

Metodologias Empregadas na Investigação do Teor de Sulfetos

HASPARYK, N. P., *MSc.*; GOMIDES, M. J., *MSc.*; SIGNINI, R., *Dra.*; SILVA, H. H. A. B.; ANDRADE, M. A. S. *MSc.*; BITTENCOURT, R. M.

Resumo

Agregados contendo sulfetos podem se tornar uma fonte interna de sulfatos, podendo levar o concreto à deterioração, principalmente de barragens, afetando a sua durabilidade. Apesar de serem escassos os estudos experimentais referentes a este processo patológico e de faltarem metodologias apropriadas para sua investigação, já existem casos reais de estruturas de concreto deterioradas, destacando barragens e edificações, relatadas no meio técnico.

Este trabalho apresenta parte do estudo desenvolvido dentro do Programa de P&D da ANEEL, ciclo 2000-2001, contemplando metodologias de ensaios envolvendo a determinação do teor de sulfetos em rochas e agregados. A pesquisa avaliou vários tipos de análises nesta determinação, destacando a adaptação do método de análise química, na quantificação dos sulfetos a partir do teor de enxofre, e no desenvolvimento de uma nova metodologia de preparação de amostra para análise por microscopia ótica. Os resultados indicam que as metodologias possuem aplicabilidade na investigação das rochas brasileiras a serem utilizadas em estruturas de concretos de usinas hidrelétricas (por exemplo, barragens), alertando aos riscos do uso destas rochas, para que medidas preventivas apropriadas possam ser tomadas.

Palavras Chave: Sulfetos – Quantificação – Agregado – Concreto - Deterioração

I. INTRODUÇÃO

Os agregados a serem empregados em estruturas de concreto podem ser procedentes de diversas regiões sendo, portanto, classificados como diferentes litologias e conseqüentemente contendo diferentes características mineralógicas. Do ponto de vista da deterioração de estruturas, encontram-se aqueles agregados constituídos por minerais com potencialidade reativa para reagir com os álcalis do cimento e causar expansões do tipo álcali-agregado, fenômeno este já bastante conhecido. Outros tipos de agregados reativos, pouco mencionados na literatura, são aqueles provenientes de rochas contendo sulfetos em sua composição mineralógica que, dependendo das condições em que se encontram, podem também gerar expansões e degradação do concreto. Fatores econômicos ou simplesmente a falta de conhecimento, muitas vezes, são responsáveis pela utilização de materiais inadequados em diversas estruturas de concreto, e no caso de materiais como, por exemplo, agregados contendo sulfetos (genericamente denominados de pirita) em sua composição mineralógica. Estes, ao se oxidarem, podem levar a estrutura à completa deterioração.

A ação deletéria dos sulfetos presentes no agregado empregado em concretos pode ser considerada uma particularidade do ataque por sulfatos. Neste processo, os sulfetos podem se oxidar liberando íons sulfatos que estarão

disponíveis na estrutura interna do concreto para reagir com a pasta de cimento levando o concreto à deterioração.

De uma maneira geral, são poucos os estudos envolvendo a investigação de agregados contendo sulfetos, destacando-se principalmente aqueles realizados na Europa, em particular na Espanha. De qualquer forma, o entendimento do fenômeno de oxidação dos sulfetos e seus efeitos no concreto são pouco conhecidos. A maioria dos estudos apresentados trata de casos reais de estruturas já deterioradas sendo, portanto, o uso destes agregados, obtidos a partir de rochas contendo sulfetos, restringido pela maioria das normas internacionais [1].

No Brasil, também são poucos e recentes os estudos publicados ao meio técnico sobre sulfetos [2,3,4]. Desta forma, não se tem notícias de outras pesquisas nesse assunto, o que resulta em um conhecimento mais incipiente ainda do efeito, no concreto, dos agregados nacionais contendo estas fases sulfetadas.

A variedade de sulfetos presentes nas rochas na forma de pirita, pirrotita, marcasita, calcopirita, arsenopirita, esfalerita, galena, dentre outros – sendo os citados os mais referidos pela literatura específica ao tema – não é pequena. Fica evidente, portanto, que é difícil evitar o emprego desses agregados na preparação de concretos, principalmente em locais onde a disponibilidade de outra fonte de material seja economicamente inviável ou inexistente, tornando-se um enorme problema para a construção de estruturas, como no caso de barragens, nas quais grandes volumes de agregados são necessários [1,5].

Assim, o presente trabalho tem como objetivo contribuir com o estudo dos agregados contendo sulfetos em sua composição mineralógica.

II. CASOS DE ESTRUTURAS DE CONCRETO DETERIORADAS PELOS SULFETOS

A alteração (oxidação) dos sulfetos, em presença de oxigênio e umidade, reage com a pasta que envolve o agregado provocando o ataque interno no concreto por sulfatos. Este é um fenômeno patológico que pode se manifestar em estruturas de concreto por meio de fissuras mapeadas, manchas de ferrugem e eflorações brancas em suas superfícies.

Outros sintomas que podem surgir são o intumescimento e a desagregação do concreto, além de deslocamentos estruturais, como se constatarem nas Barragens de Graus e Tabescán, na Espanha, construídas com agregados contendo sulfetos, principalmente na forma de pirrotita [6,7,8,9].

O limite máximo de sulfeto em agregados ainda é controverso, porém aconselha que este limite não deva ultrapassar 1%, principalmente se o agregado possuir pirita [10]. Porém, tem-se também relatado que o sulfeto pirrotita possui maior reatividade, sendo considerado o mais deletério para o concreto [11].

Em seus estudos [12,13] descreve casos em que as manifestações patológicas, a partir da oxidação dos sulfetos, foram tão severas que algumas estruturas de concreto localizadas na Espanha tiveram de ser demolidas. São mencionadas edificações (colégios e residências) construídas na Catalunha, região de Maresme, as quais apresentaram fissuração e manchamento após quatro anos de construção, e duas pontes, uma situada entre Barcelona e Mataró e a outra sobre o Rio Tordesa.

Na Tabela I apresentam-se alguns casos de estruturas de concreto também deterioradas pelos sulfetos, na qual se observa o teor destes minerais nas rochas empregadas no concreto.

Tabela I - Casos de estruturas de concreto deterioradas devido à utilização de agregados naturais contendo sulfetos.

Teor e Tipo de Sulfeto	Tipo Litológico do agregado utilizado	Tipo de Construção (Local)	Deterioração do Concreto
0,5% pirrotita (em massa)	calcário escuro	residências (África do Sul)	- severa fissuração; - expansão; - deslocamento.
baixos teores de pirita e pirrotita	folhelho ou xisto	* (Oslo e Canadá)	- fissuramento; - expansão.
≥ 6% de pirrotita	folhelho ou xisto	Barragens Graus (1970) e Tabescán (1965) (Espanha)	- deslocamentos estruturais; - fissuras superficiais em forma de mapa; - manchas.
0,15% a 2% pirita (maior porção) e outras variedades de sulfetos	agregados obtidos a partir de rejeitos de diversas minas com litologias variadas	Residências e edificações comerciais (1900 a 1950) (Inglaterra)	- expansão; - fissuração; - perda de massa (reboco externo e interno); - demolição de algumas edificações.

a) OBS.: * Estas informações não são relatadas no artigo.

b) Dados da tabela extraídos do artigos [5,7,8,10,13,14,15,16,17].

Desta forma, torna-se importante à identificação e a quantificação do enxofre existente na forma dos sulfetos presentes em agregados.

III. METODOLOGIAS DE ENSAIO ESTUDADAS NA QUANTIFICAÇÃO DE SULFETOS

Dentre as metodologias mais comuns para identificação e quantificação de sulfetos em rochas pode-se citar a análise modal obtida através de observação de seções polidas por microscopia de luz refletida, a difração de Raios X e a análise química, tanto por gravimetria (Via Úmida), quanto através da utilização de um equipamento de combustão com detecção por infravermelho.

Este trabalho teve dois objetivos:

- Aprimoramento e otimização da análise química por gravimetria.
- Desenvolvimento de uma metodologia de preparação de amostra em pó, fazendo-se a análise através do microscópio ótico por luz refletida, para avaliar, através de seção polida, os tipos e teores de sulfetos presentes.

A. Método Químico

Foram testadas as metodologias descritas a seguir (SIGNINI *et al.*, 2003):

- Análise por Via Úmida, Gravimetria

a) Fusão na presença de peróxido de sódio:

Uma determinada massa de sulfeto de zinco (ZnS) foi fundida com excesso de cinco vezes de peróxido de sódio (Na₂O₂). Após a fusão, a massa fundida foi dissolvida em solução de ácido clorídrico (HCl) 1:1 e filtrada. A solução foi adicionado cloreto de bário (BaCl₂) até a total precipitação do sulfato de bário (BaSO₄). A solução foi filtrada e o precipitado foi lavado com água destilada até a eliminação de todo o cloreto. Em seguida, o precipitado foi calcinado, pesado, sendo o teor de enxofre calculado.

b) Digestão em meio fortemente alcalino e posterior dissolução em ácido clorídrico:

O sulfeto de zinco (ZnS) foi digerido em meio fortemente alcalino (solução de hidróxido de sódio – NaOH - acima de 40 g/L). Após a digestão, a amostra foi dissolvida em solução de ácido clorídrico (HCl) 1:1 e filtrada. Foi adicionado cloreto de bário (BaCl₂) à solução até a total precipitação do sulfato de bário (BaSO₄). A solução foi filtrada e o precipitado foi lavado com água destilada até a eliminação de todo o cloreto. Posteriormente, o precipitado foi calcinado, pesado, sendo o teor de enxofre calculado.

c) Dissolução em ácido nítrico na presença do peróxido de hidrogênio:

Uma certa massa de sulfeto de zinco (ZnS) foi dissolvida em solução de ácido nítrico (HNO₃) 1:3 com excesso de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). A suspensão foi levada à secura. Este procedimento foi realizado duas vezes. Em seguida, a amostra foi solubilizada com ácido clorídrico (HCl). Após a solubilização foi adicionado cloreto de bário (BaCl₂) até a total precipitação do sulfato de bário (BaSO₄).

O precipitado foi lavado abundantemente com água destilada até a eliminação de todo o cloreto. Em seguida, o precipitado foi calcinado, pesado, sendo calculado o teor de enxofre.

d) Dissolução em ácido nítrico na presença do clorato de potássio.

O sulfeto de zinco – ZnS (ou o sulfeto de ferro - FeS), foi dissolvido em solução de ácido nítrico (HNO₃) concentrado com clorato de potássio (KClO₃). Após a dissolução foi realizada a filtração e, à solução filtrante, foi adicionado cloreto de bário (BaCl₂) até a total precipitação do sulfato de bário (BaSO₄). O precipitado foi lavado abundantemente com água destilada até a eliminação completa de cloreto. Posteriormente, o precipitado foi calcinado, pesado, sendo o teor de enxofre calculado.

B. Método Microscópico

A análise de microscopia por luz refletida tem como objetivo a identificação dos minerais opacos, sua textura, alterações e inter-relações entre estes minerais presentes em amostras de rocha ou em agregados de corpos de prova de concreto.

Esta análise pode ser apenas qualitativa – apenas identificação mineralógica; semiquantitativa – avaliação percentual dos minerais presentes, em função de padrões visuais existentes; ou ainda, quantitativa – através de análise modal ou contagem de pontos.

Neste trabalho, para a realização das análises quantitativas, foi necessário estudar o melhor tipo de amostra pra tal fim. Assim, após vários testes, foi definida a preparação da amostra em pó para análise.

A preparação das seções polidas de pó foi realizada da seguinte forma: a amostra de rocha a ser analisada foi moída em moinho de disco até obter granulometria inferior a 147µm. Em seguida foi homogeneizada e, por quarteamento, retirada uma alíquota em quantidade suficiente para preencher o molde contendo a resina (a qual foi pré-aquecida a 50°C para facilitar a percolação na amostra).

Após secagem ao ar por cerca de 8 horas, a seção polida foi serrada no sentido transversal à base do molde, próximo ao centro, gerando uma superfície para polimento. A amostra foi retirada do molde, sendo feito o desbaste para remoção do excesso de resina, utilizando-se a lixa # 320, ou o abrasivo carbetto de silício de #200.

Na seqüência, procedeu-se as etapas de desbaste e polimento da seção em politriz (Struers DP-9U2) com lixas e panos de seda sintética e veludo, fazendo-se o uso de pasta diamantada em diversas granulometrias. Entre cada etapa de mudança de pasta ou tecido, a amostra foi limpa em ultrason, com imersão em álcool iso-propílico, para remoção de eventuais resíduos provenientes da pasta de granulometria mais grossa.

Após a preparação das amostras, as seções polidas foram levadas ao microscópio de polarização AXIOSKOP 40 POL da ZEISS, adquirido no projeto da Aneel, para determinação do teor de sulfetos.

A quantificação dos sulfetos por microscopia de luz refletida foi realizada através de análise modal, em toda a área da seção polida, a qual foi dividida em linhas longitudinais e transversais, formando uma rede quadrática. Nestas seções polidas de pó, os espaços intermediários entre os grãos não foram computados. Para que o resultado da observação tivesse um significado estatístico, fez-se a contagem de cerca de 2500 a 3000 grãos, incluindo os minerais transparentes, os óxidos e os sulfetos.

A partir daí, os números obtidos para cada mineral foram transformados em percentagem volumétrica e desta em percentagem em massa, considerando-se a densidade de cada sulfeto. O resultado final da microscopia foi fornecido em percentagem em massa de sulfetos. Para comparação com os teores de enxofre obtidos pelas análises químicas, efetuou-se o cálculo estequiométrico a partir da composição química dos minerais encontrados.

III. RESULTADOS OBTIDOS

A. Método Químico

- Análise por Via Úmida, Gravimetria

A quantificação do teor de enxofre em sulfetos apresentou alguns problemas na quantificação que estão relacionados à preparação (dissolução inicial) da amostra, e não à análise quantitativa propriamente dita – no caso a gravimetria. Foi observado que o processo de dissolução da amostra pode levar perdas do sulfeto na forma de gás - sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico (H₂S).

As metodologias estudadas e que se apresentaram inadequadas para determinação do teor de enxofre foram: fusão na presença de peróxido de sódio; digestão em meio fortemente alcalino e posterior dissolução em ácido clorídrico e, dissolução em ácido nítrico na presença do peróxido de hidrogênio. Nestas metodologias foi notado, através do cheiro e quando possível por papel indicador de acetato de chumbo, a liberação do sulfeto de hidrogênio. O cheiro do gás sulfídrico é característico: apresenta odor de “ovo podre”. O escurecimento do papel indicador identifica o sulfeto de hidrogênio (H₂S), devido à formação do sulfeto de chumbo (PbS).

Além das observações qualitativas foi constatado quantitativamente que ocorreram perdas significativas, algumas vezes totais, do enxofre na forma de gás quando utilizadas as metodologias anteriormente citadas. Porém, quando o sulfeto é dissolvido em ácido nítrico (HNO₃), na presença de excesso de clorato de potássio (KClO₃), as perdas do enxofre na forma de sulfeto de hidrogênio são insignificantes, quando não nulas, mostrando a eficiência desta metodologia estudada.

Após vários testes para se verificar a quantidade, o tempo de digestão e a concentração mais adequada dos reagentes utilizados no ataque das amostras, visando minimizar a perda de enxofre sob a forma de gás sulfídrico, verificou-se que a condição mais adequada foi encontrada quando se utilizou 30 mL de solução saturada de clorato de potássio e 10 mL de ácido nítrico concentrado.

Nas Tabelas II e III apresentadas a seguir encontram-se alguns resultados de quantificação do sulfeto de ferro (FeS) e sulfeto de zinco (ZnS), respectivamente, nas condições mais adequadas dos reagentes, conhecendo-se inicialmente os seus teores.

Tabela II - Teor de enxofre determinado para o sulfeto de ferro (FeS).

Massa de FeS (g)	0,0250		0,0500		0,1000		0,2000	
Amostra	1	2	1	2	1	2	1	2
Teor de Enxofre Calculado (%)	31,0	29,7	32,8	33,3	27,8	31,2	32,9	32,9
Média (%)	30,4		33,0		29,5		32,9	
Porcentagem de Perdas de Enxofre (%)	16,7		9,6		19,2		9,9	

Nota: (a) Para o cálculo levou em consideração o grau de pureza;
(b) O teor de enxofre esperado é de 36,5%.

Tabela III - Teor de enxofre encontrado para o sulfeto de zinco (ZnS).

Massa de ZnS (g)	0,0250		0,0500		0,1000	
Amostra	1	2	1	2	1	2
Teor de Enxofre Calculado (%)	30,9	32,1	32,2	33,0	32,9	32,8
Média (%)	31,5		32,6		32,8	
Porcentagem de Perdas de Enxofre (%)	4,2		0,9		0,3	

Nota: (a) Para o cálculo levou em consideração o grau de pureza;
(b) O teor de enxofre esperado é de 32,9%.

Com base nos testes realizados, verifica-se que o teor de enxofre calculado encontrado para o sulfeto de ferro, apesar de encontrar-se na média abaixo do valor esperado, esta diferença (14%) é aceitável, pois se tem conhecimento que existem impurezas neste tipo de sulfeto e não se sabe ao certo qual a porcentagem destas impurezas. Já o teor de enxofre determinado para o sulfeto de zinco está muito próximo do valor esperado, sendo que neste caso tinha-se o conhecimento do grau de pureza, no caso 98%, conforme informado pelo fabricante.

Para validar a metodologia por gravimetria, foi realizado um programa interlaboratorial entre o laboratório de Furnas e um outro laboratório, externo a Furnas, que atua na área de mineração, estudando baixos teores de enxofre na forma de sulfetos, sendo os resultados apresentados na Tabela IV.

Tabela IV – Resultados do Teor de enxofre (%).

Identificação	Furnas	Lab. Externo
4.0300.03 A	0,14	0,14
4.0300.03 C	0,01	0,04
4.0300.03 E	0,57	0,53
4.0301.03 A	0,14	0,09
4.0301.03 D	0,15	0,11
4.0301.03 F	0,28	0,28
4.0302.03 A	0,01	0,03
4.0302.03 C	0,01	0,04

Observa-se coerência entre os resultados obtidos entre os dois laboratórios, principalmente para os teores acima de 0,10% de enxofre. Para teores bastante baixos, as diferenças encontradas são maiores, ocorrendo em função do limite de detecção do método.

B. Método Microscópico

No início do estudo, fazia-se quantificação em seções polidas confeccionadas a partir de pequenos pedaços de rocha, escolhidos em função de critérios texturais e quantitativos (pobre, intermediário e rico). Nesta fase confeccionava-se um determinado número “n” de seções polidas com os fragmentos cortados no sentido paralelo à xistosidade (no caso de xistos), onde há uma tendência de concentração dos sulfetos, e o mesmo número de seções polidas com os fragmentos perpendiculares à xistosidade, de modo a anular a influência desta feição textural no resultado final da quantificação.

Este tipo de amostragem revelou-se muito trabalhoso, por exigir um número muito grande de seções polidas para que o resultado tivesse uma representatividade estatística e trazia embutida uma deficiência inerente ao método – só permitia a quantificação de um plano daquele fragmento que se estudava. Assim, o método de quantificação através de análise modal em seções polidas de pó trouxe algumas dificuldades nas fases de polimento (com perda do material mais mole, ex: micas) e análise ótica (presença de partículas com diferentes tamanhos, algumas muito finas), que fez com que seu resultado final se mostrasse sistematicamente superior ao obtido por meio das análises químicas, principalmente nas amostras com baixos teores (menores do que 1,5%).

Pensou-se, portanto, que o ideal seria a moagem de determinado intervalo de furo de sonda ou de um grande número de agregados com diferentes conteúdos de sulfetos e a confecção de seções polidas deste pó, após homogeneização e quarteamo.

Nas seções polidas de pó, para se evitar uma possível precipitação dos sulfetos (mais densos) para a parte basal da seção polida e, portanto fora do alcance do microscópio, optou-se por efetuar o polimento sobre um corte transversal nas seções, de forma a atingir todo o “perfil” desta seção, garantindo a representatividade da amostra como um todo e resultados mais fiéis.

Os ensaios realizados por microscopia foram acompanhados de análises químicas com o objetivo de comparar os resultados encontrados das duas metodologias.

A Tabela V apresenta os resultados comparativos para a percentagem em massa de sulfetos encontrada pelo método da análise química por gravimetria e pela microscopia de luz refletida efetuada em amostra de pó, porém com a confecção normal da seções polidas.

Tabela V – Resultados comparativos entre análises químicas, por gravimetria e microscopia – seção normal.

Amostra	Análise Química			Análise por Microscopia		
	% Massa S esperado	% Massa S encontrado	Diferença (%)	% Massa S esperado	% Massa S encontrado	Diferença (%)
A	10,6 ^(a)	9,8	7,55 <	10,6 ^(a) (8,80% FeS)	13,92 ^(b) (1,16% FeS ₂ e 12,76% FeS)	31,32 >
B	1,38	1,0	27,5 <	1,38 (0,5% ZnS e 0,88% FeS)	4,02 ^(c) (0,78% ZnS e 3,24% FeS)	191,3 >
C	10,3	9,9	3,88 <	10,3 (1,5% ZnS e 8,80% FeS)	12,19 ^(d) (0,60% ZnS e 11,59% FeS)	18,35 >

(a) 8,8% de enxofre adicionado + 1,8% já existente na rocha. Teor de sulfetos equivalente em b) 37,21%; c) 11,30% e d) 31,84%

Nota-se que os valores encontrados pela microscopia, com a confecção normal de seção polida, apresentaram-se muito mais elevados dos que os esperados, principalmente para as amostras de baixo teor (ver amostra B), quando esta diferença chega a quase 200%.

Com a modificação na sistemática de confecção das seções polidas, quando se passou a fazer um corte transversal na seção, o polimento e a observação desta face, pegando todo o “perfil” da seção, houve uma sensível melhora nos resultados obtidos, como mostrado na Tabela VI.

Tabela VI – Resultados comparativos entre análises químicas, por gravimetria e por microscopia – seção polida preparada a partir de corte em perfil.

Amostra	Análise Química				Análise por Microscopia		
	% Massa S esperado	%S encontrado		Diferença (%)	% Massa S esperado	% Massa S encontrado	Diferença (%)
		1ª Análise	2ª Análise				
E	1,5	1,34	1,37	1ª - 10,7 2ª - 8,7	1,5 (0,5% ZnS e 1,0% FeS)	2,59% ^(a) (0,14% ZnS e 2,4% de FeS)	72,66 %
F	11,5	10,5	10,6	1ª - 8,7 2ª - 7,9	11,5 (1,5% ZnS e 10,0 % FeS)	12,32% ^(b) (0,86% ZnS; 11,36%FeS e 0,1% CuS)	7,13%

Teor de sulfetos equivalente em a) 6,74% e b) 33,26%

Fica claro pela Tabela VI que, para rochas com quantidades médias de sulfetos, a quantificação por microscopia respondeu bem, apresentando uma percentagem de erro equivalente à encontrada pela análise química. Porém, para as amostras com baixo conteúdo de sulfetos (abaixo de 1,5%) o método ainda precisa ser aperfeiçoado.

IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise química por gravimetria é uma metodologia simples e rápida, sendo a sua aplicação bastante promissora para o controle dos agregados a serem utilizados nas estruturas de concreto, podendo ser realizada na própria obra durante o processo de aproveitamento das pedreiras e escavações fornecedoras desses agregados. Além disso, não exige a aquisição de equipamentos caros, o que torna ainda mais o seu emprego economicamente viável. Contudo, o uso de uma metodologia adequada e rotina de análise, além da proporcionalidade dos reagentes utilizados, é de extrema importância no que diz respeito à determinação do teor de enxofre por gravimetria, na forma de sulfeto, principalmente quando a amostra contém baixos teores. Caso contrário, o risco de interpretação errônea pode ocorrer e levar danos a uma estrutura no futuro.

O emprego de uma solução saturada de clorato de potássio na análise química por gravimetria apresentou-se adequado, nas condições utilizadas, para a identificação e quantificação indireta dos sulfetos presente na forma de enxofre. As perdas que normalmente ocorrem neste tipo de análise não se apresentaram significativas. Tornam-se necessárias, porém, pesquisas adicionais com vários tipos de diferentes rochas contendo sulfetos com o objetivo de ampliar as metodologias estudadas para a sua aplicação. Adicionalmente, o estudo interlaboratorial mostrou coerência entre os resultados obtidos.

No caso da quantificação de sulfetos pela nova metodologia de preparação de amostras por seção polida de pó, em seção transversal, verifica-se promissora a sua aplicação, sendo que uma próxima etapa de estudo seria a de quantificação automatizada (com auxílio de software próprio), na tentativa de minimizar a influência do observador. Outra medida a ser testada é o polimento mais lento e cuidadoso, utilizando-se pastas diamantadas mais finas desde os estágios iniciais do polimento.

Apesar de ter sido verificado, durante os estudos realizados, que o método de quantificação por microscopia ótica ainda não se mostra totalmente eficiente quando baixos teores de sulfetos estão presentes na rocha, deve-se salientar que a microscopia ótica qualitativa é fundamental para auxiliar a determinação dos teores de enxofre por análise química, pois o cálculo final deste método (análise química) tem que levar em consideração os tipos de sulfetos presentes na amostra analisada. Assim, a microscopia ótica se torna imprescindível no estudo dos sulfetos.

Dando continuidade aos estudos, com o objetivo de se buscar a metodologia ideal para quantificação de amostras portadoras de baixo teor de enxofre proveniente de sulfetos, FURNAS está executando um outro projeto em parceria

com a ANEEL, para aperfeiçoar os métodos citados no início deste trabalho, incluindo o método de *Rietveld* para quantificação por difração de raios X.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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.
- [2] 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", in *Anais do 44^o Congresso Brasileiro do Concreto*. CD Rom... Belo Horizonte. 2002.
- [3] 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", in *Anais do V Simpósio EPUSP sobre Estruturas de concreto*. CD Rom... São Paulo. 2003.
- [4] SIGNINI, R.; HASPARYK, N. P.; SILVA, H. H. A. B.; SANTOS, M. C.; LOPES, A. D.; BRITO, A. A.; COSTA, A. J.; ANDRADE, M. A. S. "Métodos alternativos para determinação de sulfetos em agregados para uso em concreto", in *Anais do 45^o Congresso Brasileiro do Concreto*. CD Rom... Vitória. 2003.
- [5] LUGG, A.; PROBERT, D. "'Mundic'-type problems: a building material catastrophe", *Construction and Building Materials*, v.10, n.6. p. 467 - 474, 1996. Disponível: <http://www.periodicos.capes.gov.br>.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] MARTÍNEZ ROIG, J.M.; AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; VÁZQUEZ, E. "Metodología en el diagnóstico del comportamiento de las presas de Graus y Tabescán", s.l., s.d., 16p.
- [9] MIEZA, J. A. "Integrated studies of the behaviour of the Graus and Tabescán dams", in *Proceedings of International Symposium on New Trends and Guidelines on Dam Safety*. Barcelona, ed. L. Berga, v. 1, p. 655-660, 1998.
- [10] BREDSDORFF, P.; IDORN, G. M.; KJAER, A.; PLUM, N.M.; POULSEN, E. "Chemical reactions involving aggregate", in *International Symposium on the Chemical of Cement, 4.*, Washington, Reprint form proceedings, p. 749- 783, 1960.
- [11] CANOVAS, M. F. *Patologia e terapia do concreto armado*. São Paulo, Pini, 1988.
- [12] VÁZQUEZ, E. "Informe sobre el comportamiento de materiales en el proyecto de la presa de Irapé", *Relatório Técnico de Consultoria*, 1997.
- [13] 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.
- [14] OBERHOLSTER, R.E. ; KRÜGER, J.E. "Investigation of alkali-reactive, sulphide-bearing and by-product aggregates", *Bulletin of the International Association of Engineering Geology / Bulletin de l'Association Internationale de Géologie de l'Ingénieur*, v.30, p. 273-277, 1984.
- [15] CASANOVA, I.; LÓPEZ, C.M.; AGUADO, A.; AGULLÓ, L. "Micro and mesoscale modeling of expansion in concrete dams", in *Proceedings of International Symposium on New Trends and Guidelines on Dam Safety*. Barcelona, ed. L. Berga, 1998, v. 1, p. 661-667.
- [16] BROMLEY, A.; PETTIFER, K. *Sulfide-related degradation of concrete in Southwest England ('The mundic problem')*. England, Building Research Establishment Laboratory Report (BRE-325), 1997.
- [17] 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.