

Investigação da expansão em laboratório de concretos contendo agregados com sulfetos

M. Gomides, UFRGS; N. Hasparyk, FURNAS;
M. Andrade, FURNAS; R. Bittencourt, FURNAS*

Resumo - Inúmeras estruturas de concreto no mundo foram ou estão sofrendo algum tipo de manifestação patológica decorrente de reações químicas deletérias entre os compostos hidratados da pasta de cimento e agregados potencialmente reativos. Entre estes agregados podem ser citados os que contêm sulfetos de ferro em sua composição mineralógica.

Sabe-se que o conhecimento do problema oriundo do emprego de agregados contendo sulfetos de ferro no concreto foi detectado a partir da década de 70, no sudoeste da Inglaterra, sendo denominado “*the mundic problem*” (expressão antiga, de origem céltica, usada para se referir à pirita). A descoberta foi resultante da deterioração de diversas edificações nessa região que apresentavam um concreto estruturalmente inseguro, sendo que em alguns casos, foi necessária a demolição, segundo BROMLEY & PETTIFER [1].

Este trabalho apresenta parte do estudo desenvolvido dentro do Programa de P&D da ANEEL, ciclo 2003-2004, contemplando os resultados de ensaios realizados em corpos-de-prova de concretos preparados com três diferentes tipos de materiais cimentícios. Um dos objetivos do estudo foi o de avaliar o desempenho destes materiais frente à potencialidade reativa dos minerais sulfetados. Sendo assim, a pesquisa investigou um dos principais mecanismos de deterioração do concreto preparado com agregados contendo sulfetos: o fenômeno de expansão.

Palavras-Chave: Concreto - Deterioração - Expansão - Oxidação - Sulfetos.

I. INTRODUÇÃO

Os sulfetos, presentes nos agregados, ao sofrerem um processo de oxidação podem liberar íons sulfato, os quais podem desencadear o desenvolvimento do fenômeno patológico, denominado mais especificamente de ataque interno por sulfatos. Sabe-se que os íons sulfato podem reagir com os compostos hidratados do cimento, originando produtos capazes de expandir e/ou reduzir o concreto a uma massa pastosa ou não coesiva, afetando assim a durabilidade da estrutura.

Os produtos deletérios e típicos do ataque por sulfatos são: gipsita, etringita e um tipo particular, denominado taumasita. A formação e predominância de cada produto

dependem de vários fatores relevantes que interferem diretamente no tipo de mecanismo de deterioração do concreto, como relatam TAYLOR et al. [2] e CASANOVA et al. [3,4].

No caso dos dois primeiros produtos, etringita e gipsita, têm-se como principais fatores intervenientes:

- concentração de íons sulfato (SO_4^{2-}), liberados com a oxidação dos sulfetos;
- concentrações de íons Ca^{2+} , OH^- e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$;
- pH do concreto.

Em uma pesquisa desenvolvida por AYORA et al. [5] realizada para investigar as causas da severa fissuração apresentada pelos concretos das barragens de Graus e Tabescán, ambas localizadas na Espanha, a etringita e gipsita foram detectadas.

A Figura 1 apresenta as principais manifestações patológicas típicas da presença de agregados contendo sulfetos, observadas na superfície do concreto da Barragem de Graus.



Figura 1: Bloco de concreto extraído da barragem de Graus revelando manifestações patológicas típicas do fenômeno de alteração dos sulfetos de ferro: manchas de ferrugem e fissuração superficial [6].

Nessa pesquisa análises por microscopia eletrônica de varredura identificaram a presença de cristais de etringita no interior de fissuras, poros e na interface pasta/agregado, com morfologia de acículas finas e alongadas, como pode ser observado na Figura 2, apresentada a seguir. De acordo com AYORA et al. [5], esta morfologia indica que os cristais de etringita foram formados em consequência do processo de oxidação-hidratação (alteração) dos sulfetos de ferro, ou seja da pirrotita, contida nos agregados utilizados para a

* M. Gomides: Doutoranda pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

N. Hasparyk: Engenheira Civil, Dra. Trabalha no Departamento de Apoio e Controle Técnico de FURNAS Centrais Elétricas S.A.

M. Andrade: Engenheiro Civil, MSc. Trabalha no Departamento de Apoio e Controle Técnico de FURNAS Centrais Elétricas S.A.

R. Bittencourt: Engenheiro Civil. Trabalha no Departamento de Apoio e Controle Técnico de FURNAS Centrais Elétricas S.A.

preparação dos concretos empregados na construção das barragens.

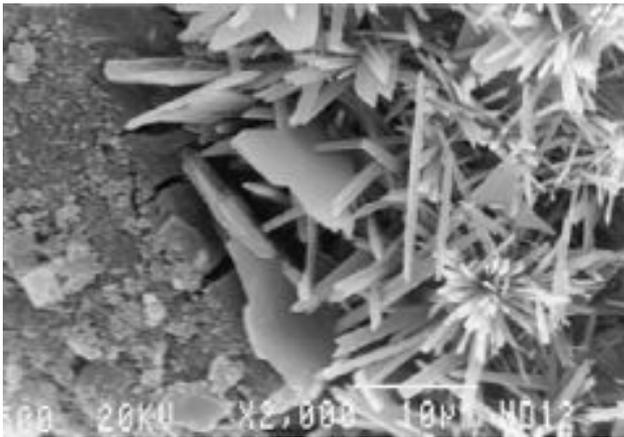


Figura 2: Imagem da interface pasta/agregado de uma amostra de concreto contendo cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, cristais de etringita e cristais de gipsita [5].

A gipsita, cuja morfologia observada assemelhava-se a fibras, foi detectada preenchendo poros da pasta de cimento e também na interface pasta/agregado. AYORA et al. [5] constataram ainda que os cristais de gipsita poderiam ter se desenvolvido a custa dos cristais de etringita.

A Figura 3 ilustra um poro no interior de uma amostra de concreto, analisada pelo microscópio eletrônico de varredura, parcialmente preenchido por cristais de gipsita.



Figura 3: Cristais de gipsita formados em decorrência da alteração do sulfeto de ferro (pirrotita) contido nos agregados utilizados para a preparação dos concretos [5].

Com relação à formação da taumasita, cujos cristais apresentam estrutura e morfologia similar à da etringita, os fatores que interferem, de acordo com CRAMMOND & HALLIWELL [7] e HARTSHORN et al [8], são:

- concentração de íons sulfato (SO_4^{2-}), liberados com a oxidação dos sulfetos;
- fonte de silicatos de cálcio ou sílica gel livre;
- fonte de íons carbonatos (CO_2 ou CO_3^{2-});
- baixa temperatura (entre 5°C e 15°C);
- constante e elevada umidade relativa.

É de extrema importância relatar que o próprio processo de oxidação dos sulfetos, sob condições propícias, pode

também originar novos produtos que podem também propiciar a expansão do concreto, bem como o surgimento de manchas de ferrugem, como constataram CASANOVA et al. [4] e HASPARYK et al. [6,7].

Segundo vários pesquisadores, dentre eles BÉRUBE et al. [11], CHINCHÓN et al. [12] e DEER et al. [13], os produtos de caráter expansivo, resultantes do próprio processo de oxidação dos sulfetos de ferro, identificados em estudos sobre o tema são: melanterita, halotrichita, piqueringita, laumontita, jarosita, fibroferrita e gipsita. Estes produtos, dependendo do grau de alteração dos minerais sulfetados, podem promover intensa fissuração do concreto levando este material à deterioração como se constatou, através de análises microestruturais, nas barragens de Graus e Tabescán, situadas na Espanha, e em uma ponte localizada na Bélgica, conforme relatado por AYORA et al. [5], DECEUKELAIRE [14] e HASPARUK et al. [16].

Quanto às manchas de ferrugem que podem aparecer sobre as superfícies do concreto, preparado com agregados contendo sulfetos, estas são resultantes da oxidação dos íons ferro presentes nestes minerais, sendo o óxido de ferro (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4) o produto responsável por tal fenômeno. Este produto pode propiciar também a expansão e, conseqüentemente a fissuração do concreto, em decorrência da variação volumétrica gerada com sua formação, segundo CASANOVA et al. [3] e AGUADO et al. [15].

Por fim, cabe ressaltar que o processo de oxidação dos sulfetos ainda libera o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o que pode resultar na acidificação da água de amassamento do concreto. Como conseqüência, o ácido sulfúrico não neutralizado (não consumido) pelo hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] disponível nos poros da pasta de cimento pode também atacar os produtos secundários de hidratação do cimento [17,18,19].

II. FATORES INTERVENIENTES NO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DOS SULFETOS

Os sulfetos podem ser encontrados em maciços rochosos, de diferentes litologias, principalmente na forma de pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), marcasita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS), esfalerita (ZnS) e galena (PbS)

A Figura 4, apresentada a seguir, ilustra um maciço rochoso contendo em sua composição mineralógica diferentes formas de sulfeto de ferro.



Figura 4: Maciço rochoso contendo sulfetos na forma de pirita, pirrotita e calcopirita (Fonte: FURNAS).

Os principais fatores que podem interferir e acelerar o processo de alteração dos sulfetos presentes em materiais rochosos são descritos a seguir:

- concentração elevada de oxigênio;
- presença de umidade;
- elevada superfície específica do sulfeto;
- altos teores de ferro;
- elevados valores de pH, acima de 10.

O papel desempenhado por cada fator apresentado anteriormente será relatado a seguir, de forma resumida, para um melhor entendimento.

A presença de oxigênio e umidade no sistema é de fundamental importância para desencadear o processo de oxidação dos sulfetos.

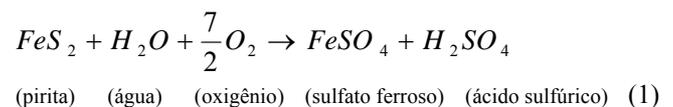
Com relação à superfície específica do sulfeto, pode-se afirmar que ela é a principal responsável pela velocidade de reação de oxidação deste mineral. Portanto, quanto maior a superfície específica, mais rápido pode ser o processo de alteração do sulfeto e, conseqüentemente o mecanismo de expansão, segundo CASANOVA et al. [4].

A composição química, mais especificamente, o teor de ferro presente nos minerais sulfetados também tem influência direta sobre a velocidade de oxidação destes. Quanto maior for o conteúdo de ferro presente nos sulfetos, maior será a velocidade de oxidação e, conseqüentemente maior o perigo destes minerais ao serem empregados como agregado em estruturas de concreto, como observado por AGUADO et al. [15].

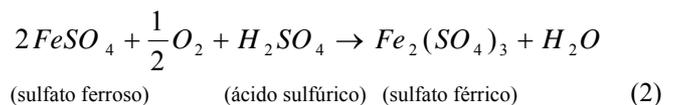
Outro fator relevante a ser relatado, é o pH do meio onde os sulfetos estão inseridos. Em um meio com pH superior a 10, os sulfetos tornam-se instáveis, de acordo com CASANOVA et al [4]. Com relação a esta afirmação, estes pesquisadores salientam que existe evidência experimental de que a velocidade de oxidação dos sulfetos é bastante acelerada sob condições fortemente alcalinas ($12,5 < \text{pH} < 13,7$). Entretanto, quando o pH apresenta valores entre 7,5 e 8,5, a oxidação é praticamente independente da alcalinidade, sendo controlada pela oxigenação e pela dimensão dos grãos de sulfetos.

É importante ainda relatar sobre as diversas reações químicas que têm sido sugeridas para expressar a oxidação dos sulfetos, principalmente da pirita, como por exemplo, as apresentadas por SINGER & STUMM [20], PYE & MILLER [21], CHINCHÓN et al. [12], CASANOVA et al. [3], CZEREWKO & CRIPPS [22] e IGARASHI & OYAMA [23]. As reações de oxidação-hidratação da pirita bem como as informações referentes a cada uma, as quais são designadas pelas reações 1 a 5, são descritas a seguir [21,22].

Em presença de água e oxigênio, a pirita se oxida; o que resulta na formação do sulfato ferroso (FeSO_4) e do ácido sulfúrico (H_2SO_4). A reação 1 é, portanto, definida como puramente química.



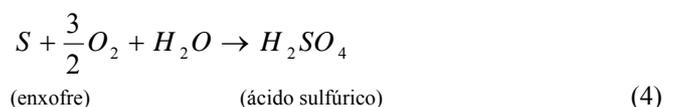
O sulfato ferroso pode reagir com o ácido sulfúrico, em presença de oxigênio, para dar origem ao sulfato férrico [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$], conforme a reação 2. Esta reação é auxiliada pela ação catalisadora das bactérias da classe *Ferrobacillus-Thiobacillus*.



O sulfato férrico, o qual é um forte agente oxidante, pode reagir novamente com a pirita para formar mais sulfato ferroso, como também propiciar a liberação do elemento enxofre (S), de acordo com a reação 3.

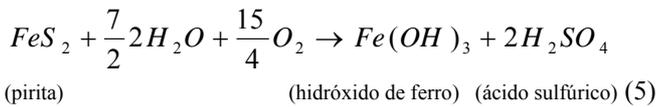


O enxofre liberado na reação anterior pode ser rapidamente convertido em ácido sulfúrico se no meio em que esse elemento se encontrar existirem condições propícias, ou seja, a presença de água, de oxigênio e das bactérias mencionadas anteriormente, as quais atuam novamente como catalisadoras para que a reação 4 fosse desencadeada.



De acordo com CZEREWKO & CRIPPS [22], a reação de oxidação-hidratação da pirita é exotérmica. Esta característica em conjunto com as condições do meio ácido (resultante da liberação de produtos originados pelo próprio processo de oxidação-hidratação do sulfeto), são fatores que contribuem para aumentar a atividade das bactérias, promovendo, deste modo, a oxidação de outras piritas.

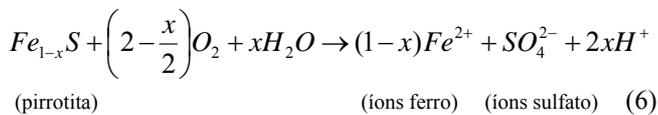
Deve-se relatar ainda que o hidróxido de ferro [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] pode também ser um dos produtos resultantes do processo de oxidação-hidratação da pirita, basta estar disponível no meio uma concentração elevada de oxigênio e água, conforme descrito na reação 5.



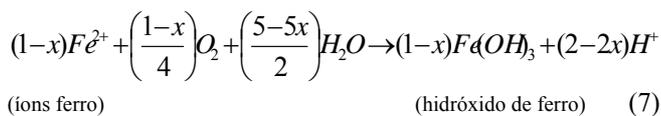
Cabe destacar que, como discutido pelos pesquisadores CASANOVA et al. [3] e AGUADO et al. [15], no concreto as reações de oxidação dos sulfetos (como, por exemplo, a reação 1) produzem em primeira instância uma variação volumétrica que oscila entre 3,05 cm³ e 6,04 cm³ por mol de sulfeto. Este acréscimo de volume é devido basicamente à formação do hidróxido de ferro [Fe(OH)₃] (não se levando em conta ainda a formação de etringita, que se formará em período posterior) e é considerado relativamente pequeno.

Em meios ácidos, por exemplo, nos quais um dos produtos que se forma é o sulfato de ferro hidratado (FeSO₄.H₂O), a variação volumétrica é muito significativa, com valores que variam de 187,08 cm³/mol a 209,96 cm³/mol de sulfeto. Esta faixa de valores de expansão suplanta inclusive a expansão secundária, oriunda da formação de etringita, cujo valor é da ordem de 172 cm³/mol de sulfeto.

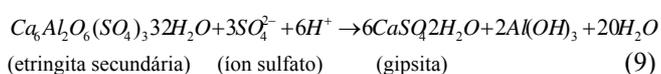
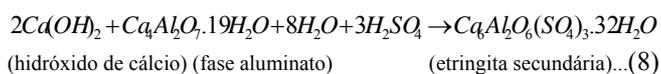
Com relação à pirrotita (Fe_{1-x}S), apesar desta ser o segundo sulfeto de ferro encontrado com maior frequência na natureza, poucos estudos experimentais têm sido desenvolvidos sobre a oxidação-hidratação desse mineral. Segundo NICHOLSON apud AYORA et al. [5], as reações de oxidação da pirrotita podem ser representadas pelas reações 6 e 7, descritas a seguir, cujo valor de x pode variar de 0 a 0,125.



A subsequente oxidação do ferro(Fe²⁺) e a precipitação do hidróxido de ferro podem aumentar a produção de ácido, na qual 1 mol de pirrotita pode gerar mais de 1 mol de ácido sulfúrico, segundo o mesmo autor [5].



Os ions sulfato liberados a partir da alteração dos sulfetos, podem desencadear novas reações químicas com os compostos da pasta de cimento, as quais poderão resultar na formação de produtos expansivos, típicos do ataque por sulfatos, a saber, a etringita e a gipsita, como relatam AYORA et al. [5]. As possíveis reações químicas são apresentadas a seguir.



III. SINTOMAS NO CONCRETO RESULTANTES DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DOS SULFETOS

Os principais sintomas que caracterizam que a estrutura de concreto está sendo atacada por sulfetos em processo de alteração são:

- fissuras superficiais (tipo “mapa”);
- manchas de ferrugem nas superfícies;
- eflorescências brancas superficiais;
- baixa aderência pasta-agregado, devida à presença de fissuras e expansão na zona de contato;
- desagregação do concreto.

A deterioração do concreto decorrente da utilização de agregados contendo sulfetos, os quais sob condições propícias podem sofrer alterações químicas e físicas, pode ocorrer em função de:

- expansão devida à formação dos sulfatos de ferro hidratados e hidróxidos de ferro;
- expansão devida à formação de etringita;
- redução do pH do concreto devido ao consumo de hidróxido de cálcio do sistema;
- intumescimento e a desagregação do concreto devidos ao enfraquecimento dos produtos de hidratação do cimento pela formação da gipsita, a qual é acompanhada de moderada expansão;
- deslocamento estrutural.

Sabe-se que estes efeitos deletérios podem surgir após vários anos da construção da obra. Entretanto, há relatos de estruturas de concreto que apenas após quatro anos de construção já apresentavam severa fissuração e manchamento, como constatou VÁZQUEZ [24]. Por isso, o emprego de agregados contendo sulfetos como material constituinte do concreto é restringido por alguns pesquisadores, dentre eles, CASANOVA et al. [3,4] e por algumas normas internacionais, como a francesa denominada NF P 18-541 [4,25].

IV. PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi desenvolvido com o objetivo de investigar o desempenho de três tipos de materiais cimentícios frente ao processo de oxidação dos sulfetos quando presentes nos agregados utilizados para a preparação de concreto.

Para se alcançar tal objetivo, as etapas descritas a seguir foram realizadas.

A. Microscopia Ótica

Inicialmente uma análise com o auxílio do microscópio ótico foi realizada para se verificar, identificar e quantificar a presença de minerais sulfetados no agregado a ser utilizado para a preparação dos concretos [26].

O microscópio ótico empregado foi da marca Leitz, modelo Ortholux 2 Pol-BK, sendo a análise realizada em lâminas delgadas preparadas com alguns agregados coletados aleatoriamente.

B. Dosagem e Moldagem de Corpos-de-Prova de Concreto

Foram preparadas três dosagens de concreto nas quais se utilizaram agregados graúdo e miúdo do tipo litológico muscovita-quartzo-xisto contendo sulfetos e três tipos de materiais cimentício, sendo eles: CP II F-32, CP III-40 RS e CP IV-32.

Moldaram-se quatro corpos-de-prova prismáticos de concreto, nas dimensões 7,5 cm x 7,5 cm x 28,5 cm, para cada tipo de material cimentício, de acordo com o seguinte traço padrão: 473 kg/m³ de material cimentício; 1025 kg/m³ de agregado graúdo com dimensão máxima de 19 mm; 154 kg/m³ de areia artificial; 415 kg/m³ de areia natural e 0,45 de relação água/material cimentício.

C. Metodologia para Acelerar o Processo de Oxidação dos Sulfetos

Os corpos-de-prova prismáticos referentes aos três concretos investigados pelo estudo em questão permaneceram armazenados em uma câmara com umidade relativa igual ou superior a 90% e temperatura de 23 ± 2°C, a partir da desmoldagem até aproximadamente os 29 meses de idade (870 dias).

D. Ensaios para Determinar as Alterações Lineares (Expansão) dos Concretos

As alterações lineares em concretos preparados com agregados contendo sulfetos podem ser decorrentes da formação de neoprodutos resultantes tanto do processo de oxidação destes minerais quanto das reações químicas entre os íons sulfato e os compostos da pasta de cimento hidratada. Para se determinar esta variação no comprimento, ou seja, a expansão dos concretos investigados ao longo dos 29 meses, definiu-se adotar dois métodos de ensaio para comparação entre eles.

O primeiro método de avaliação empregou extensômetros de resistência elétrica do tipo Carlson, os quais foram inseridos nos corpos-de-prova prismáticos durante a fase de moldagem dos concretos investigados. As leituras foram realizadas através de um aparelho denominado ponte de Wheatstone.

Quanto ao segundo método de leitura, definiu-se adotar o procedimento internacional ASTM C-1293/05 utilizado no ensaio para avaliar as expansões quanto à reação álcali-agregado. Sendo assim, pinos de aço inox foram fixados nas extremidades de outros corpos-de-prova prismáticos também durante a moldagem dos concretos. As leituras para diagnosticar o fenômeno de expansão nos concretos foram realizadas periodicamente, com o auxílio de um relógio comparador acoplado a um específico aparelho, confeccionado de acordo com as prescrições descritas pela ASTM C-490/2004.

V. RESULTADOS OBTIDOS

A. Microscopia Ótica

A análise semi-quantitativa realizada por meio da microscopia ótica, nas duas seções polidas confeccionadas a partir de amostra de agregados contendo sulfetos, revelou a seguinte composição mineralógica: pirrotita, pirita, calcopirita, hematita (óxido de ferro), limonita (hidróxido de ferro) e minerais transparentes.

A concentração de sulfetos de ferro determinada ficou entre 0,5% e 1% em relação aos outros minerais observados, sendo representados pela pirrotita (Fe₇S₈-FeS), pirita (FeS) e calcopirita (CuFeS).

A pirrotita foi o sulfeto de ferro predominante nas amostras analisadas.

As Figuras 5 e 6, apresentadas a seguir, registram a presença dos minerais identificados pelo microscópio ótico.

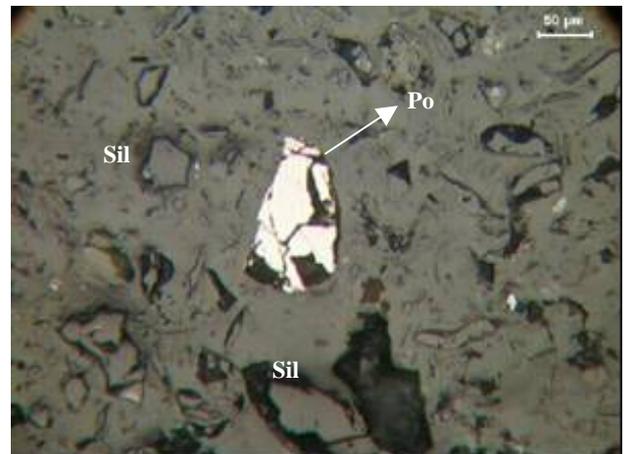


Figura 5. Visão Geral de um campo da seção polida (A), contendo silicatos (Sil) e um fragmento de pirrotita (Po).

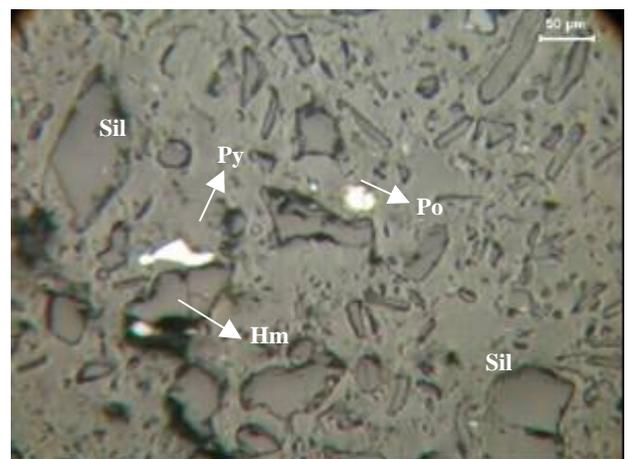


Figura 6. Visão Geral de um campo da seção polida (B), onde se observam fragmentos de silicatos (Sil), pirita (Py), pirrotita (Po) e hematita (Hm).

B. Ensaios para Determinar as Alterações Lineares (Expansão) dos Concretos

As leituras médias determinadas nos corpos-de-prova prismáticos, referentes aos três concretos investigados, diferenciados pelo tipo de material cimentício empregado (CP II F-32, CP III-40 RS e CP IV-32) estão apresentadas a seguir nas Figuras 7 e 8.

Na Figura 7 estão apresentadas às leituras obtidas com o auxílio dos extensômetros de resistência elétrica do tipo Carlson.

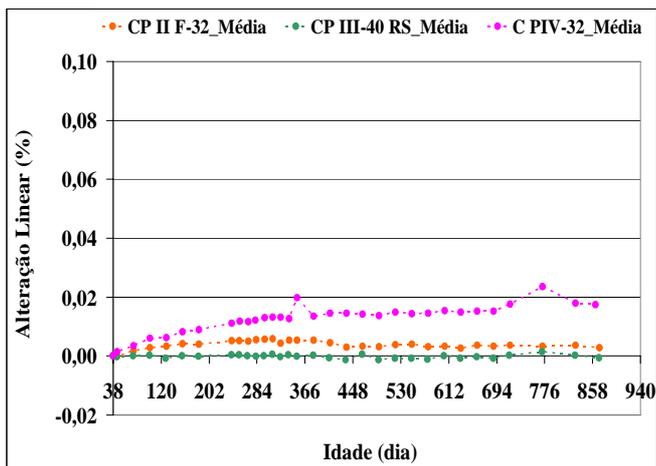


Figura 7. Média das alterações lineares positivas (Expansão) medidas através dos Extensômetros do tipo Carlson embutidos nos corpos-de-prova de concreto.

Na Figura 8 estão apresentadas às leituras obtidas através dos pinos de aço inox fixados dos corpos-de-prova de concreto.

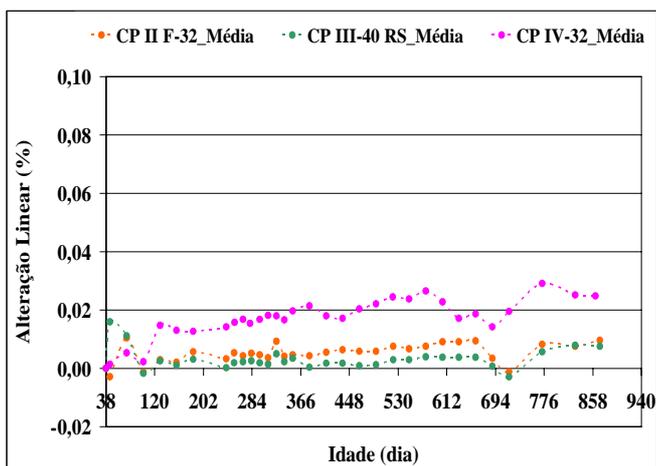


Figura 8. Média das alterações lineares positivas (Expansão) medidas através dos pinos inseridos nos corpos-de-prova de concreto.

Independente do tipo de método de leitura utilizado para verificar possíveis alterações lineares (expansões) nos concretos investigados, pode-se constatar que os concretos preparados com o CP IV-32 apresentaram um gradativo crescimento da expansão ao longo dos 870 dias de análise. No entanto, os valores obtidos não foram tão elevados, pois, mantiveram-se inferiores a 0,03%.

Comportamento semelhante foi observado nos concretos preparados com CP II F-32, com uma relevante diferença, os valores relativos à expansão são quase três vezes menores, ao se comparar com os obtidos com o CP IV-32.

Com relação aos concretos que utilizaram o CP III-40 RS nota-se que os corpos-de-prova contendo extensômetro elétrico não apresentaram expansão, ou seja, os valores verificados são praticamente nulos. Já nos corpos-de-prova com pinos de aço, os valores obtidos são muito baixos e inferiores a 0,01%.

Com base nas análises realizadas pode-se constatar que o material cimentício CP III-40 RS apresentou um melhor desempenho frente ao fenômeno patológico investigado, quando comparado tanto ao CP II F-32 quanto ao CP IV-32. Ou seja, o CP III-40 RS quando utilizado com agregados contendo baixo teor de sulfetos, como é o caso da presente pesquisa, se mostrou promissor para a confecção de concretos quando expostos a um ambiente com concentrações elevadas de umidade e oxigênio, no que diz respeito a expansões.

Sabe-se que ainda não há norma específica para agregados contendo sulfetos, a qual preconize, por exemplo, o teor admissível destes minerais nos agregados a serem utilizados na preparação do concreto. Muito menos, um limite aceitável para as alterações lineares (expansões) resultantes da formação de produtos deletérios decorrentes do processo de oxidação dos sulfetos. Mas, caso fosse possível, apesar de serem patologias distintas, adotar o que preconiza, por exemplo, a norma ASTM C-1293/05, referente ao limite aceitável para expansão resultante da reação álcali-agregado, ou seja, < 0,04% até 1 ano, verificasse que os valores obtidos com os ensaios para investigar o fenômeno de expansão, proveniente do processo de oxidação dos sulfetos, estariam abaixo deste limite. Entretanto, deve-se considerar que a metodologia de ensaio definida e apresentada nesta pesquisa com agregados com sulfetos é completamente diferente da metodologia empregada para determinar a expansão causada pela reação álcali-agregado.

IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A microscopia ótica revelou ser fundamental para a análise do fenômeno de expansão por possibilitar a identificação dos tipos de sulfeto e outros minerais presentes, bem como a quantificação deles nos agregados empregados. Contribuindo, desse modo, para a obtenção de importantes parâmetros que permitem uma melhor interpretação desse tipo de manifestação patológica nos concretos investigados.

Os materiais cimentícios adotados na pesquisa se mostraram promissores frente ao fenômeno patológico investigado (expansão), resultante do processo de oxidação dos sulfetos. Sendo que o CP III-40 RS apresentou um melhor desempenho em relação ao CP II F-32 e CP IV - 32. Tendo como importante ressalva que os minerais sulfetados estavam em baixa concentração, entre 0,5% e 1%, nos agregados utilizados na preparação dos concretos.

Contatou-se que a metodologia utilizada para desencadear e acelerar as alterações físicas e químicas dos sulfetos, ou seja, armazenar os corpos-de-prova de concreto em um ambiente com concentração elevada de umidade ($\geq 90\%$) presença de oxigênio e temperatura amena ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) foi apropriada. Isto pode se comprovado principalmente ao se analisar os resultados obtidos com os concretos preparados com o material cimentício CP IV-32. Nota-se um gradativo crescimento da expansão dos corpos-de-prova ao longo dos 870 dias de idade, fenômeno não esperado, por exemplo, em um concreto preparado com agregados não reativos.

Em relação aos métodos de leitura adotados para determinar as alterações lineares (expansão) dos concretos, pode-se concluir que tanto o que utiliza extensômetro tipo Carlson quanto pinos de aço inox foram adequados, apresentando resultados similares. Sendo assim, no caso em o preço seja relevante para a realização do ensaio, a utilização dos pinos de aço em corpos-de-prova de concreto pode ser uma solução mais viável economicamente em relação ao extensômetro de resistência elétrica.

Quanto aos resultados referentes aos ensaios para determinar as alterações lineares (expansão) verifica-se que os valores obtidos foram inferiores a 0,03%. Sabe-se que este valor para expansão do concreto é considerado como admissível quando é decorrente da reação álcali-agregado, segundo norma internacional ASTM C-1293/05. Esta norma estabelece como limite admissível para expansão, valores menores do que 0,04%. No entanto, devem-se levar em consideração as diferenças entre as metodologias de ensaios definidas para investigar a reação álcali-agregado e agregados contendo sulfetos. Por isto, tal informação deve ser vista com cautela, já que outras propriedades também devem ser avaliadas para realmente comprovar que baixos teores de sulfetos de sulfeto (entre 0,5% e 1%) podem não afetar a durabilidade e estabilidade das estruturas de concreto.

V. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do financeiro do Programa de P & D da ANEEL e ao Departamento de Apoio e Controle Técnico de FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S.A. por terem permitido o desenvolvimento da pesquisa em questão.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BROMLEY, A.; PETTIFER, K. *Sulfide-related degradation of concrete in Southwest England ('The mundic problem')*. England, Building Research Establishment Laboratory Report (BRE-325), 1997.
- [2] TAYLOR, H.F.W.; GOLLOP, R. S. "Some chemical and microstructural aspects of concrete durability". In: SCRIVENER, K. L.; YOUNG, J.F., eds. *Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems*. Boston, E & FN SPON, 1997. p.177- 184.
- [3] CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. "Aggregate expansivity due to sulfide oxidation – I. Reaction system and rate model". *Cement and concrete research*, v.26, n. 7, p. 993-998, 1996.
- [4] CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. "Aggregate expansivity due to sulfide oxidation – II. Physico-chemical modeling of sulfate attack". *Cement and concrete research*, v. 27, n. 11, p. 1627-1632, 1997.
- [5] AYORA, C.; CHINCHÓN, S.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. "Weathering of iron sulfides and concrete alteration: thermodynamic model and observation in dams from Central Pyrenees, Spain". *Cement and concrete research*, v. 28, n. 9, p. 1223-1235, 1998.
- [6] MIEZA, J. A. "Integrated studies of the behaviour of the Graus and Tabescán dams. Dam Safety", in *Proceedings of International Symposium on New Trends and Guidelines on Dam Safety*. Barcelona, ed. L. Berga, 1998, v. 1, p. 655-660.
- [7] CRAMMOND, N. J.; HALLIWELL, M. A. "Assessment of conditions required for the thaumasite form of sulphate attack." In: SCRIVENER, K. L.; YOUNG, J.F., eds. *Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems*. Boston, E & FN SPON, 1997. p. 193- 200.
- [8] HARTSHORN, S. A.; SHARP, J. H.; SWAMY, R. N. *Thaumasite formation in Portland-limestone cements. Thaumasite and other forms of concrete deterioration and protection*. The centre for cement and concrete. Halifax Hall, University of Sheffield, 1999.
- [9] HASPARYK, N. P.; MUNIZ, F. C.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M.; GOMIDES, M. J.; CARASEK, H. "A deterioração de estruturas de concreto contendo agregados com sulfetos". V Simpósio EPUSP sobre Estruturas de Concreto. *CD Rom...* São Paulo, Brasil, 2003.
- [10] HASPARYK, N. P.; GOMIDES, M. J.; ANDRADE, M. A. S.; SILVA, H. H. A. B.; CARASEK, H. "Estudo em laboratório de concretos contendo agregados com sulfetos". 47º Congresso Brasileiro do Concreto. *CD Rom...* IBRACON, Pernambuco, Brasil, 2005.
- [11] BÉRUBÉ, M. A.; LOCAT, J.; GÉLINAS, P.; CHAGNON, J.Y.; LEFRANÇOIS, P. "Black shale heaving at Sainte-Foy, Quebec, Canada". *Canadian Journal of Earth Sciences*, v.23, p. 1774- 1781, 1986.
- [12] CHINCHÓN, J.S.; AYORA, C.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. "Influence of weathering of iron sulfides contained in aggregates on concrete durability". *Cement and concrete research*, v. 25, n. 6, p. 1264-1272, 1995.
- [13] DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. *Minerais constituintes das rochas – Uma introdução*. Longmans, Green and Co., Ltd. London, 1966. Edição Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa.
- [14] DECEUKELAIRE, L. "Concrete surface deterioration due to the expansion by the formation of jarosite". *Cement and concrete research*, v. 21, n. 4, p. 563- 574, 1991.
- [15] AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; CÁNOVAS, M.F.; SALLA, J.M. *Diagnóstico de daños y reparación de obras hidráulicas de hormigón*. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Almagro, Madrid, 1996.
- [16] HASPARYK, N. P.; MUNIZ, F. C.; ARMELIN, J. L.; NASCIMENTO, J. F. F.; SANTOS, M. C.; BITTENCOURT, R. M.; PACELLI DE ANDRADE, W.; CARASEK, H.; CASCUDO, O.; MINICUCCI, L. A. "Contribuição ao estudo da influência de sulfetos presentes no agregado nas propriedades e durabilidade do concreto". 44º Congresso Brasileiro do Concreto. *CD Rom...* IBRACON, Belo Horizonte, Brasil, 2002.
- [17] COMITÉ EURO-INTERNACIONAL DU BÉTON (CEB). *Durabilidade de estructuras de hormigón*. Guia de diseño CEB. Madrid, oct., 1993. (GEHO – CEB, Boletim, 12).
- [18] NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*. Trad. de Eng. Salvador E. Giannusso. 2.ed. São Paulo, PINI, 1997.
- [19] GOMIDES, M. J.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. "Investigação de agregados contendo sulfetos para utilização em estruturas de concreto". XXVI Seminário Nacional de Grandes Barragens. *CD Rom...* CBDB, Goiânia, Brasil, 2005.
- [20] SINGER, P. C.; STUMM, W. "Acidic mine drainage: The rate-determining step". *Science* 167, v.2, p. 1121 – 1123, 1970.
- [21] PYE, K.; MILLER, J. A. "Chemical and biochemical weathering of pyritic mud rocks in a shale embankment". *Quarterly Journal of Engineering Geology*, v.23, p. 365– 381, 1990.
- [22] CZEREWKO, M. A.; CRIPPS, J. C. "Sources of sulfur species – Identification and quantification". *Thaumasite and other forms of concrete deterioration and protection*. The centre for cement and concrete. Halifax Hall, University of Sheffield, 1999.
- [23] IGARASHI, T.; OYAMA, T. "Deterioration of water quality in a reservoir receiving pyrite-bearing rock drainage and its geochemical modeling". *Engineering Geology*, v.55, p. 45– 55, 1999.

- [24] VÁZQUEZ, E. “Informe sobre la influencia de la presencia de pirita y de sus procesos degradativos en los materiales de construcción”. *Relatório Técnico de Consultoria*. 1999.
- [25] DIVET, L. “Activité sulfatique dans les bétons consécutive à l’oxydation des pyrites contenues dans les granulats – Synthèse bibliographique ». *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, v.201, p. 45-63, 1996.
- [26] HASPARYK, N. P.; GOMIDES, M. J.; SIGNINI, R.; SILVA, H. H. A. B.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. “Metodologias empregadas na investigação do teor de sulfetos”. III Citenel – Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica. *CD Rom...* Florianópolis, Brasil, 2005.