$V = Se. \quad (11)$$

Com relação ao formato das partículas, considera-se que o formato das mesmas é esférico. Levando em consideração que as partículas têm origem do granito, não sendo regulares, os produtos da reação devem ser multiplicados por um fator de forma α_1 , logo

$$V = \frac{6\alpha_1 V_a e}{d}, \quad (12)$$

onde d é a média dos diâmetros das partículas e V_a é o volume de agregados.

Usando a teoria da elasticidade, bem como os coeficientes que determinam as propriedades efetivas dos materiais utilizados no experimento, os autores chegaram na seguinte relação:

$$\frac{1}{3} \left(\frac{\Delta V_m}{V_m} \right) \approx 3.8 \frac{e V_a}{d V_m}, \quad (13)$$

onde ΔV_m é a variação do volume das partículas e V_m o volume acrescido das partículas.

Considera-se que a expansão prevista é da ordem de grandeza correta levando-se em consideração as incertezas do modelo, principalmente quando se considera o fator de forma α . Além disso, os autores consideram que há boa concordância com os dados experimentais.

3.3.3 Modelo de Furusawa, Ohga e Uomoto (1994)

O modelo de Furusawa, Ohga e Uomoto (1994) é formado em duas etapas: na primeira é considerado um processo difusivo para os íons hidroxila e os álcalis que entram em contato com o agregado dando origem à reação e conseqüentemente ao gel que expande. Na segunda etapa é considerada a expansão da argamassa devido ao acréscimo de volume do gel que excede o volume que a região porosa em torno do agregado pode acomodar.

Na pesquisa de Furusawa, Ohga e Uomoto (1994) é considerado apenas um agregado e sua região de transição que absorve o gel formado na reação. Algumas considerações são feitas acerca do modelo:

- A difusão controla a variação de concentração com relação ao tempo, uma vez

que o consumo de hidroxilas é muito mais rápido que o processo difusivo;

- A região de transição absorve os produtos da reação;
- A capacidade que o agregado tem de absorver os produtos da reação é proporcional à área superficial;
- A composição do agregado é de sílica reativa, considerando que a zona reativa é pequena com relação ao tamanho do agregado.

A Figura 6 representa o modelo esquemático com que os autores trabalharam, sendo R_i o raio da partícula. Os autores supõe que a espessura da camada x varia com o tempo de acordo com a equação (14):

$$\frac{dx}{dt} = k_{dif} \frac{B_0}{x}, \quad (14)$$

onde k_{dif} é o coeficiente de difusão do hidróxido no agregado e B_0 é a concentração de hidroxilas na interface agregado/pasta de cimento.

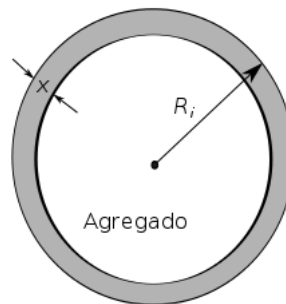


Figura 6: Modelo de partícula proposta por Furusawa, Ohga e Uomoto (1994)

FONTE: (FURUSAWA; OHGA; UOMOTO, 1994)

Ainda neste modelo, considera-se o coeficiente de difusão do hidróxido no agregado como dependente da temperatura. Nesse sentido, a equação diferencial é resolvida e obtém-se a seguinte solução:

$$x = (2K_{dif}B_0t)^{1/2}, \quad (15)$$

Utilizando os resultados da equação (15), os autores determinam a quantidade de produtos formados em um determinado volume de concreto, relacionando com a capacidade que este mesmo volume tem de absorver esses produtos. Dessa maneira, consegue-se obter uma relação entre a expansão devido à reação no concreto e os produtos formados pela reação.

$$\varepsilon_A = B_m \frac{P_t - P_{abs} - |P_t - P_{abs}|}{2}, \quad (16)$$

onde:

ε_A é a expansão do volume;

B_m é uma constante determinada experimentalmente;

P_t é a quantidade de produtos formados;

P_{abs} é a capacidade da zona porosa.

Este modelo calcula a expansão sem utilizar as propriedades mecânicas do material. Sendo B_m obtido experimentalmente, tais propriedades estejam incorporadas nessa constante.

De acordo com Lopes (2004) esse modelo tem duas características positivas: A inclusão da temperatura no coeficiente de difusão e o processo de difusão que regula a reação. Entretanto, não há nenhuma aplicação deste modelo na literatura.

3.3.4 Modelo de Pesavento *et al.* (2012)

Pesavento *et al.* (2012) criaram um modelo matemático que combina a ação da umidade, temperatura, aspectos químicos e mecânicos da RAS. O modelo é baseado na mecânica de materiais multifásicos reativos em meios porosos juntamente com a teoria do dano isotrópico. As equações de continuidade da massa, energia e dinâmica de equilíbrio, bem como relações constitutivas e físicas necessárias para a modelagem da RAS nas variáveis umidade e temperatura foram desenvolvidas. A diminuição ou aumento do material foi modelada por meio de tensões efetivas, com a evolução da

fração de superfície sólida. Tanto a reação como a extensão RAS e a tensão causada por ele são descritos em forma de taxas. A expansão devido à RAS é modelada como uma tensão imposta, dependendo tanto do material quanto da temperatura e da umidade, considerando tanto o efeito de envelhecimento do gel quanto na sua fase inicial. O modelo foi discretizado pelo Método dos Elementos Finitos e o Métodos das Diferenças Finitas. O modelo matemático proposto é validado por comparação dos resultados de simulação com dados experimentais publicados.

No trabalho proposto por Pesavento *et al.* (2012) os resultados finais são apresentados considerando-se resultados do modelo juntamente com resultados experimentais. São analisadas as relações entre o tempo e a deformação e o tempo e a variação de massa, sendo que existe uma boa concordância quando não se considera os valores assintóticos no início do processo. Como este modelo utiliza extensivamente a mecânica dos materiais envolvidos e não produz nenhum tipo de resultado quanto ao dano químico, apenas o utiliza (de outros trabalhos) em uma etapa da pesquisa, o modelo não será descrito aqui com maiores detalhes.

3.3.5 Modelo de Bazant e Steffens (2000)

Bazant e Steffens (2000) propuseram um modelo matemático para a expansão devido à RAS. O modelo desenvolvido é baseado em uma única célula de concreto contendo uma partícula de vidro no formato esférico. Um processo difusivo de água é considerado e controla a reação química na superfície da esfera. O gel formado se acomoda na região porosa em torno da partícula. Neste estudo determina-se o tamanho ideal da partícula de vidro, baseando-se na capacidade que a região porosa tem de absorver os produtos que se originam da reação. O processo é controlado apenas pela umidade relativa no interior dos poros.

Para ajustar o modelo algumas simplificações foram feitas nas complexas reações que ocorrem na RAS, porém destaca-se o papel da água nesse modelo que é um meio necessário para o transporte de íons hidroxilas e alcalinos exigidos na reação. Além

disso, o gel formado absorve a água causando a expansão do gel. Considera-se também que existem íons Cálcio necessários para o desenvolvimento da reação.

Quanto ao formato do agregado, considera-se o formato esférico, não muito adequado a agregados naturais, mas com certa aproximação para partículas de vidro utilizadas neste trabalho. Os agregados são uniformemente distribuídos e considera-se a dissolução da sílica no sentido radial para dentro, a partir da superfície. Nesse caso todas as partículas são consideradas reativas.

No modelo de Bazant e Steffens (2000) (FIGURA 7) é criada uma célula cúbica representativa, de lado S , com diâmetro D , raio z da partícula de vidro remanescente e δ_c é a espessura da região que acomoda o gel formado pela reação.

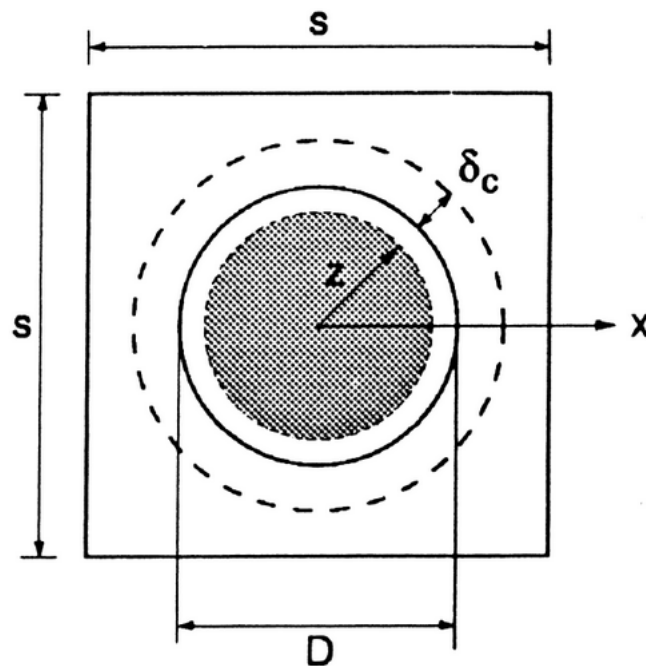


Figura 7: Modelo de partícula proposta por Bazant e Steffens (2000)

FONTE: (BAZANT; STEFFENS, 2000)

Considerando o modelo da partícula descrito anteriormente, Bazant e Steffens (2000) propôs que a concentração de sílica seja solução da equação de difusão no estado estacionário:

$$x^{-2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial \xi_w}{\partial x} \right) = 0, \quad (17)$$

onde ξ_w é a concentração de sílica. As condições de contorno consideradas para a equação (17) são dadas por:

$$\xi_w = w_s F(\bar{x}), \quad F(\bar{x}) = \frac{1 - (2z/D\bar{x})}{(2z/D)}, \quad \bar{x} = \frac{2x}{D}, \quad (18)$$

sendo que w_s é a concentração de água nos poros da partícula, $F(\bar{x})$ é o perfil adimensional da concentração e \bar{x} coordenada radial adimensional.

Bazant e Steffens (2000) apresentou como resultados a relação entre o diâmetro da partícula e a concentração de gel, pressão e umidade. Observa-se que quanto menor o diâmetro da partícula, maior é a formação de gel devido à RAS.

Esse estudo cria uma relação entre o tamanho do agregado e a concentração de gel formado pela RAS, por meio de processos difusivos. No entanto, o modelo não prevê consequências estruturais decorrentes da reação.

Bazant, Zi e Meyer (2000) desenvolveram um segundo modelo utilizando a mecânica da fratura para prever o tamanho do agregado que maximiza os feitos da RAA. Nesse contexto, os autores determinam as tensões nas falhas na região de transição agregado/argamassa e estipulam a variável dano dada por:

$$D = \frac{A_s}{s^2} \quad (19)$$

sendo A_s a área da fissura e s o tamanho do espaço vazio esférico em uma célula cúbica. Dessa forma, os autores determinam e avaliam a propagação de uma fissura.

3.3.6 Modelo de Suwito *et al.* (2002)

Nesta pesquisa elabora-se um modelo matemático capaz de determinar a máxima expansão causada pela RAA, o chamado efeito péssimo da RAA. Para isso, o modelo conta com duas etapas. Na primeira é considerado um modelo difusivo, descrito pela lei de Fick, para os íons hidróxido e alcalinos na solução porosa do concreto. O gel formado se permeia na matriz porosa de acordo com a lei de Darcy. Na segunda

etapa o concreto é considerado como um material compósito de duas fases, onde a expansão é determinada pelo aumento da pressão causada pela expansão do gel em agregados de diferentes tamanhos.

Neste modelo, consideram-se dois processos de difusão opostos. O primeiro trata-se da difusão dos íons na superfície do agregado e o segundo trata-se da difusão do gel formado pela RAS na região de transição entre agregado e argamassa.

De acordo com este modelo, quanto menor o tamanho do agregado, maior será a expansão devido à RAA, pois aumenta-se a área superficial. Entretanto, o tamanho do agregado pode ser tão pequeno que os produtos possam ser acomodados na região de transição sem que ocorra expansão. Levando-se em conta a porosidade da região de transição e o tamanho do agregado conjuntamente, pode-se obter os parâmetros que maximizam o efeito da RAA.

Uma replicação pode ser feita, considerando-se o modelo anterior, obtendo uma estrutura maior (FIGURA 8). Nesse caso, associa-se cada agregado com sua região de transição é aproximado por uma célula esférica.

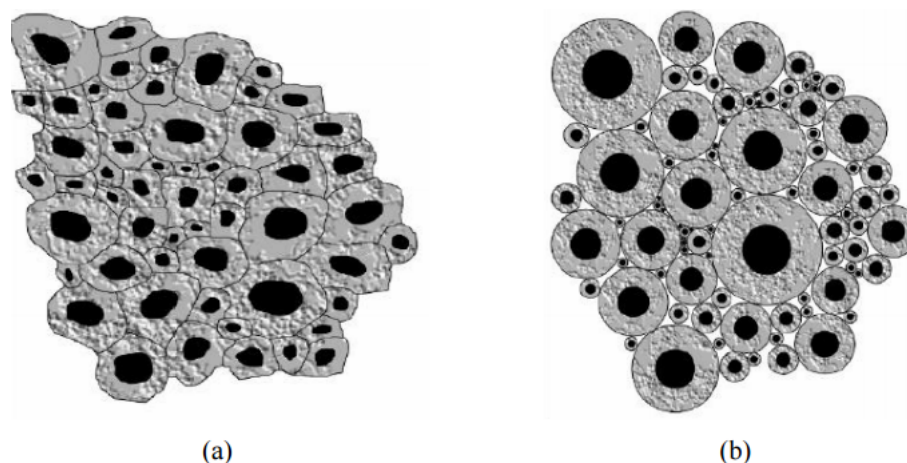


Figura 8: Representação esquemática do modelo - vários elementos

FONTE: (SUWITO *et al.*, 2002)

Suwito *et al.* (2002) determina a expansão devido aos efeitos da RAA considerando as propriedades efetivas do material, bem como o volume dos agregados que

reagiram, volume do gel formado e o volume do gel absorvido pela região de transição. Esses volumes são determinados pelas equações de difusão descritas no processo. Além disso, temperatura e a umidade não são considerados nesse modelo.

3.4 MODELOS MESOSCÓPICOS

Poucos pesquisadores têm desenvolvido trabalhos nesta linha. Porém, as pesquisas desenvolvidas estão voltadas para a interação entre a matriz de concreto e o gel formado pela RAS. A abordagem mesoscópica leva em conta a distribuição do tamanho e da localização do agregado reativo, o qual é representado geralmente por uma malha de elementos finitos em uma escala experimental (a escala do modelo é a mesma do experimento). Dois trabalhos foram criados na linha mesoscópica, o trabalho de Comby-Peiot *et al.* (2009) e o de Dunant e Scrivener (2010).

3.4.1 Modelo de Comby-Peiot *et al.* (2009)

Comby-Peiot *et al.* (2009) apresentam um modelo mesoscópico tridimensional que descreve o dano causado pela RAS no concreto. No modelo é gerado uma estrutura argamassa-agregado baseada em uma malha de elementos finitos tridimensional. Uma amostra heterogênea é apresentada na Figura 9. As duas fases do modelo mesoscópico são compostas por partículas de agregados e pasta de cimento, onde o agregado é considerado como puramente elástico linear e a pasta de cimento comporta-se como um material dano-elástico. As partículas de agregado distribuídas aleatoriamente tem um acréscimo de volume com a formação do gel. Este modelo reproduz a RAS e a progressiva degradação do material com certa precisão (PAN *et al.*, 2012).

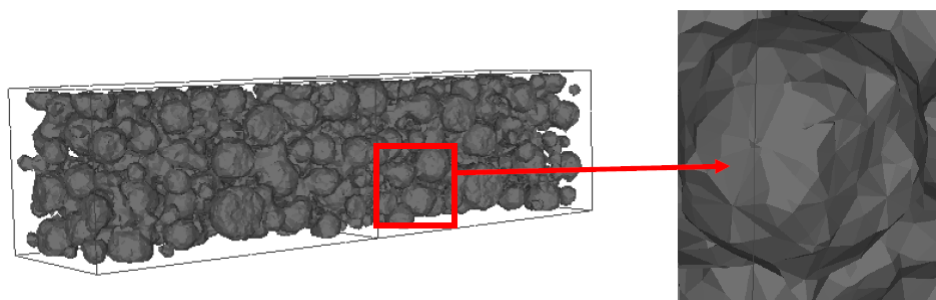


Figura 9: Esqueleto de agregado gerado no modelo mesoscópico

FONTE: (COMBY-PEIROT *et al.*, 2009)

Neste caso, são implementados modelos tridimensionais, onde se estuda o efeito da RAS nas estruturas. Entretanto, é utilizada a variável dano criada por Mazars (1986) para identificar a deterioração da estrutura devido à RAS, não sendo criada uma variável para o dano dependente dos parâmetros envolvidos na reação.

3.4.2 Modelo de Dunant e Scrivener (2010)

O modelo criado por Dunant e Scrivener (2010) utiliza uma interface computacional para gerar a estrutura onde serão simulados os efeitos da RAS. O modelo consiste em gerar uma estrutura que se aproxima do elemento representativo do concreto, calculando por meio de iterações as expansões e como consequência dessas expansões, o dano. Com o dano, as propriedades macroscópicas do material são obtidas. Esse passo descrito anteriormente é calculado diversas vezes para obter as propriedades do material danificado.

O modelo utilizado na simulação é uma seção transversal da barra de argamassa com dimensão $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$, utilizando agregados esféricos como forma de simplificação (FIGURA 10). Adicionalmente, as simulações são realizadas utilizando o Método dos Elementos Finitos.

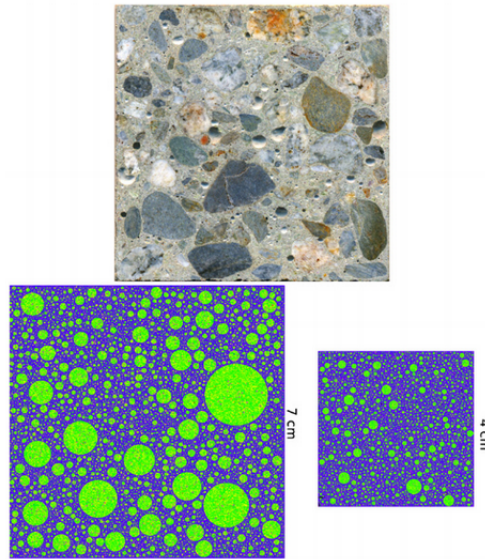


Figura 10: Representação esquemática do modelo

FONTE: (DUNANT; SCRIVENER, 2010)

Como resultados, obtêm-se a mesma malha com as distribuições das tensões sobre os agregados, gerando uma compressão na argamassa (FIGURA 11). Observa-se que como o gel é formado na região de transição a tensão é maior nessa área.

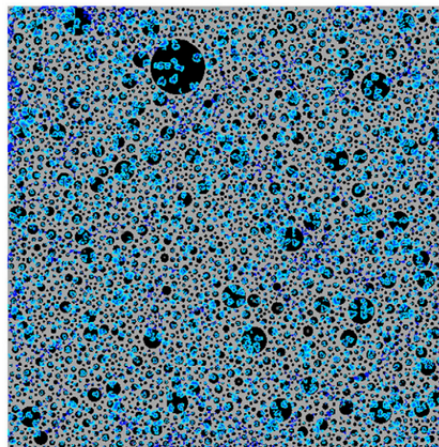


Figura 11: Resultado da tensão e compressão no modelo criado

FONTE: (DUNANT; SCRIVENER, 2010)

O trabalho de Dunant e Scrivener (2010) não desenvolve um modelo de dano propriamente dito. O dano é estipulado por meio da expansão causada pela RAS

do material em estudo. O trabalho cria um modelo capaz de prever a evolução das propriedades mecânicas do material estudado devido à RAS.

3.5 MODELOS MACROSCÓPICOS

Alguns modelos têm sido desenvolvidos nesta escala para analisar o efeito global da RAS em uma estrutura de concreto. Estes modelos têm como foco principal o estudo dos campos de deslocamentos e tensões, o dano e fissuras causadas pelo processo da RAS. Os modelos macroscópicos são aplicáveis na predição da durabilidade e estabilidade de uma estrutura de concreto. Muitos dos trabalhos são formulados em termos de elementos finitos juntamente com os processos químicos e efeitos mecânicos. Nesta linha pode-se citar os trabalhos de: Comi, Fedele e Perego (2009), Huang e Pietruszczak (1996), Saouma e Perotti (2006), Multon, Seignol e Toutlemonde (2006) e Lopes (2004) entre outros.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

De acordo com Atkins e Paula (2006) a velocidade das reações químicas são influenciadas pela temperatura e pela concentração dos reagentes e algumas vezes dos produtos. Considere uma reação do tipo



onde A e B são os reagentes e C e D são os produtos.

Desta maneira, pode-se escrever que a velocidade de consumo instantânea de um dos reagentes, num certo instante, é $-d[R]/dt$, sendo [R] a concentração de um dos reagentes. Considere [P] como a concentração de um dos produtos, então a velocidade de formação de [P], é dada por $d[P]/dt$.

Muitas vezes verifica-se que a velocidade de uma reação é proporcional às concentrações dos reagentes elevadas a certas potências. Assim, tem-se que a velocidade v da reação é dada por

$$v = k[A]^a[B]^b \dots \quad (21)$$

sendo que a ordem global da reação é definida por $a + b + \dots$. Os valores para a, b, \dots nem sempre são inteiros e são obtidos de maneira experimental.

Quando a concentração dos reagentes, exceto de um deles, está em excesso, pode-se considerar como aproximação, que a concentração desses reagentes é constante ao longo do tempo. Na reação dada em (20), considere a concentração de B em excesso (constante), logo pode-se escrever

$$v = k'[A], \quad k' = k[B]_0, \quad (22)$$

onde $[B]_0$, é a concentração constante do reagente B, fazendo com que a equação tenha a forma de uma lei de velocidade de primeira ordem. Como essa lei de velocidade foi simplificada a primeira ordem, denomina-se a eq. (22) como lei de velocidade de pseudoprimera ordem (ATKINS; PAULA, 2006).

4.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA POR DIFUSÃO

4.2.1 Composição das Misturas

De acordo com Incropera *et al.* (2008) uma mistura é constituída por dois ou mais constituintes químicos (espécies) e a quantidade de qualquer espécie i é quantificada em termos de sua concentração mássica ρ_i kg/m³. Com ρ_i representando a massa da espécie i por unidade de volume da mistura, a densidade da mistura é dada por

$$\rho = \sum_i \rho_i. \quad (23)$$

A quantidade da espécie i em uma mistura pode ser quantificada em termos de sua fração mássica

$$m_i = \frac{\rho_i}{\rho}. \quad (24)$$

4.2.2 Lei de Fick da Difusão

A lei de Fick para a transferência da espécie A em uma mistura de A e B , escrita na forma vetorial, é dada por:

$$\vec{j}_A = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} m_A, \quad (25)$$

onde:

\vec{j}_A é o fluxo mássico difusivo da espécie A , kg/(s·m²);

D_{AB} é a difusividade mássica binária, m²/s;

$\rho = \rho_A + \rho_B$ é a densidade, kg/m³;

m_A fração mássica da espécie A .

Desta maneira, \vec{j}_A representa a quantidade de A que é transferida por difusão por unidade de tempo e por unidade de área perpendicular à direção de transferência.

O fluxo mássico de uma espécie é definido como o fluxo total em relação a um sistema de coordenadas fixo. Considerando uma mistura de A e B , o fluxo mássico absoluto da espécie A é definido por:

$$\vec{n}_A'' \equiv \rho_A \vec{v}_A \quad (26)$$

onde:

\vec{v}_A é a velocidade média de todas as partículas de A em um determinado ponto;

ρ_A densidade de A .

Da mesma maneira pode-se escrever a mesma relação para B :

$$\vec{n}_B'' \equiv \rho_B \vec{v}_B. \quad (27)$$

Uma velocidade mássica média pode ser obtida para a mistura:

$$\rho \vec{v} = \vec{n}_A'' + \vec{n}_B'' = \rho_A \vec{v}_A + \rho_B \vec{v}_B \quad (28)$$

fornecendo

$$\vec{v} = m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B. \quad (29)$$

Definindo o fluxo mássico de A em relação a velocidade mássica da mistura, tem-se

$$\vec{j}_A \equiv \rho_A (\vec{v}_A - \vec{v}) \quad (30)$$

de onde vem que

$$\vec{n}_A'' = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} m_A + m_A (\vec{n}_A'' + \vec{n}_B''). \quad (31)$$

Esta última equação apresenta uma contribuição difusiva (devida ao movimento mássico de A em relação ao movimento mássico da mistura) e uma contribuição advectiva (devida ao movimento mássico de A com o movimento mássico da mistura).

Analogamente para B , tem-se

$$\vec{n}_B'' = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} m_B + m_B (\vec{n}_A'' + \vec{n}_B''). \quad (32)$$

4.2.3 Conservação de espécies em um meio estacionário

Em um determinado volume de controle, a espécie A pode entrar ($\dot{M}_{A,ent}$) e sair ($\dot{M}_{A,sai}$) devido ao movimento do fluido através da superfície de controle. A espécie A também pode ser gerada por reação química ($\dot{M}_{A,g}$) e acumulada ($\dot{M}_{A,acu}$) no interior do volume de controle.

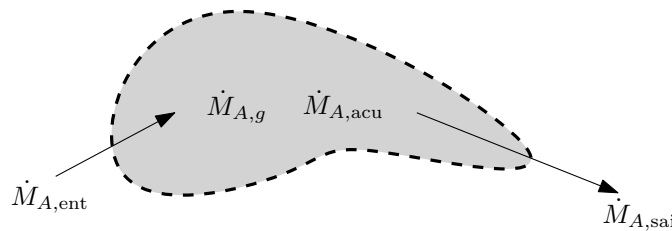


Figura 12: Conservação de massa em um volume de controle

FONTE: Retirado de (INCROPERA *et al.*, 2008)

A equação de conservação de massa pode ser expressa, em termos de taxas, na forma

$$\dot{M}_{A,ent} + \dot{M}_{A,g} - \dot{M}_{A,sai} \equiv \dot{M}_{A,acu}. \quad (33)$$

Reescrevendo a equação anterior para um volume infinitesimal, onde a advecção é considerada desprezível (INCROPERA *et al.*, 2008), ou seja, $\vec{n}_A'' = \vec{j}_A$, tem-se

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_{AB} \frac{\partial m_A}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_{AB} \frac{\partial m_A}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho D_{AB} \frac{\partial m_A}{\partial z} \right) + \dot{n}_A = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \quad (34)$$

que pode ser escrita como

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho D_{AB} \vec{\nabla} m_A) + \dot{n}_A = \frac{\partial \rho_A}{\partial t}. \quad (35)$$

Quando é levado em consideração a contribuição advectiva (CREMASCO, 2002),

tem-se

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho D_{AB} \vec{\nabla} m_A) + \dot{n}_A = \text{div}(\rho_A \vec{v}) + \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \quad (36)$$

ou ainda

$$\vec{\nabla} \cdot (D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A) + \dot{n}_A = \text{div}(\rho_A \vec{v}) + \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \quad (37)$$

uma vez que $m_A = \frac{\rho_A}{\rho}$.

No caso de sólidos porosos, pode-se reescrever a equação acima como:

$$\vec{\nabla} \cdot \left(D_{AB} \frac{\varepsilon_p}{\tau} \vec{\nabla} \rho_A \right) + \dot{n}_A = \text{div}(\rho_A \vec{v}) + \frac{\partial \rho_A}{\partial t}. \quad (38)$$

onde

τ é a tortuosidade (adimensional) - propriedade de uma curva;

ε_p é a porosidade (adimensional) - característica de um material com poros.

Satterfield e Sherwood (1963) sugerem os valores para τ e ε_p como 4,0 e 0,5 respectivamente, quando não há experimentos que estipulem estes valores para um determinado material. Segundo os mesmos autores, podem existir líquidos no interior dos poros.

4.3 MODELOS DE DANO

O dano não é uma grandeza física diretamente mensurável e pode ser determinada pela redução de uma determinada propriedade mecânica do material.

Muitos modelos foram propostos para diferentes situações. Dentre eles pode-se citar os modelos de Murakami (1981) e Kachanov (1984) que estudaram a deterioração lenta de materiais, Mazars (1986) para estruturas de concreto armado sob carregamento. Mais detalhes sobre estes modelos e outros modelos podem ser encontrados em Guello (2002).

Os modelos de dano podem ser classificados como escalares ou isotrópicos e anisotrópicos. Os modelos escalares são simples e têm um número de parâmetros

reduzido a se identificar. Os modelos anisotrópicos são representados por grandezas tensoriais, resultando em uma complexidade maior.

Neste trabalho, o objetivo principal, é formular um modelo de dano para a RAS utilizando como parâmetros as variáveis envolvidas na cinética química e difusão. A princípio o modelo será escalar ou isotrópico.

5 MODELO PARA O DANO QUÍMICO DEVIDO À RAS

O modelo proposto foi elaborado em três fases. Na primeira fase, por meio de equações diferenciais, baseadas nas equações que descrevem a RAS determina-se uma função para calcular a quantidade de gel formado com a quebra das ligações siloxano e silanol. A segunda fase constitui de um modelo difusivo, levando em consideração a quantidade de gel formado na primeira fase, o que nos leva a terceira fase que é um modelo de dano baseado na distribuição do gel em um ERV.

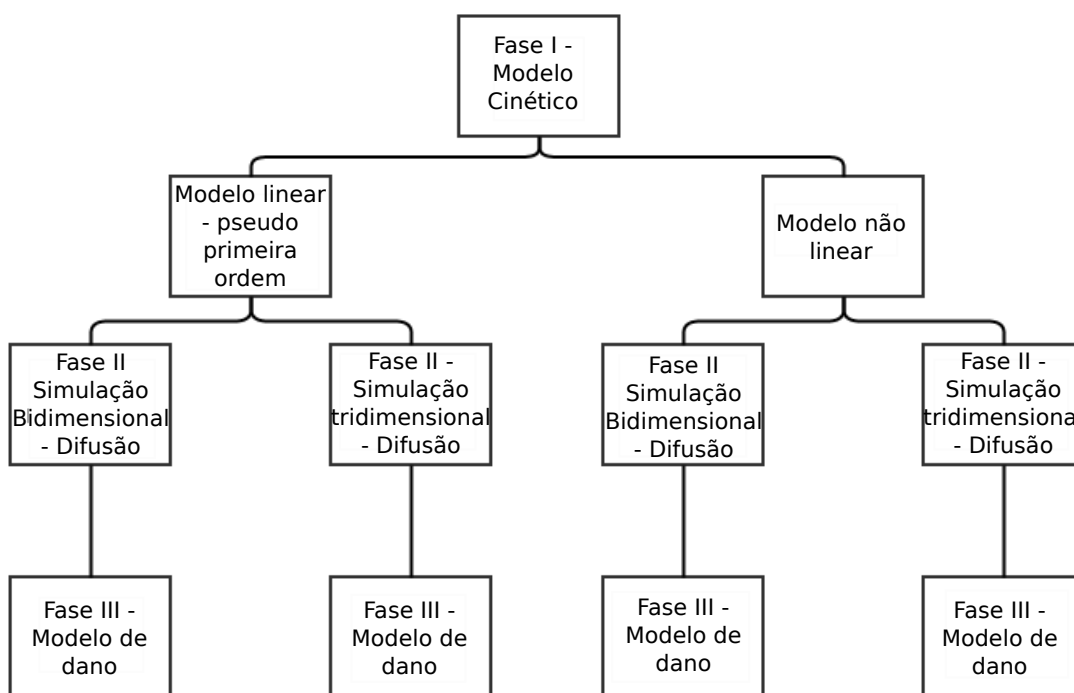


Figura 13: Diagrama descrevendo o modelo criado

FONTE: O autor

No diagrama da Figura 13, a primeira fase será abordada considerando-se um sistema linear de pseudo-primeira ordem, bem como um modelo não linear envolvendo todos os reagentes presentes na reação química. Para cada uma dessas situações,

será implementado um modelo bidimensional e tridimensional de difusão, bem como um modelo de dano. A descrição detalhada de cada etapa será feita nas seções seguintes.

Antes de entrar nas respectivas fases do modelo, algumas considerações/simplificações sobre o modelo serão feitas, e são justificadas com suas respectivas referências ao longo da próxima seção.

1. A umidade não é tratada aqui, visto que para o desenvolvimento da reação, são necessários altos índices de umidade. Sendo assim, o modelo proposto utiliza altos índices de umidade;
2. A temperatura não foi considerada como uma variável do problema, entretanto as constantes obtidas na primeira fase determinam a velocidade com que a reação ocorre que está ligada diretamente com a temperatura;
3. Considera-se apenas uma quebra das ligações na fase da cinética química;
4. A variação da concentração de Gel após 60 dias é praticamente constante;
5. A distribuição do gel no ERV é tratado por um processo de difusão;
6. Considera-se a cinética das reações químicas envolvidas no sentido de incluir os resultados da primeira fase na segunda fase;
7. A reação química é considerada de pseudo-primeira ordem e de ordem superior;

O modelo que será apresentado é um modelo teórico, onde são consideradas algumas características dos modelos da literatura, porém trazendo como resultado final uma associação entre a densidade do gel formado na reação e o dano químico.

5.1 FASE I - FORMAÇÃO DO GEL

Para entender melhor o modelo criado, considera-se um elemento representativo do concreto. Na Figura 14, encontra-se uma representação esquemática do modelo

que será simulado. Retirando-se um bloco de concreto cúbico de dimensões 100 mm × 100 mm × 100 mm, obtém-se um ERV no qual será feita a simulação. A princípio será considerado apenas um modelo bidimensional com dimensão de 100 mm × 100 mm.

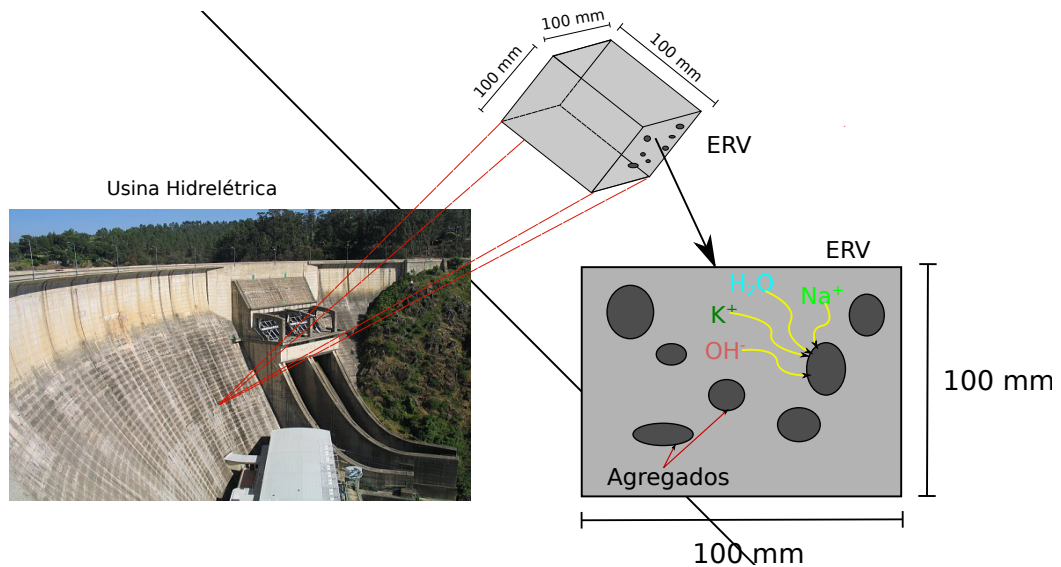
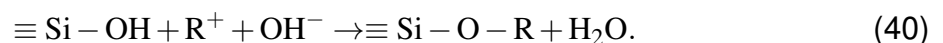
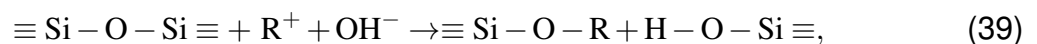


Figura 14: Representação esquemática do modelo que será simulado

FONTES: O autor

Nesta etapa, entende-se que a formação do gel da RAS depende da concentração dos reagentes presentes no concreto, ou seja, devem existir íons alcalinos livres, íons hidroxila, sílica e água. Dessa forma o gel é formado por duas reações principais, como afirma Glasser (1979). Essas reações são dadas por:



Partindo dessas equações, observa-se que o gel é formado nas duas fases da reação. Desta maneira, utilizando os princípios da cinética química, pode-se escrever as seguintes equações:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B]_0[C]_0, \quad (41)$$

$$\frac{d[X_{\text{sil}}]}{dt} = k_1[A][B]_0[C]_0 - k_2[X_{\text{sil}}][B]_0[C]_0, \quad (42)$$

$$\frac{d[X_{\text{gel}}]}{dt} = k_1[A][B]_0[C]_0 + k_2[X_{\text{sil}}][B]_0[C]_0, \quad (43)$$

onde:

[A] é a concentração de sílica;

[B]₀ é a concentração de íons hidroxila;

[C]₀ é a concentração de álcalis;

[X_{gel}] é a concentração de gel formada;

[X_{sil}] é a concentração de silanol formado;

k_1 e k_2 são constantes de velocidade.

Neste modelo deveriam ser consideradas as taxas de variação para os íons hidroxila e também para os álcalis. Entretanto, a existência de ambos é uma condição necessária para que a reação ocorra. Logo, por hipótese para este modelo, considera-se as respectivas concentrações como constantes ao longo do tempo, o que caracteriza essa reação como uma reação de pseudo-primeira ordem, da mesma maneira como é considerado no trabalho de Kurtis, Collins e Monteiro (2002). Esta é uma simplificação proposta para o modelo, uma vez que trabalhar com reações de terceira ordem tornaria o modelo excessivamente complexo.

Na equação (41) a velocidade com que a sílica é consumida é proporcional ao produto das concentrações de íons hidroxila, álcalis e sílica presentes em um instante de tempo t .

Na equação (42) a concentração de silanol ao longo do tempo é proporcional à sua formação na primeira etapa da reação química, dada pela equação (39) e pelo consumo na segunda etapa, representado pela equação (40).

Na formação do gel, representada pela equação (43), observa-se que o gel é formado tanto na reação dada pela equação química (39) quanto na equação (40).

Como as quantidade B (íons hidroxila) e C (álcalis) foram consideradas constantes ao longo do tempo, obtém-se um sistema de equações diferenciais de primeira ordem:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} [A] \\ [X_{\text{sil}}] \\ [X_{\text{gel}}] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\alpha & 0 & 0 \\ \alpha & -\beta & 0 \\ \alpha & \beta & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [A] \\ [X_{\text{sil}}] \\ [X_{\text{gel}}] \end{bmatrix} \quad (44)$$

onde $\alpha = k_1[B]_0[C]_0$ e $\beta = k_2[B]_0[C]_0$. As condições iniciais para o problema são: $[A](0) = A_0$, ou seja, a quantidade inicial de sílica disponível no início da reação é dada por A_0 . Sendo o agregado reativo este possui uma quantidade inicial de ligações do tipo silanol, ou seja, a concentração de silanol inicial é $[X_{\text{sil}}](0) = X_0$. A concentração inicial de gel é igual a zero, ou seja, $[X_{\text{gel}}](0) = 0$.

Resolvendo o sistema acima utilizando autovalores e autovetores, encontram-se os autovalores para a matriz associada ao sistema: $\lambda_1 = -\alpha$, $\lambda_2 = -\beta$ e $\lambda_3 = 0$, associado aos autovetores $v_1 = [(\beta - \alpha)/\alpha, 1, (\alpha - 2\beta)/\alpha]'$, $v_2 = [0, -1, 1]'$ e $v_3 = [0, 0, 1]'$ que fornecem a solução para o sistema:

$$[A](t) = A_0 e^{-\alpha t}, \quad (45)$$

$$[X_{\text{sil}}](t) = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}) + X_0 e^{-\beta t}, \quad (46)$$

$$[X_{\text{gel}}](t) = A_0 \left[2 + \frac{1}{k_2 - k_1} [(k_1 - 2k_2)e^{-\alpha t} + k_1 e^{-\beta t}] \right] + X_0 (1 - e^{-\beta t}). \quad (47)$$

As constantes de proporcionalidade foram determinadas a partir de dados obtidos experimentalmente por Larive (1997). A autora realizou experimentos com três séries de ensaios, sendo as duas primeiras com 3 prismas e a última com 9 prismas. A primeira série foi realizada com temperatura de 38° C e as duas últimas com 60° C. Como resultado desse experimento obteve-se as curvas de evolução temporal da expansão longitudinal e também da variação de massa. Observa-se que a partir dos 60 dias, a variação de massa torna-se praticamente constante.

Neste trabalho as constantes foram obtidas utilizando-se os resultados experimen-

tais fornecidos no trabalho de Larive (1997). Foram utilizados os valores de $k_1 = 0,1$ e $k_2 = 0,2$, relacionando a variação de massa com a formação do gel, ou seja, foi considerado como constante a concentração do gel após os 60 dias. Ressalta-se que os resultados obtidos por Larive (1997), resultam de um experimento acelerado para testar o efeito de diferentes temperaturas na cinética da reação.

Noa figura 15, observa-se que a concentração de gel é uma curva crescente que se aproxima de $2A_0 + X_0$. Isto se justifica pelo fato de que o consumo de íons é proporcional ao consumo de sílica, ou seja, na proporção de 1:1. Com a concentração inicial de silanol, completa-se a concentração final de gel que é de $2A_0 + X_0$.

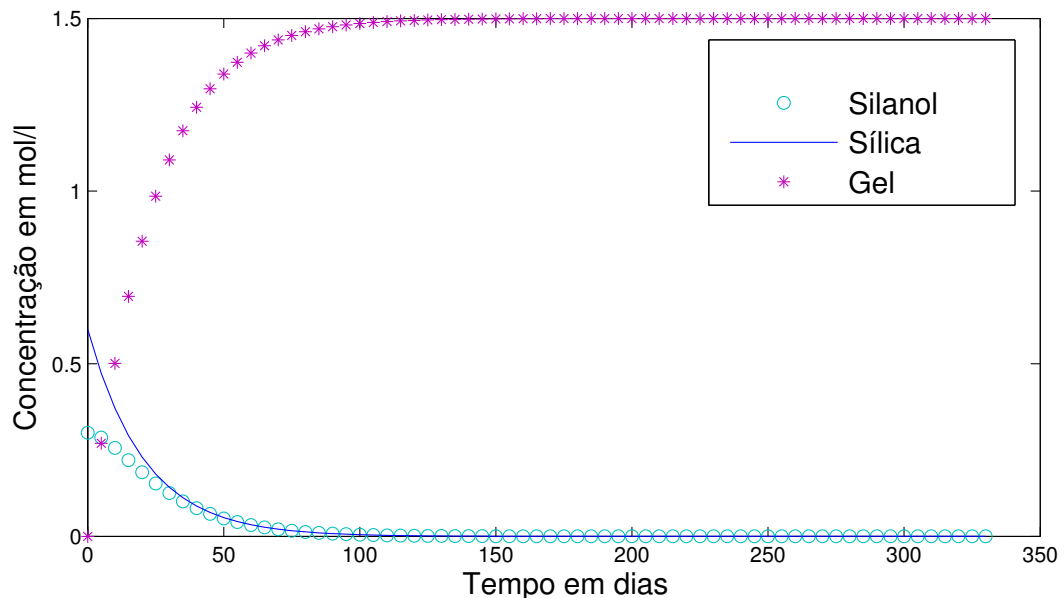


Figura 15: Concentração dos reagentes e produtos envolvidos na reação obtidas nas equações (45), (46) e (47)

FONTE: O autor

Essas funções foram obtidas analiticamente, por meio de uma simplificação das equações químicas envolvidas. Entretanto, considerou-se também os íons hidroxila, sódio e potássio como variáveis, obtendo-se o seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B][C], \quad (48)$$

$$\frac{d[X_{\text{sil}}]}{dt} = k_1[A][B][C] - k_2[X_{\text{sil}}][B][C], \quad (49)$$

$$\frac{d[X_{\text{gel}}]}{dt} = k_1[A][B][C] + k_2[X_{\text{sil}}][B][C], \quad (50)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B][C] - k_2[X_{\text{sil}}][B][C], \quad (51)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_1[A][B][C] - k_2[X_{\text{sil}}][B][C], \quad (52)$$

Resolvendo as equações (48-52) com o uso do MATLAB[®], obtém-se a seguinte distribuição dos reagentes e produtos envolvidos na reação.

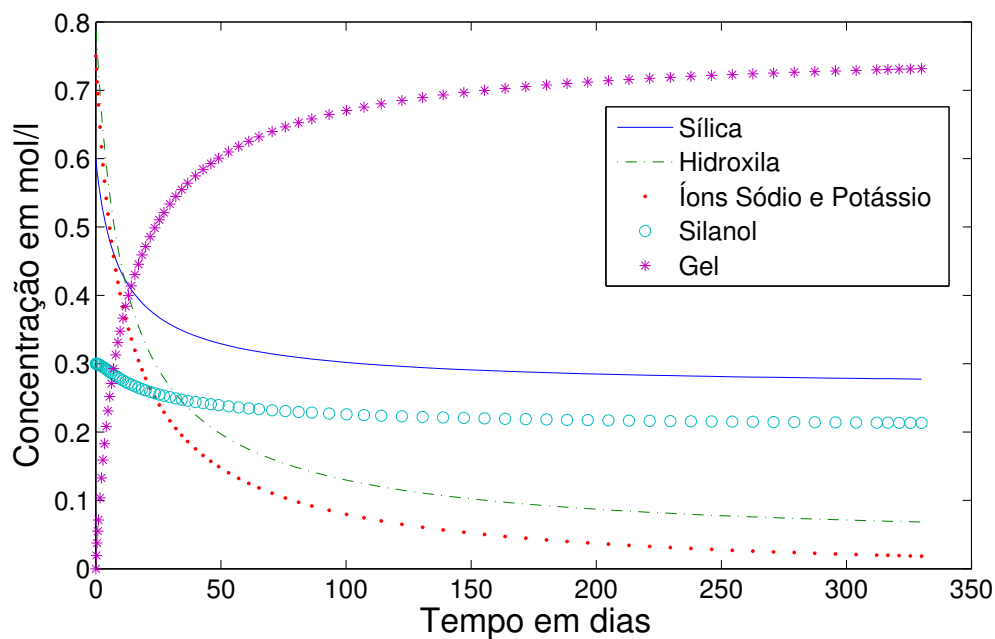


Figura 16: Concentração dos reagentes e produtos envolvidos na reação - resolvendo numericamente as equações (48-52)

FONTE: O autor

Na Figura 16 observa-se que a concentração de gel ao longo do tempo é inferior, quando comparado ao gráfico da Figura 15, isto se deve ao fato de que os íons sódio, potássio e hidroxila regulam a reação, pois a sílica é abundante enquanto que os íons não são. Esses resultados, considerando um sistema não-linear, foram utilizados para

gerar um mapa de dano causado pelo gel nas próximas seções.

5.2 FASE II - DIFUSÃO DO GEL

A modelagem para a difusão do gel na matriz de concreto é feita a um nível mesoscópico, ou seja, o processo difusivo será considerado na região de transição próxima ao agregado. Considerando que haja umidade suficiente para que ocorra a reação e formação do gel, será tratado apenas o processo difusivo do gel em uma matriz porosa que tenha umidade no interior dos seus poros.

Considerando um meio onde há uma mistura binária de duas espécies A (gel) e B (matriz do concreto), a transferência de massa ocorre apenas por difusão, onde a advecção é considerada desprezível. Dessa forma, utiliza-se a equação

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho D_{AB} \vec{\nabla} G) + \dot{n}_A = \frac{\partial \rho_A}{\partial t}, \quad (53)$$

onde

G é a fração mássica da espécie A (gel);

D_{AB} é difusividade mássica binária, (m^2/s);

ρ_A é a massa específica da espécie A (gel), (kg/m^3);

ρ é a massa específica, (kg/m^3);

\dot{n}_A é a taxa mássica de aumento da espécie A por unidade de volume devido às reações químicas, ($kg/(s \cdot m^3)$).

A equação acima pode ser resolvida para fornecer a distribuição de concentrações da espécie A .

Neste modelo, a espécie A será o gel formado pela reação química. Como o meio por onde o gel se difunde é poroso, pode-se alterar a equação de difusão acima para

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\rho D_{AB} \frac{\epsilon_p}{\tau} \vec{\nabla} G \right) + \dot{n}_A = \frac{\partial \rho_A}{\partial t}, \quad (54)$$

onde

ε_p é a porosidade da partícula (adimensional);

τ é a tortuosidade (adimensional);

A taxa mássica de aumento da espécie A, \dot{n}_A neste caso será dada pela quantidade de gel produzida na primeira etapa do modelo, ou seja:

$$n_A = [X_{\text{gel}}](t) = A_0 \left[2 + \frac{1}{k_2 - k_1} [(k_1 - 2k_2)e^{-\alpha t} + k_1 e^{-\beta t}] \right] + X_0(1 - e^{-\beta t}). \quad (55)$$

A forma do agregado em ambos os casos será considerada como elíptica e obtida a partir de uma curva granulométrica do trabalho de Pianezzer (2013). No trabalho de Pianezzer (2013) fez-se o uso de uma curva granulométrica para gerar ERVs com diferentes proporções entre agregados e argamassa. Os ERVs gerados têm agregados no formato elíptico correspondentes às porcentagens de 30%, 40% e 50%. Esses ERVs servirão de base para a simulação da equação de difusão para o gel formado devido à RAS.

Para resolver estes modelos numericamente, as equações são discretizadas em seu domínio pelo MDF e como resposta final obteve-se a densidade de gel na região mesoscópica considerada. Essa densidade será utilizada para determinar o dano químico causado pela reação.

5.3 FASE III - MODELO DE DANO

Com as informações utilizadas na modelagem da reação e difusão, propõe-se o modelo de dano, levando em conta as seguintes considerações. Primeiramente, a densidade do concreto não danificado é dada por:

$$\rho = \rho_c, \quad (56)$$

onde ρ_c é a densidade do concreto. Com a formação e difusão do gel a densidade

$$\tilde{\rho} = \rho_g + \rho_c, \quad (57)$$

sendo ρ_g a densidade do gel formado devido à RAS e $\tilde{\rho}$ a densidade no estado danificado.

Tem-se $\rho = \frac{m}{V}$, sendo m massa e V o volume e ainda $\tilde{\rho} = \frac{m}{V'}$, onde V' é o volume no estado danificado. Utilizando essas relações, obtém-se

$$\rho_g + \rho_c = \frac{m}{V'}, \quad (58)$$

$$\rho_g + \rho_c = \frac{\rho V}{V'}, \quad (59)$$

$$\frac{\rho_g + \rho_c}{\rho} = \frac{V}{V'}, \quad (60)$$

ou ainda,

$$\frac{\rho}{\rho_g + \rho_c} = \frac{V'}{V}. \quad (61)$$

Desta maneira, a equação (61) representa a proporção entre o volume após a formação do gel e o volume inicial. A variação volumétrica Δv é dada por

$$\Delta v = 1 - \frac{\rho}{\rho_g + \rho_c}, \quad (62)$$

ou ainda,

$$\Delta v = 1 - \frac{\rho}{\tilde{\rho}} \quad (63)$$

Utilizando dados experimentais no trabalho de Pesavento *et al.* (2012), pode-se determinar o dano químico D em termos da variação volumétrica. Em Pesavento *et al.* (2012) encontram-se dois resultados experimentais que podem ser usados para a obtenção do dano químico que são apresentados na Figura 17. No trabalho em questão, consideram dois graus distintos da reação e obtêm duas retas de regressão para aproximar o dano sofrido químico sofrido pelas amostras.

Os resultados experimentais foram utilizados nesta pesquisa para calcular o dano. Considerando a equação (64) obtida no resultado experimental por meio de regressão linear:

$$D = \begin{cases} 0, & \text{se } \Delta v \leq 0,001 \\ 2,021\Delta v - 0,195, & \text{se } \Delta v > 0,001 \end{cases} \quad (64)$$

observa-se que o valor para o dano ultrapassa o valor 1, que é quando 100 % do material encontra-se danificado. Para corrigir esse problema e não perder a capacidade de previsão do modelo, altera-se para:

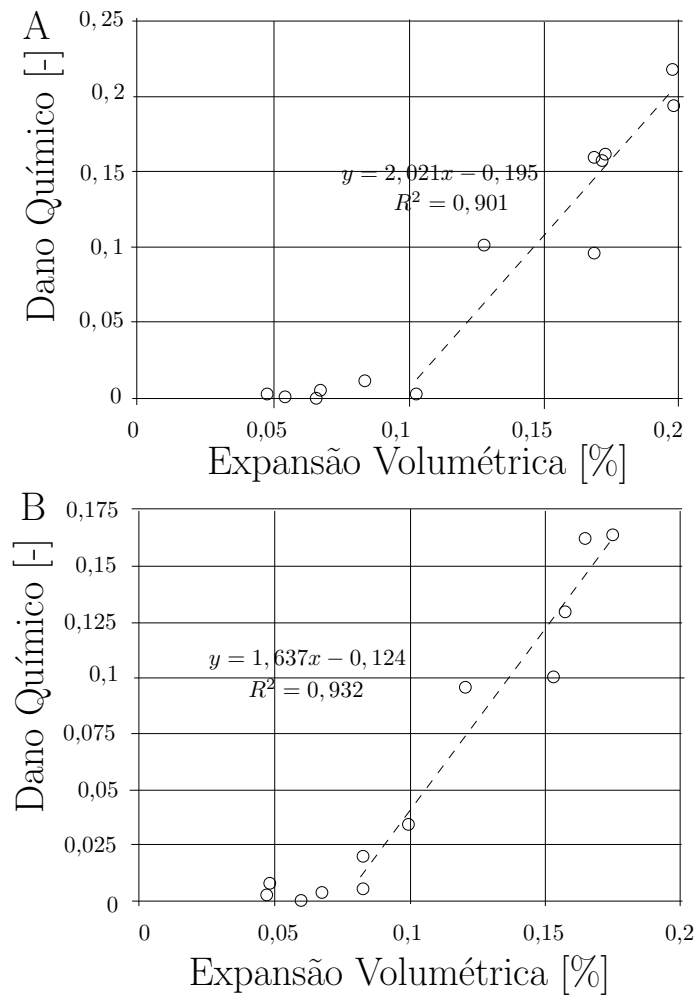


Figura 17: Relação entre a expansão volumétrica e o dano químico obtido em experimentos por em dois diferentes graus de reação

FONTE: Retirado de (PESAVENTO *et al.*, 2012)

$$D = \begin{cases} 0, & \text{se } \Delta v \leq 0,001 \\ \tanh(2,021\Delta v - 0,195), & \text{se } \Delta v > 0,001. \end{cases} \quad (65)$$

A equação (65) descreve o dano químico obtido a partir da densidade do gel acumulado no ERV, sendo os resultados para a densidade foram obtidas das Fases I e II desse modelo.

5.4 VALORES UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO

Para realizar a simulação, primeiramente foi resolvido analiticamente o modelo da Fase I - Formação do Gel. Nessa fase, foram utilizados os seguintes valores para as constantes envolvidas:

Tabela 1: Valores das constantes utilizadas na Fase I - Formação do Gel

Constantes	Valores	Referência
Sílica: A_0	0,6 mol/l	-
Silanol: X_0	0,3 mol/l	-
Íons Alcalinos: $[B]_0$	0,6 mol/l	(KURTIS; COLLINS; MONTEIRO, 2002)
Hidroxilas: $[C]_0$	0,8 mol/l	(KURTIS; COLLINS; MONTEIRO, 2002)
Constante de velocidade: k_1	0,1	(LARIVE, 1997)
Constante de velocidade: k_2	0,2	(LARIVE, 1997)

FONTE: O autor

Os valores da tabela 1 foram utilizados tanto no modelo resolvido analiticamente quanto numericamente. Os valores utilizados para simulação (sem referência), são da mesma ordem de grandeza dos demais encontrados na literatura.

A simulação realizada na Fase II - Difusão do gel é feita em um ERV, que consiste em uma técnica de subdivisão do domínio de maneira que o comportamento mecânico do material estudado não seja comprometido. Essa subdivisão se faz necessária, pois pode-se estudar as propriedades de um determinado material no ERV e replicá-lo, obtendo essas propriedades numa escala maior. No caso do concreto, que apresenta em sua composição agregados graúdos dispostos aleatoriamente, algumas propriedades podem ser obtidas estudando-se apenas o ERV. Há muitas discussões em torno do tamanho adequado de um ERV, sendo que não há um consenso em torno do tamanho ideal (TEIXEIRA, 2012).

Na Fase II - Difusão do gel, foi resolvida a equação da difusão por meio do MDF, cuja discretização se encontra na seção seguinte. A Figura 18 representa o modelo que foi simulado pelo programa no Apêndice B. Foram utilizados três diferentes concentrações de agregado: 30%, 40% e 50% de área de agregado em um ERV com tamanho 10 cm \times 10 cm. Para simulação, considerou-se $\Delta x = \Delta y = 0,04$ cm,

$\Delta t = 1,2175$ dias (calculado em segundos) e os coeficientes de difusão $D_{AB} = 10^{-10}$ cm^2/s na argamassa e $D_{AB} = 10^{-11}$ cm^2/s no agregado. Esse mesmo Δt variação para o tempo foi utilizada na Fase I - Formação do Gel.

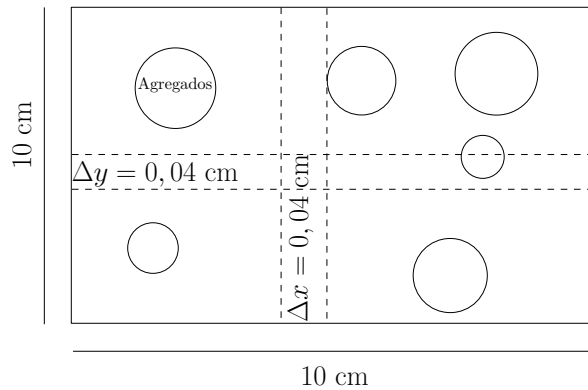


Figura 18: Esquemática do modelo simulado

FONTE: O autor

A densidade inicial do gel foi considerada nula, pelo motivo de não existir gel no ERV no início da simulação. Para o concreto, a densidade considerada foi de 2200 kg/m^3 . A solução da equação da difusão permite encontrar a densidade do gel no ERV simulado e este resultado é utilizado posteriormente no modelo de dano químico. Para o modelo tridimensional características semelhantes foram consideradas e o programa encontra-se disponível no Apêndice C.

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As próximas subseções descrevem os resultados obtidos no modelo formulado anteriormente, bem como a comparação entre os modelos presentes na literatura.

5.5.1 Modelo Bidimensional

A equação (54) foi discretizada pelo Método das Diferenças Finitas explícito para duas dimensões. Considerando que $\phi = \rho_A = \rho G$ obteve-se a seguinte discretização:

$$\frac{\phi_{i,j}^{n+1} - \phi_{i,j}^n}{\Delta t} = D_{AB} \frac{\varepsilon_p}{\tau} \left[\frac{\phi_{i+1,j}^n - 2\phi_{i,j}^n + \phi_{i-1,j}^n}{(\Delta x)^2} + \frac{\phi_{i,j+1}^n - 2\phi_{i,j}^n + \phi_{i,j-1}^n}{(\Delta y)^2} \right] + \frac{n_{a_{i,j}}^{n+1} - n_{a_{i,j}}^n}{\Delta t} \quad (66)$$

onde,

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} \approx \frac{\phi_{i,j}^{n+1} - \phi_{i,j}^n}{\Delta t}, \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \approx \frac{\phi_{i+1,j}^n - 2\phi_{i,j}^n + \phi_{i-1,j}^n}{(\Delta x)^2} \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \approx \frac{\phi_{i+1,j}^n - 2\phi_{i,j}^n + \phi_{i-1,j}^n}{(\Delta y)^2}. \quad (67)$$

Fazendo $s_x = \frac{D_{AB}\epsilon_p\Delta t}{\tau(\Delta x)^2}$ e $s_y = \frac{D_{AB}\epsilon_p\Delta t}{\tau(\Delta y)^2}$, tem-se

$$\phi_{i,j}^{n+1} = \phi_{i,j}^n + s_x[\phi_{i+1,j}^n - 2\phi_{i,j}^n + \phi_{i-1,j}^n] + s_y[\phi_{i,j+1}^n - 2\phi_{i,j}^n + \phi_{i,j-1}^n] + n_{a_i,j}^{n+1} - n_{a_i,j}^n \quad (68)$$

A equação (68) foi resolvida numericamente para um tempo de 10 anos, sendo que os resultados serão utilizados na próxima fase do modelo, a Fase III. Um exemplo da tabela de dados numéricos usados para fazer os mapas de densidade encontra-se no Apêndice D. As condições de contorno foram determinadas como a média dos pontos próximos ao contorno uma vez que a concentração inicial é nula no ERV

Nas Figuras 19, 20 e 21 pode-se observar que a concentração de gel é maior na região próxima aos agregados maiores, onde existem agregados menores próximos. Nesse sentido, observa-se que no modelo formulado por Bazant e Steffens (2000) quanto menor o diâmetro da partícula, maior é a concentração do gel, mostrando certa concordância com os resultados obtidos.

Estes resultados foram obtidos para a difusão apenas do gel formado na superfície do agregado, levando em consideração que a curva foi ajustada para a variação de volume obtida por Larive (1997) com a temperatura constante de 38° C.

Os coeficientes de difusividade foram adotados como $D_{AB} = 10^{-10}$ m²/s na argamassa e $D_{AB} = 10^{-11}$ m²/s no agregado, uma vez que não há resultados experimentais para esse tipo de difusão e também por se tratar de um processo difusivo lento. O coeficiente de difusão do gel no agregado é menor que o coeficiente de difusão na argamassa, uma vez que a porosidade é maior na região de transição agregado/argamassa.

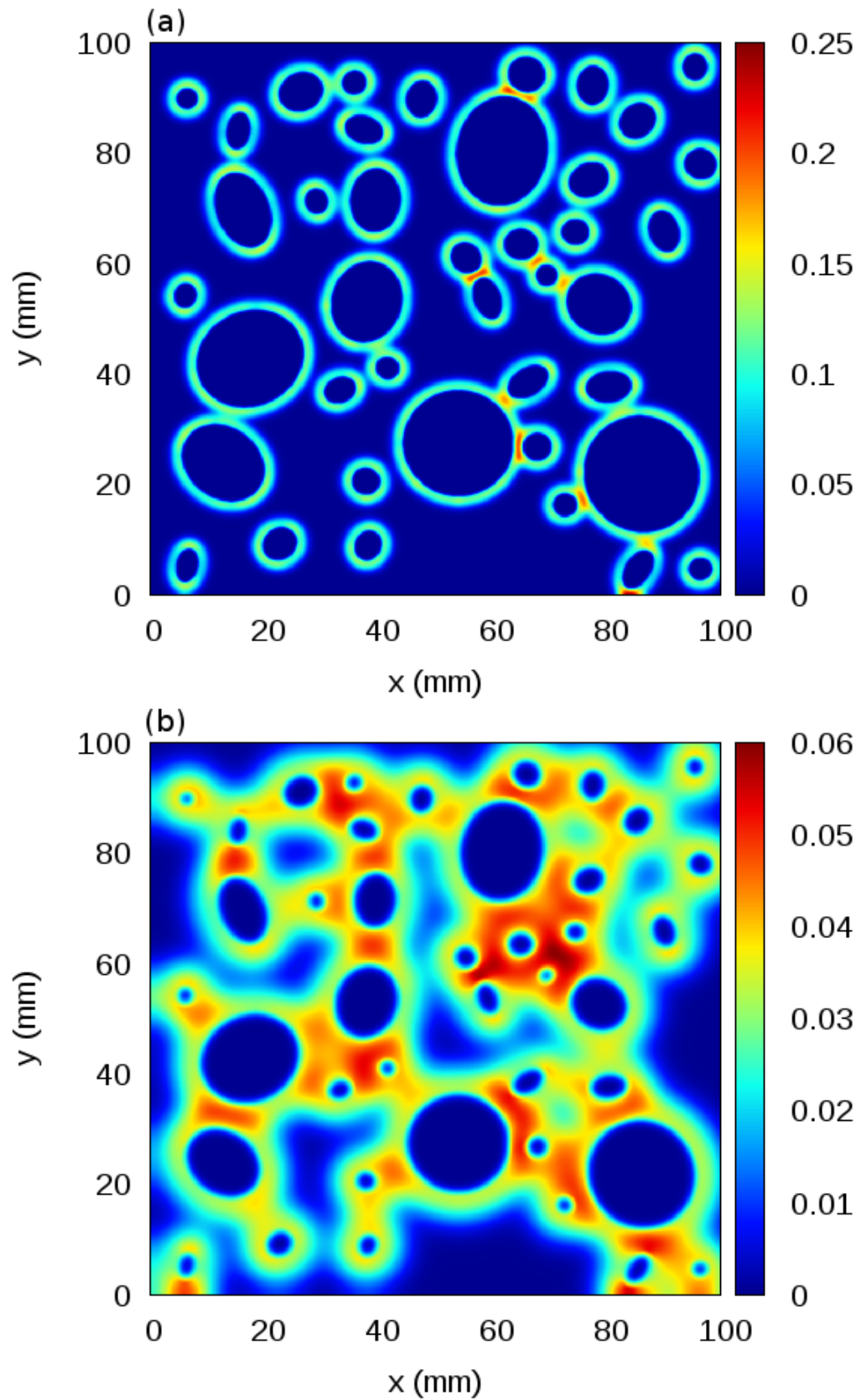


Figura 19: Densidade do gel no ERV com agregados elípticos com 30% de área: (a) distribuição da concentração de gel após 1 ano e (b), após 10 anos.

FONTE: O autor

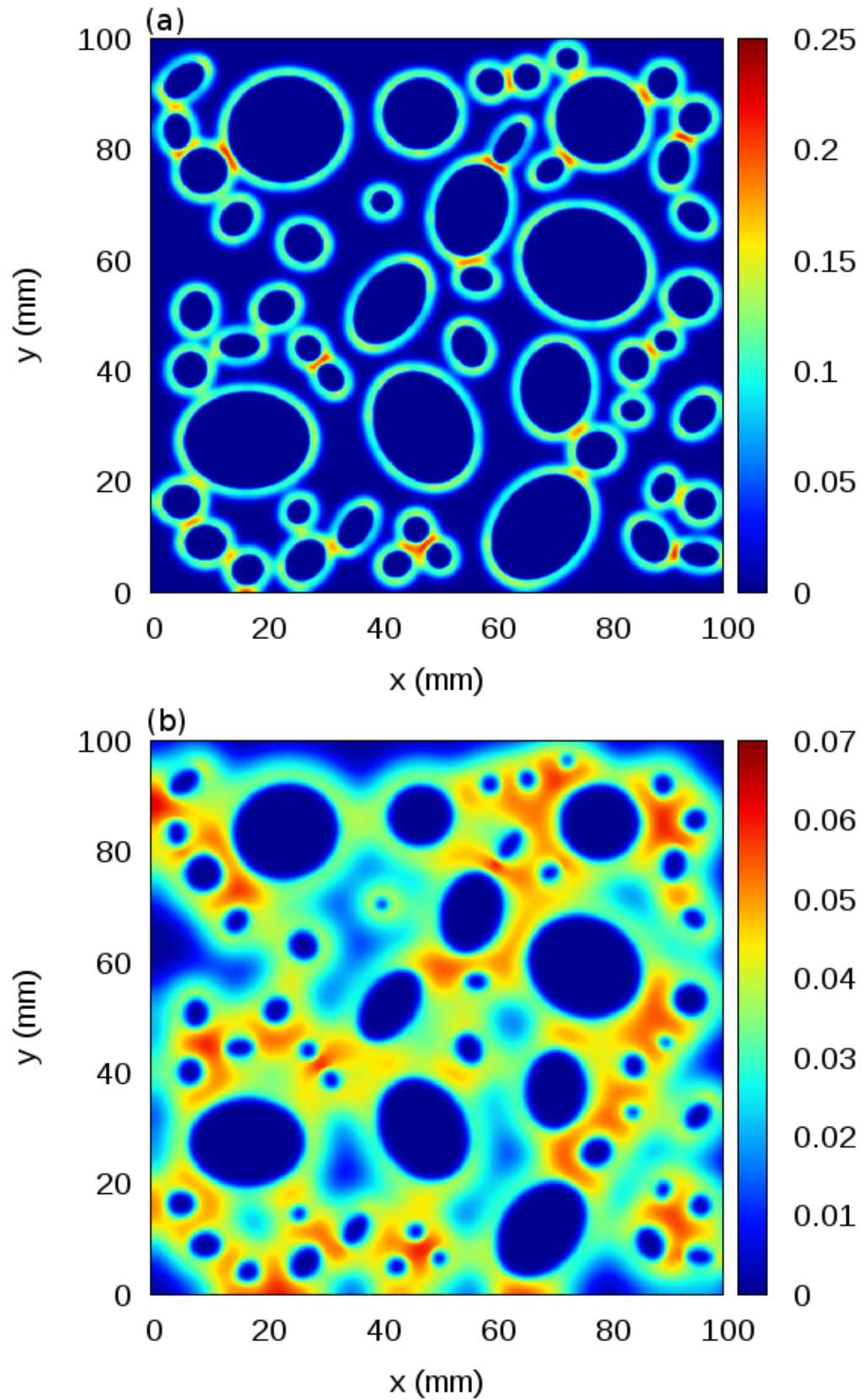


Figura 20: Densidade do gel no ERV com agregados elípticos com 40% de área: (a) distribuição da concentração de gel após 1 ano e (b), após 10 anos.

FONTE: O autor

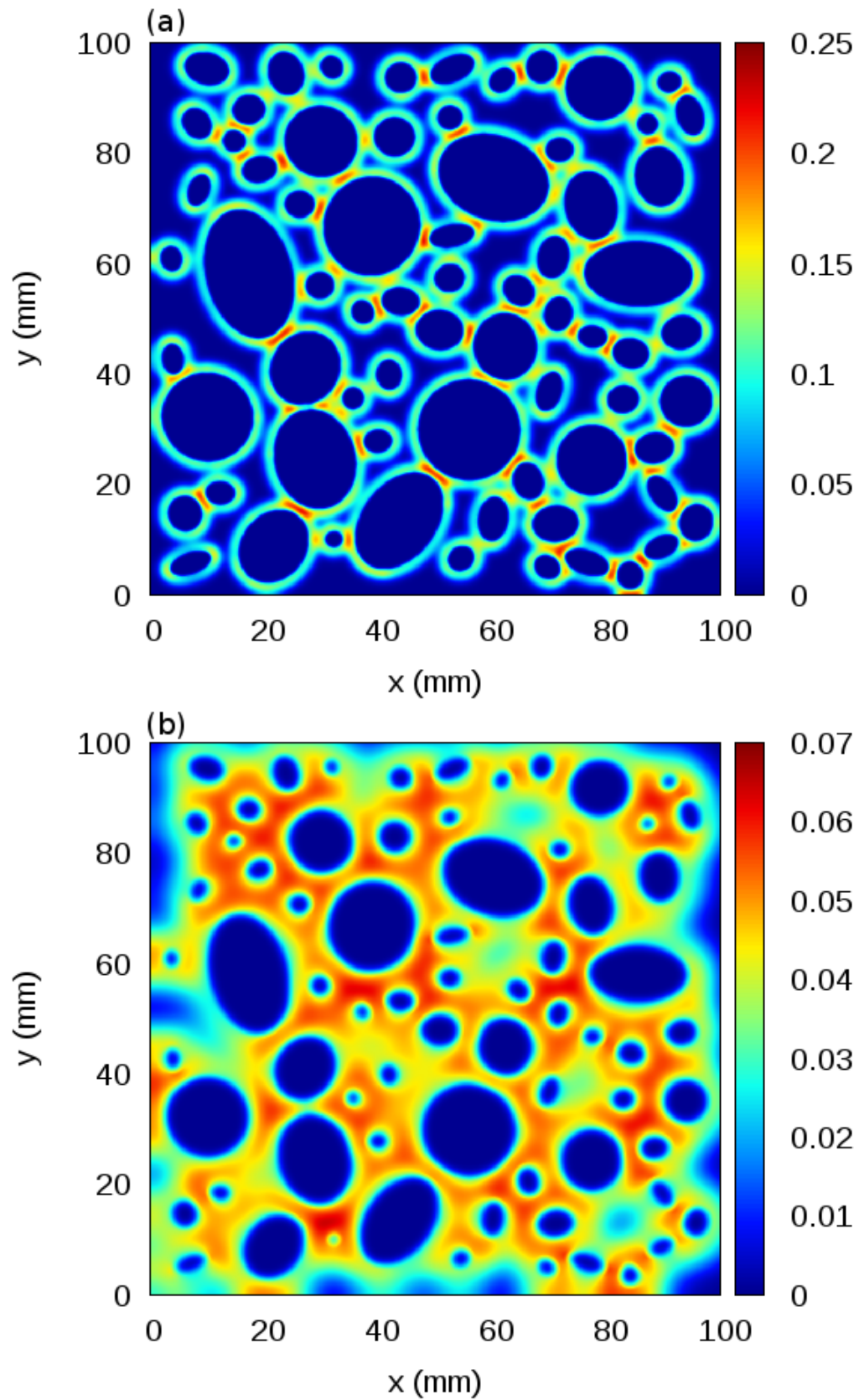


Figura 21: Densidade do gel no ERV com agregados elípticos com 50% de área: (a) distribuição da concentração de gel após 1 ano e (b), após 10 anos.

FONTE: O autor

Observa-se nas Figuras 19, 20 e 21 que há grande formação de gel no primeiro ano da reação, sendo que o mesmo se difunde após 10 anos de reação. Isso se explica devido ao fato de que as constantes utilizadas na Fase I - Formação do Gel - atendem aos resultados experimentais obtidos por (LARIVE, 1997). Por se tratar de ensaios acelerados, a formação do gel tem um crescimento muito acentuado nos primeiros 60 dias, estabilizando após esse período. A diminuição nos valores das constantes da Fase I podem tornar a formação do gel mais lenta, aproximando os resultados desse modelo com o que se observa na realidade, visto que a RAA é uma reação lenta.

Utilizando as relações criadas na Fase III - Modelo de dano - determinou-se também um mapa da distribuição do dano químico no ERV. Por se tratar de um processo difusivo, variações ocorreram na distribuição do dano ao longo do tempo. Esses detalhes podem ser observados nos próximos gráficos.

Nos gráficos das Figuras 22, 23 e 24, pode se observar o dano químico ao longo de 10 anos em ERVs com 30 %, 40 % e 50 % de área de agregado graúdo respectivamente. Observa-se que quanto maior a quantidade de agregado pequenos maior a possibilidade de formação de gel e posterior dano devido à RAS. Observa-se que o dano é maior em regiões que contém vários agregados menores, pois há uma produção maior de gel devido à maior área superfície do agregado.

As pesquisas de Dunant e Scrivener (2010) e Comby-Peiret *et al.* (2009) têm características distintas do modelo aqui proposto. No trabalho de Dunant e Scrivener (2010) o interesse principal é discutir os efeitos da RAA em termos das propriedades efetivas dos materiais, sendo que o dano é obtido por meio da expansão devido à RAA. A pesquisa de Comby-Peiret *et al.* (2009) modela o dano proposto por Mazars (1986) não criando um modelo de dano em termos das suas variáveis de estudo. Nesse sentido, comparações dos com resultados deste trabalho com modelos presentes na literatura se tornam difíceis. Entretanto, o modelo de dano foi baseado em um resultado experimental encontrado no trabalho de Pesavento *et al.* (2012).

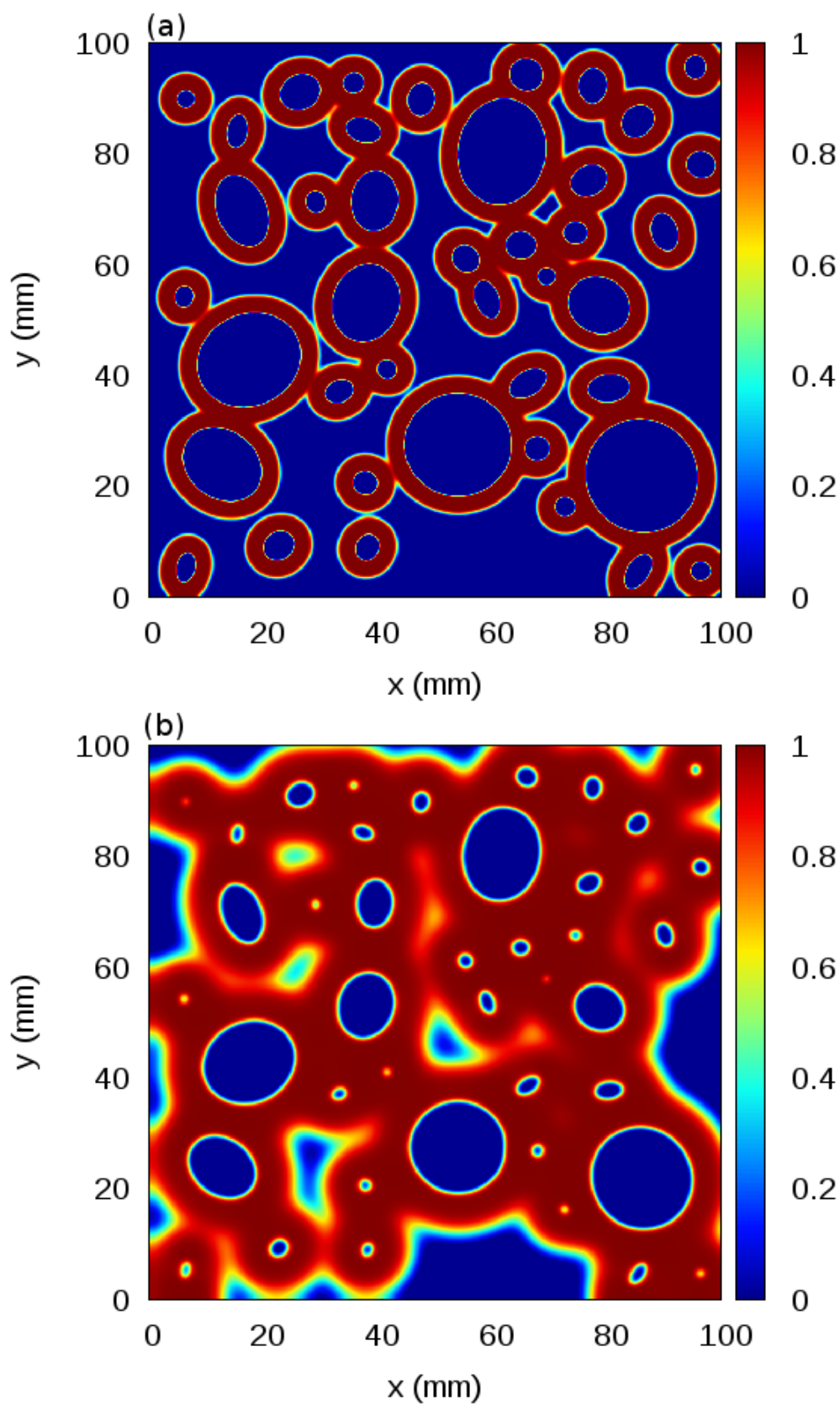


Figura 22: Dano químico no ERV com agregados elípticos com 30% de área e o dano químico ao longo de 10 anos, (a) o primeiro ano e (b) o décimo ano.

FONTE: O autor

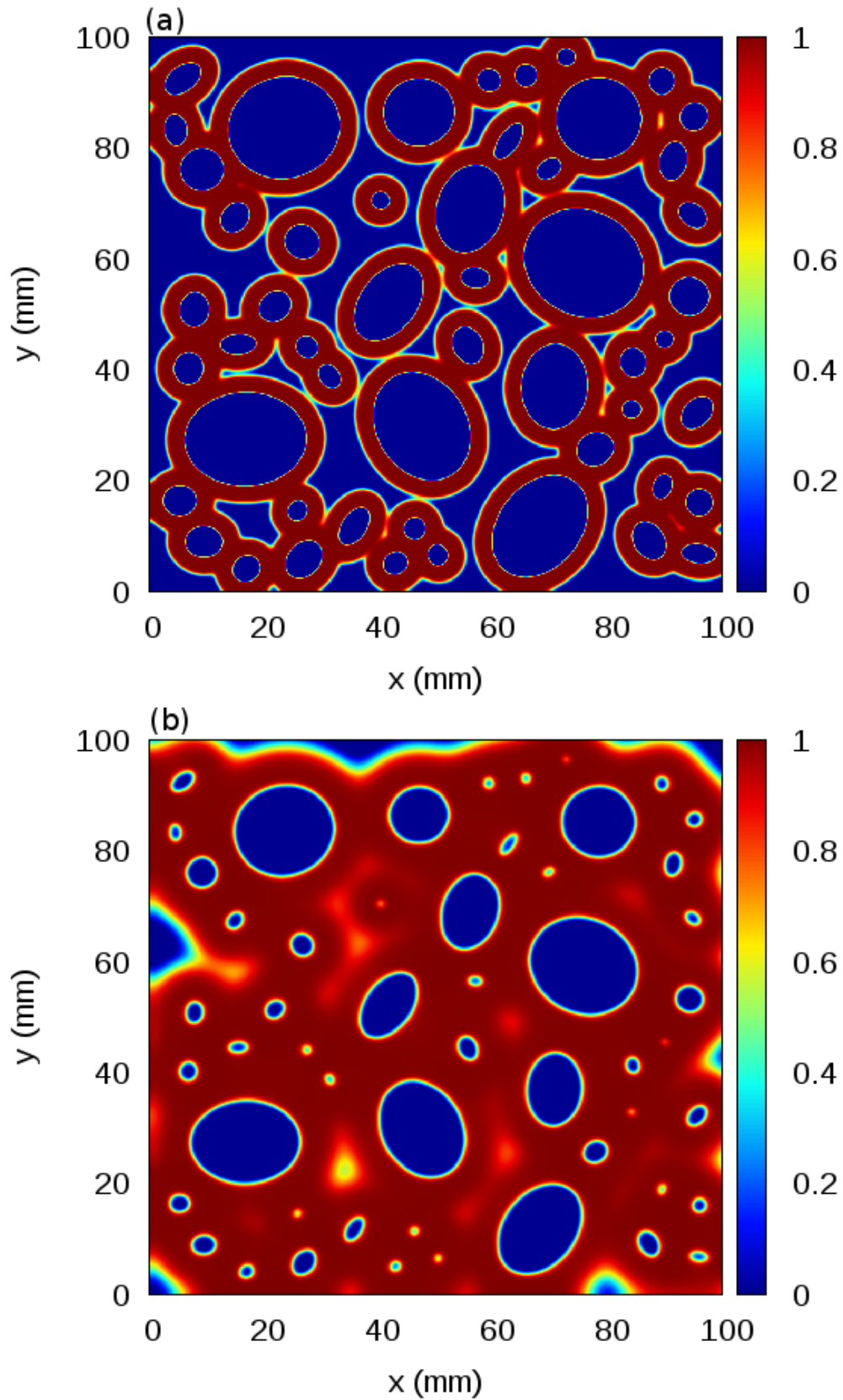


Figura 23: Dano químico no ERV com agregados elípticos com 40% de área e o dano químico ao longo de 10 anos, (a) o primeiro ano e (b) o décimo ano.

FONTE: O autor

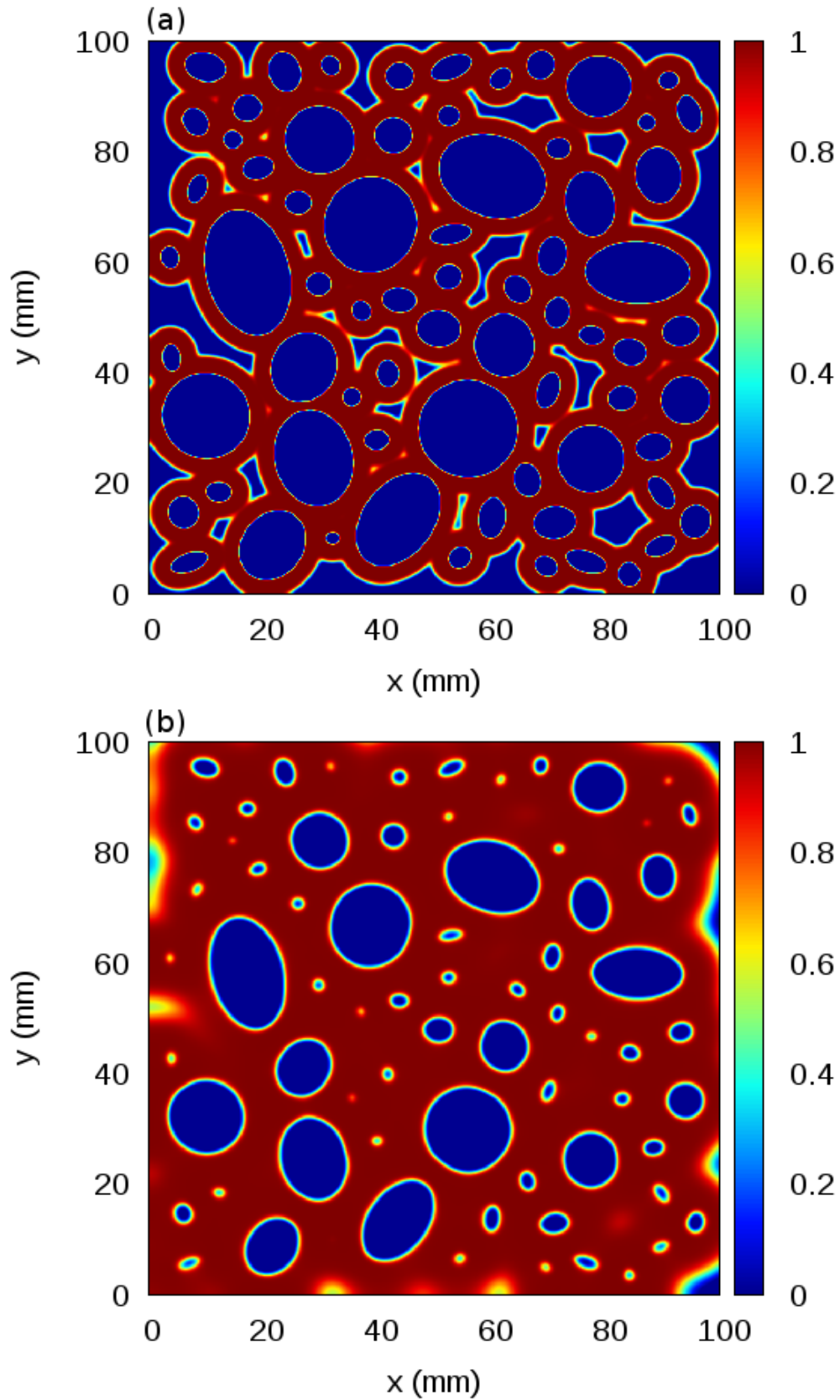


Figura 24: Dano químico no ERV com agregados elípticos com 50% de área e o dano químico ao longo de 10 anos, (a) o primeiro ano e (b) o décimo ano.

FONTE: O autor

Os demais modelos descritos na literatura forneceram uma base para a formulação deste modelo. O trabalho de Hobbs (1981) utiliza-se de equações diferenciais para determinar o tempo de fissuração da matriz de argamassa. Nesse sentido, o modelo de Hobbs (1981) contribuiu para a construção da Fase I - Formação do Gel - visto que foram utilizadas equações diferenciais para modelar a parte química da RAS.

Na sequência, diversos autores trabalharam com a difusão de íons na superfície do agregado, dentre eles pode-se citar Furusawa, Ohga e Uomoto (1994), Pesavento *et al.* (2012), Suwito *et al.* (2002) e Bazant e Steffens (2000). Como a influência dos íons está presente na Fase I - Formação do Gel - não considerou-se um processo difusivo para os íons e sim para o gel formado na Fase I. Embora saiba-se que o gel sofre uma expansão por absorção de água, primeiramente ele se deposita na região de transição agregado/argamassa que possui maior porosidade. Nesse sentido, a equação de difusão para o gel busca determinar a densidade do mesmo no ERV, para que posteriormente se estipule o dano em termos da variação da densidade.

Os trabalhos encontrados na literatura nortearam a construção deste modelo que trata a reação desde a parte química, até o dano químico causado pelo gel devido à RAS. Na sequência, encontra-se os resultados para o modelo numérico da Fase I.

Considerando o modelo numérico proposto para a formação do gel na região de transição, obteve-se os seguintes resultados para um ERV com 30% de área de agregado graúdo.

Observa-se que na Figura 25, quando comparada ao modelo que utiliza os resultados analíticos para formação do gel, que o dano é menor. Isso deve ao fato de que a quantidade de gel formado é menor no modelo numérico.

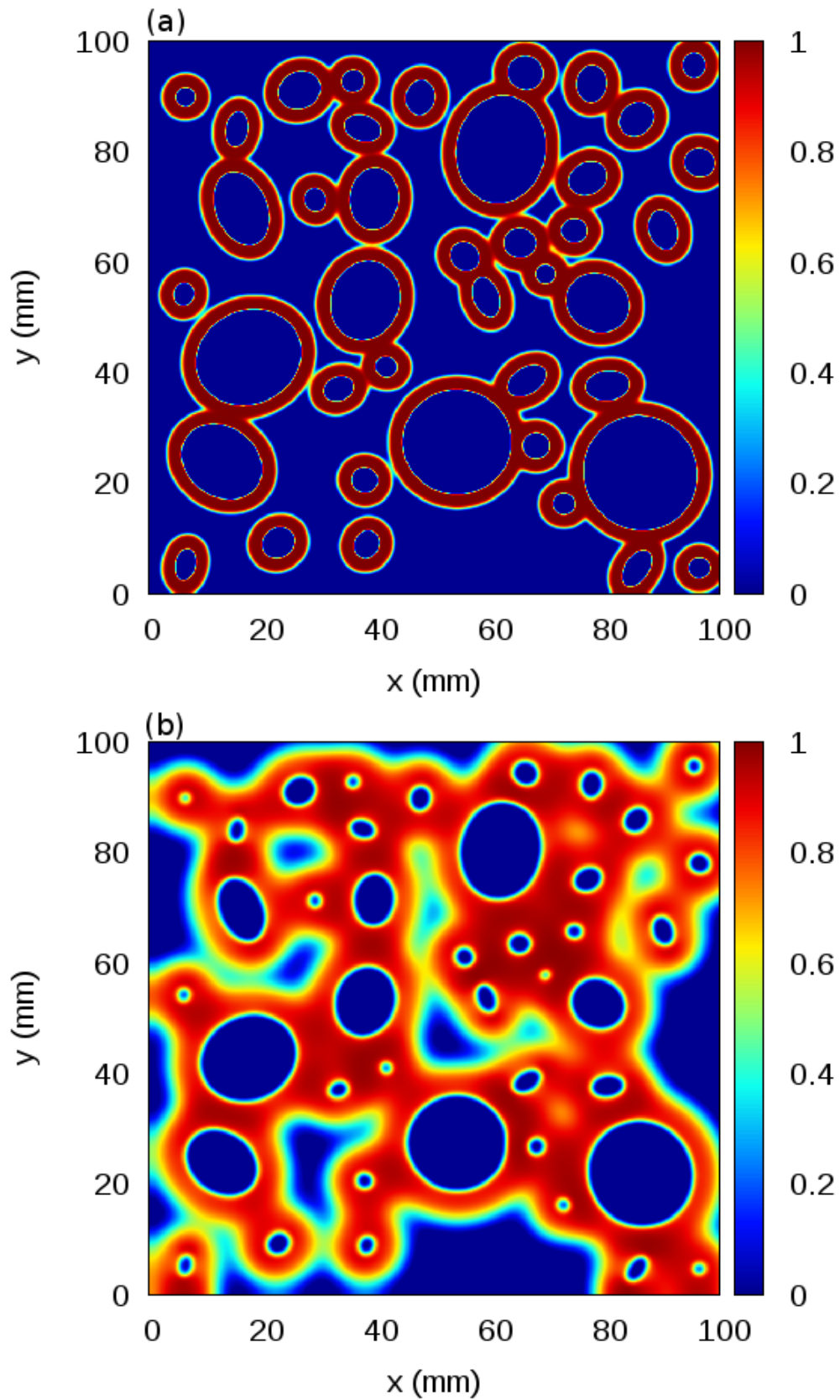


Figura 25: Dano químico no ERV com agregados elípticos com 30% de área e o dano químico ao longo de 10 anos, (a) o primeiro ano e (b) o décimo ano.

FONTE: O autor

Com a Tabela 2 pode-se observar a média do dano químico em um ERV aumenta quando aumenta a proporção de agregados nesse ERV. Além disso o modelo não linear mostra-se com dano menor, pois a sílica que é abundante no ERV não é totalmente consumida, pois os íons alcalinos regulam o processo.

Tabela 2: Média e desvio padrão do Dano Químico obtido nos modelos bidimensionais linear e não linear

		Agregado 30% de Área	Agregado 40% de Área	Agregado 50% de Área
Modelo	Média	0,7206	0,7555	0,7545
Linear	Desvio padrão	0,0778	0,1006	0,0859
Modelo	Média	0,5428	0,6155	0,6445
Não Linear	Desvio padrão	0,0457	0,0684	0,0572

FONTE: O autor

Com os resultados apresentados, pode-se afirmar que o modelo não linear se aproxima mais da realidade.

5.5.2 Modelo tridimensional

Uma simulação também foi realizada considerando um modelo tridimensional, com agregados no formato esférico. Foram gerados 20 agregados e posicionados aleatoriamente em um ERV tridimensional com dimensões 10 cm × 10 cm × 10 cm. A representação deste ERV encontra-se na Figura 26.

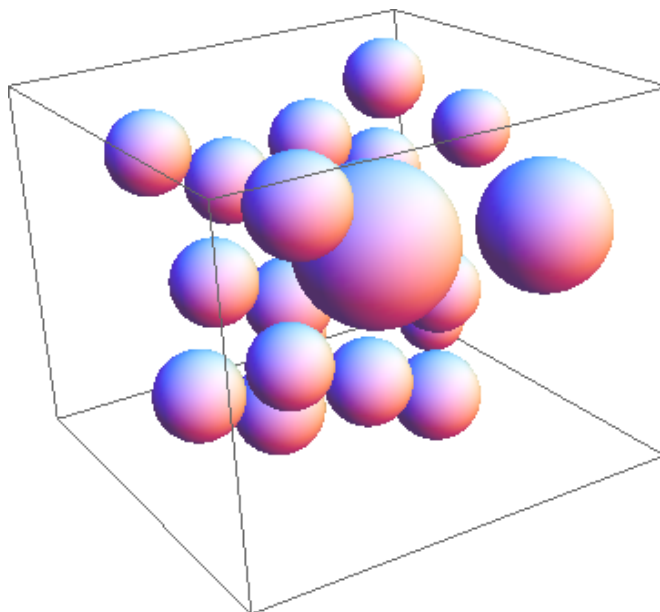


Figura 26: ERV Tridimensional formato cúbico com 10 cm de lado

FONTA: O autor

Observa-se que na Figura 27, o dano maior encontra-se nas regiões com maior concentração de agregados. Este modelo levou em consideração a formação de gel pelo modelo analítico. Resultados semelhantes são obtidos no modelo numérico. Em todos os resultados apresentados até aqui, observa-se que por se tratar de um processo difusivo, a concentração de gel é grande no início, bem como o dano.

As figuras a seguir representam cortes no eixo das cotas de um ERV com formato de paralelepípedo com $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$, mostrando o dano após 10 anos. Observa-se que o dano é menor quando comparado com os modelos bidimensionais. Isso pode ser interpretado pela menor concentração de agregados no ERV considerado.

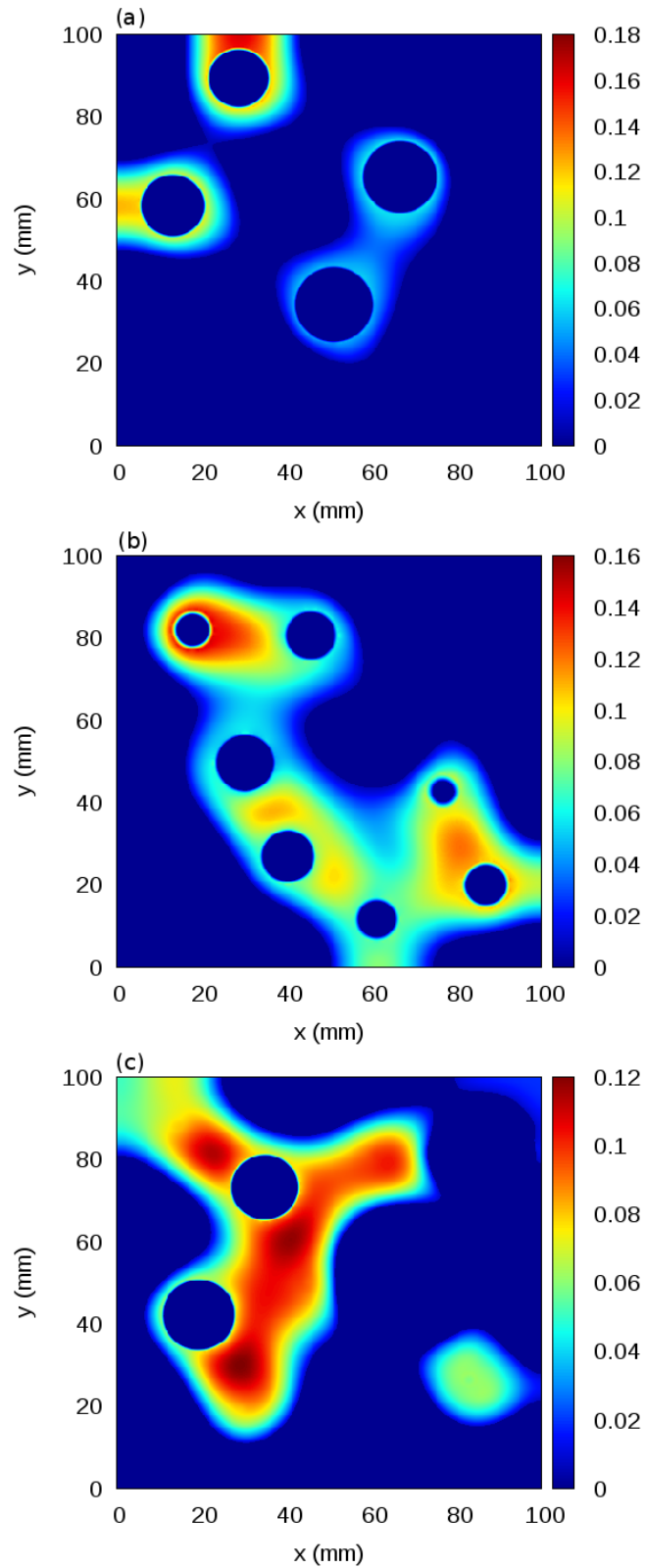


Figura 27: Dano químico no ERV com agregados esféricos e o dano químico ao longo de 10 anos, com (a) $z = 0,25\text{cm}$, (b) $z = 0,50\text{cm}$ e (c) $z = 0,75\text{cm}$

FONTE: O autor

O modelo aqui implementado permite a obtenção do dano químico em um ERV utilizando como entrada a distribuição de agregados nesse ERV e também as concentrações iniciais dos elementos que desencadeiam a RAS.

Em todas as simulações realizadas pode-se observar a concentração de gel é maior nas regiões onde existem um número maior de agregados menores. Isso se deve ao fato de que os agregados menores possuem maior área de superfície quando comparado a um agregado maior. Quanto maior a concentração de agregados em um ERV, maior é o dano químico médio nesse elemento.

Com relação às equações químicas utilizadas e modeladas por meio de equações diferenciais pôde-se interpretar que o modelo que utiliza todos os reagentes da reação é mais preciso, uma vez que no problema real a sílica é abundante e os íons são os limitantes para a reação.

O modelo tridimensional possui um número menor de agregados, portanto a proporção de área danificada é menor que nos modelos bidimensionais. Entretanto, se aumentarmos o número de agregados nesse ERV, a proporção de área danificada também aumentará (modelos bidimensionais).

De um modo geral, tanto o modelo tridimensional quanto o modelo bidimensional são capazes de prever o dano em um ERV de concreto, determinando as áreas onde o dano devido à RAS é maior ou menor. As quantidades de íons, juntamente com a equação de difusão determinam quais serão as áreas mais afetadas pelo processo degradante da RAS. Os resultados aqui obtidos podem ser utilizados de maneira a determinar o quanto as propriedades efetivas do concreto estão sendo diminuídas devido à RAS.

6 CONCLUSÃO

Na Fase I do modelo, leva-se em consideração as quantidades dos reagentes envolvidos na reação, tais como os íons sódio, potássio e hidroxilas, além da concentração de sílica e silanol nos agregados. Nesse sentido, trabalhou-se com as equações diferenciais ordinárias na intenção de obter as concentrações dos produtos e reagentes envolvidos que são utilizados na Fase II do modelo. As constantes que determinam a velocidade com que a reação acontece são determinadas a partir de resultados experimentais no trabalho de Larive (1997). Essas constantes são responsáveis por tornar a reação rápida ou lenta, influenciando nas fases posteriores do modelo. Duas situações foram consideradas nessa fase: a primeira onde a reação foi considerada como sendo de pseudo-primeira ordem (KURTIS; COLLINS; MONTEIRO, 2002), ou seja a quantidade de íons foram tomadas como constantes, variando somente a quantidade de sílica, silanol e gel. Já na segunda situação, considerou-se a variação de todas os reagentes e produtos envolvidos. Cabe ressaltar, que em nenhum modelo encontrado na literatura tratou a reação química da maneira aqui trabalhada. Além disso, simplificações foram feitas de maneira a tornar o sistema de equações diferenciais mais simples, uma vez que a reação não ocorre de maneira uniforme em uma única etapa.

A Fase II do modelo utiliza os resultados obtidos na Fase I - Formação do Gel, ou seja, a quantidade de gel formada na primeira fase do modelo é utilizada na equação de difusão da segunda fase. Embora diversos autores considerem o processo difusivo para os íons na superfície do agregado, neste trabalho considerou-se um processo de difusão para o gel formado na Fase I do modelo, uma vez que o gel formado na superfície do agregado tende a ocupar os espaços vazios na região de transição do concreto. Sendo considerado o processo de difusão para o gel, a equação pro-

posta foi resolvida numericamente pelo MDF em um ERV gerado no trabalho de Pianezer (2013). Pode-se observar que o resultado final para a difusão mostra uma grande concentração de gel no primeiro ano da reação, principalmente onde há maior concentração de agregados menores, sendo que após 10 anos essa concentração diminui. Isso se deve ao fato de que as constantes utilizadas na Fase I foram retiradas de resultados experimentais que geralmente são feitos em ensaios acelerados. A alteração nessas constantes tornam a reação mais lenta, ou seja, ocorre a formação mais tardia do gel. Com relação ao coeficiente de difusão do gel na região de transição, não existem experimentos que mensurem esse parâmetro. Ainda nessa fase, observa-se que há grande formação de gel entre os agregados menores, mostrando certa concordância com o trabalho de Bazant e Steffens (2000).

O modelo para o dano químico devido à RAS estipulado na Fase III do modelo determina o dano utilizando a densidade do gel encontrada na Fase II. Esta variável dano foi obtida levando em consideração resultados experimentais abordados no trabalho de Pesavento *et al.* (2012). Comparações com resultados de outros modelos não foram feitos pois os objetivos dos dois trabalhos de Dunant e Scrivener (2010), Comby-Peïrot *et al.* (2009) são diferentes do proposto aqui, entretanto ressalta-se que o resultado da variável dano foi calibrada de acordo com um resultado experimental da literatura.

Além do modelo bidimensional, também foi implementado um modelo tridimensional com 20 agregados esféricos dispostos no ERV. Pode-se observar algumas diferenças entre os resultados dos dois modelos, pois os cortes considerados acumulam o dano dos agregados vizinhos (superiormente ou inferiormente) o que não ocorre no modelo bidimensional.

O modelo foi capaz de representar o efeito das reações relacionadas com a RAS, relacionando os produtos da reação com sua densidade no ERV de concreto. Além disso, o modelo pode ser usado para prever danos referentes à RAS, sendo que a com o aumento da proporção de agregados no ERV, aumenta-se o dano químico

decorrente. Observa-se também que o modelo não linear utilizado é mais preciso, pois faz com que os íons alcalinos regulem a reação e não a sílica, pois esta é abundante nos agregados.

Para trabalhos futuros, recomenda-se um estudo mais aprofundado do coeficiente de difusão, por meio de experimentos, pois o mesmo é variável quando se considera-se o concreto como meio para difusão do gel. Além disso, os resultados presentes nesse trabalho podem ser replicados para estruturas maiores, uma vez que toda a simulação foi considerada em um ERV. Adicionalmente, podem ser consideradas ainda outras fontes de dano, juntamente com o obtido aqui, para avaliar todo o dano que sofre uma estrutura ao longo do tempo. Sugere-se também que a reação, para efeitos de simulação, ocorra dentro de 30 a 40 anos.

REFERÊNCIAS

- AHMED, T.; BURLEY, E.; RIGDEN, S.; ABU-TAIR, A. I. The effect of alkali reactivity on the mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 17, n. 2, p. 123 – 144, 2003. ISSN 0950-0618.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578**: Cimento portland composto cp ii. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5732**: Cimento portland comum cp i e cp i-s. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: Cimento portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5735**: Cimento portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5736**: Cimento portland de alto forno cp iii. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5737**: Cimento portland resistente a sulfatos. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12989**: Cimento portland branco. Rio de Janeiro, 1993.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13116**: Cimento portland de baixo calor de hidratação. Rio de Janeiro, 1994.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577**: Agregados - reatividade álcali-agregado. Rio de Janeiro, 2008.
- ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-Química**. [S.l.]: Gen - LTC, 2006.
- BAZANT, Z. P.; STEFFENS, A. A mathematical model for kinetics of alkali-silica reaction in concrete. **Cemente and Concrete Research**, v. 30, n. 3, p. 419–428, 2000.
- BAZANT, Z. P.; ZI, G.; MEYER, C. Fracture mechanics of asr in concretes with waste glass particles of different sizes. **Journal of Engineering Mechanics**, v. 126, n. 3, p. 226–232, 2000.
- BULTEEL, D.; RAFAI, N.; DEGRUGILLIERS, P.; GARCIA-DIAZ, E. Petrography study on altered flint aggregate by alkali-silica reaction. **Materials Characterization**, v. 53, n. 2–4, p. 141 – 154, 2004. ISSN 1044-5803.
- CALLISTER, J.; WILLIAM, D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CAPRA, B.; BOURNAZEL, J. P.; BOURDAROT, E. Alkali-aggregate reaction effects in concrete dams. **Proceedings of the Second International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Hydroelectric Plants and Dams**, Chatanooga, Tennessee, EUA., p. 441–455, 1983.

CARDOSO, F. A. **Método de formulação de argamassa de revestimento baseado em distribuição granulométrica e comportamento reológico**. Tese (Tese de Doutorado) — EPUSP, São Paulo, SP, 2009.

CASTANHARO, G. **Aplicação de Modelos Hidrodinâmicos no Contexto de Previsão de Afluências a Reservatórios**. Tese (Dissertação de Mestrado) — UFPR - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2003.

CHATTERJI, S. Chemistry of alkali–silica reaction and testing of aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 7–8, p. 788 – 795, 2005. ISSN 0958-9465.

COMBY-PEIROT, I.; BERNARD, F.; BOUCHARD, P. O.; BAY, F.; GARCIA-DIAZ, E. Development and validation of a 3d computational tool to describe concrete behavior at mesoscale. application to the alkali-silica reaction. **Computational Material Science**, v. 46, n. 4, p. 1163–1177, 2009.

COMI, C.; FEDELE, R.; PEREGO, U. A chemo-thermo-damage model for the analysis of concrete dams affected by alkali-silica reaction. **Mechanics of Material**, v. 41, n. 3, p. 210–230, 2009.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. Campinas: Editora Unicamp, 2002.

DESCHENES, D. J.; BAYRAK, O.; FOLLIARD, K. J. **ASR/DEF-damaged bent caps: shear tests and field implications**. [S.l.]: Texas Department of Transportation, 2009.

DRON, R.; BRIVOT, F. Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. part 1: Concepts. **Cement and Concrete Research**, v. 22, n. 5, p. 941 – 948, 1992. ISSN 0008-8846.

DRON, R.; BRIVOT, F. A discussion of the paper “study of some synthetically prepared hydrous alkali calcium silicates” by s.j. way and a. shayan. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 4, p. 1001 – 1002, 1993. ISSN 0008-8846.

DUNANT, C. F.; SCRIVENER, K. L. Micro-mechanical modelling of alkali-silica-reaction-induced degradation using the amie framework. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 4, p. 517–525, 2010.

EVANGELISTA, N. **Estudo da utilização de resíduos industriais de lâ cerâmica e lâ de vidro em argamassas e concretos**. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2011.

FERNANDES, I. Composition of alkali–silica reaction products at different locations within concrete structures. **Materials Characterization**, v. 60, n. 7, p. 655 – 668, 2009. ISSN 1044-5803. [jce:title;11th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials \(EMABM\);/ce:title;.](#)

FORTUNA, A. O. **Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos - Conceitos Básicos e Aplicações**. [S.l.]: Edusp, 2000.

FURUSAWA, Y.; OHGA, H.; UOMOTO, T. An analytical study concerning prediction of concrete expansion due to alkali-silica reaction. **Third International Conference on Durability of Concrete**, p. 757–778, 1994.

GLASSER, L. Osmotic pressure and the swelling of gels. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. 4, p. 515 – 517, 1979. ISSN 0008-8846.

GLASSER, L. D.; KATAOKA, N. The chemistry of ‘alkali-aggregate’ reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 1, p. 1 – 9, 1981. ISSN 0008-8846.

GLASSER, L. D.; KATAOKA, N. Some observations on the rapid chemical test for potentially reactive aggregate. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 2, p. 191 – 196, 1981. ISSN 0008-8846.

GLASSER, L. D.; KATAOKA, N. On the role of calcium in the alkali-aggregate reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 12, n. 3, p. 321 – 331, 1982. ISSN 0008-8846.

GRAVEL, C.; BALLIVY, G.; KHAYAT, K.; QUIRION, M.; LACHEME, M. Expansion of aar concrete under triaxial stresses: Simulation with instrumented concrete block. **Proceedings of the 11th International Conference of the Alkali-Aggregate Reaction in Concrete**, p. 959–968, 2000.

GROVES, G.; ZHANG, X. A dilatation model for the expansion of silica glass/opc mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 3, p. 453 – 460, 1990. ISSN 0008-8846.

GUDMUNDSSON, G.; ASGEIRSSON, H. Parameters affecting alkali expansion in Icelandic concretes. **Proceedings 6th International Congress on Alkali-Silica Reactions**, Copenhagen, Denmark, 1983.

GUELLO, G. A. **Simulação Computacional de Estruturas de Concreto por Meio da Mecânica do Dano**. Tese (Dissertação de Mestrado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2002.

HOBBS, D. W. Expansion of concrete due to alkali-silica reaction: an explanation. **Magazine of Concrete Research**, v. 30, n. 105, p. 215 – 220, 1978.

HOBBS, D. W. The alkali-silica reaction - a model for predicting expansion in mortar. **Magazine of Concrete Research**, v. 33, n. 117, p. 208 – 220, 1981.

HUANG, M.; PIETRUSZCZAK, S. Numerical analysis of concrete structures subjected to alkali-aggregate reaction. **Mechanics of Cohesive-Frictional Materials**, v. 1, n. 4, p. 305–319, 1996.

ICHIKAWA, T. Alkali-silica reaction, pessimum effects and pozzolanic effect. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 8, p. 716 – 726, 2009. ISSN 0008-8846.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

KACHANOV, L. M. **On brittle fracture of a thin plastic interlayer in creep condition.** Amsterdã, Holanda: Mechanics of Material Behavior, 1984.

KURTIS, K. E.; COLLINS, C. L.; MONTEIRO, P. J. M. The surface chemistry of the alkali-silica reaction: a critical evaluation and x-ray microscopy. **Concret Science and Engineering**, v. 4, p. 2 – 11, 2002.

LARIVE, C. **Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques.** Tese (Doutorado) — École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1997.

LOPES, L. E. **Modelagem mecânica e numérica da reação álcali-agregado com aplicação as barragens de concreto.** Tese (Tese de Doutorado) — UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2004.

MAZARS, J. A description of micro and macroscale damage of concrete structures. **Engng. Fract. Mech.**, p. 729–737, 1986.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** São Paulo: Pini, 1994.

MULTON, S.; SEIGNOL, J. F.; TOUTLEMONDE, F. Chemomechanical assessment of beams damaged by alkali-silica reaction. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 18, n. 4, p. 500–509, 2006.

MURAKAMI, S. Effect on cavity distribution in constitutive equations of creep and creep damage. **EUROMECH Colloque on Damage Mechanics**, 1981.

PAN, J. W.; FENG, Y. T.; WANG, J. T.; SUN, Q. C.; ZHANG, C. H.; OWEN, D. R. J. Modelling of alkali-silica reaction in concrete: a review. **Front. Struct. Civ. Eng**, v. 6, n. 1, p. 1–18, 2012.

PESAVENTO, F.; GAWIN, D.; WYRZYKOWSKI, M.; SCHREFLER, B. A.; SIMONI, L. Modeling alkali-silica reaction in non-isothermal, partially saturated cement based materials. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, v. 225–228, n. 0, p. 95 – 115, 2012. ISSN 0045-7825.

PIANEZZER, G. A. **Geração do elemento representativo do concreto com agregados graúdos no formato elíptico.** Tese (Dissertação de Mestrado) — UFPR - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2013.

POWERS, T. C.; STEINOUR, H. H. An interpretation of some published researches on the alkali-aggregate reaction part 1-the chemical reactions and mechanism of expansion. **ACI Journal Proceedings**, v. 51, n. 2, p. 497 – 516, 1955.

POWERS, T. C.; STEINOUR, H. H. An interpretation of some published researches on the alkali-aggregate reaction part 2- a hypothesis concerning safe and unsafe reactions with reactive aggregate. **ACI Journal Proceedings**, v. 51, n. 2, p. 785 – 812, 1955.

SACHLOVÁ, S.; PRIKRYL, R.; PERTOLD, Z. Alkali-silica reaction products: Comparison between samples from concrete structures and laboratory test specimens. **Materials Characterization**, v. 61, n. 12, p. 1379 – 1393, 2010. ISSN 1044-5803.

SAOUOMA, V.; PEROTTI, L. Constitutive model for alkali-aggregate reactions. **ACI Materials Journal**, v. 103, p. 194–202, 2006.

SATTERFIELD, C. N.; SHERWOOD, T. K. **The role of diffusion in catalysis**. [S.l.]: Addison-wesley, 1963.

SUWITO, A.; JIN, W.; XI, Y.; MEYER, C. A mathematical model for the pessimum effect of asr in concrete. **Concrete Science and Engineering**, v. 4, p. 23–34, 2002.

TEIXEIRA, M. R. **Uma contribuição para a modelagem numérica da heterogeneidade do concreto com o método de Galerkin livre de elementos**. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, SP, 2012.

THAULOW, N.; JAKOBSEN, U. H.; CLARK, B. Composition of alkali silica gel and ettringite in concrete railroad ties: Sem-edx and x-ray diffraction analyses. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 2, p. 309 – 318, 1996. ISSN 0008-8846.

VALDUGA, L. **Reação álcali-agregado - mapeamento de agregados reativos do estado de São Paulo**. Tese (Dissertação de Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.

APÊNDICE A – MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS

Para que seja possível tratar numericamente as Equações Diferenciais Parciais (EDP), elas devem ser expressas na forma de operações aritméticas que o computador possa executar. Essencialmente, deve-se representar os diferenciais da EDP por expressões algébricas, ou seja, discretizar a EDP. O método de solução utilizado para resolver a equação de difusão deste trabalho, é o método conhecido como Método das Diferenças Finitas explícito.

De acordo com Fortuna (2000) quando discretiza-se uma equação pelo MDF é necessário determinar cada ponto da região discretizada em que se deseja calcular a solução do problema. Assim, considere os pontos da malha, também chamados de nós, localizados na intersecção das linhas horizontais com as verticais, estando separados entre si por uma distância Δx e tempo Δt , respectivamente, não necessariamente iguais. Os índices i (designa a posição ao longo do eixo x) e k (a linha de tempo a qual o ponto pertence), (ver Figura (28)), identificam um ponto na i -ésima coluna e na k -ésima linha, respectivamente. Assim, um dado ponto (i, k) possui coordenadas $(x_0 + i\Delta x, t_0 + k\Delta t)$, em que o ponto (x_0, t_0) representa a origem do sistema de coordenadas, tomado aqui como igual a $(0, 0)$.

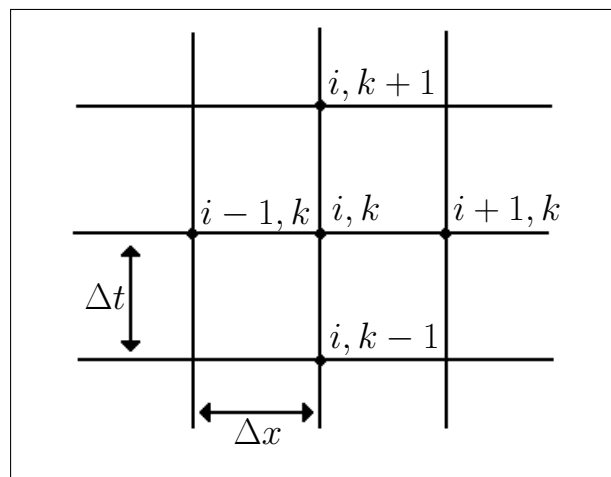


Figura 28: Região Discretizada. Malha computacional bidimensional

FONTE: Retirado de (FORTUNA, 2000)

As aproximações de diferenças finitas podem ser obtidas de várias formas. Uma das mais comuns é a expansão por série de Taylor, onde obtém-se

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x_i} = \frac{f(x_i + \Delta x) - f(x_i)}{\Delta x} + \left[-\frac{(\Delta x)^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_i - \frac{(\Delta x)^3}{3!} \left. \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} \right|_i - \dots \right]. \quad (69)$$

Note que, para que seja possível isolar $\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i$, todos os termos da série de Taylor foram divididos pelo espaçamento Δx .

A expressão (69) indica que a primeira derivada é igual ao quociente mais os termos da série de Taylor, que é denominado como ELT (Erro Local de Truncamento).

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i = \frac{f(x_i + \Delta x) - f(x_i)}{\Delta x} + O\left(\Delta x, \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right). \quad (70)$$

Pode-se simplificar a notação escrevendo f_i para $f(x_i)$, ou, em geral, $f_{i \pm k}$ para $f(x_i \pm k \Delta x)$. Com isso, a expressão (69) torna-se

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i = \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} + O\left(\Delta x, \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right). \quad (71)$$

A expressão (71) é uma equação de diferenças finitas que representa uma aproximação de primeira ordem para a primeira derivada de f , utilizando diferenças progressivas ou adiantadas, ou seja,

- é de primeira ordem porque no termo dominante do ELT, Δx aparece elevado à primeira potência;
- é de diferenças progressivas ou adiantadas porque, no cálculo da derivada no ponto x_i , foi utilizado um ponto adiante de x_i , no caso x_{i+1} . Ainda pode-se trabalhar com a diferença regressiva ou central.

O mesmo procedimento é válido para derivadas temporais, ou seja:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|^k = \frac{f^{k+1} - f^k}{\Delta t} + O\left(\Delta t, \frac{\partial^2 f}{\partial t^2}\right), \quad (72)$$

em que os índices k e $k + 1$ designam dois níveis temporais, o nível k representa o presente e o nível $(k + 1)$ representa o futuro, sendo f^k conhecida.

Dependendo do tipo de diferenças finitas a ser usado na solução de determinado problema, dois diferentes esquemas podem ser elaborados (CASTANHARO, 2003): (a) se a aproximação por diferenças finitas da derivada espacial for expressa em termos de valores das variáveis no nível de tempo conhecido, as equações resultantes podem ser resolvidas diretamente, para cada ponto de intersecção (x, t) computacional em cada tempo. Este tipo de esquema é chamado de esquema explícito; (b) se, por outro lado, a aproximação por diferenças finitas da derivada espacial for expressa em termos de valores das variáveis na linha de tempo desconhecida, as equações algébricas do sistema inteiro são resolvidas simultaneamente, e o esquema é dito esquema implícito.

Além disso, a aproximação para a derivada segunda de uma função pelo MDF é dada por:

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_i \approx \frac{f^{i-1} - 2f^i + f^{i+1}}{(\Delta x)^2}. \quad (73)$$

Os problemas modelados e solucionados por diferenças finitas explícitas necessitam que seja determinada uma relação entre o intervalo de discretização no espaço Δx e o intervalo de discretização no tempo Δt , como consequência da condição de estabilidade do esquema.

Por exemplo, considerando a equação de difusão mássica unidimensional

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2}, \quad (74)$$

onde ρ_A é a densidade e α o coeficiente de difusividade mássica, Fortuna (2000) estabelece o seguinte critério de estabilidade e convergência:

$$s = \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2} \leq \frac{1}{2}. \quad (75)$$

No caso bidimensional, utiliza-se

$$s = \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2} \leq \frac{1}{2}, \quad (76)$$

e

$$s = \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2} \leq \frac{1}{2}, \quad (77)$$

para o tridimensional.

APÊNDICE B – PROGRAMA DIFUSÃO BIDIMENSIONAL

```

! Programa para difusão de gel devido a RAA
!n_t = número de passos de tempo
!n_x = número de nós em x
!n_y = número de nós em y
!d_ab = coeficiente de difusão binária de gel no concreto
!d_ab_ag = coeficiente de difusão binária de gel no agregado
! rho kg/dm3

program raa

implicit none
integer :: i, j, k, l, t, num_agregados, num_inf, cont_1, cont_2,
cont_3, soma
integer :: pertence,g, npertence, borda,h
integer, parameter :: n_t = 3000, n_x = 2500, n_y = 2500
real*8, parameter :: d_ab = 1.0e-10, d_ab_ag = 1.0e-11, csi = 0.5,
tau = 4.0, rho = 2.2
real*8, dimension(:,:), allocatable :: gel, gel_ant,dano
real*8, dimension(:,:), allocatable :: inf_ag(:,:)
real*8, dimension(:), allocatable :: taxa_gel(:)
integer, dimension(:,:), allocatable :: forma
real*8 :: dt, dx, dy, calc_x, calc_y,lambda, calc_xg, calc_yg,lambda_ag
real*8 :: k1, k2, b0, d0, a0, x0, alpha, beta,taxa_gel, taxa_gel_ac,
delta_v
real*8 :: taxa_gel_1, taxa_gel_2, circulo, raio, centro_x, centro_y,
taxa_gel_an
real*8 :: const1, const2, const3, temp, delta,esc,dt1,lambda_dt,
lambda_dtag
real*8 :: A,B,C,D,E,F, sin_c, sin_c2, cos_c,cos_c2, a2,b2,j2,kk2,
dx2, dy2,s
character(len = 9) :: nome_arq, nome_arqd

allocate(taxa_gel(0:944))
allocate(gel(0:n_x-1,0:n_y-1), gel_ant(0:n_x-1,0:n_y-1))
allocate(forma(0:n_x-1,0:n_y-1),dano(0:n_x-1,0:n_y-1))

```

```

open(3,file = "taxa-gel.dat")
read(3,*) tax_gel
close(3)

!ler informações dos agregados
open(2,file = "agregados_elp_30.dat")
read(2,*) num_agregados, num_inf

allocate(inf_ag(0:num_agregados-1,0:num_inf-1))

do i = 0, num_agregados - 1
read(2,*) inf_ag(i,:)
end do
close(2)

!informações sobre a formação do gel
!constantes de velocidade da reação
k1 = .1
k2 = .2
!concentração de íons sódio, potássio e hidroxilas
b0 = 0.8
d0 = 0.6
!concentração inicial de sílica
a0 = 0.6
!concentração inicial de silanol
x0 = 0.3
alpha = k1*b0*d0
beta = k2*b0*d0
!raio = (1.0*n_x/2.7)**2

dt = 105192.0d0/(n_t*1.0/3000.0); !segundos
!dt = 105192*0.5d0;
!dt = 10
dt1 = 1.2175/(n_t*1.0/3000.0) !dias
dx = 10./(1.0*n_x);
dy = 10./(1.0*n_y);
lambda = d_ab*csi/tau
lambda_ag = d_ab_ag*csi/tau

!convergencia ----- < 0.5

dx2 = 1./dx**2
dy2 = 1./dy**2

```

```

s = lambda*dt*(dx2+dy2)

write(*,*) s

!CONDICOES INICIAIS

!matriz de concentração de gel
gel = 0.0
gel_ant = 0.0

! taxa de formação do gel - cinética química
taxa_gel_ac =0.
taxa_gel_1 = 0.
taxa_gel_2 = 0.
taxa_gel = 0.

const1 = alpha*a0
const2 = beta -alpha
const3 = const1/const2

!Posição ponto/relação agregado - dentro/fora/borda
do j = 1, n_x - 2
  j2 = j**2
  do k = 1, n_y -2
    kk2 = k**2
    pertence = 0
    npertence = 0
    borda = 0
    do l = 0, num_agregados - 1
      cos_c = cos(Inf_ag(l,4))
      cos_c2 = cos_c**2
      sin_c = sin(Inf_ag(l,4))
      sin_c2 = sin_c**2
      a2 = 1./Inf_ag(l,2)**2
      b2 = 1./Inf_ag(l,3)**2
      A = cos_c2*a2 + sin_c2*b2
      B = -2.*cos_c*sin_c*(a2 - b2)
      C = sin_c2*a2 + cos_c2*b2
      D = -2.*A*Inf_ag(l,0)-Inf_ag(l,1)*B
      E = -2.*C*Inf_ag(l,1)-Inf_ag(l,0)*B
      F = A*Inf_ag(l,0)**2+B*Inf_ag(l,0)*Inf_ag(l,1)+C*
      Inf_ag(l,1)**2 -1
      circulo = 1./49.*(A*j2 + B*j*k + C*kk2) + 1./7.*(D*j
      + E*k) + F
      delta = .7/(Inf_ag(l,2)+Inf_ag(l,3))
      if (abs(circulo) .lt. delta) then
        npertence = npertence + 1
      elseif (circulo .lt. -1.*delta) then

```

```

pertence = pertence + 1
else
borda = borda + 1
end if
end do
if (npertence .ne. 0) then
forma(j,k) = 1
elseif (pertence .ne. 0) then
forma(j,k) = -1
else
forma(j,k) = 0
end if

end do
end do

!!! difusao gel
do i = 0, n_t
write(*,*) i
lambda_dt = lambda*dt
lambda_dtag = lambda_ag*dt
taxa_gel = a0/(beta - alpha)*(alpha-2*beta)*exp(-alpha*(i+1)*dt1)+
(alpha*a0/(beta -alpha)-x0)*exp(-beta*(i+1)*dt1)+ x0 + 2*a0
taxa_gel_an = a0/(beta - alpha)*(alpha-2*beta)*exp(-alpha*i*dt1)+
(alpha*a0/(beta -alpha)-x0)*exp(-beta*i*dt1)+ x0 + 2*a0
taxa_gel = taxa_gel-taxa_gel_an
!write(*,*) taxa_gel
!if (i .lt. 230) then
! taxa_gel = tax_gel(4*i+4) - tax_gel(4*i)
!else
! taxa_gel = 0.0
!end if
do j = 1, n_x - 2
j2 = j**2
do k = 1, n_y -2
kk2 = k**2
calc_xg = (gel_ant(j+1,k)-2*gel_ant(j,k)+ gel_ant(j-1,k))
*(dx2);
calc_yg = (gel_ant(j,k+1)-2*gel_ant(j,k)+ gel_ant(j,k-1))
*(dy2);
if (forma(j,k) .eq. 1) then
gel(j,k) = gel_ant(j,k) + lambda_dt*(calc_xg +
calc_yg) + taxa_gel;
elseif (forma(j,k) .eq. -1) then
gel(j,k) = gel_ant(j,k) + lambda_dtag*(calc_xg +
calc_yg);
else
gel(j,k) = gel_ant(j,k) + lambda_dt*(calc_xg +

```

```

calc_yg);

end if
end do
end do
gel_ant = gel
gel(0,:) = (gel(0,:) + gel(1,:))/2.
gel(n_x-1,:) = (gel(n_x-1,:) + gel(n_x-2,:))/2.
gel(:,0) = (gel(:,0) + gel(:,1))/2.
gel(:,n_y-1) = (gel(:,n_y-1) + gel(:,n_y-2) )/2.

if (mod(1.0*i,300.0) .lt. 0.0001 ) then
do j = 0,n_x-1
do k = 0,n_y-1
delta_v = (1.0-rho/(gel(j,k)+rho) ) *100.0
if (delta_v .le. 0.1 ) then
dano(j,k) = 0.0
else
dano(j,k) = tanh(2.021*delta_v - 0.195)
end if
end do
end do

g = g+1
h = h+1
nome_arqd = "rd3" // char(g+47) // ".dat"
nome_arq = "rt3" // char(g+47) // ".dat"
open(g,file= nome_arq)
write(g,1) gel
close(g)
open(h,file= nome_arqd)
write(h,1) dano
close(h)
else
esc = 0
end if
end do

1 format('0', 2500es10.2)

call system('gnuplot map_g1.txt')
call system('gnuplot map_gd.txt')

end program

!Fazer Gráfico

```

```
call system('gnuplot map_g1.txt')
call system('gnuplot map_gd.txt')

end program

! map_g1.txt

reset

set terminal pngcairo size 700,464 enhanced font 'Arial,16'
set output 'conc_50_1.png'

unset key

set cbticks scale 0
set cbrange [0:0.018]
set palette defined ( 0 "#000090",\
                     1 "#000fff",\
                     2 "#0090ff",\
                     3 "#0fffee",\
                     4 "#90ff70",\
                     5 "#ffee00",\
                     6 "#ff7000",\
                     7 "#ee0000",\
                     8 "#7f0000")

set xrange [0:100]
set yrange [0:100]
set xlabel 'x (mm)'
set ylabel 'y (mm)'
set title "Densidade do gel"

plot 'rt31.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image

set output 'conc_50_2.png'
plot 'rt32.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image

set output 'conc_50_3.png'
plot 'rt33.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image

set output 'conc_50_4.png'
plot 'rt34.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image

set output 'conc_50_5.png'
plot 'rt35.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image

set output 'conc_50_6.png'
```



```
plot 'rt36.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image

set output 'conc_50_7.png'
plot 'rt37.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image

set output 'conc_50_8.png'
plot 'rt38.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image

set output 'conc_50_9.png'
plot 'rt39.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image

set output 'conc_50_10.png'
plot 'rt3:.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image

!map_gd.txt

reset

set terminal pngcairo size 700,464 enhanced font 'Arial,16'
set output 'dano_50_1.png'

unset key

set cbticks scale 0
set cbrange [0:1]
set palette defined ( 0 "#000090",\
                     1 "#000fff",\
                     2 "#0090ff",\
                     3 "#0fffee",\
                     4 "#90ff70",\
                     5 "#ffee00",\
                     6 "#ff7000",\
                     7 "#ee0000",\
                     8 "#7f0000")

set xrange [0:100]
set yrange [0:100]
set xlabel 'x (mm)'
set ylabel 'y (mm)'
set title "Dano Químico"

plot 'rd31.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image

set output 'dano_50_2.png'
plot 'rd32.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image
```

```
set output 'dano_50_3.png'  
plot 'rd33.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image
```

```
set output 'dano_50_4.png'  
plot 'rd34.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image
```

```
set output 'dano_50_5.png'  
plot 'rd35.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image
```

```
set output 'dano_50_6.png'  
plot 'rd36.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image
```

```
set output 'dano_50_7.png'  
plot 'rd37.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image
```

```
set output 'dano_50_8.png'  
plot 'rd38.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image
```

```
set output 'dano_50_9.png'  
plot 'rd39.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image
```

```
set output 'dano_50_10.png'  
plot 'rd3:.dat' u ($1/7.):($2/7.):($3) matrix with image
```

APÊNDICE C – PROGRAMA DIFUSÃO TRIDIMENSIONAL

```

program raa_3d

implicit none
integer :: i,j,k,l,teste, cont,r, npertence, pertence, borda
integer,parameter :: seed1 = 86456, seed2 = 65999, seed3 = 78222,
seed4 = 91223
integer, parameter :: n_x = 400, n_y = 400, n_z = 400, n_t = 4000,
num_ag = 20
real*8, dimension(:,:,:), allocatable :: gel, gel_ant, forma,dano
real*8 :: k1, k2, b0, d0, a0, x0, alpha, beta, d_ab_ag, csi,delta_v
real*8 :: dt,dt1, dx, dy, dz, lambda, lambda_ag, d_ab, tau, rho, temp
real*8 :: taxa_gel, taxa_gel_ac, dx2, dy2, dz2, circulo, minimo, maximo
real*8 :: j2, kk2, l2, calc_xg, calc_yg, calc_zg, delta,s, teste10
real*8 :: aleat1, aleat2, aleat3, aleat4, raio2,raio1, dist2,taxa_gel_an
real*8, dimension(:), allocatable :: tax_gel(:)
real*8, dimension(num_ag,4) :: inf_ag
character(len = 9) :: nome_arq
character(len = 2) :: intchar

!leitura dados
allocate(tax_gel(0:944))
open(3,file = "taxa-gel.dat")
read(3,*) tax_gel
close(3)

d_ab = 1.0e-10
d_ab_ag = 1.0e-12
csi = 0.5
tau = 4.0
rho = 2.2

k1 = .1
k2 = .2
!concentração de íons sódio, potássio e hidroxilas
b0 = 0.8
d0 = 0.6
!concentração inicial de sílica

```

```

a0 = 0.6
!concentração inicial de silanol
x0 = 0.3
alpha = k1*b0*d0
beta = k2*b0*d0

!dt = 105192.0; !segundos
dt = 105192*1.0d0/(n_t*1.0/3000.0); !segundos
!dt = 105192*0.5d0;
dt1 = 1.2175/(n_t*1.0/3000.0) !dias
dx = 1./(1.0*n_x);
dy = 1./(1.0*n_y);
dz = 1./(1.0*n_z);
dx2 = 1./dx**2
dy2 = 1./dy**2
dz2 = 1./dz**2
lambda = d_ab*csi/tau
lambda_ag = d_ab_ag*csi/tau
s = lambda*dt*(dx2+dy2 + dz2)
write(*,*) s

allocate(gel(0:n_x-1,0:n_y-1,0:n_z-1), gel_ant(0:n_x-1,0:n_y-1,0:n_z-1))
allocate(forma(0:n_x-1,0:n_y-1,0:n_z-1), dano(0:n_x-1,0:n_y-1,0:n_z-1))

gel = 0.0d0
gel_ant = 0.0d0

teste = 0

!posicionamento agregados

i = 1

do while (i < num_ag+1)

  l = l+1
  aleat1 = 400*rand(seed1*1)
  aleat2 = 400*rand(seed2*1)
  aleat3 = 400*rand(seed3*1)
  aleat4 = 100*rand(seed4*1)

  inf_ag(i,1) = aleat1
  inf_ag(i,2) = aleat2
  inf_ag(i,3) = aleat3
  inf_ag(i,4) = aleat4

maximo = max(aleat1 + aleat4, aleat2 + aleat4, aleat3 + aleat4)

```

```

minimo = min( aleat1 - aleat4, aleat2 - aleat4, aleat3 - aleat4)

if ((maximo < n_x) .and. (minimo > 0) .and. (aleat4 > 30)) then

  cont = 0
  teste = 0
  do j = 1, num_ag

if (i>j) then
cont = cont + 1
dist2 = sqrt((inf_ag(i,1)-inf_ag(j,1))**2 + (inf_ag(i,2)-
inf_ag(j,2))**2 + (inf_ag(i,3)-inf_ag(j,3))**2)
raio1 = inf_ag(i,4)
raio2 = inf_ag(j,4)
if (dist2 > (raio1+raio2)) then
teste = teste +1
else
  teste = teste
end if
else
  teste = teste
end if

end do

if (teste == cont) then
  i = i+1
  else
  i = i

end if

else
  maximo = 0
  minimo = 0
end if

end do

!!!Posição ponto/relação agregado - dentro/fora/borda
do j = 1, n_x - 2
j2 = j**2
do k = 1, n_y -2
kk2 = k**2
do l = 1, n_z - 2
pertence = 0
npertence = 0

```

```

borda = 0
do r = 1, num_ag
circulo = (j-inf_ag(r,1))**2 + (k-inf_ag(r,2))**2 +
(1-inf_ag(r,3))**2 - inf_ag(r,4)**2
delta = 40
if (abs(circulo) .lt. delta) then
npertence = npertence + 1
elseif (circulo .lt. -1.*delta) then
pertence = pertence + 1
else
borda = borda + 1
end if
end do
if (npertence .ne. 0) then
forma(j,k,1) = 1
elseif (pertence .ne. 0) then
forma(j,k,1) = -1
else
forma(j,k,1) = 0
end if
end do
end do
end do

!!! difusao gel
taxa_gel_ac =0.
taxa_gel = 0.
do i = 0, n_t - 2
write(*,*) i
!taxa_gel = a0/(beta - alpha)*(alpha-2*beta)*exp(-alpha*(i+1)*dt1)+
(alpha*a0/(beta -alpha)-x0)*exp(-beta*(i+1)*dt1)+ x0 + 2*a0
!taxa_gel_an = a0/(beta - alpha)*(alpha-2*beta)*exp(-alpha*i*dt1)+
(alpha*a0/(beta -alpha)-x0)*exp(-beta*i*dt1)+ x0 + 2*a0
!taxa_gel = taxa_gel-taxa_gel_an
if (i .lt. 904) then
taxa_gel = tax_gel(i+1) - tax_gel(i)
else
taxa_gel = 0.0
end if
do j = 1, n_x - 2
j2 = j**2
do k = 1, n_y -2
kk2 = k**2
do l = 1, n_z - 2
l2 = l**2
calc_xg = (gel_ant(j+1,k,1)-2.0*gel_ant(j,k,1)+
gel_ant(j-1,k,1))*(dx2);
calc_yg = (gel_ant(j,k+1,1)-2.0*gel_ant(j,k,1)+

```

```

        gel_ant(j,k-1,l))*(dy2);
        calc_zg = (gel_ant(j,k,l+1)-2.0*gel_ant(j,k,l)+
        gel_ant(j,k,l-1))*(dz2);
if (forma(j,k,l) .eq. 0) then
gel(j,k,l) = gel_ant(j,k,l) + lambda*dt*(calc_xg +
    calc_yg + calc_zg) ;
elseif (forma(j,k,l) .eq. 1) then
gel(j,k,l) = gel_ant(j,k,l) + lambda*dt*(calc_xg +
    calc_yg + calc_zg) +taxa_gel;
else
gel(j,k,l) = gel_ant(j,k,l) + lambda_ag*dt*(calc_xg
+ calc_yg + calc_zg);
end if
end do
end do
end do
gel_ant = gel
taxa_gel_ac = taxa_gel
gel(0,::) = (gel(0,::) + gel(1,::))/2.
gel(n_x-1,::) = (gel(n_x-1,::) + gel(n_x-2,::))/2.
gel(:,0,:) = (gel(:,0,:) + gel(:,1,))/2.
gel(:,n_y-1,:) = (gel(:,n_y-1,:) + gel(:,n_y-2,)) /2.
gel(:,:,0) = (gel(:,:,0) + gel(:,:,1))/2.
gel(:,:,n_z-1) = (gel(:,:,n_z-1) + gel(:,:,n_z-2) )/2.
end do

!!Cálculo do Dano

do j = 0,n_x-1
do k = 0,n_y-1
do l = 0,n_z-1
delta_v = (1.0-rho/(gel(j,k,l)+rho) )*100.0
if (delta_v .le. 0.1 ) then
dano(j,k,l) = 0.0
else
dano(j,k,l) = tanh(2.021*delta_v - 0.195)
end if
end do
end do
end do

!Escrever em arquivo

do i = 1, 16

if (i < 11) then

```

```

nome_arq = "rx0" // char(i+47) //" .dat"
else
nome_arq = "rx1" // char(i+37) //" .dat"
end if
open(i,file = nome_arq)
write(i,1) dano(25*(i-1),:, :)
close(i)
end do

do i = 1, 16
if (i < 11) then
nome_arq = "ry0" // char(i+47) //" .dat"
else
nome_arq = "ry1" // char(i+37) //" .dat"
end if
open(i+16,file=nome_arq)
write(i+16,1) dano(:,25*(i-1), :)
close(i+16)
end do

do i = 1, 16
if (i < 11) then
nome_arq = "rz0" // char(i+47) //" .dat"
else
nome_arq = "rz1" // char(i+37) //" .dat"
end if
open(i+32,file=nome_arq)
write(i+32,1) dano(:, :, 25*(i-1))
close(i+32)
end do

1 format('0', 400es10.2)

open(100,file="inf_ag.dat")
do i =1, num_ag
write(100, *)inf_ag(i,:)
end do

close(100)

end program

```