

**INVESTIGAÇÃO DE AGREGADOS CONTENDO SULFETOS
E SEUS EFEITOS SOBRE A DURABILIDADE DO
CONCRETO**

Maria de Jesus Gomides

Porto Alegre

Agosto 2009

MARIA DE JESUS GOMIDES

**INVESTIGAÇÃO DE AGREGADOS CONTENDO SULFETOS
E SEUS EFEITOS SOBRE A DURABILIDADE DO
CONCRETO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Porto Alegre
agosto 2009

G633i Gomides, Maria de Jesus

Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto / Maria de Jesus Gomides. – 2009.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2009.

Orientadora: Profa. Dra. Denise Carpena Coitinho Dal Molin

Co-Orientadora: Profa. Dra. Nicole Pagan Hasparyk

1. Materiais de construção – Agregados. 2. Concreto – Durabilidade. 3. Concreto – Ensaios. I. Dal Molin, Denise Carpena Coitinho, orient. II. Hasparyk, Nicole Pagan, co-orient. III. Título.

CDU-691.32(043)

MARIA DE JESUS GOMIDES

**INVESTIGAÇÃO DE AGREGADOS CONTENDO SULFETOS
E SEUS EFEITOS SOBRE A DURABILIDADE DO
CONCRETO**

Esta Tese de Doutorado foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 11 de agosto de 2009

Prof.a Denise Carpena Coitinho Dal Molin

Dra. pela USP

Orientadora

Nicole Pagan Hasparyk

Dra. pela UFRGS

Co-Orientadora

Prof. Luis Carlos Pinto da Silva Filho

Coordenador do CPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Vladimir Antônio Paulon (UNICAMP)

Dr. pela USP

Prof.a Helena Carasek (UFG)

Dra. pela USP

Prof.a Ângela Borges Masuero (UFRGS)

Dra. pela UFRGS

Dedico este trabalho aos meus pais, Francisco (*in
memorian*) e Terezinha, com muito amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo, por todas as bênçãos recebidas e por ter sido meu refúgio nos momentos difíceis. Sem Ele nada seria possível e *“não dá mais pra negar, o mar é Deus e o barco sou eu; e o vento forte que me leva pra frente é o amor de Deus. (Pe. Jonas Abib)”*

À professora Denise Dal Molin, pela orientação correta e competente, fundamental para a finalização desta tese.

À engenheira Nicole Pagan Hasparyk, não há palavras que possam expressar a minha gratidão, principalmente pela sua dedicação durante a fase final desta pesquisa. Sua orientação, apoio, estímulo e atenção foram essenciais para que eu pudesse vencer mais este desafio; por isso, o meu eterno agradecimento.

À professora Helena Carasek, por quem guardo uma admiração e respeito sem limites. As suas contribuições para o desenvolvimento desta pesquisa ao longo destes anos foram extremamente valiosas. Muito obrigada por tudo.

Aos meus mais que amigos, quase irmãos “mais velhos”, Alexandre e Ricardo, que, me acompanhando, fizeram-me ir muito mais longe. Obrigada por toda ajuda, paciência, apoio e companheirismo durante todos estes anos.

Aos meus colegas da FUNAPE, Danilo, Marcelo e Marcus, por me ajudarem, cada um da sua maneira, no cumprimento de algumas de minhas atividades nessa empresa.

Aos meus colegas de Furnas, obrigada pela amizade e companheirismo.

À Furnas Centrais Elétricas S.A. e ao Programa P&D da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), pelo apoio financeiro e técnico, fundamental para a realização desta pesquisa inovadora.

Ao gerente do Laboratório de Concreto de Furnas, engenheiro Moacir Andrade, pela oportunidade oferecida a mim para realizar o curso de pós-graduação.

Ao chefe do Departamento de Apoio e Controle Técnico de Furnas, Rubens Machado Bittencourt, pelo auxílio e interesse para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao engenheiro Walton Pacelli, pelas contribuições técnicas, importantes para a realização dos dois projetos de pesquisa da ANEEL que deram origem a esta tese.

A todos os técnicos do Departamento de Apoio e Controle Técnico de Furnas, profissionais competentes e dedicados que contribuíram para o desenvolvimento das etapas experimentais desta pesquisa. Muito obrigada.

Agradeço em especial a toda a equipe do Laboratório de Rochas, Heloisa, Renato e Fernanda, pelo auxílio técnico durante a realização da parte experimental com agregados, mas principalmente pelo apoio e carinho.

À CEMIG, pela doação das amostras extraídas do maciço rochoso contendo sulfetos, investigadas nesta pesquisa.

A minha querida mãe, a pessoa mais importante da minha vida e minha melhor amiga. Dessa mulher incrível e do melhor pai do mundo, recebi os principais títulos que um ser humano deve e precisa buscar ao longo da vida. Toda vitória conquistada por mim devo a eles. Obrigada mãe pelo incentivo, amor e carinho, essenciais para a realização desta pesquisa.

A minhas irmãs, sobrinhas, tios, primos e cunhados pelo amor que nos une e fortalece nossa família, facilitando a minha caminhada para a realização de sonhos e objetivos.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para o desenvolvimento e a conclusão de mais uma etapa da minha vida profissional.

Ziza

RESUMO

GOMIDES, M. J. **Investigação de Agregados Contendo Sulfetos e seus Efeitos sobre a Durabilidade do Concreto**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

A falta de estudos de caráter científico sobre os fatores intervenientes para desencadear e/ou acelerar o processo de alteração dos sulfetos, denominado oxidação, bem como a influência do tipo de aglomerante hidráulico no desenvolvimento das manifestações patológicas no concreto, decorrentes do emprego de agregado contendo esse mineral em sua composição, motivou o desenvolvido desta tese. Neste sentido, o presente trabalho investiga a influência de cinco tipos de aglomerantes na durabilidade de concretos, quando em sua composição agregados com diferentes teores de sulfetos são empregados. Assim, o programa experimental da pesquisa foi dividido em duas etapas, denominadas **Etapa 1** e **Etapa 2**. Nos concretos preparados para a **Etapa 1**, utilizou-se agregado quartzo-muscovita-xisto contendo 3,89% de sulfetos e três tipos de aglomerantes, sendo um de referência (CP II-F-32) e os outros dois resultantes da substituição parcial desse aglomerante por 40% e 60% de escória de alto-forno moída. Na **Etapa 2**, o mesmo tipo de agregado com 0,56% de sulfetos foi empregado, sendo utilizados também três tipos de aglomerantes, a saber, CP II-F-32, CP III-40-RS e CP IV-32. O principal objetivo foi avaliar o desempenho dos concretos confeccionados com esses aglomerantes frente ao ataque interno por sulfatos, fenômeno este resultante do processo de oxidação dos sulfetos em ambiente com umidade elevada por até aproximadamente cinco anos. Deste estudo, procedeu-se inicialmente uma investigação completa, incluindo em nível microestrutural, dos agregados contendo sulfetos “*in natura*”, ou seja, antes de serem utilizados como material nos concretos. Em seguida, realizou-se uma avaliação comparativa do desempenho dos concretos, tendo-se como base análises microestruturais e cristalográficas, por meio da microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e análise termogravimétrica, algumas realizadas nos agregados e outras nas argamassas extraídas dos concretos. O comportamento dos concretos frente à resistência, à compressão e ao módulo de elasticidade foi avaliado até os três anos de idade. Ensaio de expansão e as investigações visuais nas superfícies externas dos concretos foram realizados por aproximadamente cinco anos. Os resultados mostraram que a pirrotita é o sulfeto mais reativo do sistema, principal mineral responsável pelas alterações observadas nos agregados extraídos dos concretos. As alterações foram diagnosticadas tanto nos agregados estocados no tempo quanto naqueles utilizados como material na composição dos concretos. Evidenciou-se que o processo de oxidação desencadeia o surgimento de manifestações patológicas ao longo do tempo que afetam as características dos concretos, promovem a expansão desse material, além de interferir em suas propriedades elastomecânicas. Tais efeitos foram resultantes da formação de produtos deletérios decorrentes do próprio processo de oxidação, como também das reações químicas entre os íons agressivos liberados durante este fenômeno e os compostos da pasta de cimento. Os aglomerantes investigados apresentaram comportamentos distintos frente ao ataque por sulfetos. Constatou-se também que quanto maior a concentração de sulfetos, especificamente de pirrotita, mais intensos e expressivos são os níveis de deterioração observados nos concretos investigados ao longo do tempo. Por fim, verifica-se que o ambiente com elevada umidade foi um parâmetro fundamental para acelerar o processo de oxidação destes minerais contidos nos agregados empregados nos concretos.

Palavras-chave: sulfetos; sulfatos; expansão; deterioração; concreto.

ABSTRACT

GOMIDES, M. J. **Study on Aggregates Containing Sulfides and their Effects on the Durability of Concrete**. 2009. Thesis (Doctorate in Engineering) – Post-Graduation Program in Civil Engineering, UFRGS, Porto Alegre, Brazil.

The strong motivation to the development of this thesis was the lack of scientific studies explaining the intervening factors that give rise to and/or accelerate the alteration (oxidation) of sulfides and the influence of the type of hydraulic cement on the development of pathological manifestations in concrete that have used aggregate with sulfide minerals. Therefore, this study investigates the influence of five types of cements on the durability of concrete when aggregates with different contents of sulfides are used. Thus, the experimental program of the research study was separated into two stages, designated *Stage 1* and *Stage 2*. In the concretes prepared for *Stage 1*, a quartz-muscovite-schist aggregate containing 3.9% of sulfides and three types of cement were used. One type of cement was for reference (CP II-F-32) and the other two resulting from the partial replacement of this cement by 40% and 60% of ground blast furnace slag. In *Stage 2*, the same type of aggregate with 0.6% of sulfides was used with three types of cements, specifically CP II-F-32, CP III-40-RS and CP IV-32. The main purpose was to assess the performance of the concretes prepared with these cements due to internal sulfate attacks resulting from the process of sulfide oxidation of aggregate in a high moisture environment up to approximately five years. Based on this study, a complete investigation was conducted including an approach at a microstructural level of the aggregates containing sulfides itself before have been used to cast concretes. Then, a comparative assessment of the performance of the concretes was carried out using microstructural and crystallographic investigation by means of optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and thermogravimetric analyses. In order to understand the behavior of the assayed concretes, their compressive strength and modulus of elasticity were evaluated during three years. Expansion tests and visual observations of the external surfaces of the concretes were also carried out for approximately five years. The results showed that pyrrhotite is the most reactive sulfide in the system, the main mineral responsible for the changes observed in the aggregates extracted from the concretes. The changes were diagnosed in the aggregates stored over time as well as in those employed as aggregates of the concretes. It was found that the oxidation process gives rise to the emergence of pathological events over time which affects the characteristics of concrete, promotes the expansion of this material, besides interfering in its elastic-mechanical properties. These effects resulted from the formation of deleterious products arising from the oxidation process itself and also from the chemical reactions between the aggressive ions released during this phenomenon and the compounds of the hydrated cement pastes. The investigated cements showed different behaviors with respect to sulfide attack. It was also verified that the higher the concentration of sulfides, specifically pyrrhotite, the more intense and expressive are the observed levels of deterioration in the investigated concretes over time. Lastly, it was evidenced that a high-moisture environment was an essential parameter to accelerate the oxidation process of these minerals contained in the aggregates used in the concretes.

Keywords: sulfides; sulfates; expansion; deterioration; concrete

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	26
1.1 JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA DA PESQUISA	26
1.2 PESQUISAS RELACIONADAS AO TEMA	27
1.3 ORIGINALIDADE DA PESQUISA	34
1.4 HIPÓTESE A SER PROVADA COM A PESQUISA	35
1.5 OBJETIVOS DA PESQUISA	35
1.5.1 Objetivo Geral	35
1.5.2 Objetivos Específicos	35
1.6 ESTRUTURA DA PESQUISA	36
2 ESTADO DA ARTE	38
2.1 CARACTERÍSTICAS E VARIEDADES DE SULFETOS PRESENTES EM AGREGADOS	38
2.2 FATORES INTERVENIENTES NO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DOS MINERAIS SULFETADOS	41
2.3 REAÇÕES QUÍMICAS CONCERNENTES AO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DOS SULFETOS	45
2.4 MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO NO CONCRETO DECORRENTES DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DOS SULFETOS	48
2.4.1 Produtos Formados Devido ao Processo de Oxidação dos Sulfetos Presentes no Agregado	50
2.4.1.1 Hidróxido de ferro [Fe(OH) ₃]	51
2.4.1.2 Sulfatos de ferro (FeSO ₄ .H ₂ O)	52
2.4.1.3 Halotrichita [FeAl ₂ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O]	53
2.4.1.4 Piqueringita [MgAl ₂ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O]	54
2.4.1.5 Jarosita [KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆]	55
2.4.1.6 Fibroferrita [FeSO ₄ (OH)5H ₂ O ± Al]	57
2.4.1.7 Gipsita (CaSO ₄ .H ₂ O)	57
2.4.2 Produtos Formados Devido às Reações Deletérias entre os Compostos Decorrentes do Processo de Oxidação dos Sulfetos e as Fases Hidratadas da Pasta de Cimento	62
2.4.2.1 Etringita (3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄ .32H ₂ O)	62
2.4.2.2 Gipsita (CaSO ₄ .2H ₂ O)	65
2.4.2.3 Taumasita (CaSiO ₃ .CaCO ₃ .CaSO ₄ .15H ₂ O)	68
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	70
3.1 MATERIAS E MÉTODOS	70

3.2	VARIÁVEIS	70
3.2.1	Variáveis Independentes	71
3.2.1.1	Teor de sulfetos no agregado	71
3.2.1.2	Aglomerante hidráulico	74
3.2.2	Variáveis Dependentes	76
3.2.3	Variável de Controle	76
3.2.4	Disposição Geral do Experimento	76
3.3	MATERIAIS	78
3.3.1	Aglomerantes Hidráulicos	78
3.3.2	Agregados Graúdos e Miúdos	84
3.4	INVESTIGAÇÃO DOS AGREGADOS CONTENDO SULFETOS	88
3.4.1	Análise Petrográfica e Mineralógica do Agregado Contendo Sulfetos	89
3.4.1.1	Microscopia ótica por luz transmitida	89
3.4.1.2	Microscopia ótica por luz refletida	89
3.4.1.2.1	<i>Método desenvolvido para análise por microscopia ótica por luz refletida</i>	89
3.4.1.3	Difratometria de raios X	92
3.5	INVESTIGAÇÃO DOS CONCRETOS CONFECCIONADOS COM AGREGADOS CONTENDO SULFETOS	93
3.5.1	Moldagem e Preparação dos Concretos	94
3.5.2	Inspeção Visual	96
3.5.3	Expansão	97
3.5.4	Propriedades Elastomecânicas dos Concretos	99
3.5.5	Microscopia Ótica por Luz Refletida	100
3.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	101
3.5.7	Análise Termogravimétrica	103
3.5.8	Difração de Raios X (DRX)	106
4	ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES	107
4.1	INVESTIGAÇÃO DOS AGREGADOS CONTENDO SULFETOS	107
4.1.1	Análise Petrográfica e Mineralógica dos Agregados Contendo Sulfetos	107
4.1.1.1	Microscopia ótica por luz transmitida	107
4.1.1.2	Microscopia ótica por luz refletida	109
4.1.1.3	Difratometria de raios X	114
4.2	INVESTIGAÇÃO DOS CONCRETOS CONFECCIONADOS COM AGREGADOS CONTENDO SULFETOS	115
4.2.1	Análise Visual e Tátil dos Concretos Investigados	116
4.2.2	Microscopia Ótica por Luz Refletida	117

4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	125
4.2.4	Análise Termogravimétrica	140
4.2.5	Difração de Raios X	147
4.2.6	Expansão dos Concretos	148
4.2.7	Inspeção Visual nas Superfícies Externas dos Concretos	160
4.2.8	Propriedades Elastomecânicas dos Concretos	165
4.2.8.1	Resistência à compressão	165
4.2.8.2	Módulo de elasticidade	177
5	CONCLUSÕES	188
5.1	CONCLUSÕES ESPECÍFICAS	188
5.1.1	Caracterização dos Agregados Contendo Sulfetos “<i>in natura</i>” e sua Capacidade de Alteração no Tempo	188
5.1.2	Consequências da Oxidação dos Sulfetos sobre a Micro e a Macroestrutura do Concreto	190
5.1.3	Comportamento Expansivo dos Concretos Preparados com Agregados Contendo Sulfetos	192
5.1.4	Comportamento Elastomecânico dos Concretos Preparados com Agregados Contendo Sulfetos	193
5.2	CONSIDERAÇÕES GERAIS	195
5.3	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	196
	REFERÊNCIAS	198
	APÊNDICE A – Difratoograma de raios X do produto resultante do processo de oxidação dos sulfetos presentes no agregado investigado	212
	APÊNDICE B – Análises físicas e mecânicas dos aglomerantes hidráulicos	214
	APÊNDICE C – Análises químicas dos aglomerantes hidráulicos	218
	APÊNDICE D – Resultados dos métodos de ensaios para avaliar a resistência a sulfatos dos aglomerantes hidráulicos investigados	222
	APÊNDICE E – Composição granulométrica dos agregados contendo sulfetos	224
	APÊNDICE F – Resultados das análises quantitativas realizadas em seções polidas de pó do agregado contendo sulfetos “ <i>in natura</i> ”	229
	APÊNDICE G – Difratoogramas de raios X referentes ao agregado contendo sulfetos “ <i>in natura</i> ”	232
	APÊNDICE H – Resultados das análises termogravimétricas e químicas realizadas nos concretos preparados para a Etapa 1	235
	APÊNDICE I – Difratoogramas de raios X dos concretos	242
	APÊNDICE J – Tabela de Distribuição F	267
	APÊNDICE L – Resultado do método de ensaio para medir alteração linear dos corpos-de-prova prismáticos de concreto	269

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Fissura do tipo orientada na parede de uma galeria da barragem de Rumedo, na Espanha (ARAÚJO, 2008) 29
- Figura 2: Fissuras mapeadas na parede da comporta da barragem de Tavàscan, na Espanha (ARAÚJO, 2008) 29
- Figura 3: a) Eflorescências brancas e b) desagregação da superfície do concreto (HASPARYK et al., 2002). 30
- Figura 4: Manchas de cor marrom sobre a superfície do concreto (HASPARYK et al., 2002). 30
- Figura 5: Manchas marrom na superfície de concreto da barragem de Rumedo (ARAÚJO, 2008). 32
- Figura 6: Fissuração de uma parede de concreto da barragem de Graus (ARAÚJO, 2008). 32
- Figura 7: Deslocamento estrutural observado na barragem de Graus que provocou uma curvatura, em torno de 8 cm, em uma estrutura metálica de proteção disposta sobre o concreto (ARAÚJO, 2008). 32
- Figura 8: Detalhe da estrutura de proteção revelando uma elevação de aproximadamente 3 cm entre as peças metálicas (ARAÚJO, 2008). 32
- Figura 9: Intensos vazamentos ao longo da parede da galeria da barragem do Rio Descoberto (KFFURI, 2003). 34
- Figura 10: Paramento de jusante da barragem do Rio Descoberto com vazamentos e deterioração do concreto (KFFURI, 2003). 34
- Figura 11: a) Amostra de maciço rochoso contendo sulfetos na forma de pirita, denominada *ouro de tolo*; b) amostras das piritas extraídas da amostra. 39
- Figura 12: Amostra de maciço rochoso contendo sulfetos na forma de pirita, pirrotita e calcopirita. 39
- Figura 13: Morfologia da pirita framboidal observada em amostra de rocha sã ou inalterada (BÉRUBÉ et al., 1986). 44
- Figura 14: a) Produtos originados sobre a superfície da amostra extraída de maciço rochoso contendo sulfetos, resultantes do processo de oxidação destes minerais; b) Detalhe do produto de coloração branca extraído da amostra; c) Detalhe do produto de coloração alaranjada extraído da amostra. 48
- Figura 15: Amostra de pirita não oxidada (NICHOLSON et al., 1990). 50
- Figura 16: Amostra de pirita oxidando, ou seja, em fase de alteração (NICHOLSON et al., 1990). 50
- Figura 17: Micrografia de um grão de sulfeto sã. (Fonte: FURNAS, 2005). 51
- Figura 18: Micrografia de um grão de sulfeto oxidando, completamente fissurado (Fonte: FURNAS, 2004). 51
- Figura 19: a) Pilar e b) parede da Barragem de Graus, Espanha, apresentando manifestações patológicas típicas do processo de oxidação de sulfetos de ferro: manchas de ferrugem, eflorescências e fissuras (ARAÚJO, 2008). 52

Figura 20: Cristais de piqueringita observados sobre agregado (“ <i>xisto negro</i> ”) (CHINCHÓN et al., 1995).	54
Figura 21: Cristais de etringita detectados no concreto deteriorado devido à utilização de agregado contendo elevado teor de pirrotita (CHINCHÓN et al., 1995).	54
Figura 22: a) Micrografia revelando a formação de cristais de etringita e placas de hidróxido de cálcio sobre a superfície do agregado contendo sulfetos; b) Detalhe da morfologia de cristais de etringita (Fonte: FURNAS).	55
Figura 23: Cristais prismáticos de gipsita (A) associados a cristais de jarosita globular (B) (BÉRUBÉ et al., 1986).	56
Figura 24: Imagem ampliada da jarosita globular (BÉRUBÉ et al., 1986).	56
Figura 25: Conjunto de fibroferritas com morfologia de fibras, crescendo de forma perpendicular às fissuras de uma amostra de rocha (BÉRUBÉ et al., 1986).	57
Figura 26: Formação de acículas (A) na interface pasta/sulfeto de ferro (HASPARYK et al., 2002).	65
Figura 27: Cristais de etringita preenchendo um poro próximo a um grão de sulfeto (Fonte: FURNAS)	65
Figura 28: Cristais de etringita formados na interface pasta/agregado (TAGNIT-HAMOU et al., 2005).	65
Figura 29: Cristais de etringita preenchendo totalmente um poro de concreto preparado com agregado com sulfetos (TAGNIT-HAMOU et al., 2005).	65
Figura 30: Bloco de concreto extraído da barragem de Graus revelando manifestações patológicas típicas do fenômeno de oxidação dos sulfetos de ferro: manchas de ferrugem e fissuração superficial mapeada (MIEZA, 1998).	67
Figura 31: Gipsita formada no interior de um poro da pasta de cimento (AYORA et al., 1998).	68
Figura 32: Interface pasta/agregado preenchida com cristais de Ca(OH)_2 , etringita e gipsita (AYORA et al., 1998).	68
Figura 33: Tambores de aço com agregados contendo sulfetos, provenientes do maciço rochoso de Irapé, corroídos e com eflorescências brancas sobre suas superfícies depois de seis anos de armazenamento.	72
Figura 34: Tambor de aço corroído contendo agregados com sulfetos alterados.	73
Figura 35: Agregado contendo sulfetos oxidando-se para sulfato de ferro hidratado.	73
Figura 36: Fluxograma dos métodos de investigação utilizados.	77
Figura 37: Curva granulométrica da escória de alto-forno moída (EAF).	82
Figura 38: Difratograma de raios X de amostra de escória de alto-forno moída utilizada para preparação dos aglomerantes CP40 e CP60.	83
Figura 39: Reatividade potencial das argamassas preparadas com os aglomerantes e a areia artificial contendo sulfetos da <i>Etapa 1</i> , segundo ASTM C-1260:2001.	87
Figura 40: Seções polidas contendo agregado graúdo para análise <i>qualitativa</i> .	91
Figura 41: Seções polidas de pó para análise <i>quantitativa</i> ou <i>semiquantitativa</i> .	91
Figura 42: Seção polida de pó cortada no sentido longitudinal para análise <i>quantitativa</i> .	91

- Figura 43: Fluxograma referente à quantidade de corpos-de-prova cilíndricos e prismáticos de concreto moldados para cada etapa do programa experimental. 96
- Figura 44: a) Aparelho contendo o relógio comparador de comprimento; b) Detalhe do relógio comparador; c) Realização da leitura de comprimento de um corpo-de-prova prismático de concreto. 98
- Figura 45: Fotomicrografia do aspecto geral da lâmina da amostra do maciço rochoso contendo sulfetos: micas (1), quartzo com extinção ondulante (2). Imagem ao microscópio ótico com luz transmitida. 108
- Figura 46: Fotomicrografia de um grande cristal de pirrotita (Po) com alteração incipiente para marcassita (Mc) no contato com a pirita (Py), inclusão de calcopirita (Cpy) e intercrescimento com silicato (Sil). Análise em corte perpendicular à xistosidade do agregado contendo sulfetos “*in natura*” (**Etapa 1**). 111
- Figura 47: Fotomicrografia do detalhe da pirrotita (Po) com alteração incipiente para marcassita (Mc), das fraturas presentes e da inclusão de calcopirita (Cpy). Análise em corte paralelo à xistosidade do agregado contendo sulfetos “*in natura*” (**Etapa 1**). 111
- Figura 48: Fotomicrografia da visão geral de um campo da seção polida, onde se pode observar a presença de silicatos (Sil), um pequeno fragmento de pirita (Py) e alguns fragmentos de hematita (Hm) (**Etapa 2**). 113
- Figura 49: Fotomicrografia da visão geral de um campo de uma seção polida contendo fragmentos de silicatos (Sil), pequeno grão de pirrotita (Po) e limonita (Lm) (**Etapa 2**). 114
- Figura 50: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPII_90 dias (**Etapa 1**): Pirrotita (Po) com intensa oxidação para limonita (Lm), a partir das fraturas. 119
- Figura 51: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP40_90 dias (**Etapa 1**): Pirrotita (Po) em diferentes estágios de oxidação para marcassita e para limonita (Lm) intercrescida com silicato (Sil) da matriz. 119
- Figura 52: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP60_1095 dias (**Etapa 1**): Grande fragmento de pirrotita (Po) alterando-se para marcassita (Mc) e limonita (Lm) a partir das fraturas internas. 120
- Figura 53: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIIF_1095 dias (**Etapa 2**): Pequenos cristais de pirita (Py) com pouca oxidação para limonita (Lm), apenas entre suas fraturas e nas bordas. 120
- Figura 54: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIII_1095 dias (**Etapa 2**): Pequenos cristais são de pirita (Py) e de pirrotita (Po). Observa-se também pequeno cristal de pirrotita alterando-se para limonita (Lm) e presença de hematita (Hm). 120
- Figura 55: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIV_1095 dias (**Etapa 2**): Detalhe ampliado de pequeno cristal fissurado de pirrotita (Po) alterando-se para limonita (Lm). 120
- Figura 56: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP40_28 dias (**Etapa 1**): Grande cristal de pirita (Py) inalterada e dois grãos de pirrotita (Po) em diferentes estágios de alteração: inicialmente para marcassita e no final para limonita (Lm), a partir das fraturas. 121

- Figura 57: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIII_1095 dias (**Etapa 2**): Cristais são de pirita (Py) e de pirrotita (Po). 121
- Figura 58: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPII_28 dias (**Etapa 1**): Pirrotita (Po) com intensa oxidação para limonita (Lm), a partir das fraturas. 122
- Figura 59: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP60_28 dias (**Etapa 1**): Pirrotita (Po) em diferentes estágios de alteração: inicialmente para marcassita e no final com a oxidação para limonita (Lm) a partir das fraturas. Presença de grande cristal de pirita (Py) inalterada. 122
- Figura 60: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP60_90 dias (**Etapa 1**): Pirrotita (Po) em diferentes estágios de alteração, inicialmente para marcassita e no final com a oxidação para limonita (Lm). Presença de pirita (Py), calcopirita (Cpy) e hematita (Hm) associadas. 122
- Figura 61: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP60_1095 dias (**Etapa 1**): Grande fragmento de pirita (Py) são intercrescida com pirrotita (Po) e silicatos (Sil). A pirrotita (Po) encontra-se quase totalmente alterada para marcassita (Mc) e limonita (Lm). 122
- Figura 62: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIIF_1095 dias (**Etapa 2**): Pirita (Py) pouco alterada para limonita (Lm), apenas nas fraturas e bordas. 124
- Figura 63: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIV_1095 dias (**Etapa 2**): Pequeno cristal de pirrotita (Po) alterando-se para limonita (Lm). 124
- Figura 64: Micrografia do CPII (**Etapa 1**): agregado contendo sulfetos (provável pirita framboidal (a)); matriz de quartzo todo fragmentado com presença de mica. 126
- Figura 65: Micrografia do CP40 (**Etapa 1**): agregado contendo sulfetos, ambos fissurados. 126
- Figura 66: Micrografia do CP60 (**Etapa 1**): agregado todo fragmentado. 126
- Figura 67: Micrografia do CPIIF (**Etapa 2**): agregado completamente corroído, apresentando produtos esféricos contendo ferro (Fe) e oxigênio (O) (provavelmente goetita - região C) em sua superfície. 126
- Figura 68: Micrografia do CPIII (**Etapa 2**): região do agregado completamente corroído. 127
- Figura 69: Micrografia do CPIV (**Etapa 2**): agregado fissurado. 127
- Figura 70: Micrografia do CPII (**Etapa 1**): a) agregado fragmentado coberto por esferas compostas por ferro (Fe) e oxigênio (O): goetitas; b) espectro da microanálise realizada nas esferas. 128
- Figura 71: Micrografias do CPIIF (**Etapa 2**): superfície do agregado parcialmente coberta por acículas longas e finas. 129
- Figura 72: Micrografias do CP60 (**Etapa 1**): a) agregado alterando-se ou corroendo, apresentando pequenas acículas sobre sua superfície; b) detalhe das acículas se formando sobre o agregado. 129
- Figura 73: Micrografia do CP40 (**Etapa 1**): superfície da argamassa com aspecto de fragilidade, menos densa e contendo muitas microfissuras superficiais. 130
- Figura 74: Micrografia do CP60 (**Etapa 1**): superfície da argamassa completamente fissurada disposta sobre agregado. 130

- Figura 75: Micrografia do CP60 (*Etapa 1*): detalhe das fissuras sobre a argamassa do concreto da Figura 75. 131
- Figura 76: Micrografia do CP60 (*Etapa 1*): detalhe de finas placas sugestivas do monossulfoaluminato de cálcio contidas no interior das fissuras da argamassa do CP60. 131
- Figura 77: Micrografia do CP40 (*Etapa 1*): interior de um poro contendo acículas pequenas e finas. 131
- Figura 78: Micrografia do CP60 (*Etapa 1*): poro contendo parcialmente pequenas placas delgadas. 131
- Figura 79: Micrografias do CPII (*Etapa 1*): superfície da argamassa densa, sem pulverulência, com microfissuras. 132
- Figura 80: Micrografias do CPII (*Etapa 1*): poro preenchido com acículas de etringita. 132
- Figura 81: Micrografia do CPII (*Etapa 1*): detalhe das acículas de etringita contidas no interior do poro apresentado na Figura 80. 132
- Figura 82: Micrografia do CPII (*Etapa 1*): interface pasta/agregado preenchida com etringitas. 132
- Figura 83: Micrografias do CPIIF (*Etapa 2*): a) poro preenchido com acículas; b) detalhe da região da parte superior do poro (região A) coberta por acículas de etringita e finas placas sugestivas do monossulfatoaluminato de cálcio. Microanálise realizada sobre as acículas indicou a presença dos elementos químicos: cálcio (Ca), alumínio (Al) e enxofre (S). 133
- Figura 84: Micrografia do CPIIF (*Etapa 2*): detalhe das acículas de etringita contidas no interior do poro. 133
- Figura 85: Micrografia do CPIIF (*Etapa 2*): detalhe de placas de monossulfatoaluminato de cálcio contidas no interior do poro. Microanálise indicou cálcio (Ca), alumínio (Al) e enxofre (S). 133
- Figura 86: Micrografia do CPIII (*Etapa 2*): superfície da argamassa densa, sem pulverulência e com poucas microfissuras. 134
- Figura 87: Micrografia do CPIII (*Etapa 2*): a) poro contendo parcialmente acículas pequenas e aglomeradas; b) detalhe das acículas. Microanálise: cálcio (Ca), alumínio (Al), enxofre (S) e traços de silício (Si). 134
- Figura 88: Micrografia do CPIV (*Etapa 2*): argamassa densa, homogênea, sem pulverulência, com pouquíssimas microfissuras e contendo um poro vazio. 135
- Figura 89: Micrografia do CPIV (*Etapa 2*): poro parcialmente preenchido com nódulos de acículas de etringita. Microanálise identificou cálcio (Ca), alumínio (Al) e enxofre (S). 135
- Figura 90: Micrografia do CPIV (*Etapa 2*): poro próximo ao agregado preenchido por produtos. 135
- Figura 91: Micrografia do CPIV (*Etapa 2*): detalhe dos produtos da Figura 91. Microanálise: cálcio (Ca), potássio (K), silício (Si) e traços de alumínio (Al) e sódio (Na) indicando produto de reação álcali-agregado. 135
- Figura 92: Micrografia do CPIV (*Etapa 2*): região entre agregado e argamassa coberta por produtos com morfologia típica da reação álcali-agregado. 136

Figura 93: Espectro dos produtos registrados pela Figura 93.	136
Figura 94: Micrografia do CPIV (<i>Etapa 2</i>): a) região com argamassa e fragmentos de agregado contendo sobre sua superfície conjuntos de acículas densas; b) detalhe do conjunto de acículas.	136
Figura 95: Espectro do conjunto de acículas densas registrado pela Figura 95.	136
Figura 96: Micrografia do CP60 (<i>Etapa 1</i>): interface pasta/agregado contendo sulfetos apresentando fissuras e fragmentação de ambos os sistemas.	139
Figura 97: Variação da perda de massa do produto hidratado hidróxido de cálcio (CH), ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas dos concretos da <i>Etapa 1</i> .	141
Figura 98: Variação da perda de massa do produto hidratado monossulfatoaluminato de cálcio (AFm), ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas dos concretos da <i>Etapa 1</i> .	142
Figura 99: Variação da perda de massa dos produtos C-S-H, etringita (AFt) e gipsita, ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas dos concretos da <i>Etapa 1</i> .	143
Figura 100: Variação da perda de massa dos produtos C-S-H/ AFt/Gipsita, AFm e CH, ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas do concreto CPII (<i>Etapa 1</i>).	144
Figura 101: Variação da perda de massa dos produtos C-S-H/ AFt/Gipsita, AFm e CH, ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas do concreto CP40 (<i>Etapa 1</i>).	144
Figura 102: Variação da perda de massa dos produtos C-S-H/ AFt/Gipsita, AFm e CH, ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas do concreto CP60 (<i>Etapa 1</i>).	145
Figura 103: Expansão: curvas de ajuste dos resultados experimentais determinados para cada concreto moldado na <i>Etapa 1</i> .	149
Figura 104: Resultados experimentais das expansões referentes a cada concreto moldado para a <i>Etapa 2</i> e a curva de ajuste para o CPIV.	155
Figura 105: Expansão dos concretos moldados para a <i>Etapa 1</i> e <i>Etapa 2</i> do programa experimental.	160
Figura 106: CP60 aos 78 dias de idade: superfície do concreto esbranquiçada e com pequenos pontos de oxidação.	162
Figura 107: CP40 aos 1337 dias de idade: superfície do concreto com aspecto esbranquiçado, com pontos de oxidação e manchas de ferrugem.	162
Figura 108: CP40 aos 1337 dias de idade: superfície do concreto coberta por pó de coloração marrom e branca (eflorescência branca) e pontos de oxidação.	162
Figura 109: CP40 aos 1421 dias de idade: superfície do concreto esfarelado ou desintegrando.	162
Figura 110: CPII aos 1653 dias de idade: pequena região da aresta do prisma de concreto lascada e coberta por eflorescência branca.	163
Figura 111: CP60 aos 1653 dias de idade: aresta do prisma de concreto coberta por produtos de coloração marrom, indicando deterioração da pasta de cimento.	163

- Figura 112: CP60 aos 2038 dias de idade: superfície do concreto com tonalidade amarronzada, com manchas de ferrugem, arestas corroídas e desintegrando-se ao simples toque. 163
- Figura 113: CP60 aos 2038 dias de idade: superfície do concreto com manchas de ferrugem e com arestas lascadas ou corroídas. 163
- Figura 114: Resistência à compressão: curvas de ajuste para os resultados experimentais referentes a cada concreto moldado para a **Etapa 1**. 167
- Figura 115: Resistência à compressão: resultados experimentais referentes a cada concreto preparado para a **Etapa 2** e à curva de ajuste do CPIII. 172
- Figura 116: Resistência à compressão: resultados experimentais e as curvas de ajuste referentes aos concretos da **Etapa 1** e **Etapa 2** do programa experimental. 176
- Figura 117: Módulo de elasticidade: os resultados experimentais e as curvas de ajustes para os resultados experimentais referentes a cada concreto preparado para a **Etapa 1**. 179
- Figura 118: Módulo de elasticidade: os resultados experimentais e as curvas de ajustes para os resultados experimentais referentes a cada concreto preparado para a **Etapa 2**. 183
- Figura 119: Módulo de elasticidade: os resultados experimentais e as curvas de ajuste dos concretos preparados para a **Etapa 1** e a **Etapa 2**. 186

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físicas e mecânicas dos aglomerantes hidráulicos.	79
Tabela 2: Características químicas dos aglomerantes hidráulicos.	80
Tabela 3: Características físicas e químicas da escória de alto-forno moída.	81
Tabela 4: Dimensões da escória de alto-forno moída determinada pela granulometria a <i>laser</i> .	82
Tabela 5: Características físicas e químicas da cinza volante.	83
Tabela 6: Características dos agregados graúdos e miúdos.	84
Tabela 7: Composição e propriedades no estado fresco dos concretos estudados.	95
Tabela 8: Número de leituras realizadas nos concretos investigados para avaliação do fenômeno de expansão.	99
Tabela 9: Quantidade e distribuição dos corpos-de-prova cilíndricos moldados na Etapa 1 e Etapa 2 para os ensaios de caracterização dos concretos no estado endurecido.	100
Tabela 10: Fases cristalinas das amostras dos agregados “ <i>in natura</i> ” investigadas pelo difratômetro de raios X.	115
Tabela 11: Minerais identificados nos agregados “ <i>in natura</i> ” e nos extraídos dos concretos investigados com o auxílio do microscópio ótico por luz refletida.	118
Tabela 12: Perda de massa dos produtos presentes nas argamassas extraídas dos concretos investigados na Etapa 1 , ao longo do tempo.	141
Tabela 13: Parâmetros determinados nos ajustes para cada concreto preparado para a Etapa 1 .	149
Tabela 14: Análise de variância para as expansões dos concretos preparados para a Etapa 1 .	152
Tabela 15: Agrupamento das expansões referentes aos concretos preparados para a Etapa 1 pelo método de Duncan.	153
Tabela 16: Parâmetros determinados no ajuste para o concreto CPIV preparado para a Etapa 2 .	154
Tabela 17: Análise de variância para as expansões dos concretos preparados para a Etapa 2 .	158
Tabela 18: Agrupamento das expansões referentes aos concretos preparados para a Etapa 2 pelo método de Duncan.	159
Tabela 19: Resultados da média das resistências à compressão obtidos para os concretos investigados.	165
Tabela 20: Parâmetros determinados nos ajustes das resistências à compressão de cada concreto preparado na Etapa 1 .	167
Tabela 21: Análise de variância dos valores correspondentes a resistência à compressão dos concretos preparados para a Etapa 1 nas idades definidas.	168
Tabela 22: Agrupamento das resistências à compressão dos concretos preparados para a Etapa 1 pelo método de Duncan em relação ao tipo de aglomerante hidráulico.	169

Tabela 23: Parâmetros determinados no ajuste da resistência à compressão do CPIII preparado para a Etapa 2 .	171
Tabela 24: Análise de variância dos valores correspondentes à resistência à compressão dos concretos preparados para a Etapa 2 nas idades definidas.	173
Tabela 25: Agrupamento das resistências à compressão dos concretos preparados para a Etapa 2 pelo método de Duncan.	174
Tabela 26: Resultados da média dos módulos de elasticidade obtidos para os concretos investigados.	178
Tabela 27: Parâmetros determinados no ajuste do módulo de elasticidade do CP40 preparado na Etapa 1 .	179
Tabela 28: Análise de variância dos valores correspondentes ao módulo de elasticidade dos concretos preparados para a Etapa 1 nas idades definidas.	180
Tabela 29: Agrupamento dos módulos de elasticidade dos concretos preparados para a Etapa 1 pelo método de Duncan.	181
Tabela 30: Parâmetros determinados nos ajustes do módulo de elasticidade para CPIII e CPIV preparados na Etapa 2 .	182
Tabela 31: Análise de variância dos valores correspondentes ao módulo de elasticidade dos concretos preparados para a Etapa 2 nas idades definidas.	184
Tabela 32: Agrupamento dos módulos de elasticidade dos concretos preparados para a Etapa 2 pelo método de Duncan.	185

LISTA DE PRODUTOS

Ácido carbônico: H_2CO_3

Ácido sulfídrico: H_2S

Ácido sulfúrico: H_2SO_4

Aluminatos de cálcio hidratados: C_4AH_{13} ou C_2AH_8 ou C_3AH_6

Anglesita: PbSO_4

Arsenopirita: FeAsS

Brucita: $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Calcita: CaCO_3

Calcopirita: CuFeS_2

Calcosina: Cu_2S

Carbonato de cálcio: CaCO_3

Cerussita: PbCO_3

Cristobalita: SiO_2

Dióxido de carbono: CO_2

Esfalerita: ZnS

Etringita ou trissulfoaluminato de cálcio hidratado: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Fibroferrita: $\text{FeSO}_4(\text{OH})5\text{H}_2\text{O} \pm \text{Al}$

Galena: PbS

Gás sulfídrico: H_2S

Gipsita: $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Goetita: $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$

Halotrichita: $\text{Fe}_{12}(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Hematita: $\text{Fe}_2\text{O}_{3-\alpha}$

Hidrotalcita: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Hidróxido de cálcio: $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Hidróxido de ferro: $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Hidróxido de sódio: NaOH

Jarosita: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Limonita: $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Magnetita: Fe_3O_4

Malaquita: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})$

Marcassita: FeS_2

Melanterita: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Monossulfoaluminato de cálcio hidratado: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Natrojarosita: $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_6$

Piqueringita: $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Pirita: FeS_2

Pirrotita: Fe_{1-x}S

Roemerita: $\text{FeFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Rozenita: $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Silicato de cálcio hidratado: C-S-H

Sulfato de cobre hidratado: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Sulfato de ferro hidratado: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Sulfato ferroso hidratado ou “szomolnokite”: $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Sulfato férrico hidratado: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Taumasita: $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CPII: concreto preparado com aglomerante hidráulico CP II-F-32 utilizado na *Etapa 1* do programa experimental.

CP40: concreto preparado com aglomerante hidráulico CP II-F-32 com substituição parcial por 40% de escória de alto-forno moída utilizado na *Etapa 1* do programa experimental.

CP60: concreto preparado com aglomerante hidráulico CP II-F-32 com substituição parcial por 60% de escória de alto-forno moída utilizado na *Etapa 1* do programa experimental.

CPIIF: concreto preparado com aglomerante hidráulico CP II-F-32 utilizado na *Etapa 2* do programa experimental.

CPIII: concreto preparado com aglomerante hidráulico CP III-40-RS utilizado na *Etapa 2* do programa experimental.

CPIV: concreto preparado com aglomerante hidráulico CP IV-32 utilizado na *Etapa 2* do programa experimental.

AFm: designação dada aos produtos estruturalmente similares ao monossulfoaluminato de cálcio hidratado, podendo possuir composição química variável.

Aft: designação dada aos produtos estruturalmente similares ao trissulfoaluminato de cálcio (etringita), podendo possuir composição química variável e conter óxido de ferro em suas estruturas.

B: brucita

BSE: elétrons retroespalhados

Cpy: calcopirita

CH: hidróxido de cálcio

C-S-H: silicato de cálcio hidratado

DTG: curva de termogravimetria diferencial

DRX: difração de raios X

EAF: escória de alto-forno moída

Hm: hematita

Htc: hidrotalcita

Lm: limonita.

MAG: magnificação

Mc: marcassita.

MEV: microscopia eletrônica de varredura

Py: pirita

Po: pirrotita

QBSD: elétrons retroespalhados

SE: elétrons secundários

Sil: silicato

SO₃: enxofre

TG: curva termogravimétrica

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA DA PESQUISA

A motivação para investigar agregados provenientes de maciços rochosos contendo sulfetos resultou de um desafio tecnológico: a constatação desses minerais em sítios geológicos de implantação de usinas hidrelétricas no Brasil. Desafio sim, já que o conhecimento, em nível nacional, sobre o potencial deletério de agregados contendo sulfetos era ínfimo e, a nível internacional, não se tinha na época nenhuma referência bibliográfica a respeito de formas preventivas. Fez-se primordial, portanto, aprofundar-se no entendimento do processo de oxidação dos sulfetos, bem como verificar e analisar as implicações desse fenômeno sobre a durabilidade do concreto e, assim, fornecer os subsídios para auxiliar na definição das condições necessárias para a utilização de agregados contendo esses minerais como material para a construção de estruturas de concreto.

As informações técnicas disponíveis a respeito de agregados contendo sulfetos a nível internacional recomendavam a não utilização desse tipo de agregado como material integrante na composição do concreto. Entretanto, muitas vezes, fatores econômicos e até mesmo ambientais pesam muito no momento da escolha dos materiais para a construção de uma obra, principalmente de grande porte, como, por exemplo, as estruturas hidráulicas. Sabe-se que, muitas vezes, para se construir tais estruturas, um enorme volume de material rochoso, resultante de diferentes processos de extração pode ser lançado no meio ambiente. O ideal, portanto, é o aproveitamento desse material da melhor forma possível, empregando-o como elemento constituinte do concreto ou como parte integrante da obra. No entanto, para isso, é fundamental que se assegurem a durabilidade e o bom desempenho das estruturas de concreto. Mas como garantir tais características se há pouquíssimos estudos de caráter científico sobre os fatores intervenientes no processo de oxidação dos sulfetos quando contidos em agregados empregados como material para a confecção de concretos, além da falta de orientações no que tange à prevenção desse tipo de fenômeno patológico? Destaca-se ainda a falta de métodos de ensaios para avaliar o potencial deletério de agregados contendo sulfetos. Na realidade, as principais pesquisas correlatas sobre o tema são decorrentes de avaliações em estruturas de concreto já deterioradas, segundo Casanova et al. (1996a), nas quais, provavelmente, vários

fenômenos patológicos estariam atuando em conjunto, intensificando, assim, o grau de deterioração dos concretos investigados.

A falta ou carência de estudos aprofundados sobre materiais a serem utilizados na construção civil acarreta graves prejuízos econômicos e gera restrições quanto a sua utilização. Assim sendo, torna-se extremamente relevante investigar com mais critério o processo de oxidação dos sulfetos quando presentes no concreto, ao longo do tempo, verificando os fatores intervenientes para desencadear e/ou acelerar esse fenômeno patológico, bem como a influência do tipo de aglomerante hidráulico no desenvolvimento de mecanismos de deterioração e suas conseqüências sobre a durabilidade e o desempenho das estruturas hidráulicas de concreto.

1.2 PESQUISAS RELACIONADAS AO TEMA

Os sulfetos constituem uma importante classe de minerais metálicos, encontrados em vários tipos de rochas, que, ao sofrerem um processo de alteração (oxidação), liberam dois poderosos agentes de decomposição denominados ácido sulfúrico (H_2SO_4) e sais de sulfato ($FeSO_4$, $CuSO_4$, etc.) (HALDANE et al., 1970; LEINZ; AMARAL, 1995; ZHOU et al., 2006). Esses agentes podem constituir fontes externas ou internas de deterioração de uma estrutura de concreto, dependendo de vários fatores.

Na primeira situação, os produtos formados, ao serem solubilizados, podem tornar ácida e/ou sulfatada, por exemplo, a água subterrânea e de reservatórios, o solo, entre outros sistemas, o que, conseqüentemente, possibilita o desenvolvimento, respectivamente, do **ataque externo por ácidos** e do **ataque externo por sulfatos**, ambos capazes de promover a deterioração de estruturas de concreto (ZHOU et al., 2006; PEREIRA, 2008).

Para endossar a afirmação anterior, ou seja, o quanto perigoso pode ser o processo de alteração dos sulfetos para a durabilidade do concreto, são relatados dois casos. O primeiro caso refere-se ao reservatório da Barragem de Corin, localizada na Austrália, cuja água apresentava um pH de aproximadamente 5 (pH ácido). Estudos revelaram que a presença de minerais sulfetados do tipo pirita, em torno de 1%, na região de enrocamento dessa estrutura hidráulica foi responsável por essa alteração do pH da água do reservatório, segundo Haldane et al. (1970).

O segundo caso está relacionado à deterioração de fundações de uma ponte construída em 1968 em Gloucestershire, um condado da Inglaterra. A oxidação da pirita, em torno de 5%, contida no solo em que essas estruturas foram construídas, foi responsável pelo aumento da concentração de íons sulfato no meio, o que propiciou a formação de taumasita no concreto. Este produto é resultante do ataque por sulfatos em condições específicas, sendo considerado o responsável por transformar a superfície das fundações em um material frágil, ou melhor, em uma massa branca e pastosa, após aproximadamente 30 anos da construção da obra (LONGWORTH, 2003; CZEREWKO et al., 2003).

Com relação à segunda situação, ou seja, como fonte interna, grande parte da literatura sobre o tema em questão relata que agregados contendo sulfetos, quando utilizados como material para a composição do concreto, e após o processo de oxidação desses minerais, ao liberarem íons sulfato, podem propiciar o desenvolvimento de um dos fenômenos patológicos mais agressivos à durabilidade e à estabilidade de uma estrutura: o **ataque interno por sulfatos**, de acordo com Chinchón et al. (s.d., 1995), Aguado et al. (1996), Vázquez (1999) e Divet (2001a apud ARAÚJO, 2008).

Destaca-se que a deterioração do concreto em decorrência do particular ataque químico interno se dá em virtude das reações químicas entre os compostos hidratados da pasta de cimento e os íons sulfato, as quais podem se manifestar nas estruturas por meio de dois mecanismos de deterioração bem distintos. O primeiro mecanismo se refere à expansão, que provavelmente resulta da formação de cristais expansivos de trissulfoaluminato de cálcio hidratado, também denominado etringita, a qual pode promover a expansão da matriz e, conseqüentemente, a fissuração e o lascamento das camadas superficiais do concreto. Quanto ao segundo mecanismo de deterioração, ou seja, a redução progressiva de resistência, rigidez e massa, esta pode ser intrínseca à perda de coesão dos produtos de hidratação da pasta de cimento, podendo estar associada à formação de gipsita (CHINCHÓN et al., 1995; AGUADO et al. 1996; CASANOVA et al., 1997; AYORA et al., 1998; CASANOVA et al., 1998; AGUADO et al. 2004).

O próprio processo de oxidação dos sulfetos, sob condições propícias, pode originar produtos cujos volumes são superiores ao desse mineral que, ao se cristalizar, pode gerar tensões internas no agregado, provocando a expansão e, conseqüentemente, a fissuração da estrutura de concreto (QUIGLEY; VOGAN, 1970; NIXON, 1978; BÉRUBÉ et al., 1986; PYE;

MILLER, 1990; DE CEUKELAIRE, 1991; CHINCHÓN et al., 1995; DEER et al., 1996; CZEREWKO; CRIPPS, 1999; AGUADO et al., 2004; HU et al. 2006).

Segundo Araújo et al. (2005), a intensidade com que a fissuração ocorrerá em uma barragem de concreto depende, por exemplo, das condições de confinamento da estrutura, entre outros fatores. Os pesquisadores complementam relatando que caso haja algum tipo de restrição à estrutura, como a presença de armaduras, as fissuras podem se alinhar em direção a esta restrição, sendo designadas de fissuras orientadas (Figura 1). Mas, em caso contrário, as fissuras podem ser do tipo mapeadas, típicas de reações expansivas, como as observadas nas barragens de Graus e Tavàscan, na Espanha (Figura 2).



Figura 1: Fissura do tipo orientada na parede de uma galeria da barragem de Rumedo, na Espanha (ARAÚJO, 2008)



Figura 2: Fissuras mapeadas na parede da comporta da barragem de Tavàscan, na Espanha (ARAÚJO, 2008)

Vários outros sintomas também são característicos do processo de oxidação dos sulfetos presentes nos agregados quando utilizados no concreto, tais como manchas de ferrugem, eflorescências brancas, lascamento de camadas superficiais, intumescimento e desagregação do material. Algumas dessas manifestações patológicas foram observadas em blocos de concreto moldados com agregados contendo em média 10% de sulfetos, em maior concentração na forma de pirita e pirrotita, para o estudo de Hasparyk et al. (2002), como pode ser observado nas fotos (Figura 3 e Figura 4) apresentadas a seguir.

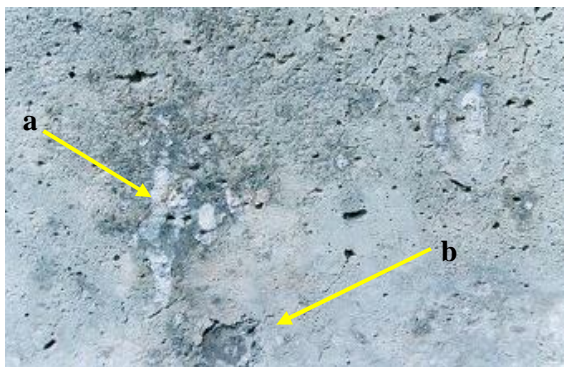


Figura 3: a) Eflorescências brancas e b) desagregação da superfície do concreto (HASPARYK et al., 2002).



Figura 4: Manchas de cor marrom sobre a superfície do concreto (HASPARYK et al., 2002).

Um dos primeiros trabalhos experimentais com agregados contendo sulfetos, relatado pela literatura disponível, ocorreu na década de 50, sendo realizado pelo “*Swedish Committee on Aggregates*” (HAGERMAN, 1960). Para tal pesquisa, agregados contendo elevados teores de pirita, variando em torno de 15% a 20%, como também agregados isentos desse mineral, foram utilizados na confecção de vigas de concreto. Independente do agregado empregado na composição do concreto, todas as vigas foram submetidas a um tratamento térmico (não detalhado pelo autor). Após aproximadamente oito meses da moldagem, as vigas de concreto preparadas com agregados contendo pirita manifestaram sintomas incontestáveis do processo de oxidação desse mineral: expansão e manchas de ferrugem. Já nas vigas, denominadas de referência, em cuja composição os agregados sem pirita foram utilizados, não se constatou nenhum sinal de deterioração. Finalizada esta primeira avaliação, todas as vigas foram dispostas em um local exposto a variações de umidade e de temperatura do ambiente. Cinco anos depois, novas inspeções foram realizadas, verificando-se que muitas das vigas de concreto contendo agregados com pirita estavam totalmente deterioradas, ao passo que as de referência continuavam intactas, ou seja, não demonstravam nenhum tipo de manifestação patológica.

Mais tarde, a partir da década de 70, no sudoeste da Inglaterra, algumas residências e edificações comerciais construídas nesse país, principalmente nas cidades de Cornwall e Devon, nas quais foram utilizados agregados contendo sulfetos provenientes de processos de extração de algumas minas de minério da região, apresentaram severos estágios de deterioração, sendo a maioria delas demolida antes de completarem 50 anos de construção (LUGG; PROBERT, 1996). Em função dessas constatações, este fenômeno passou a ser

denominado de “*the mundic problem*”, que é uma expressão antiga e de origem céltica, usada para se referir à pirita, um tipo específico de sulfeto de ferro (BROMLEY; PETTIFER, 1997).

Casos similares também foram identificados em outros países, como por exemplo, na Espanha. Vários colégios e residências construídos com agregados extraídos da pedreira de “*Mont Palau*”, situada na região de Barcelona, nos quais se diagnosticaram altos teores de pirrotita (um tipo de sulfeto de ferro), foram considerados inseguros devido à intensa fissuração do concreto (CHINCHÓN et al., 1995; VÁZQUEZ, 1999).

Com relação ainda a estruturas de concreto que chegaram à ruína devido ao processo de oxidação de sulfetos presentes nos agregados, podem ser citados os casos de duas pontes construídas também na Espanha, que tiveram que ser demolidas. Segundo informações de Vázquez (1997, 1999), em 1974, após uma avaliação técnica em uma ponte situada entre Barcelona e Mataró, constatou-se que o concreto desta estrutura apresentava intensa deterioração, sendo os pilares a parte estrutural mais fortemente afetada. Em 1989, o mesmo autor inspecionou uma ponte construída sobre o Rio Tordesa, entre Barcelona e Gerona, na qual o concreto se encontrava também em estado de deterioração. Nesse último caso, o diagnóstico não foi atribuído exclusivamente à oxidação dos sulfetos de ferro, mas também ao efeito sinérgico desse fenômeno patológico com outros, dentre eles, a reação álcali-agregado. Vázquez (1997) relata ainda que foram realizadas várias medidas para restaurar a estrutura de concreto, porém, sem nenhum sucesso.

Outro clássico exemplo a ser descrito é o das barragens de Graus, Tavascán, Torán e Rumedo, construídas na Espanha, nas quais foram detectados comportamentos anômalos, tais como: alteração da coloração do concreto (Figura 5), fissuras superficiais (Figura 6) e deslocamentos estruturais (Figura 7 e Figura 8) (AYORA et al., 1998, VÁZQUEZ, 1999; MARTÍNEZ ROIG et al., sd.; CASANOVA et al., 1996b; ARAÚJO, 2008).



Figura 5: Manchas marrom na superfície de concreto da barragem de Rumedo (ARAÚJO, 2008).



Figura 6: Fissuração de uma parede de concreto da barragem de Graus (ARAÚJO, 2008).



Figura 7: Deslocamento estrutural observado na barragem de Graus que provocou uma curvatura, em torno de 8 cm, em uma estrutura metálica de proteção disposta sobre o concreto (ARAÚJO, 2008).



Figura 8: Detalhe da estrutura de proteção revelando uma elevação de aproximadamente 3 cm entre as peças metálicas (ARAÚJO, 2008).

Ao investigar os concretos das barragens espanholas mencionadas anteriormente, concluiu-se que os problemas detectados foram resultantes da oxidação da pirrotita, cuja concentração era superior a 5%, contida nos agregados utilizados na construção dessas estruturas hidráulicas (MARTÍNEZ ROIG et al., 1991; CHINCHÓN et al., 1995; AYORA et al., 1998; CASANOVA et al., 1996b, 1997).

Ainda em âmbito internacional, mais especificamente na África do Sul, Oberholster e Krüger (1984) depararam-se com residências que apresentavam severos sintomas de deterioração. Os autores diagnosticaram a presença de pirrotita tanto nos agregados empregados para confeccionar suas lajes de concreto quanto nos agregados para moldar os blocos estruturais utilizados para suas construções.

Já no Brasil, há um único caso relatado, pelo menos na literatura disponível, de uma estrutura de concreto que apresentou alguma manifestação patológica característica do processo de oxidação dos sulfetos, a saber, a barragem do Rio Descoberto. Essa obra hidráulica está localizada a cerca de 50 km a oeste do centro de Brasília, no Distrito Federal, e foi concluída em 1974. Para a construção dessa barragem de concreto massa, tipo gravidade, empregaram-se agregados contendo pirita.

Os primeiros problemas, ou seja, pontos de vazamento de água lixiviante no paramento de jusante da barragem do Rio Descoberto e no interior da galeria, foram constatados poucos anos após o enchimento do reservatório. Ao longo do tempo, observou-se o aparecimento de fissuras largas e orientadas neste paramento que contribuíram para intensificar o vazamento, o qual chegou a atingir um valor médio de vazão em torno de 34 litros/segundos, o que ocasionou planos de percolação e lixiviação ao longo do corpo da barragem (Figura 9). Estudos mais aprofundados revelaram que os principais problemas existentes no concreto da barragem do Rio Descoberto resultaram de reações da pirita presente no agregado e nas rochas da fundação da estrutura que tornaram a água do reservatório ácida (Figura 10). Inicialmente, realizaram-se alguns processos de recuperação por meio de sistemas combinados de injeção e drenagem, porém, sem êxito. A barragem do Rio Descoberto só foi plenamente recuperada após a execução conjunta de serviços de atirantamento e injeção de poliuretano e calda de cimento nas estruturas de concreto (CORRÊA et al., 2002; SOARES et al., 2003; KFFURI, 2003).



Figura 9: Intensos vazamentos ao longo da parede da galeria da barragem do Rio Descoberto (KFFURI, 2003).



Figura 10: Paramento de jusante da barragem do Rio Descoberto com vazamentos e deterioração do concreto (KFFURI, 2003).

Acredita-se que a falta de conhecimento do meio técnico a respeito dos efeitos deletérios dos minerais sulfetados sobre a durabilidade do concreto seja a principal causa de não haver um número maior de relatos. Há de se considerar também como outra provável e importante causa a interação entre fenômenos patológicos, o que pode, muitas vezes, mascarar o processo deletério dos sulfetos. Tal observação já havia sido endossada por Vázquez (1997) anteriormente. Para reforçá-la, pode-se relatar outras pesquisas que se encontram em fase de desenvolvimento no Departamento de Apoio e Controle Técnico de Furnas, onde se tem constatado em testemunhos de concreto, extraídos de algumas barragens construídas no Brasil, a presença de manifestações patológicas resultantes da reação álcali-agregado, além da presença de agregados contendo sulfetos já oxidados ou em fase de alteração.

1.3 ORIGINALIDADE DA PESQUISA

A pesquisa proposta e apresentada nesta tese é a primeira de caráter científico, a nível nacional, a investigar de forma mais ampla e minuciosa o agregado contendo sulfetos como material integrante na composição de concreto. Para se alcançar tal objetivo, primeiramente os sulfetos foram avaliados quanto ao tipo, a proporção e o estágio de alteração. Posteriormente, os efeitos do processo de oxidação desses minerais foram investigados por meio de avaliações a níveis micro e macroestruturais nos vários concretos investigados.

Outro principal enfoque dado pela pesquisa em questão foi avaliar a influência do tipo de aglomerante hidráulico em minimizar ou prevenir as manifestações patológicas decorrentes do processo de oxidação dos sulfetos, mais especificamente do **ataque interno por sulfatos** no concreto.

1.4 HIPÓTESE A SER PROVADA COM A PESQUISA

A pesquisa realizada fundamenta-se essencialmente na hipótese de que agregados contendo em sua composição mineralógica sulfetos, ao ser empregado com um aglomerante hidráulico adequado e quando submetidos a determinadas condições de exposição, podem ser tecnicamente viáveis e seguros para serem empregados na composição do concreto.

1.5 OBJETIVOS DA PESQUISA

1.5.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar a potencialidade reativa de um mesmo tipo de agregado contendo diferentes teores de sulfetos quando empregado em concretos preparados com cinco tipos de aglomerantes hidráulicos, a partir de uma investigação micro e macroestrutural nesse sistema.

1.5.2 Objetivos Específicos

- ▶ Utilizar técnica para avaliar os sulfetos e verificar sua aplicabilidade na análise desses minerais, mais especificamente para a identificação do tipo, da proporção e da alteração dos sulfetos presentes nos agregados antes de serem utilizados na preparação dos concretos a serem investigados;
- ▶ Investigar, com o auxílio de análises microestruturais, as alterações dos sulfetos presentes na composição mineralógica de agregados utilizados na preparação de concretos ao longo do tempo;

- ▶ Investigar as características macro e microestruturais dos concretos preparados com diferentes tipos de aglomerantes, no que tange à formação de produtos resultantes das reações deletérias entre os íons liberados pela oxidação dos sulfetos e as fases hidratadas da pasta de cimento, como também os compostos formados devido ao próprio processo de alteração desses minerais quando presentes nos concretos investigados;
- ▶ Avaliar a influência do tipo de aglomerante hidráulico sobre o desenvolvimento do fenômeno de expansão nos concretos investigados, devido ao processo de oxidação dos sulfetos;
- ▶ Investigar os efeitos do processo de oxidação dos sulfetos sobre as propriedades dos concretos investigados, baseando-se na hipótese de que a resistência à compressão e o módulo de elasticidade, ao longo do tempo, são afetados diretamente pelas alterações desses minerais em decorrência da formação de produtos de caráter expansivo.

1.6 ESTRUTURA DA PESQUISA

A tese apresenta-se em cinco capítulos.

O Capítulo 1 dedica-se a justificar a importância da pesquisa, bem como a relatar os objetivos propostos para o seu desenvolvimento.

O Capítulo 2 expõe o estado da arte sobre o tema, apresentando um histórico sobre os problemas relativos à durabilidade das estruturas de concreto decorrentes do processo de oxidação dos sulfetos. Inicialmente, são descritas as principais características e variedades de sulfetos presentes nos maciços rochosos. Segue-se apresentando os fatores intervenientes no processo de oxidação desses minerais. São discutidas também as principais reações químicas concernentes à oxidação dos sulfetos de ferro, bem como os mecanismos de deterioração no concreto decorrentes desse fenômeno.

O Capítulo 3 trata da parte experimental do trabalho. Primeiramente, é apresentado um panorama geral da pesquisa. Em seguida, descrevem-se a caracterização dos materiais empregados, os métodos de análise escolhidos para investigar os agregados contendo sulfetos e as amostras de argamassas extraídas dos vários concretos preparados para o desenvolvimento de toda a pesquisa, como também os métodos de ensaios para avaliar o

comportamento dos concretos investigados quanto à expansão, à resistência à compressão e ao módulo de elasticidade.

Os resultados obtidos com as análises e os ensaios definidos para o desenvolvimento desta pesquisa são apresentados no capítulo 4, iniciando-se com as análises de caracterização dos agregados contendo sulfetos “*in natura*”. A seguir, apresentam-se e se discutem os resultados dos ensaios realizados para investigar, ao longo do tempo, os agregados e as argamassas extraídos dos concretos, bem como o desempenho dos concretos moldados no programa experimental.

No Capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões obtidas com a realização da pesquisa em questão, além das considerações gerais. Este capítulo também inclui sugestões para futuras pesquisas.

2 ESTADO DA ARTE

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre os aspectos mais importantes inerentes ao fenômeno patológico decorrente do processo de oxidação dos sulfetos quando presentes em agregados utilizados em concretos. Em função da complexidade do tema, a revisão pretende caracterizar os principais tipos de sulfetos encontrados na natureza, bem como as reações químicas e os produtos resultantes das alterações desses minerais. Além disso, são abordados, ao longo deste capítulo, os principais conceitos relacionados ao fenômeno de oxidação dos sulfetos.

2.1 CARACTERÍSTICAS E VARIEDADES DE SULFETOS PRESENTES EM AGREGADOS

Na natureza há uma enorme variedade litológica e, conseqüentemente, de agregados contendo sulfetos em sua constituição mineralógica, quais sejam, as formas de pirita, pirrotita, marcassita, calcopirita, arsenopirita, esfalerita, galena, entre outros, sendo os citados os mais referidos pela literatura específica ao tema. Evidencia-se, portanto, o quanto se torna difícil evitar o emprego desses agregados na preparação de concretos, principalmente em locais em que a disponibilidade de outra fonte de material é economicamente inviável ou inexistente, tornando-se um enorme empecilho para a construção de estruturas, como no caso de barragens, nas quais grandes volumes de agregados são necessários. (CASANOVA et al., 1996a; GOMIDES et al., 2005; LUGG; PROBERT, 1996).

Em alguns casos, a identificação de sulfetos em maciços rochosos não é uma tarefa muito difícil, principalmente quando a presença desses minerais é bastante expressiva. Isso ocorre em função de eles pertencerem a uma importante classe de minerais metálicos, o que torna praticamente impossível não notá-los, como pode se constatar pelas fotos (Figura 11 e Figura 12) apresentadas a seguir.

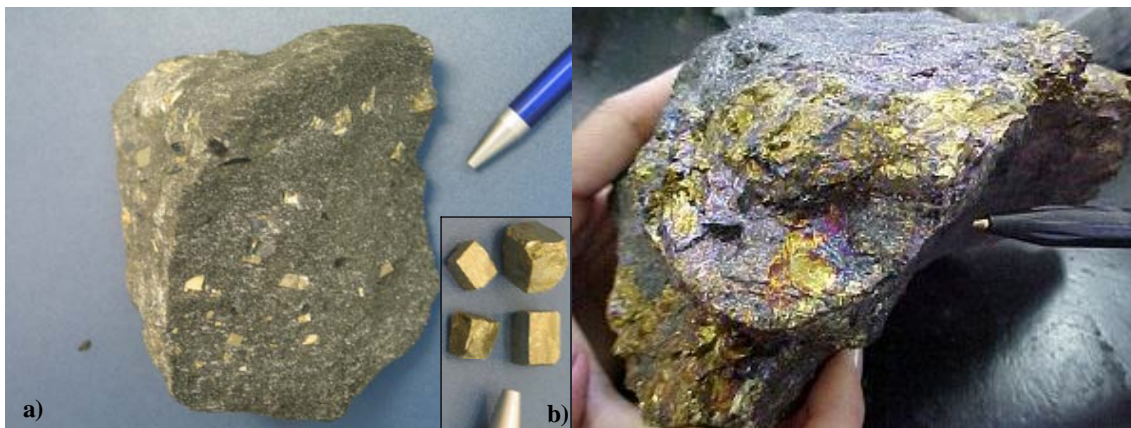


Figura 11: a) Amostra de maciço rochoso contendo sulfetos na forma de pirita, denominada *ouro de tolo*; b) amostras das piritas extraídas da amostra.

Figura 12: Amostra de maciço rochoso contendo sulfetos na forma de pirita, pirrotita e calcopirita.

As principais características específicas de cada variedade de sulfeto, mencionadas anteriormente, são descritas a seguir, sendo que tais informações foram obtidas com base nas publicações apresentadas por Nogami (1976), Cánovas (1988), Leinz e Amaral (1995), Aguado et al. (1996), Lugg e Probert (1996) e ASTM C-294:1998 (2001).

► **Pirita** (FeS_2): mineral encontrado em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, composto por 46,6% de Fe (ferro) e 53,4% de S (enxofre). Apresenta-se com estrutura isométrica, sendo a forma cúbica a mais frequente, podendo também aparecer como octaedro ou piritoedro (dodecaedro com faces pentagonais). Possui cor amarelo-dourada (aspecto de latão polido) e dureza relativamente elevada (entre 6,0 e 6,5) para um sulfeto, visto que a maior parte deles é mole. É insolúvel em ácido clorídrico e solúvel em ácido nítrico concentrado. A pirita é facilmente alterada para hidróxido de ferro, geralmente a limonita [$\text{Fe}(\text{OH})_3$].

► **Pirrotita** (Fe_{1-x}S): mineral encontrado em vários tipos de rochas ígneas e metamórficas, porém com menor frequência em relação à pirita. Possui estrutura monoclinica e cor escura tendendo ao negro, apresentando ainda, como a pirita, um brilho metálico. É solúvel em ácido clorídrico, liberando odor sulfídrico. Em contato com o ar atmosférico, esse mineral oxida-se facilmente, pulverizando-se, estado em que se torna mais reativo, o que contribui para acelerar o ataque aos íons aluminatos disponíveis no aglomerante hidráulico. Esse tipo de sulfeto distingue-se dos demais por ser magnético, pouco estável frente aos agentes atmosféricos e pegajoso ao tato.

► **Marcassita** (FeS_2): mineral encontrado principalmente em rochas sedimentares. Apresenta estrutura ortorrômbica e coloração amarela esverdeada, possuindo também um brilho metálico, porém menos intenso ao se comparar com as outras duas variedades de sulfeto de ferro anteriormente descritas. É insolúvel em ácido clorídrico e solúvel em ácido nítrico. Apresenta-se com dureza similar à da pirita, apesar de oxidar-se com maior facilidade, justamente por ser menos estável que esta, sendo considerada responsável pelo surgimento das manchas de ferrugem. A mudança de cor da rocha é frequentemente considerada o primeiro indício de decomposição desse material. Verifica-se também com a oxidação da marcassita, a formação de uma película branca sobre a superfície do agregado, sendo esta caracterizada e definida como melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

► **Calcopirita** (CuFeS_2): mineral encontrado em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, constituído quimicamente por 35% de Cu (cobre), 30% de Fe (ferro) e 35% de S (enxofre). Apresenta estrutura tetragonal, cor amarela latão e brilho metálico; frequentemente altera-se de modo superficial e iridescente. Possui menor dureza (entre 3,5 a 4,0), sendo riscada por um canivete. Esse mineral é solúvel em ácido nítrico, liberando o elemento enxofre. Em pequenos grãos, a calcopirita pode assemelhar-se ao ouro. No entanto, esse mineral sulfetado pode ser fragmentado. A calcopirita pode se oxidar por aquecimento rápido, como também por exposição ao ar e à água, liberando, além dos típicos produtos provenientes do processo, o sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), a calcosina (Cu_2S) e a malaquita [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})$]. Raramente, a concentração de calcopirita é alta, revelando que ela deve estar associada à pirita para propiciar as reações características de oxidação.

► **Arsenopirita** (FeAsS): mineral encontrado em rochas metamórficas e escassamente em pegmatitos. Possui estrutura monoclínica, sendo os cristais mais comuns definidos como pseudo-ortorrômbicos. Apresenta-se com coloração branca prateada, tendo, portanto, um brilho metálico. Esse mineral é decomposto pelo ácido nítrico, liberando enxofre. A arsenopirita é o mineral mais comum na natureza, no qual o elemento arsênico está presente e, pela mesma razão que a calcopirita, precisa atuar em conjunto com a pirita.

► **Esfalerita** (ZnS): mineral encontrado em rochas ígneas e metamórficas. Apresenta estrutura isométrica e os cristais encontrados com maior frequência são tetraédricos, dodecaédricos e cúbicos. Essa forma de sulfeto é solúvel em ácido clorídrico e possui dureza variando de 3,5 a 4. Quanto à coloração desse mineral sulfetado, relaciona-se diretamente com o teor de ferro presente em sua constituição mineralógica. Portanto, a esfalerita será

incolor quando for pura (67% de Zn e 33% de S), ou seja, quando o ferro estiver ausente. Com o aumento do teor de ferro, a coloração do sulfeto tende a escurecer, variando de amarela (cor mais comum) a negra. Deve-se salientar que o aumento da concentração de ferro depende, sobretudo, da temperatura e das condições químicas do ambiente. A esfalerita ocorre em filões com a galena e a pirita. Entretanto, há constatações de que a esfalerita permanece em sua maior parte inoxidável, embora as razões para tal comportamento não estejam completamente esclarecidas. Tal afirmação, portanto, exclui esse tipo de mineral do grupo de sulfetos disponíveis em agregados que podem ser deletérios quando utilizados no concreto.

► **Galena** (PbS): mineral encontrado em rochas metamórficas, sedimentares e pegmatitos, composto por 86,5% de Pb (chumbo) e 13,5% de S. Possui estrutura isométrica, sendo a forma cúbica a mais comum. Apresenta coloração cinza chumbo, brilho metálico, porém não tão intenso e dureza igual a 2,5. A galena decompõe-se no ácido azótico diluído com separação de enxofre, sendo que algumas amostras sofrem efervescência, liberando o H₂S (ácido sulfídrico). A oxidação desse mineral resulta na formação da anglesita (PbSO₄) e cerussita (PbCO₃), revelando que o ácido sulfúrico não está livre ou disponível para reagir.

Segundo Vázquez (1999), cada vez mais é primordial ter o conhecimento sobre a composição mineralógica dos agregados antes de utilizá-los como material para preparação de concretos. Com isso, é possível identificar os minerais potencialmente reativos presentes no agregado. No caso dos sulfetos, pode-se evitar, no futuro, o desenvolvimento de fenômenos patológicos em estruturas de concreto.

2.2 FATORES INTERVENIENTES NO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DOS MINERAIS SULFETADOS

Há de se destacar, mais uma vez, que o processo de oxidação dos sulfetos é complexo e ainda não é completamente compreendido, segundo diversos pesquisadores, dentre eles Quigley e Vogan (1970), Lugg e Probert (1996) e BRE Special Digest 1 (2001). O mesmo pode-se afirmar quanto aos fatores que interferem diretamente no desenvolvimento do fenômeno de alteração, já que não existe um consenso entre os pesquisadores com relação a estes. Na verdade, muitas vezes, cada fator considerado como responsável por desencadear ou acelerar o processo de oxidação dos sulfetos foi descoberto em algum estudo específico sobre o

assunto. Assim sendo, a seguir, relatam-se os principais fatores intervenientes sobre esse processo, de acordo com a literatura referente ao tema. São eles:

- ▶ concentração de oxigênio;
- ▶ presença de umidade;
- ▶ superfície específica do sulfeto;
- ▶ teor de ferro contido no sulfeto;
- ▶ presença de bactérias;
- ▶ temperatura do ambiente;
- ▶ morfologia do sulfeto;
- ▶ pH do sistema.

O papel desempenhado por cada um dos fatores é apresentado a seguir de forma detalhada para um melhor entendimento.

É de fundamental relevância a presença de oxigênio e umidade no sistema para que o processo de oxidação dos sulfetos ocorra, de acordo com vários pesquisadores, dentre eles Knipe et al. (1995) e Lowgworth (2003). Segundo Lugg e Probert (1996), a velocidade de oxidação dos sulfetos depende também de outros fatores intrínsecos, além da presença de oxigênio e umidade. Os autores verificaram que em um ambiente com baixa umidade alguns fragmentos rochosos contendo sulfetos deterioraram-se muito rapidamente, após alguns meses ou depois de poucas semanas. Ao mesmo tempo, outros não apresentaram nenhum sintoma de oxidação dos sulfetos, ou seja, permaneceram sãos, não se oxidando. A explicação para tal comportamento pode estar associada à superfície específica dos sulfetos. De acordo com Nicholson et al. (1990) e Casanova et al. (1996a), esse fator é o principal responsável pela velocidade das reações de oxidação desses minerais.

Segundo Aguado et al. (1996) e Janzen et al., (2000), há outro fator que também pode interferir na velocidade do fenômeno de oxidação dos sulfetos, o qual tem relação com a composição química desses minerais. Os autores advertem que quanto maior for o teor de ferro disposto nos sulfetos, mais intensa pode ser a velocidade do fenômeno e,

consequentemente, mais deletérios podem resultar das reações químicas derivadas do processo de oxidação desses minerais sobre a durabilidade e estabilidade do concreto. Janzen et al. (2000) e Belzile et al. (2004) complementam relatando que em ambientes cujo pH for inferior a 4, o íon ferro será o principal responsável por desencadear as reações de oxidação do mineral sulfetado.

Quanto ao papel das bactérias, mais especificamente as da classe *Ferrobacillus-Thiobacillus*, estas podem atuar como desencadeadoras e catalisadoras do processo de oxidação dos sulfetos, segundo vários pesquisadores, dentre eles, Silverman (1967), Beck e Brown (1968), Quigley e Vogan (1970), Biczok (1972), Penner et al. (1972), Leroux, North e Wilson (1974 apud NIXON, 1978), Pye e Miller (1990) e Czerewko e Cripps (1999).

Em decorrência da constatação das bactérias em algumas das reações de oxidação dos sulfetos, este processo pode ser definido como “químico-microbiológico”, de acordo com Penner et al. (1972) e Lundegren et al. (1972 apud QUIGLEY et al., 1973). Os autores afirmam que algumas reações intrínsecas ao processo podem ser classificadas somente como químicas, enquanto outras podem ser atribuídas à ação de bactérias da classe *Ferrobacillus-Thiobacillus*, principalmente em ambiente cujo pH seja baixo, entre 1,0 e 2,5, segundo Quigley et al. (1973), Janzen et al., (2000) e Belzile et al. (2004). Por fim, há aquelas reações que podem ser consideradas de natureza química e microbiológica.

No tocante ainda à função das bactérias, Bérard (1970) contesta algumas das afirmações anteriores ao salientar que esses micro-organismos seriam apenas responsáveis por acelerar as reações químicas, afinal, se elas fossem destruídas, o processo de oxidação dos sulfetos não seria interrompido. O autor ainda faz uma ressalva ao relatar que, no caso de minerais instáveis, como a pirita e pirrotita, a ação das bactérias não seria necessária para propiciar uma rápida oxidação dessas duas formas de sulfeto de ferro.

Na literatura, há históricos que endossam a importância das bactérias quanto ao fenômeno de alteração dos sulfetos. Pode-se mencionar, por exemplo, Biczok (1972), que relata que as bactérias classificadas como aeróbicas, denominadas “tiobactérias”, do gênero *Beggiatoa* e *Thiotrix*, como também as do gênero *Choromatum* e *Chorobium*, são capazes de converter os sulfetos em sulfatos. Quanto a este último gênero de bactérias, Vázquez (1999) e Cánovas (1988) afirmaram que elas foram consideradas as responsáveis pelo processo de

oxidação da pirita contida em um agregado quartzito, o que resultou na desintegração do concreto de um túnel de desvio de uma barragem na Austrália.

No que se refere à temperatura, esse fator pode intervir sobre a velocidade das reações de oxidação dos sulfetos. De acordo com Leroux, North e Wilson (1974 apud NIXON, 1978), as bactérias são mais ativas em ambientes cuja temperatura esteja variando entre 30°C e 35°C, o que provavelmente implicará na aceleração do processo de oxidação dos minerais sulfetados. Outras constatações do efeito da temperatura sobre esse fenômeno foram verificadas nos estudos apresentados por Vázquez (1999) e Hasparyk et al. (2002), os quais relataram que as manifestações patológicas típicas desse processo foram detectadas principalmente nos concretos cujas superfícies estavam expostas a uma variação de temperatura, ou seja, ao aumento e à redução da intensidade de calor ao longo do tempo.

Outros trabalhos experimentais verificaram que a morfologia dos sulfetos também pode ter influência sobre o processo de oxidação desses minerais, como salientam Pye e Miller (1990) e Divet e Davy (1996). Os resultados revelaram que a pirita pode se oxidar com extrema rapidez, dentro de um período de dias ou semanas, se esse tipo de sulfeto de ferro estiver presente no agregado na forma de um aglomerado de pequenas partículas esféricas (com aspecto de framboesa), sendo denominado, em virtude da morfologia, de pirita framboidal (DEER et al., 1966; PYE; MILLER, 1990). Há, porém, uma ressalva importante. De acordo com Divet e Davy (1996), a morfologia da pirita só terá realmente relevância se o tamanho desses minerais for superior a 20 µm.

Na micrografia (Figura 13) apresentada a seguir, pode-se verificar a morfologia da pirita framboidal detectada em uma amostra de rocha considerada sã.

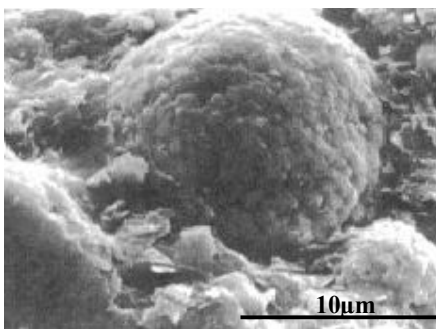


Figura 13: Morfologia da pirita framboidal observada em amostra de rocha sã ou inalterada (BÉRUBÉ et al., 1986).

Segundo Deer et al. (1966), a presença da pirita framboidal tem sido atribuída à ação de micro-organismos e, algumas vezes, à precipitação coloidal.

Com relação à interferência do pH, Casanova et al. (1997) relataram que em um sistema com pH superior a 10, os sulfetos se tornam instáveis. A este respeito, Divet e Davy (1996) alertam que existe evidência experimental de que a velocidade de oxidação dos sulfetos é bastante acelerada sob condições fortemente alcalinas, a saber, $12,5 < \text{pH} < 13,7$. Nessa condição, o oxigênio é o principal agente a desencadear das reações de oxidação dos sulfetos, de acordo com Belzile et al. (2004). Em ambientes em que o pH for inferior a 4, no entanto, é justamente o íon ferro o principal responsável por desencadear as reações de oxidação dos sulfetos (BELZILE et al., 2004). Assim sendo, a natureza dos produtos a serem formados em um concreto preparado com agregados contendo sulfetos depende diretamente do pH do sistema, o qual pode ser governado pela concentração de íons deletérios (SO_4^{2-} e H^+) liberados ao longo do processo de oxidação desses minerais. Sabe-se que a formação de cristais de etringita é favorecida em ambiente cujo pH varia entre 10,5 e 11,5. Mas, se os cristais de etringita estiverem disponíveis em poros do concreto com baixa alcalinidade, eles podem ser decompostos dando origem à gipsita. Desse modo, a gipsita será o produto predominante quando o pH do sistema no qual ela se encontra for inferior a 10,5 (BICZOK, 1972; CASANOVA et al., 1996a; SANTHANAM et al., 2001).

2.3 REAÇÕES QUÍMICAS CONCERNENTES AO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DOS SULFETOS

Os sulfetos de ferro, na forma de pirita e pirrotita, estão disponíveis na natureza, nos maciços rochosos, em maior concentração em relação às demais variedades de sulfetos (JANZEN et al., 2000; THOMAS et al., 2001). Em função disso, os estudos experimentais foram ou são direcionados a avaliar os efeitos deletérios do processo de oxidação destes específicos minerais frente à durabilidade do concreto. Assim sendo, são descritas neste item apenas as reações químicas referentes aos fenômenos de alteração da pirita e da pirrotita.

Diversas reações químicas têm sido sugeridas para expressar as etapas decorrentes do processo de oxidação dos sulfetos de ferro, mais especificamente da pirita, como por exemplo as descritas por Singer e Stumm (1970), Pye e Miller (1990), Chinchón et al. (1995), Casanova et al. (1996a), Czerewko e Cripps (1999) e Igarashi e Oyama (1999).

2.4 MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO NO CONCRETO DECORRENTES DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DOS SULFETOS

A deterioração do concreto em decorrência do emprego de agregado contendo em sua composição mineralógica os sulfetos, principalmente os sulfetos de ferro, pode ser consequência do fenômeno de expansão oriundo da formação de produtos resultantes do processo de oxidação desses minerais. No que se refere ao fenômeno de expansão, deve-se ressaltar que esse tipo manifestação patológica, no caso em questão, pode desenvolver-se em função de dois mecanismos bem distintos, os quais são detalhadamente descritos ao longo deste item.

O primeiro mecanismo refere-se ao próprio processo de oxidação dos sulfetos, que pode originar, além de hidróxidos de ferro (goetita, por exemplo), outros compostos de caráter expansivo, como pode ser observado pela Figura 14, apresentada a seguir.



Figura 14: a) Produtos originados sobre a superfície da amostra extraída de maciço rochoso contendo sulfetos, resultantes do processo de oxidação destes minerais; b) Detalhe do produto de coloração branca extraído da amostra; c) Detalhe do produto de coloração alaranjada extraído da amostra.

Os produtos observados sobre a superfície da rocha contendo sulfetos foram separados pela coloração predominante (branca ou alaranjada) e submetidos a análises por difração de raios X. Diagnosticaram-se como principais compostos cristalinos presentes no produto de coloração branca (Figura 14a) os seguintes compostos: melanterita, gipsita, goetita e sulfato de ferro hidratado. Com relação ao produto de coloração alaranjada (Figura 14b), com

exceção da goetita e da gipsita, foram observados os mesmos compostos, além de um composto cristalino específico denominado roemerita [$\text{FeFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$].

O ataque interno por sulfatos pode ser considerado o segundo mecanismo responsável pela expansão do concreto preparado com agregado contendo sulfetos. Sabe-se que o processo de oxidação dos sulfetos pode liberar íons agressivos, entre eles os íons sulfato, que podem reagir com os compostos da pasta de cimento, dando origem a produtos expansivos e característicos desse ataque de natureza química, a saber, etringita e gipsita (CASANOVA et al., 1998).

Concernente ainda à liberação de íons agressivos, deve-se falar sobre outro tipo de íon ácido, o qual é proveniente do ácido sulfúrico formado ao longo do processo de oxidação dos sulfetos, o íon H^+ . Esse íon, ao ser liberado durante a fase de preparação do concreto, pode tornar a própria água de amassamento ácida. Desse modo, o ácido sulfúrico, além de propiciar o desenvolvimento do ataque interno por sulfatos, também pode promover o ataque por ácido às fases hidratadas da pasta de cimento: hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] e silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). Como consequência, a pasta de cimento do concreto pode ser dissolvida e, caso o agregado utilizado contenha alta concentração de carbonato de cálcio, este também pode ser atacado (CEB, 1993; MATTHEWS, 1995; NEVILLE, 1997; BRE SPECIAL DIGEST 1, 2001).

Inicialmente, no item 2.4.1, apresentar-se-ão os produtos com maior possibilidade de serem detectados em agregados naturais em consequência do próprio processo de oxidação dos sulfetos de ferro contidos nestes. Grande parte desses produtos foi observada em um estudo experimental realizado por Chinchón et al. (1995) com agregados contendo altos teores de sulfetos de ferro, principalmente na forma de pirrotita, retirados da pedreira de “*Mont Palau*”, localizada na Espanha. Cabe destacar que a literatura sobre o tema relata outros estudos que também constataram a presença de alguns desses produtos em agregados provenientes de outros maciços rochosos, podendo-se citar os realizados por Quigley e Vogan (1970), Penner et al. (1972), Quigley et al. (1973), Nixon (1978), Bérubé et al. (1986), Casanova et al. (1997), Ayora et al. (1998) e Martínez Roig et al. (s.d.).

Por fim, no item 2.4.2, serão descritos os produtos resultantes do ataque interno por sulfatos, a saber, etringita, gipsita e uma particularidade desse ataque, a taumasita, produtos que podem levar as estruturas de concreto à deterioração.

2.4.1 Produtos Formados Devido ao Processo de Oxidação dos Sulfetos Presentes no Agregado

Os produtos formados devido ao próprio processo de oxidação dos sulfetos foram determinados e observados por diversos pesquisadores tanto no interior de fissuras ou fraturas dos agregados investigados, quanto principalmente sobre suas superfícies, por meio de análises microestruturais, como a difração de raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Primeiramente, antes de se descrever os produtos, quatro imagens serão apresentadas com o objetivo de registrar, em nível microestrutural, o aspecto visual de um mineral sulfetado. Duas imagens revelam o sulfeto de ferro no estado são, ou seja, antes de sofrer um processo de oxidação (ver Figura 15 e Figura 17). Nas Figuras 16 e 18, apresentadas a seguir, nota-se a imagem do sulfeto durante o processo de oxidação.

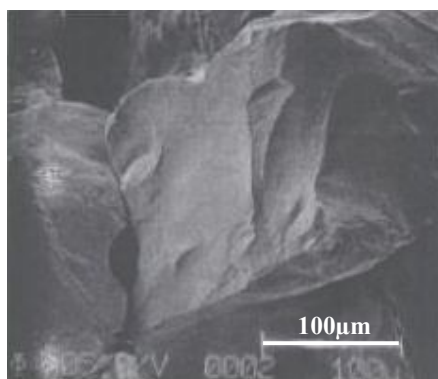


Figura 15: Amostra de pirita não oxidada (NICHOLSON et al., 1990).

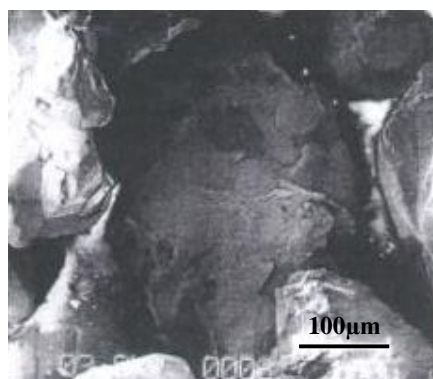


Figura 16: Amostra de pirita oxidando, ou seja, em fase de alteração (NICHOLSON et al., 1990).

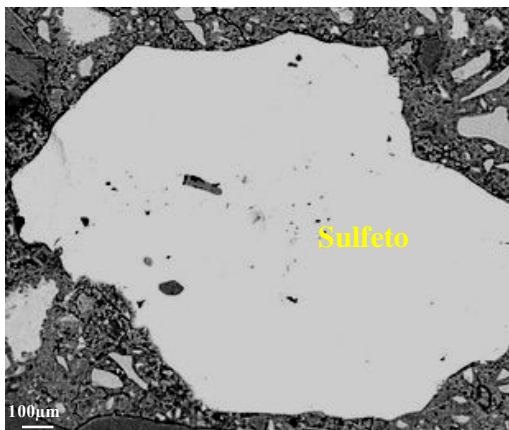


Figura 17: Micrografia de um grão de sulfeto são. (Fonte: FURNAS, 2005).

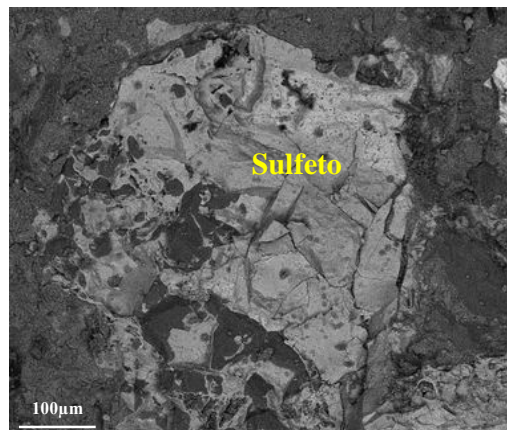


Figura 18: Micrografia de um grão de sulfeto oxidando, completamente fissurado (Fonte: FURNAS, 2004).

Verifica-se, pelas imagens, que as superfícies dos sulfetos de ferro em processo de oxidação apresentam-se com aspecto áspero e irregular, sendo evidente a presença de fissuras, bem como um aparente lascamento superficial (Figura 16 e Figura 18). Tais características, entretanto, não são observadas nas amostras de sulfeto não oxidadas (Figura 15 e Figura 17).

De forma sucinta, descrevem-se a seguir os principais produtos possíveis de serem originados em decorrência do processo de oxidação dos sulfetos, bem como as suas principais características específicas.

2.4.1.1 Hidróxido de ferro [Fe(OH)₃]

De acordo com Steger (1982), o hidróxido de ferro é um produto típico da oxidação da pirrotita e da pirita. Em primeira instância, a sua formação promove uma variação volumétrica relativamente pequena, oscilando entre 3,05 cm³ e 6,04 cm³ por mol de sulfeto. Além disso, esse hidróxido pode ser considerado o responsável pelo surgimento das manchas de ferrugem observadas sobre a superfície do concreto em cuja composição se empregaram agregados contendo sulfetos de ferro, como registrado pela Figura 19, apresentada a seguir.



Figura 19: a) Pilar e b) parede da Barragem de Graus, Espanha, apresentando manifestações patológicas típicas do processo de oxidação de sulfetos de ferro: manchas de ferrugem, eflorescências e fissuras (ARAÚJO, 2008).

Casanova et al. (1997) complementam relatando que o hidróxido de ferro em sistemas com baixo pH pode ser considerado o produto mais instável resultante do processo de oxidação dos sulfetos, o qual pode se recristalizar originando a goetita [α -FeO(OH)]. Esse produto foi identificado com auxílio da difração de raios X e da microscopia eletrônica de varredura ao se analisar o agregado utilizado na construção da barragem de Torán, na Espanha (MCGREGOR; BLOWES, 2002).

Geralmente, a goetita é considerada o principal produto resultante do processo de oxidação da pirrotita (DIVET, 2001a apud ARAÚJO, 2008). Segundo Deer et al. (1966), esse mineral, ao desidratar-se, pode propiciar a formação do óxido de ferro, designado de hematita (Fe_2O_3 - α).

2.4.1.2 Sulfatos de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Ao longo do processo de oxidação dos sulfetos de ferro, novos produtos podem ser formados, principalmente quando o pH do meio já estiver ácido. O sulfato de ferro hidratado é um desses produtos cuja formação pode promover uma variação volumétrica muito significativa em relação ao mineral sulfetado presente no sistema, com valores que oscilam de $187,08 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a $209,96 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de sulfeto. Essa faixa de valores de expansão suplanta inclusive a expansão oriunda da formação de etringita secundária, cujo valor é da ordem de $172 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de sulfeto (AGUADO et al. 1996).

Os sulfatos de ferro hidratados, mais especificamente a melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), foram identificados em algumas das amostras de concreto extraídas da barragem de Tavàscan, localizada na Espanha, com a realização de análises mineralógicas por difratometria de raios X. A formação desse produto mineral foi consequência do processo de oxidação da pirrotita contida nos agregados empregados para a construção daquela obra hidráulica, segundo Martínez Roig et al. (s.d.).

Em outro estudo realizado por Chinchón et al. (1995), também com auxílio de análises microestruturais, os pesquisadores verificaram que a melanterita, em função de ser extremamente instável, transformou-se, após poucas horas, em outro produto, definido como rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Sabe-se que esse processo de transformação nada mais é do que a própria desidratação da melanterita. Por isso, de acordo com Martínez Roig et al. (s.d.), essa transformação é reversível, ou seja, a rozenita pode se reidratar, dando origem novamente à melanterita. Tal fenômeno pode resultar na expansão do concreto, justamente na interface pasta-agregado contendo sulfetos.

Concernente ainda à rozenita, alguns pesquisadores, dentre eles, Wiese et al. (1987 apud CHINCHÓN et al., 1995), observaram também em estudo experimental que a rozenita, após uma intensa desidratação, pode converter-se em um sulfeto de ferro mais estável, denominado de “*szomolnokite*” ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

2.4.1.3 Halotrichita [$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$]

Em estudos preliminares para a escolha de materiais a serem empregados na construção da Usina Hidrelétrica de Irapé, em Minas Gerais, constatou-se a presença de três tipos de sulfatos de ferro hidratados no maciço rochoso investigado, sendo um deles a halotrichita e os outros dois, a melanterita e a rozenita. Sabe-se que esses minerais sulfatados são produtos resultantes do processo de oxidação dos sulfetos de ferro em diferentes graus de hidratação (IPT, 1997).

Análises mineralógicas realizadas no maciço rochoso localizado próximo à região do empreendimento determinaram que ele continha sulfetos de ferro, mais especificamente nas formas de pirita, pirrotita e calcopirita, na proporção de 5% a 10% (IPT, 1997). Com tais avaliações em mãos, concluiu-se como inaceitável a utilização de agregados provenientes do maciço rochoso para a construção da obra hidráulica (CEMIG, 1999).

Segundo Wiese et al. (1987 apud CHINCHÓN et al., 1995), a halotrichita, junto com o “*szomolnokite*”, ambos os produtos decorrentes do processo de oxidação dos sulfetos de ferro, são considerados os compostos mais estáveis desse fenômeno.

2.4.1.4 Piqueringita $[\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}]$

A piqueringita é uma fase isomorfa da halotrichita. Esses dois produtos possuem características morfológicas muito similares às da etringita secundária. Para endossar tal afirmação, apresentam-se a seguir imagens obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura.

Na Figura 20, está registrada a morfologia de cristais aciculares de piqueringita. Nas Figuras 21 e 22, revelam-se os cristais aciculares de etringita, os quais provavelmente foram originados em decorrência da oxidação dos sulfetos presentes nos agregados empregados para a confecção dos concretos analisados em cada estudo (CHINCHÓN et al., 1995; Fonte: FURNAS).



Figura 20: Cristais de piqueringita observados sobre agregado (“*xisto negro*”) (CHINCHÓN et al., 1995).

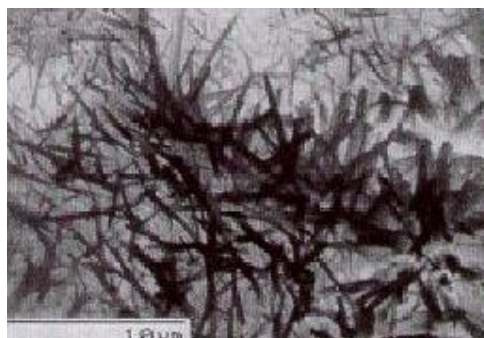


Figura 21: Cristais de etringita detectados no concreto deteriorado devido à utilização de agregado contendo elevado teor de pirrotita (CHINCHÓN et al., 1995).

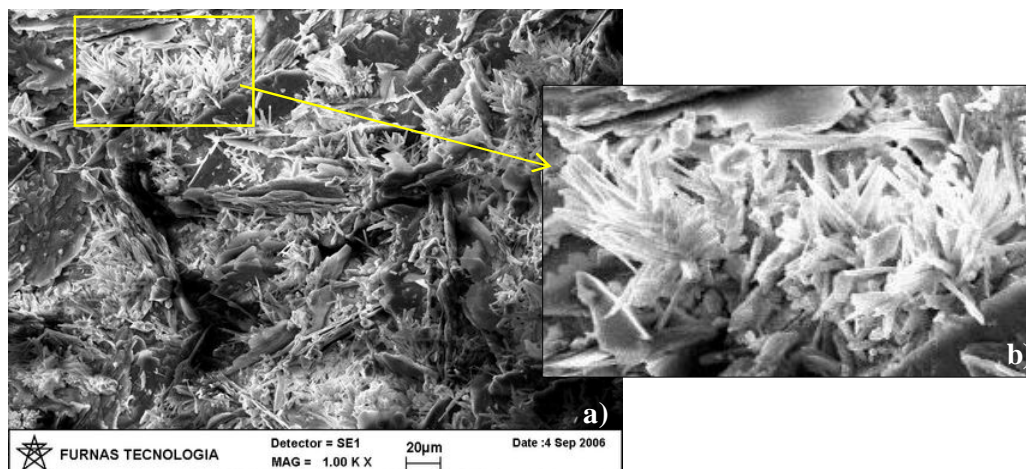


Figura 22: a) Micrografia revelando a formação de cristais de etringita e placas de hidróxido de cálcio sobre a superfície do agregado contendo sulfetos; b) Detalhe da morfologia de cristais de etringita (Fonte: FURNAS).

2.4.1.5 Jarosita [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$]

A jarosita é um produto resultante e característico do processo de oxidação da pirita, de acordo com alguns pesquisadores, dentre eles Nixon (1978), Czerewko e Cripps (1999) e Lowgworth (2003). Tal afirmação, no entanto, pode ser contestada em virtude de esse produto ter sido detectado em elevada concentração nos concretos extraídos das barragens de Graus e Tavàscan, localizadas na Espanha, executados com agregado contendo em sua composição, em média, aproximadamente 5% de pirrotita. O concreto dessas estruturas hidráulicas apresentava vários sintomas característicos do fenômeno de oxidação dos sulfetos, a saber, manchas de ferrugem, fissuras superficiais e eflorescências brancas (AYORA et al., 1998; CASANOVA et al., 1996b).

Ceukelaire (1991) diagnosticou também a presença da jarosita no concreto empregado na construção de uma ponte na Bélgica. Nos pilares da estrutura analisada, observaram-se manchas de ferrugem e lascamento superficial do concreto. O pesquisador, ao realizar análises microestruturais em algumas amostras de concreto da ponte, identificou uma quantidade enorme de jarosita nas interfaces pasta/agregado, sendo que o agregado utilizado continha em sua constituição mineralógica quartzo e pirita.

A formação da jarosita pode promover uma variação volumétrica bem expressiva, mais precisamente na ordem de 115%, em relação ao volume inicial do mineral sulfetado,

2.4.1.6 Fibroferrita [$\text{FeSO}_4(\text{OH})5\text{H}_2\text{O} \pm \text{Al}$]

A fibroferrita é um mineral cuja principal estrutura morfológica assemelha-se a fibras, como registrado pela Figura 25. Pode, entretanto, ser encontrada também na forma de lâminas planas, porém, em menor proporção (BÉRUBÉ et al., 1986).

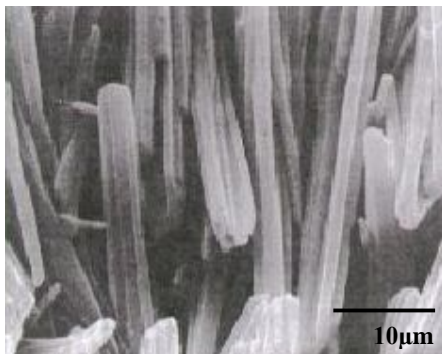


Figura 25: Conjunto de fibroferritas com morfologia de fibras, crescendo de forma perpendicular às fissuras de uma amostra de rocha (BÉRUBÉ et al., 1986).

Em estudo realizado por Bérubé et al. (1986), constatou-se que a cristalização de fibroferritas nas fissuras de um maciço rochoso de natureza xistosa, sobre o qual foi construído um colégio localizado em Quebec, Canadá, pode ter contribuído de maneira significativa para os problemas estruturais que foram detectados nessa edificação.

Assim, após essa averiguação, a afirmação de que a presença do elemento cálcio seria essencial para a formação de produtos secundários de caráter expansivo, como por exemplo, a gipsita e a calcita, que de acordo com Gillot et al. (1974 apud BÉRUBÉ et al., 1986) seriam responsáveis por propiciar o desenvolvimento das forças de deslocamento em um maciço rochoso, pode ser contestada, em virtude de não ser completamente verdadeira. Embora a fibroferrita não possua cálcio em sua constituição, como pode ser verificado em sua fórmula química descrita anteriormente, esse produto também pode fazer parte do grupo de minerais sulfetados secundários capazes de provocar o fenômeno de expansão nos maciços rochosos.

2.4.1.7 Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

A cristalização da gipsita resultante da oxidação dos sulfetos contidos em rochas calcárias pode promover uma variação volumétrica de 103% em relação aos minerais primários,

fraturas presentes em maciços rochosos. Essas soluções, próximas à superfície do maciço e sob condições de alta temperatura e baixa pressão, podem desencadear a formação de sulfatos secundários, como por exemplo, cristais de gipsita, que podem ser encontrados nos poros e fissuras de maciços rochosos.

A literatura apresenta alguns casos de edificações que sofreram severos deslocamentos estruturais como consequência da cristalização de gipsita, resultante do processo de oxidação dos sulfetos presentes em maciços rochosos, podendo-se mencionar os descritos por Quigley e Vogan (1970), Quigley et al. (1973), Nixon (1978) e Bérubé et al. (1986). Tais casos serão apresentados a seguir, de forma sucinta.

Quigley e seus colaboradores (1970, 1973) constataram que o deslocamento de edificações construídas sobre maciços rochosos nos quais os sulfetos de ferro se faziam presentes não era raro. Tal fenômeno é, por isso, considerado um problema muito sério, principalmente nos Estados Unidos, mais especificamente em Norway, cidade do estado de Iowa, em Cleveland, no estado de Ohio, em Pittsburgh, no estado da Pensilvânia, bem como em Ottawa, no Canadá. Estudos experimentais concluíram que o crescimento de cristais de gipsita nas fissuras de maciços rochosos foi o principal responsável pelo desenvolvimento de deslocamentos estruturais.

Os autores anteriormente citados abordam com maior ênfase um caso observado no sudeste de Ottawa, Canadá. Os pilares internos (levemente carregados) de uma edificação de dois andares, cujas fundações estavam apoiadas sobre um maciço rochoso, apresentaram um deslocamento estrutural de aproximadamente 7,6 cm, o qual provocou uma intensa fissuração nas lajes do térreo e do 2^o andar da construção.

Verificou-se que vários fatores contribuíram para o surgimento do problema. O primeiro deles está relacionado com a disponibilidade de água e oxigênio para o desenvolvimento das reações de oxidação dos sulfetos de ferro presentes no maciço, sendo os cristais de gipsita formados nesse caso. Constatou-se ainda que nas regiões em que o maciço rochoso estava permanentemente submerso pela água do lençol subterrâneo, a estrutura não manifestou nenhum tipo de problema (QUIGLEY; VOGAN, 1970; QUIGLEY et al., 1973).

A composição mineralógica do maciço rochoso pode ser considerada o segundo fator relevante, segundo Quigley e Vogan (1970) e Quigley et al. (1973). Análises por difração de raios X detectaram a presença de um teor significativo de pirita, em torno de 4%, como

também de carbonato de cálcio, na proporção de 3% a 4%, contidos no maciço investigado. Sabe-se que esses dois compostos podem propiciar a formação de gipsita, a qual foi detectada com a análise.

Outros minerais secundários, como a jarosita e a natrojarosita¹, também foram determinados por meio de análises microestruturais realizadas no maciço, a saber, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Quigley e Vogan (1970) e Quigley et al. (1973) constataram, entretanto, que esses produtos não contribuíram para o desenvolvimento do fenômeno de expansão do maciço rochoso.

Por fim, deve-se mencionar que as bactérias tiveram papel importante no processo de oxidação da pirita disponível no maciço rochoso, atuando como agentes catalisadores das reações de oxidação desse mineral (QUIGLEY; VOGAN, 1970; QUIGLEY et al., 1973).

Concernente ainda ao estudo, é importante mencionar os resultados das análises realizadas por Penner et al. (1970 apud QUIGLEY et al., 1973). Segundo esses autores, a expansão do maciço, que acarretou o deslocamento estrutural, provavelmente iniciou-se entre os dois ou três primeiros anos da construção da edificação, apresentando uma velocidade de deslocamento de aproximadamente 2,2 cm/ano.

Problema similar ao referido anteriormente, ou seja, deslocamentos estruturais, também foi observado em algumas edificações localizadas na região de Teesside, na Inglaterra, e em Quebec, no Canadá, cujos casos são relatados, respectivamente, por Nixon (1970) e Bérubé et al. (1986), sendo estes apresentados a seguir.

As primeiras constatações relativas a problemas estruturais decorrentes da pressão de cristalização da gipsita, na região de Teesside, ocorreram no início da década de 70, em algumas residências, após poucos anos de construção. Nixon (1978) relata que essas edificações foram construídas sobre matacões contendo pirita em sua composição mineralógica, na concentração de 1% a 2%. Os matacões foram utilizados com o objetivo de aterrar a área para a construção das residências.

Diversas análises foram efetuadas tanto nos matacões de natureza xistosa quanto em amostras de concreto extraídas das lajes que sofreram descolamentos, as quais estavam em contato

¹ natrojarosita $[\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$: produto resultante da alteração da pirita e produzido provavelmente pela ação das bactérias. Esse mineral foi encontrado junto com a jarosita, ou melhor, misturado a ela. (QUIGLEY et al., 1973)

direto com os matacões (NIXON, 1978). Com relação aos matacões contendo sulfetos, após serem submetidos ao microscópio de luz refletida, detectou-se a presença de vários grãos de pirita, principalmente na forma de finas e arredondadas partículas, cuja dimensão variava de 5 μm a 15 μm , dispersas em toda a matriz analisada. Quanto aos produtos originados devido ao processo de oxidação desse mineral, observou-se a formação de cristais de gipsita e de pequenos cristais de jarosita. Entretanto, visto que a gipsita foi encontrada em elevada concentração ao se comparar com o último produto referido, inferiu-se que sua formação foi responsável pelo fenômeno de expansão dos matacões e, conseqüentemente, pelo deslocamento das estruturas investigadas, segundo Nixon (1978).

No tocante às amostras de concreto analisadas por meio da difração de raios X, constatou-se a presença de cristais de etringita. Nixon (1978) revela, entretanto, que tais amostras, bem como o concreto de todas as lajes inspecionadas, não apresentavam sinais de deterioração resultantes de um ataque por sulfatos.

O último caso a ser descrito sobre deslocamento estrutural ocorreu em consequência da cristalização não apenas da gipsita mas também da fibroferrita e foi observado no colégio de Sainte-Foy, próximo a Québec, no Canadá. Bérubé et al. (1986) relatam que, entre 1971 e 1983, inúmeros reparos foram executados no colégio em decorrência do deslocamento da laje do primeiro pavimento da edificação. Entretanto, os problemas reapareciam de forma mais intensa.

Ao se investigar o que provocava os deslocamentos estruturais, identificou-se, com emprego das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de difratometria de raios X, a presença de alguns produtos resultantes do processo de oxidação da pirita framboidal, cuja concentração estava em torno de 2% no maciço rochoso de natureza xistosa sobre o qual a edificação fora construída (BÉRUBÉ et al., 1986).

A cristalização da gipsita e da fibroferrita nas fissuras presentes no maciço rochoso foi considerada a responsável pelo deslocamento de mais de 10 cm da laje de concreto do primeiro pavimento da edificação. Esse fenômeno provocou fissuras na laje térrea, deslocamento da parede que separa as duas salas adjacentes do primeiro pavimento e da parede do segundo pavimento da edificação, de acordo com Bérubé et al. (1986). Segundo

Gagné (1986² apud BÉRUBÉ et al., 1986), esse deslocamento ocorreu a uma velocidade que excedeu a 1 cm/ano, chegando determinadas regiões da laje a alcançar a velocidade de 2 cm/ano.

A seguir, no item 2.4.2, são descritos, de forma concisa, os produtos oriundos das reações químicas entre os compostos da pasta de cimento e os íons deletérios liberados com processo de oxidação dos sulfetos presentes no agregado utilizado na preparação do concreto. Algumas informações concisas sobre os mecanismos de deterioração associados à formação desses produtos também são relatadas.

2.4.2 Produtos Formados Devido às Reações Deletérias entre os Compostos Decorrentes do Processo de Oxidação dos Sulfetos e as Fases Hidratadas da Pasta de Cimento

A alcalinidade do concreto, conforme já relatado anteriormente, tem papel relevante sobre o processo de oxidação dos sulfetos e, conseqüentemente, sobre a natureza e a predominância das reações químicas que resultam na formação de produtos deletérios no interior dos poros e em fissuras da pasta de cimento. Sabe-se que a formação desses produtos depende da concentração de íons sulfato, liberados devido ao fenômeno de oxidação dos sulfetos, além de outros fatores intrínsecos, como a composição química do aglomerante hidráulico e as condições ambientais (temperatura e umidade) em que a estrutura de concreto está exposta.

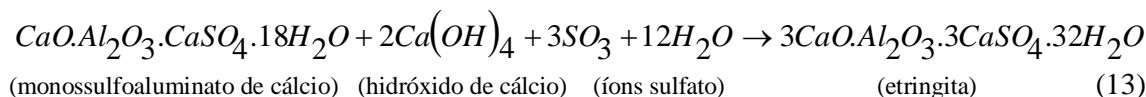
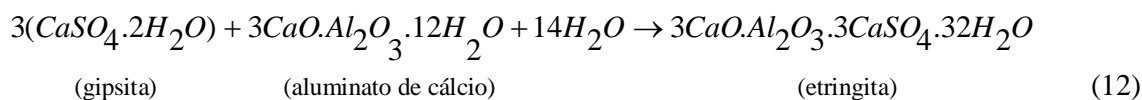
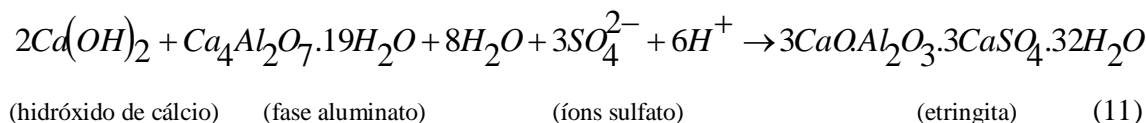
2.4.2.1 Etringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)

A formação de cristais de etringita secundários, ou seja, dos trissulfoaluminatos de cálcio hidratado, depende, além de íons sulfato (SO_4^{2-}), de concentrações de íons Ca^{2+} , OH^- e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Estes últimos estão disponíveis na solução dos poros, provenientes principalmente do hidróxido de cálcio e das fases contendo aluminato originadas durante a hidratação da pasta de cimento (MEHTA, 1976; FU; BEAUDOIN, 1996; BROWN, 2002). Quanto aos íons sulfato, esses podem ser liberados a partir da oxidação dos sulfetos, desencadeando novas reações químicas com os compostos da pasta de cimento que podem resultar na formação de

² O autor informou sobre essas observações através de uma comunicação pessoal com Bérubé e seus colaboradores (BÉRUBÉ *et al.*, 1986).

produtos expansivos típicos do ataque por sulfatos, sendo um deles a etringita (AYORA et al., 1998; HASPARYK et al., 2002).

As reações químicas que podem representar a formação da etringita são apresentadas pelas equações 11, 12 e 13, a seguir (AYORA et al., 1998; MONTENY et al., 2000; COLLEPARDI, 2003; MEHTA; MONTEIRO, 2008).



No que se refere à morfologia dos cristais de etringita, Mehta (1983 apud DAY, 1992) salienta que embora tenham sido diagnosticados vários tipos de cristais, todos eles apresentam uma estrutura interna semelhante. Na verdade, a morfologia da etringita está intrinsecamente ligada a dois fatores: o pH do sistema e o espaço disponível para a sua cristalização.

Em um sistema com alta concentração de íons hidroxila, a etringita pode apresentar-se em pequenos cristais, com morfologia de acículas cujas dimensões variam de 1 µm a 2 µm de comprimento e 0,1 µm a 0,2 µm de largura. Cristais de etringita com essa morfologia são observados geralmente em grandes quantidades em concretos severamente atacados, sendo considerados responsáveis pela expansão devido à adsorção de um volume grande de água causada pelo estado de microcristalização (MEHTA, 1983 apud DAY, 1992). Segundo Lério (1998), a formação de cristais de etringita pode gerar um aumento de volume aproximadamente 227% em relação aos compostos que deram origem a esse produto.

Diferentemente, a etringita formada em meio no qual a concentração de íons hidroxila é baixa pode ser caracterizada por grandes cristais alongados e delgados, com comprimento variando entre 10 µm e 100 µm e com vários micrometros de espessura. Esses cristais se depositam

sem causar expansão, podendo, muitas vezes, promover um acréscimo na resistência do concreto (MEHTA, 1983 apud DAY, 1992).

Concernente ao espaço para cristalização desse produto, Mehta (1976) relata que cristais de etringita em forma de agulhas delgadas e longas podem ser encontrados geralmente em pastas de cimento com elevada relação água/cimento, em virtude da presença de poros com maiores dimensões, ou durante a fase inicial de hidratação. Em espaços restritos, os cristais normalmente são curtos e mais maciços.

Com relação ao mecanismo de expansão decorrente da formação da etringita, Deng e Tang (1994), em pesquisa experimental, constataram que esse fenômeno é resultado de uma ação simultânea da pressão de cristalização produzida pelo crescimento dos cristais de etringita e da pressão causada pela absorção de íons misturados a uma grande quantidade de moléculas de água por esses pequenos cristais. Os pesquisadores ainda observaram que o mecanismo de expansão depende principalmente da distribuição dos cristais de etringita na pasta de cimento. No caso de esses cristais se formarem perto de partículas, pode ocorrer uma máxima expansão. Mas, ao se formarem próximo a vazios ou dentro de poros com baixa concentração de íons hidroxilas, pode resultar em pouca ou nenhuma expansão.

Alguns estudos experimentais com agregados contendo sulfetos desenvolvidos por diversos pesquisadores, dentre eles Vázquez (1999) e Hasparyk et al. (2003a), constataram a formação de cristais de etringita na interface pasta/agregado e no interior de poros, endossando que a liberação de íons sulfato resultantes do processo de oxidação de minerais sulfetados, principalmente da pirrotita e pirita, pode ter propiciado a origem desse composto deletério.

A seguir, quatro figuras (Figura 26, Figura 27, Figura 28 e Figura 29) registram a presença de cristais de etringita observados em diversos concretos preparados com agregados contendo sulfetos, os quais foram analisados por meio de um microscópio eletrônico de varredura.

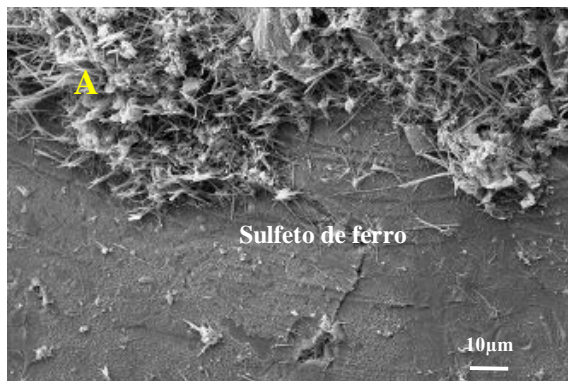


Figura 26: Formação de acículas (A) na interface pasta/sulfeto de ferro (HASPARYK et al., 2002).

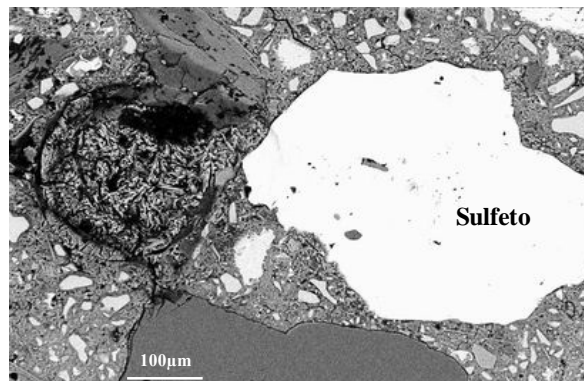


Figura 27: Cristais de etringita preenchendo um poro próximo a um grão de sulfeto (Fonte: FURNAS)

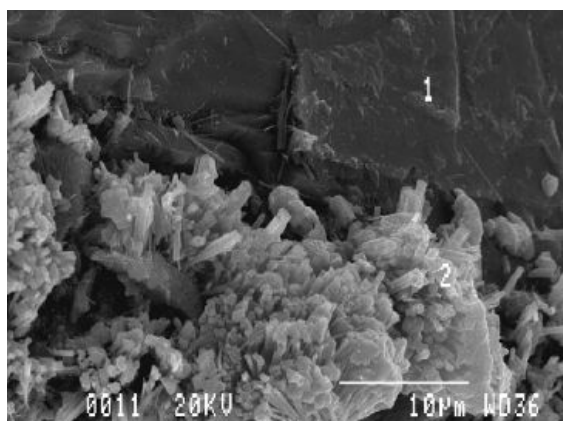


Figura 28: Cristais de etringita formados na interface pasta/agregado (TAGNIT-HAMOU et al., 2005).

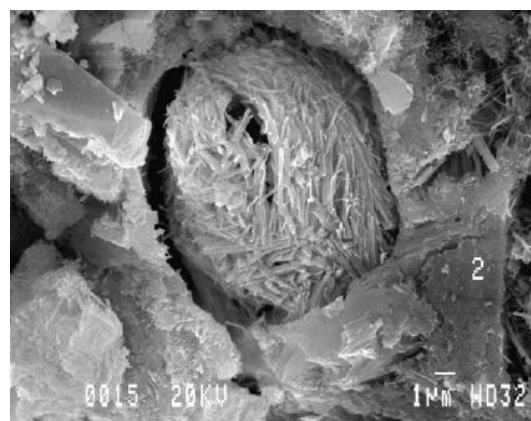


Figura 29: Cristais de etringita preenchendo totalmente um poro de concreto preparado com agregado com sulfetos (TAGNIT-HAMOU et al., 2005).

2.4.2.2 Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

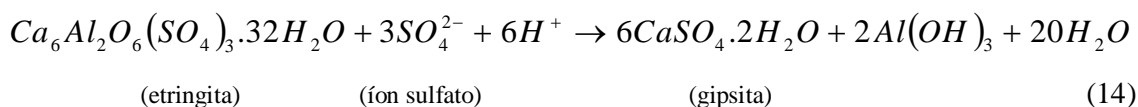
Em ambientes com alta concentração de íons sulfato, a formação de gipsita é predominante, de acordo com Biczok (1972). No tocante ao mecanismo de deterioração decorrente da formação da gipsita, não há dúvidas de que, ao longo do ataque por sulfatos, esse produto deletério pode, além de promover a expansão, conduzir o concreto ao enfraquecimento, transformando-o em um material não coesivo (COHEN; MATHER, 1991; BONEN, 1993).

No início do ataque por sulfatos, as reações químicas para originar a gipsita dependem de uma concentração de íons sulfato e da presença de hidróxidos de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ nos poros da

pasta de cimento. A partir do momento em que esse produto de hidratação tiver sido todo consumido ou quando não estiver mais facilmente acessível, os silicatos de cálcio hidratados podem ser atacados pelos íons sulfato para liberar os cátions Ca^{2+} necessários para continuar a produção de gipsita (TAYLOR, 1997; BROWN, 2002).

Cristais de gipsita também podem se desenvolver à custa dos cristais de etringita, segundo Ayora et al. (1998). Isso pode ocorrer quando houver uma redução na concentração de hidróxidos de cálcio e de íons aluminato, em conjunto com uma elevada quantidade de íons sulfato e pH do sistema abaixo de 11,5 ou 12,0. Tais condições podem propiciar a decomposição da etringita para a gipsita (BICZOK, 1972; TAYLOR; GOLLOP, 1997).

A reação química que pode representar a formação da gipsita nas condições expostas anteriormente é apresentada pela equação 14, a seguir (AYORA et al., 1998).



A maioria dos pesquisadores concorda que a gipsita pode ser facilmente encontrada preenchendo total ou parcialmente as fissuras e os vazios próximos à superfície da pasta de cimento, sendo também provável a sua formação na interface pasta/agregado, de acordo com Bonen (1993), Irrasar et al. (1996) e Monteny et al. (2000).

Bonen (1993) ainda complementa relatando que a formação da gipsita na interface comprova a vulnerabilidade da zona de transição ao ataque químico, o que pode resultar em um acréscimo de microfissuras nessa zona e, conseqüentemente, acarretar a redução do módulo de elasticidade do concreto.

De acordo com Cohen e Mather (1991), quando o concreto está úmido, a gipsita pode ser facilmente removida, indicando que a perda de massa pode estar associada à formação desse produto. Conseqüentemente, tal fenômeno deletério pode promover a redução da rigidez e resistência (principalmente, a resistência à compressão), podendo levar o concreto a estágios de deterioração cada vez mais intensos. Entretanto, quanto ao mecanismo de expansão, existem ainda divergências entre os pesquisadores a respeito de o que realmente a formação da gipsita pode causar.

Biczok (1972), Wang (1994 apud TAYLOR; GOLLOP, 1997) e Mehta e Monteiro (2008) estão entre os pesquisadores que consideram que a expansão, principalmente nas camadas superficiais, é resultante da cristalização de gipsita devido ao ataque por sulfatos. Esse fenômeno é decorrente da transformação do hidróxido de cálcio em gipsita, que é acompanhada de um acréscimo de volume em torno de 124%, como relata Neville (1997).

Os dois produtos característicos do ataque por sulfatos, a saber, etringita e gipsita, foram detectados com o auxílio de análises microestruturais nos concretos extraídos das barragens de Graus e Tavascán, construídas na década de 1960. A partir de 1986, começaram a apresentar manifestações patológicas típicas do fenômeno de oxidação dos sulfetos de ferro, de acordo com Ayora et al. (1998), como registrado na foto apresentada pela Figura 30.



Figura 30: Bloco de concreto extraído da barragem de Graus revelando manifestações patológicas típicas do fenômeno de oxidação dos sulfetos de ferro: manchas de ferrugem e fissuração superficial mapeada (MIEZA, 1998).

A análise por microscopia eletrônica de varredura identificou cristais de etringita no interior de fissuras, poros e na interface pasta/agregado, com morfologia de acículas finas e alongadas. Com relação à gipsita, cuja morfologia assemelha-se a fibras, esta foi detectada preenchendo poros da pasta de cimento (Figura 31) e também na interface pasta/agregado, como se pode constatar pela Figura 32 (AYORA et al., 1998).



Figura 31: Gipsita formada no interior de um poro da pasta de cimento (AYORA et al., 1998).

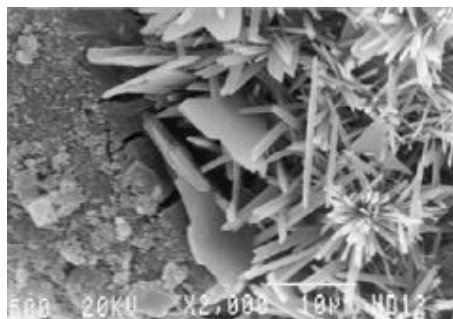


Figura 32: Interface pasta/agregado preenchida com cristais de Ca(OH)_2 , etringita e gipsita (AYORA et al., 1998).

Concernente às fissuras observadas na barragem de Graus, Martínez Roig et al. (s.d.) relatam que atingiram expressivas profundidades, cujos valores foram estimados em aproximadamente 30 cm por ensaios ultra-sônicos³ utilizados para essa finalidade.

2.4.2.3 Taumasita ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)

A taumasita é um cristal com estrutura e morfologia similares às da etringita, podendo, por isso, haver confusão entre ambas. Assim sendo, é necessário o auxílio dos difratogramas de raios X desses dois cristais para se verificar suas correspondentes distâncias interplanares, que são bem distintas (TAYLOR, 1997; ZHOU et al., 2006).

O principal mecanismo de deterioração resultante da formação da taumasita no concreto submetido ao ataque por sulfatos está associado à redução da capacidade de coesão da pasta de cimento endurecida. Os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) são os produtos atacados nesse caso, os quais liberam os íons SiO_2 necessários para formar tal produto deletério. Esse fenômeno pode resultar na perda de resistência e, ao longo do ataque, na transformação do concreto em uma massa mole, pastosa e não coesiva (LUDWING; MEHR, 1986; CRAMMOND; HALLIWELL, 1997; BROWN, 2002; CRAMMOND, 2003; SANTHANAM et al., 2003; ZHOU et al., 2006).

De acordo com Santhanam et al. (2001) e Zhou et al. (2006), a formação da taumasita pode frequentemente não ocorrer sozinha, mas sim em conjunto com a formação de brucita [Mg(OH)_2] e de gipsita secundária ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Zhou et al. (2006) relatam ainda

³ Para a determinação da profundidade das fissuras, as prescrições descritas na norma inglesa BS 4.408 (1974) foram obedecidas, segundo Martínez Roig *et al.* (s.d.).

que, durante a formação da taumasita, tanto os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) quanto os hidróxidos de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ são consumidos.

Quanto aos fatores que propiciam a formação da taumasita, podem-se elencar como principais: uma elevada e constante umidade relativa, baixa temperatura (entre 5°C a 15°C), uma fonte de silicatos de cálcio ou sílica gel livre e um suprimento de fácil disponibilidade de íons carbonatos (CO_2 ou CO_3^{2-}) e sulfato (SO_4^{2-}), de acordo com a maioria dos pesquisadores, dentre eles Van Aardt e Visser (1975), Ludwing e Mehr (1986), Crammond e Halliwell (1997), Hartshorn et al. (1999), Crammond (2003) e Santhanam et al. (2003).

Outro fator que pode interferir na formação da taumasita é o pH do sistema, como se constatou por meio de estudos desenvolvidos por Crammond (2003). Verificou-se que a formação deste produto deletério será contínua se o pH se mantiver superior a 10,5. Há divergência, entretanto, quanto a tal afirmação, já que Hobbs e Taylor (2000) salientam que, quanto maior o pH, mais propício será para a formação de taumasita.

Ainda concernente aos fatores intervenientes, existe uma dúvida quanto à veracidade da afirmação de que a taumasita é formada somente em condições excepcionais, isto é, em ambientes cuja temperatura seja inferior a 15°C. Esse questionamento surgiu em virtude da constatação de casos de ataque por sulfatos com a formação de taumasita em estruturas de concreto construídas em regiões nas quais as temperaturas não eram consideradas favoráveis para propiciar a formação desse produto extremamente deletério à durabilidade do concreto, como salientam Diamond e Lee (1999 apud SANTHANAM et al., 2001).

Para endossar o risco da formação da taumasita em estruturas de concreto, pode-se relatar o caso descrito por Oberholster e Kruger (1984). Segundo os autores, esse produto deletério, identificado por meio de análises por difração de raios X, foi considerado o responsável pela severa deterioração observada em algumas residências localizadas na África do Sul. As manifestações patológicas detectadas nessas construções eram características de um ataque por sulfatos: fissuração e expansão nas paredes e nas lajes térreas das edificações. Notou-se ainda que as expansões também provocaram deslocamentos estruturais. Ao se investigarem os motivos que propiciaram o desenvolvimento desse ataque, constatou-se que os blocos de concreto e as lajes, empregados para a construção das residências, foram preparados com agregados que continham em sua composição mineralógica 0,5% da pirrotita.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAS E MÉTODOS

O programa experimental foi elaborado com o objetivo de investigar a potencialidade reativa de um mesmo tipo de agregado contendo diferentes teores de sulfetos quando empregado em concretos preparados com específicos aglomerantes hidráulicos.

Neste capítulo são apresentadas as variáveis de estudo, a caracterização dos materiais utilizados, o modelo dos corpos-de-prova adotados, a técnica de preparo e acondicionamento dos concretos, sendo expostos os ensaios e os métodos empregados para a obtenção dos resultados, visando atingir os objetivos propostos.

A metodologia para investigar os agregados contendo sulfetos envolveu ensaios de microscopia ótica por luz transmitida e de microscopia ótica por luz refletida, além da difração de raios X. Com relação à metodologia definida para avaliar os concretos preparados com esses agregados, vários ensaios para analisar micro e macroestruturalmente esse material foram utilizados. Por fim, todos os procedimentos referentes a cada método de ensaio empregado estão apresentados de forma detalhada neste capítulo.

3.2 VARIÁVEIS

Na literatura referente ao tema investigado, são descritos vários fatores que podem interferir no processo de oxidação dos sulfetos. O efeito sinérgico entre os fatores pode ocorrer, propiciando a aceleração do fenômeno de alteração desses minerais, o que, conseqüentemente, desencadearia o desenvolvimento de mecanismos de deterioração no concreto. As principais variáveis dependentes e independentes, bem como as de controles estabelecidas na avaliação experimental são apresentadas a seguir.

3.2.1 Variáveis Independentes

Tendo como meta atingir os objetivos do estudo, foram selecionadas as seguintes variáveis independentes:

- ▶ teor de sulfetos contido no agregado;
- ▶ tipo de aglomerante hidráulico.

Para uma melhor compreensão sobre as variáveis independentes que compõem o programa experimental desta pesquisa, são tecidas, a seguir, algumas considerações.

3.2.1.1 Teor de sulfetos no agregado

A Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG) foi responsável pela doação dos agregados contendo sulfetos provenientes de parte do maciço rochoso de Irapé, localizado no estado de Minas Gerais, entre os municípios de Berilo e Grão Mogol. Blocos de rocha com sulfetos, cerca de aproximadamente uma tonelada, foram encaminhados ao Departamento de Apoio e Controle Técnico de Furnas Centrais Elétricas S.A., localizado em Goiânia, para o desenvolvimento de várias pesquisas, incluindo esta, objeto da tese de doutorado.

Para a realização deste estudo de tese com agregados contendo sulfetos quando utilizados como material para a preparação de concretos, os blocos de rocha com esses minerais passaram pelo processo de britagem para a produção de agregado graúdo, de dimensão máxima igual a 19 mm, e miúdo, areia artificial. Finalizado esse processo, os agregados foram armazenados em tambores de aço que ficaram dispostos às intempéries do ambiente.

Os agregados contendo sulfetos (graúdo e miúdo) foram utilizados nas duas etapas que compõem o programa experimental desta pesquisa, sendo estas denominadas ***Etapa 1*** e ***Etapa 2***. O período definido para o início do desenvolvimento de cada uma dessas etapas foi diferente. Estabeleceu-se que os concretos preparados com os agregados poucos dias depois de finalizado o processo de britagem do maciço rochoso pertenceriam à ***Etapa 1*** do programa experimental. Nessa etapa, portanto, os agregados contendo sulfetos não ficaram armazenados por um longo período de tempo dentro de tambores de aço, ao contrário do que ocorreu na ***Etapa 2***. Os mesmos agregados contendo sulfetos utilizados na ***Etapa 1***, antes de serem empregados para a confecção dos concretos que compõem a ***Etapa 2*** deste programa

experimental, permaneceram dois anos armazenados em tambores de aço, submetidos às variações climáticas da região centro-oeste do Brasil.

A divisão da pesquisa em duas etapas foi proposital, pois, de acordo com vários pesquisadores, dentre eles BRE Special Digest 1 (2001), os agregados contendo sulfetos podem se alterar, ou seja, esses minerais podem sofrer um processo de oxidação sob determinadas condições, principalmente em presença de umidade e oxigênio. Tal afirmação foi comprovada, com o auxílio da microscopia ótica por luz refletida, técnica utilizada nesta pesquisa e descrita de forma detalhada no item 3.4.1.2, a qual possibilitou determinar que a concentração de sulfetos presentes nos agregados empregados nos concretos da *Etapa 1* era em média de 3,89%. A mesma técnica, ao ser empregada nos agregados após dois anos de armazenagem, constatou que eles continham em sua composição mineralógica um teor médio de sulfetos igual a 0,56%, sendo esses agregados utilizados nos concretos moldados para a *Etapa 2*.

Para endossar o potencial deletério dos minerais sulfetados quando expostos às variações climáticas do meio ambiente, são apresentadas, a seguir, algumas fotos para registrar o estado de deterioração dos tambores de aço que ainda armazenavam os agregados contendo sulfetos depois de seis anos do início do programa experimental (Figura 33).



Figura 33: Tambores de aço com agregados contendo sulfetos, provenientes do maciço rochoso de Irapé, corroídos e com eflorações brancas sobre suas superfícies depois de seis anos de armazenamento.

Evidencia-se claramente a corrosão dos tambores, resultante do processo de oxidação dos sulfetos, que liberaram ao longo do tempo íons agressivos, a saber, SO_4^{2-} e H^+ , tornando o meio ácido e/ou sulfatado. Relevante também é relatar que, ao se abrir esses tambores, foi constatado, ao longo do tempo, um forte odor característico de “*ovo podre*”, devido à liberação do enxofre sob a forma de gás-sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico (H_2S).

As fotos registradas pelas Figuras 34 e 35, apresentadas a seguir, revelam a alteração que alguns agregados contendo sulfetos contidos em um tambor sofreu decorrente do processo de oxidação desses minerais. Uma análise por difração de raios X, após aproximadamente seis anos de armazenamento, foi realizada nos agregados visivelmente alterados que apresentavam uma coloração amarelada-ferrugem (Figura 35), a qual identificou principalmente a presença de sulfato de ferro hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em sua composição (ver Apêndice A).



Figura 34: Tambor de aço corroído contendo agregados com sulfetos alterados.



Figura 35: Agregado contendo sulfetos oxidando-se para sulfato de ferro hidratado.

Com base nos estudos realizados pela CEMIG e pelo Consórcio Leme-Intertechne, os agregados contendo sulfetos, provenientes das escavações obrigatórias do maciço rochoso da Usina Hidrelétrica de Irapé, foram proibidos de ser utilizados como material para confecção dos concretos que seriam empregados na construção dessa obra. Tal proibição foi norteadada pela falta de normas nacionais e informações sobre quais materiais, mais especificamente aglomerantes hidráulicos e/ou adições minerais, poderiam realmente contribuir para minimizar ou impedir o fenômeno deletério de oxidação dos sulfetos quando presentes nos agregados a serem utilizados como material para a composição do concreto. Definiram-se, portanto, para a preparação dos concretos, agregados produzidos nas pedreiras de Olhos

d'água e Córrego do Bonito, localizadas a aproximadamente seis quilômetros do empreendimento, nos quais os teores de sulfetos eram mínimos, devendo-se ainda relatar que, ao longo da construção daquela estrutura hidráulica, um rigoroso controle tecnológico para o emprego de agregados nos concretos foi obedecido (CONSÓRCIO LEME-INTERTECHNE,1999; CEMIG, 1999).

3.2.1.2 Aglomerante hidráulico

Para a composição dos concretos preparados para a *Etapa 1* (utilizando agregado com teor de 3,89% de sulfetos) desta pesquisa, três diferentes aglomerantes hidráulicos foram definidos, sendo um do tipo comercial, denominado CP II-F-32, segundo a norma brasileira NBR 11578:1991, e os outros dois produzidos em laboratório.

O CP II-F-32 foi escolhido por não conter nenhum tipo de adição mineral ativa (pozolana ou escória) em sua composição, apenas fíler calcário cujo teor fica entre 6% e 10%. Essa característica pôde propiciar uma melhor avaliação do papel de uma adição mineral sobre o processo de oxidação dos minerais sulfetados investigados. A partir desse aglomerante hidráulico, decidiu-se produzir em laboratório dois novos aglomerantes, os quais foram resultantes da substituição parcial do CP II-F-32 (cimento de referência) por dois diferentes teores de escória de alto-forno moída (EAF). Assim, para avaliar o desempenho dessa adição mineral frente a um possível processo de oxidação dos sulfetos presentes em agregados quando utilizados em concreto, foram investigados na *Etapa 1* três tipos de aglomerantes hidráulicos, a saber:

- CP II-F-32, denominado nesta pesquisa de CPII;
- CP II-F-32 com substituição parcial por 40% de escória de alto-forno moída (EAF), em massa, denominado CP40;
- CP II-F-32 com substituição parcial por 60% de escória de alto-forno moída (EAF), em massa, denominado CP60.

A justificativa para o emprego da escória de alto-forno moída como adição mineral se baseia principalmente por promover ao aglomerante hidráulico um ganho de resistência química aos íons sulfatos. Além disto, o emprego dessa adição propicia uma redução no custo final do

concreto, principalmente na construção de obras hidráulicas, nas quais o volume de concreto é muito expressivo.

Na **Etapa 2** do programa experimental, em que os agregados graúdos e miúdos utilizados continham em sua composição mineralógica uma concentração de sulfetos mais baixa ao se comparar com os agregados empregados na **Etapa 1**, ou seja, em média igual a 0,56%, foram utilizados três tipos de aglomerantes, todos comerciais, para a preparação de seus concretos, sendo eles:

- CP II-F-32, de acordo com a NBR 11578:1991, denominado nesta pesquisa CPIIF;
- CP III-40-RS, de acordo com a NBR 5737:1992, denominado nesta pesquisa CPIII;
- CP IV-32, de acordo com a NBR 5736:1991, denominado nesta pesquisa CPIV.

Ao se escolher o CP II-F-32 como aglomerante hidráulico de referência também na **Etapa 2**, pretendia-se verificar o comportamento desse específico aglomerante quando empregado com agregados contendo um teor de sulfetos praticamente 7 vezes inferior ao contido nos agregados utilizados na **Etapa 1** com o mesmo tipo de aglomerante hidráulico.

Com relação ao CP III-40-RS, a sua escolha teve como principal foco avaliar e comparar o comportamento desse aglomerante composto, em cuja composição a escória de alto-forno moída está presente, com os outros aglomerantes preparados em laboratório utilizando o mesmo tipo de adição mineral, ou seja, CP40 e CP60, pertencentes à **Etapa 1**, utilizados nos concretos preparados com agregados contendo um maior teor de sulfetos.

Por fim, optou-se por investigar um aglomerante de natureza pozolânica, o CP IV-32, composto por 38% de cinza volante⁴. Esse aglomerante também pode ser considerado resistente a sulfatos, já que contém em sua composição, em massa, um teor de material pozolânico compreendido entre 25% e 40%, limite esse preconizado pela NBR 5737:1992.

⁴ Informação fornecida pela fábrica responsável pela produção do CP IV-32 utilizado na pesquisa.

3.2.2 Variáveis Dependentes

As variáveis dependentes estão relacionadas aos métodos de ensaios escolhidos para investigar as alterações dos sulfetos, ou seja, o processo de oxidação desses minerais e seu efeito sobre a durabilidade dos concretos preparados para o experimento em questão.

As variáveis dependentes definidas no estudo foram: expansão (variação linear) dos corpos-de-prova prismáticos de concreto, propriedades elastomecânicas dos corpos-de-prova cilíndricos de concreto e características microestruturais dos agregados contendo sulfetos, como também das argamassas, ambos extraídos dos concretos investigados.

3.2.3 Variável de Controle

As duas variáveis de controle foram a umidade e a temperatura.

Com base na literatura sobre os fatores intervenientes no processo de oxidação dos sulfetos, ou seja, aqueles primordiais para acelerar o fenômeno de alteração desses minerais, revelaram-se como indispensáveis a umidade e o oxigênio no sistema. Assim sendo, estabeleceu-se submeter os corpos-de-prova de concreto, cilíndricos e prismáticos, a um ambiente denominado “câmara úmida”, cuja temperatura se manteve em $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, com umidade relativa igual ou superior a 90%, ao longo de todo o estudo.

Os concretos dispostos na câmara úmida eram retirados dessa condição apenas em determinadas idades para a realização dos ensaios definidos para o desenvolvimento da pesquisa.

3.2.4 Disposição Geral do Experimento

Para uma visão global de todos os métodos de ensaios e análises empregados para o desenvolvimento das duas etapas (*Etapa 1 e Etapa 2*) definidas para o programa experimental da pesquisa em questão, apresenta-se um fluxograma (Figura 36) a seguir.

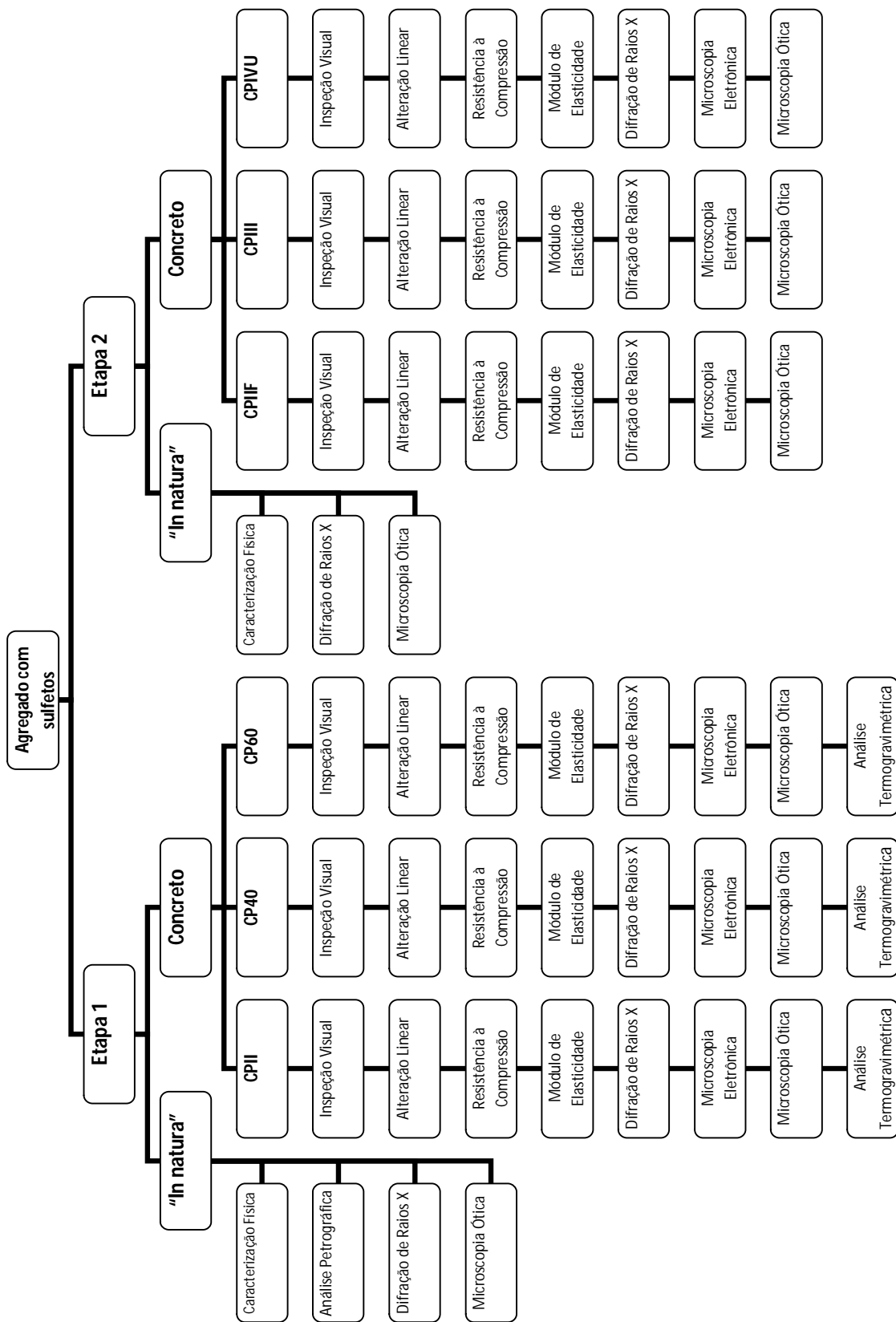


Figura 36: Fluxograma dos métodos de investigação utilizados.

3.3 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a moldagem dos concretos do programa experimental foram:

- ▶ aglomerantes hidráulicos (tipo comercial): CP II-F-32 (CPII - *Etapa 1*); CP II-F-32 (CPIIF - *Etapa 2*); CP III-40-RS (CPIII) e CP IV-32 (CPIV);
- ▶ aglomerantes hidráulicos (produzidos em laboratório): CP II-F-32 com substituição parcial, em massa, por 40% de escória de alto-forno moída (CP40) e CP II-F-32 com substituição parcial, em massa, por 60% de escória de alto-forno moída (CP60);
- ▶ adição mineral: escória de alto-forno moída (EAF), empregada na composição dos aglomerantes produzidos em laboratório (CP40 e CP60);
- ▶ agregados graúdos: tipo litológico quartzo-muscovita-xisto contendo sulfetos nos teores de 3,89% utilizados na *Etapa 1* e 0,56% na *Etapa 2*, com dimensão máxima característica de 19 mm;
- ▶ areias artificiais: provenientes do processo de britagem dos agregados quartzo-muscovita-xisto contendo diferentes teores de sulfetos (3,89% na *Etapa 1* e 0,56% na *Etapa 2*);
- ▶ areia natural quartzosa;
- ▶ água potável.

As características de cada material e as respectivas normas empregadas para a realização dos ensaios de caracterização são apresentadas a seguir.

3.3.1 Aglomerantes Hidráulicos

Na Tabela 1, estão apresentadas as características físicas e mecânicas de todos os aglomerantes hidráulicos empregados para o desenvolvimento do programa experimental desta pesquisa.

Tabela 1: Características físicas e mecânicas dos aglomerantes hidráulicos.

Propriedades determinadas	Norma	Etapa 1			Etapa 2		
		CPII	CP40	CP60	CPIIF	CPIII	CPIV
Massa específica (g/cm ³)	NBR NN 23/01	3,09	2,99	2,96	3,12	2,94	2,80
Finura Blaine (cm ² /g)	NBR NM 76/98	3.540	3.161	3.100	4.000	4.140	5.160
Resíduo na peneira # 200, 75 µm (%)	NBR 11579/91	3,1	1,8	1,6	0,9	0,1	0,1
Resíduo na peneira # 325, 45 µm (%)	NBR 12826/93	16,9	7,3	6,0	5,2	1,1	1,1
Dimensão média dos grão (µm) por granulometria a laster	Procedimento FURNAS 1.002.133	16,47	13,70	13,67	9,66	10,25	8,51
Tempo de início de pega (h:min)	NBR 11581/91	2:10	2:50	3:10	3:50	3:50	3:50
Tempo de fim de pega (h:min)	NBR 11581/91	3:20	4:20	4:40	4:20	5:20	4:50
Expansibilidade de Le-Chatelier a quente (%)	NBR 11582/91	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Expansibilidade de Le-Chatelier a frio (%)	NBR 11582/91	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Resistência à Compressão	NBR 7215/96						
3 dias (MPa)		23,6	15,4	9,6	24,8	18,2	22,2
7 dias (MPa)		27,9	23,5	19,4	31,6	32,1	24,8
28 dias (MPa)		34,4	40,0	36,4	35,5	49,1	38,6

No Apêndice B, estão apresentados os limites estabelecidos às exigências físicas e mecânicas prescritas pelas específicas normas brasileiras referentes a cada tipo de aglomerante hidráulico.

Na Tabela 2, a seguir, estão apresentadas as características químicas dos aglomerantes hidráulicos investigados na *Etapa 1* e na *Etapa 2* do programa experimental.

Tabela 2: Características químicas dos aglomerantes hidráulicos.

Propriedades determinadas	Norma	Etapa 1			Etapa 2			
		CPII	CP40	CP60	CPIIF	CPIII	CPIV	
Trióxido de enxofre (SO ₃)	NBR 5745/89	2,52	1,93	1,38	2,50	1,63	2,31	
Óxido de magnésio (MgO)	NBR 9203/85	1,39	3,93	4,82	1,03	4,91	4,25	
Dióxido de silício (SiO ₂)		19,44	25,91	29,11	20,08	28,53	34,07	
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		3,73	2,66	2,40	2,59	1,50	2,97	
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		5,48	7,79	9,05	4,35	8,97	12,78	
Óxido de cálcio (CaO)		62,88	54,48	50,54	63,14	48,95	39,57	
Óxido de cálcio livre (CaO)	NBR 7227/89	2,23	1,30	0,90	1,80	0,50	1,10	
Alcalis Totais	Óxido de sódio (Na ₂ O)	NBR 5747/89	0,24	0,19	0,23	0,63	0,18	0,54
	Óxido de potássio (K ₂ O)		0,41	0,45	0,55	0,79	0,56	1,86
	Equivalente alcalino (Na ₂ O _{eq})		0,51	0,49	0,59	1,15	0,55	1,76
Alcalis Solúveis	Óxido de sódio (Na ₂ O)	ASTM C-114/03	0,11	0,05	0,03	0,35	0,01	0,16
	Óxido de potássio (K ₂ O)		0,14	0,21	0,13	0,67	0,19	0,58
	Equivalente alcalino (Na ₂ O _{eq})		0,20	0,19	0,12	0,79	0,14	0,54
Perda ao fogo	NBR 5743/89	3,13	2,45	1,14	3,05	2,62	1,57	
Resíduo insolúvel	NBR 5744/89	0,93	0,73	0,52	0,90	0,96	35,13	
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)	-	4,28	3,28	2,35	4,25	2,77	3,93	

Nota (1): Na₂O_{eq} = %Na₂O + 0,658%K₂O

No Apêndice C, estão apresentadas as exigências químicas prescritas por específicas normas, brasileira e internacional, referentes a cada tipo de aglomerante hidráulico.

A resistência dos aglomerantes frente ao ataque por sulfatos foi verificada pelos métodos de avaliação atualmente mais utilizados no Brasil. Na **Etapa 1**, os três aglomerantes empregados foram submetidos aos ensaios propostos pelas normas brasileira e americana, respectivamente, NBR 13583:1996 e ASTM C 1012:2001, e ainda pelo Método Koch e Steinegger (1960). Os aglomerantes pertencentes à **Etapa 2** foram submetidos somente aos dois últimos métodos de ensaios citados anteriormente.

Independentemente do método adotado, todos os aglomerantes foram classificados como resistentes aos íons sulfato. No Apêndice D, estão apresentados os resultados referentes a cada ensaio realizado para avaliar o desempenho dos aglomerantes hidráulicos utilizados nesta pesquisa.

Na Tabela 3, estão apresentadas as características físicas e químicas da escória de alto-forno moída, adição mineral empregada na produção dos aglomerantes preparados em laboratório para a **Etapa 1**: CP40 e CP60.

Tabela 3: Características físicas e químicas da escória de alto-forno moída.

Propriedades determinadas	Norma	Etapa 1	Exigências
		Escória de alto-forno	
Massa específica (g/cm ³)	NBR NN 23/01	2,90	-
Finura Blaine (cm ² /g)	NBR NM 76/98	3.330	-
Resíduo na peneira # 325, 45 µm (%)	NBR 12826/93	6,0	≤ 34,0
Dimensão média dos grãos (µm)	Procedimento FURNAS 1.002.133	12,05	-
Perda ao fogo	NBR 5743/89	0,31	≤ 6,0
Óxido de magnésio (MgO)	NBR 9203/85	8,68	-
Dióxido de silício (SiO ₂)		35,04	-
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		0,16	-
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		12,43	-
Óxido de cálcio total (CaO)		41,58	-
Óxido de sódio (Na ₂ O)	NBR 5747/89	0,31	-
Óxido de potássio (K ₂ O)		0,55	-
Equivalente alcalino em (Na ₂ O)		0,67	≤ 1,5
Óxido de sódio solúvel em água (Na ₂ O)	ASTM C-114/03	0,08	-
Óxido de potássio solúvel em água (K ₂ O)		0,16	-
Equivalente alcalino em Na ₂ O solúvel em água		0,19	-
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	NBR NM 16/04	0,12	≤ 5,0
Teor de enxofre na forma de sulfetos	NBR NM 19/04	0,85	-
Umidade	NBR NM 24/04	0,09	≤ 3,0
Índice de atividade pozoalânica com a cal (MPa)	NBR 5751/92	11,4	≥ 6,0
Índice de atividade pozoalânica com o cimento cal (%)	NBR 5752/92	107,3	≥ 75,0

NBR 12653:1992

A escória de alto-forno empregada para a composição dos aglomerantes preparados em laboratório (CP40 e CP60) é do tipo básica, devido à relação $\text{CaO/SiO}_2 > 1$ (JOHN, 1995). Segundo Leduc e Chenu (1912 apud JOHN, 1995), a escória, para ser utilizada como aglomerante, deve ser básica, tendo ainda uma concentração alta de alumínio e contendo a menor quantidade possível de manganês, magnésio e enxofre.

As dimensões da escória de alto-forno moída ensaiada no granulômetro a *laser* são apresentadas na Tabela 4 e a sua curva granulométrica, na Figura 37.

Tabela 4: Dimensões da escória de alto-forno moída determinada pela granulometria a *laser*.

Diâmetro abaixo do qual se encontram 10% das partículas (μm)	Dimensão Média (μm)	Diâmetro abaixo do qual se encontram 90% das partículas (μm)
1,41	12,05	35,23

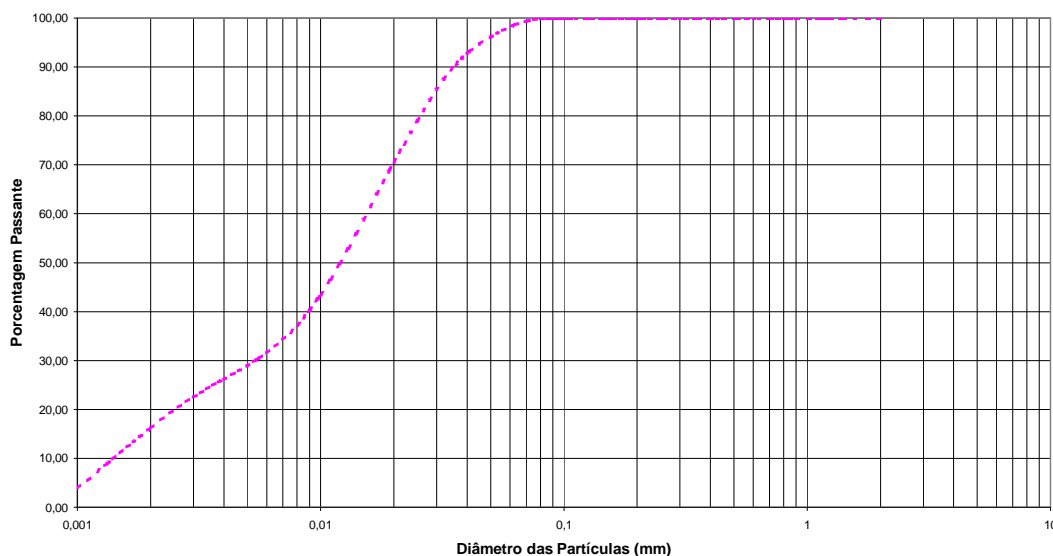


Figura 37: Curva granulométrica da escória de alto-forno moída (EAF).

Uma análise por difração de raios X foi realizada em uma amostra de escória de alto-forno moída, sendo identificada principalmente duas fases cristalinas distintas, o silicato de cálcio ($\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{O}_z$) e a gelenita ($\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{SiO}_z$), como pode ser constatado pelo difratograma apresentado na Figura 38.

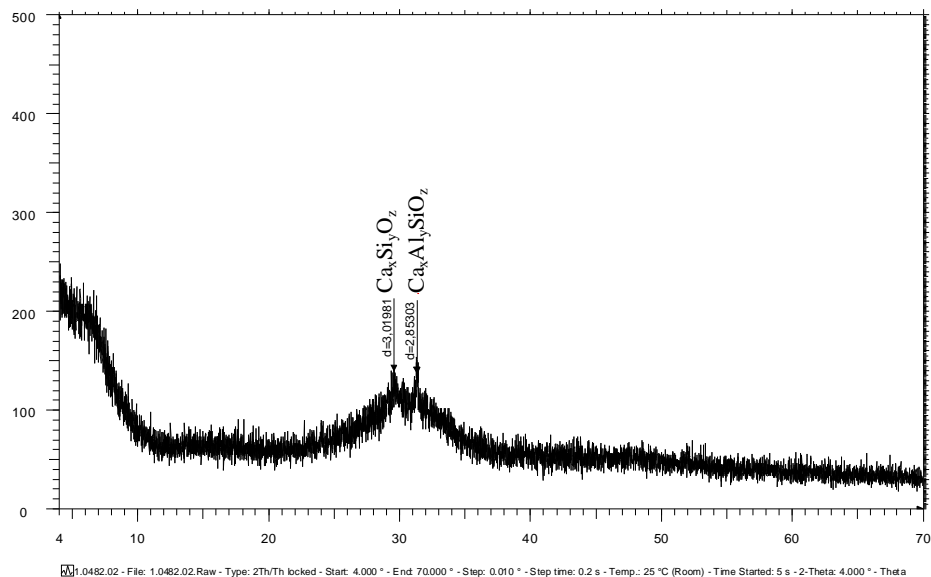


Figura 38: Difratoograma de raios X de amostra de escória de alto-forno moída utilizada para preparação dos aglomerantes CP40 e CP60.

Na Tabela 5, estão apresentadas as características físicas e químicas da cinza volante utilizada na preparação industrial do aglomerante CP IV-32 empregado nos concretos moldados para a *Etapa 2* do programa experimental.

Tabela 5: Características físicas e químicas da cinza volante.

Propriedades determinadas	Norma	Etapa 2	
		Cinza volante	Exigências
Resíduo na peneira # 200, 75 μm (%)	NBR 11579/91	30,18	-
Resíduo na peneira # 325, 45 μm (%)	NBR 12826/93	42,55	$\leq 34,0$
Perda ao fogo	NBR 5745/89	2,39	$\leq 6,0$
Óxido de magnésio (MgO)	NBR 9203/85	0,86	-
Dióxido de silício (SiO ₂)		53,53	-
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		5,00	-
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		24,58	-
Óxido de cálcio total (CaO)		2,94	-
Óxido de sódio (Na ₂ O)	NBR 5747/89	0,0	-
Óxido de potássio (K ₂ O)		2,91	-
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	NBR NM 22/04	83,11	$\geq 70,0$

Nota: Informações disponibilizadas pela fábrica responsável pela produção do CP IV-32 utilizado na pesquisa.

3.3.2 Agregados Graúdos e Miúdos

Na Tabela 6, estão apresentados os resultados de caracterização dos agregados graúdos e miúdos contendo sulfetos em sua composição mineralógica, bem como da areia natural, utilizados para preparação dos concretos moldados para a *Etapa 1* e empregados para a confecção dos concretos referentes à *Etapa 2* desta pesquisa. No Apêndice E estão apresentadas as curvas de distribuição granulométrica dos agregados utilizados nas duas etapas do programa experimental.

Tabela 6: Características dos agregados graúdos e miúdos.

Características	Norma	Agregado graúdo D _{máx} 19 mm		Agregado miúdo Areia artificial		Areia natural
		<i>Etapa 1</i> (3,89% sulfetos)	<i>Etapa 2</i> (0,56% sulfetos)	<i>Etapa 1</i>	<i>Etapa 2</i>	
Massa específica (g/cm ³)	NBR 9937/87 NBR 9776/87	2,74	2,57	2,79	2,63	2,62
Absorção (%)	NBR 9937/87 NBR NM 30/00	0,6	2,9	0,2	1,0	0,4
Granulometria (M.F.)	NBR 7217/87	6,41	6,06	2,69	2,24	2,99
Teor de material pulverulento (%)	NBR 7219/87	1,08	-	17,48	28,72	0,99
Ciclagem acelerada água/estufa (%)	NBR 12696/92	0,71	0,58	-	-	-
Ciclagem acelerada etilenoglicol (%)	NBR 12697/92	0,0	1,03	-	-	-
Sanidade ao ataque Na ₂ SO ₄ (%)	ASTM C 88/73	0,15	3,41	1,98	-	2,01
Abrasão Los Angeles (%)	NBR NM 51/00	25“B”	46“B”	-	-	-
Teor de matéria orgânica (+/- clara)	NBR 7220/87	-	-	-	-	+ clara
Teor de argila em torrões e matérias friáveis (%)	NBR 7218/87	-	-	-	-	0,00

De acordo com as especificações da norma brasileira ABNT NBR 7211:2005, os agregados a serem utilizados como material para a preparação do concreto “*devem ser compostos por grãos de minerais duros, compactos, estáveis, duráveis e limpos, e não devem conter substâncias de natureza e em quantidade que possam afetar a hidratação e o endurecimento do cimento, a proteção da armadura contra a corrosão, a durabilidade ou, quando for requerido, o aspecto visual externo do concreto.*” Tendo como base esses princípios pode-se

constatar, ao se analisar as informações contidas na Tabela 6, que o agregado contendo sulfetos ao longo de dois anos (*Etapa 1* para *Etapa 2*) sofreu alterações em sua microestrutura, o que pode ter comprometido a estabilidade e a durabilidade desse material.

Os resultados dos ensaios de caracterização realizados no agregado contendo sulfetos “*in natura*” na *Etapa 1* e depois na *Etapa 2* permitiram diagnosticar os efeitos que esses minerais, ao sofrerem um processo de oxidação, podem provocar sobre toda a estrutura do agregado. Tal afirmação pode ser endossada ao se verificar que, após dois anos da primeira caracterização (*Etapa 1*) do agregado gráúdo investigado, houve uma redução de 7,3% no valor de sua massa específica e de aproximadamente 5,5% em sua granulometria. Outras características também foram afetadas, entre elas, a capacidade de absorção do material, a qual teve um aumento surpreendente – em torno de 484%. Comportamento similar teve o agregado miúdo cujos valores correspondentes à massa específica e à granulometria sofreram uma redução, respectivamente, na ordem de 5,7% e 16,7%. Com relação à absorção, o aumento chegou a 500% do valor determinado na *Etapa 1*. Ainda em relação ao agregado miúdo, ao se analisar o teor de material pulverulento, pode-se observar um aumento de aproximadamente 164% de material fino na segunda análise (*Etapa 2*) realizada nesse material.

Por fim, é relevante também relatar os resultados obtidos com os ensaios para avaliar o comportamento do agregado contendo sulfetos “*in natura*” quando submetido a condições adversas que podem levá-lo ao desgaste superficial, desintegração, rachadura, fissuração e lascamento. Assim, os ensaios de abrasão “*Los Angeles*”, ciclagem artificial água-estufa, ciclagem acelerada com etilenoglicol e sanidade ao ataque por Na_2SO_4 foram realizados, revelando que esse material pode ter sofrido algum tipo de ataque ou alteração física e/ou química com o passar do tempo. No caso do primeiro ensaio mencionado, o índice de desgaste por abrasão determinado no material utilizado na *Etapa 2* aproximou-se muito do limite especificado pela NBR 7211:2005, a saber, inferior a 50%, em massa, ao passo que o valor obtido foi quase o dobro do encontrado ao se analisar o mesmo agregado gráúdo na *Etapa 1*. No caso da sanidade, o agregado da *Etapa 2* também se mostrou muito mais susceptível ao ataque do que o da *Etapa 1*.

Para avaliar a reatividade potencial quanto a reação álcali-agregado (RAA) do agregado contendo sulfetos utilizado na *Etapa 1*, foram preparadas barras de argamassa na proporção aglomerante:agregado igual a 1:2,25 e 0,47 de relação água/aglomerante, seguindo as

prescrições descritas pelas normas americanas, ASTM C-1260:2001 e ASTM C-1567:2004, sendo que atualmente existe uma norma brasileira para esse tipo de avaliação, designada ABNT NBR 15577:2008. Essas normas referem-se ao ensaio de reatividade pelo método acelerado em barras de argamassa, cujo objetivo é investigar a reação álcali-agregado, ou seja, verificar as expansões que indicam a presença no agregado de minerais reativos que possam reagir com os álcalis. Tal investigação é feita por meio da avaliação da variação de comprimento dessas barras quando imersas em solução de hidróxido de sódio (NaOH), de concentração 1N, a uma temperatura de 80°C, em um curto prazo de tempo (16 a 30 dias de idade).

De acordo com ASTM C-1260:2001, na presença de um aglomerante sem adição, se a expansão média for menor do que 0,10% aos 16 dias, o agregado é considerado inócuo, na maioria dos casos. Se a expansão, porém, encontrar-se entre 0,10% e 0,20%, o agregado pode ser considerado potencialmente reativo, sendo necessários informações e estudos adicionais para confirmar a sua reatividade e, neste caso, muitas vezes, o ensaio é prorrogado até os 30 dias. No caso das expansões apresentarem valores superiores a 0,20% aos 16 dias, o agregado será considerado reativo.

Na Figura 39, a seguir, estão apresentados os resultados dos ensaios de reatividade potencial realizados com os aglomerantes e a areia artificial contendo sulfetos utilizados na *Etapa 1* do programa experimental.

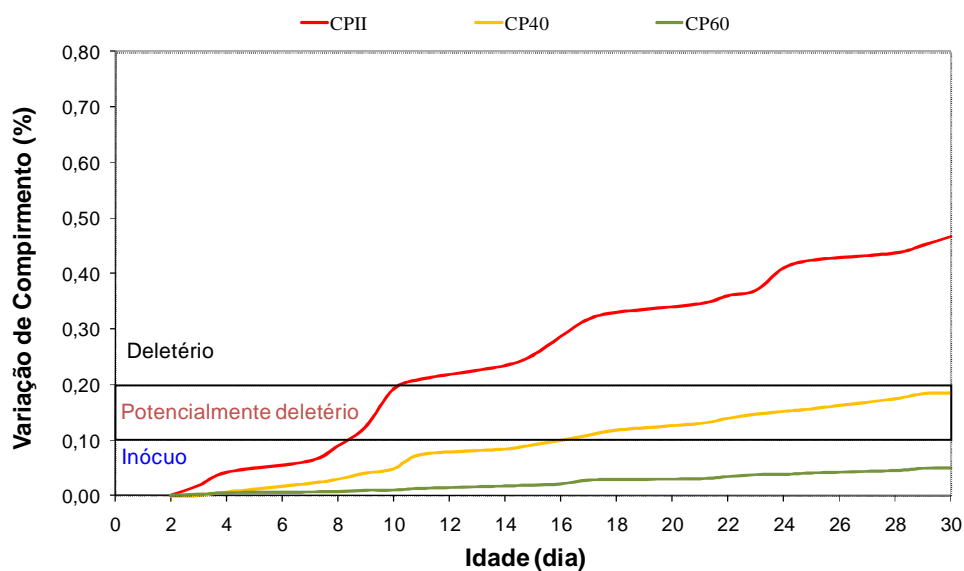


Figura 39: Reatividade potencial das argamassas preparadas com os aglomerantes e a areia artificial contendo sulfetos da **Etapa 1**, segundo ASTM C-1260:2001.

Ao analisar os valores obtidos aos 30 dias dos ensaios de reatividade potencial, de acordo com a ASTM C-1260:2001, a combinação do aglomerante CP II-F-32 (CII) com a areia artificial proveniente do agregado graúdo contendo sulfetos apresentou expansão deletéria, ou seja, o agregado é potencialmente reativo do ponto de vista da RAA. Entretanto, quando a escória de alto-forno moída foi utilizada em substituição parcial ao CP II-F-32 nos teores de 40% (CP40) e 60% (CP60) as expansões puderam ser reduzidas e as combinações desses aglomerantes com a areia artificial resultaram aos 30 dias, respectivamente, em um comportamento potencialmente reativo e inócuo.

Em resumo, tendo como referência a ASTM C-1567:2004 ou a NBR 15577:2008 (parte 1), os três aglomerantes empregados na **Etapa 1**, ao serem investigados como materiais mitigantes das expansões deletérias da RAA, apresentaram o seguinte comportamento: CII não mitiga, CP40 não mitiga e CP60 mitiga, uma vez que o limite é o de 0,10% aos 16 dias para as condições prescritas.

3.4 INVESTIGAÇÃO DOS AGREGADOS CONTENDO SULFETOS

Análises de caráter investigativo a nível mineralógico e microestrutural foram realizadas tanto nos agregados contendo sulfetos “*in natura*” utilizados para a **Etapa 1**, como nos referentes à **Etapa 2**.

Para se obter uma amostragem representativa do volume total dos agregados a serem investigados, específicos critérios para seleção desses materiais foram obedecidos. Na **Etapa 1** do programa experimental, durante a fase de britagem do maciço rochoso contendo sulfetos, alguns agregados (gráudo), de forma sistemática, eram retirados. O recolhimento da amostragem cessou ao se obter uma quantidade de 50 quilogramas de agregados. Em seguida, toda essa amostra foi britada até o agregado atingir uma dimensão inferior a 10 mm. Posteriormente, o material resultante da britagem foi homogeneizado e quarteado em amostras de cinco quilogramas.

Uma das amostras de cinco quilogramas foi novamente homogeneizada e quarteada em cinco partes de um quilograma cada, sendo a seguir secas em estufa cuja temperatura era inferior a 60°C. Logo após esse procedimento, apenas uma amostra de um quilograma do agregado foi moída em moinho de discos até atingir dimensão inferior a 1 mm, sendo o material resultante homogeneizado e quarteado para se obter novas amostras representativas de 250 gramas cada. Ao final, apenas uma dessas amostras representativas do agregado contendo sulfetos “*in natura*” a ser investigada na **Etapa 1** foi acondicionada em recipiente apropriado, sendo utilizada para a realização dos métodos de análises, mais especificamente a microscopia ótica por luz transmitida e refletida e difração de raios X.

Para a **Etapa 2**, a amostragem de agregado contendo sulfetos, com dimensão máxima característica de 19 mm, foi escolhida aleatoriamente no volume total desse material que estava armazenado em tambores de aço. Foram retiradas de cada tambor três amostras representativas do agregado: uma na parte superior do volume, outra no meio do volume e outra bem no fundo do tambor. Concluída a fase de amostragem, realizaram-se as demais etapas de preparação do material, seguindo as mesmas prescrições definidas para a **Etapa 1**, a fim de se obter ao final a amostra representativa do agregado contendo sulfetos “*in natura*” a ser avaliada na **Etapa 2**. Essa amostra representativa foi submetida a duas análises, a saber, microscopia ótica por luz refletida e difração de raios X.

As análises definidas para investigar os agregados contendo sulfetos “*in natura*”, bem como o objetivo para a escolha de cada uma delas, são descritas nos itens a seguir.

3.4.1 Análise Petrográfica e Mineralógica do Agregado Contendo Sulfetos

Uma amostra representativa do agregado contendo sulfetos “*in natura*”, de volume igual a 250 gramas, empregado em cada etapa definida para o programa experimental (***Etapa 1*** e ***Etapa 2***), foi novamente quarteada e as partes obtidas foram utilizadas nas investigações técnicas condicionadas às análises, principalmente de caráter mineralógico, realizadas em Furnas Centrais Elétricas S.A.

3.4.1.1 Microscopia ótica por luz transmitida

A microscopia ótica por luz transmitida está relacionada principalmente à análise mineralógica que envolve a identificação e a classificação dos minerais constituintes do material investigado, por meio de análises em lâminas delgadas. O microscópio ótico, modelo Ortholux 2 Pol-BK, marca Leitz, foi o equipamento utilizado para essa finalidade.

3.4.1.2 Microscopia ótica por luz refletida

A análise por microscopia ótica por luz refletida teve como objetivo a identificação, a quantificação e a observação da textura, das alterações e das inter-relações dos minerais opacos que constituem o agregado contendo sulfetos investigado em cada etapa.

3.4.1.2.1 Método desenvolvido para análise por microscopia ótica por luz refletida

A microscopia ótica por luz refletida permite a realização de três tipos de análise: ***qualitativa***, quando a identificação for apenas de caráter mineralógico; ***semiquantitativa***, no caso de uma avaliação percentual dos minerais sulfetados presentes na seção analisada, em função de padrões visuais existentes; e ainda, ***quantitativa***, que é obtida por análise modal ou pela contagem de pontos.

As análises *qualitativa* e *quantitativa* foram empregadas para investigar os minerais opacos contidos no agregado utilizado na **Etapa 1**, bem como o utilizado na **Etapa 2**. Desse modo, para um melhor diagnóstico, as amostras representativas de cada agregado tiveram de ser preparadas antes de serem levadas ao microscópio ótico para identificação e avaliação dos sulfetos presentes.

Independentemente do tipo de análise, os passos para a preparação das amostras são análogos, diferenciando-se apenas pela granulometria exigida do material a ser analisado, em função do tipo de análise escolhida. No caso das análises *quantitativa* e *semiquantitativa*, o material deve possuir granulometria inferior a 147 μ m (ou peneira # 100), motivo pelo qual a amostra, depois de preparada, é denominada de seção polida de pó.

Com relação à análise do tipo *qualitativa*, esta independe da granulometria, pois seu principal objetivo é observar e identificar os minerais opacos e as suas possíveis alterações. Para a análise *qualitativa*, agregados graúdos contendo sulfetos “*in natura*” foram selecionados durante a fase de amostragem para a preparação das amostras representativas desse material a ser investigado nas duas etapas do programa experimental.

No caso da análise *quantitativa*, amostras representativas do agregado contendo sulfetos “*in natura*” foram empregadas para a realização do estudo. Todas as prescrições para a preparação de amostras examinadas com o auxílio do microscópio ótico são descritas, a seguir, conforme procedimento interno de Furnas, número 04.015.014.

As amostras em pó analisadas de forma *quantitativa* (similar para a *semiquantitativa*) tiveram de ser moídas em moinho de disco orbital (modelo MA-360, marca Marconi) até atingir a granulometria definida como adequada para as análises, conforme relatado anteriormente. Em seguida, foram colocadas em moldes de poliuretano (25 mm de diâmetro e 22 mm de altura) contendo resina até preencher a base de cada recipiente. Diferentemente, os agregados graúdos contendo sulfetos “*in natura*” eram apenas inseridos a vácuo neste conjunto (molde + resina). A resina era pré-aquecida a 50°C para facilitar a sua percolação pelas amostras.

Posteriormente, os moldes contendo a resina com as amostras ficavam em repouso até a secagem, que dura em torno de 8 horas. Após essa fase, as amostras eram retiradas dos moldes, sendo serradas no sentido transversal à base próxima ao centro gerando uma superfície para polimento. Na sequência, procederam-se as fases de desbaste e polimento da seção em politriz (modelo Struers DP-9U2), utilizando para cada finalidade lixas, panos de

seda sintética e panos de veludo sintético, fazendo-se também o uso de pasta diamantada em diversas granulometrias. Entre cada fase de mudança de pasta ou pano, as amostras eram limpas em ultra-som, com imersão em álcool iso-propílico para remoção de eventuais resíduos provenientes da pasta de granulometria mais grossa. Finalizadas as fases de preparação das amostras de seções polidas (ver Figura 40 e Figura 41), estas foram levadas ao microscópio ótico.



Figura 40: Seções polidas contendo agregado graúdo para análise *qualitativa*.



Figura 41: Seções polidas de pó para análise *quantitativa* ou *semiquantitativa*.

Na análise *quantitativa*, a quantificação dos sulfetos com o auxílio do microscópio de luz refletida foi realizada por meio de uma análise modal sobre toda a superfície da seção polida de pó analisada, proporcionando uma contagem real dos minerais presentes. Com essa finalidade, cada “cilindro” de seção polida foi cortado no sentido longitudinal (ver Figura 42), sendo esta nova superfície interna gerada polida para, posteriormente, ter sua área analisada.

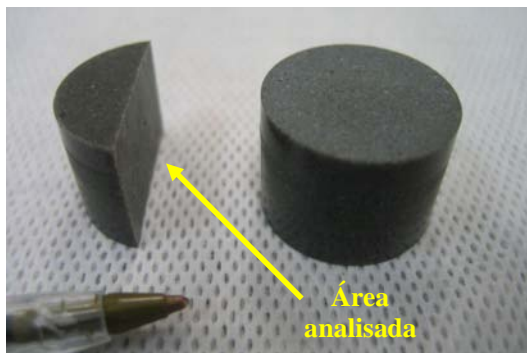


Figura 42: Seção polida de pó cortada no sentido longitudinal para análise *quantitativa*.

Esse procedimento foi efetuado para se observar ao microscópio ótico todo o perfil do “*cilindro*”, evitando-se, assim, qualquer possibilidade de resultados falseados por provável sedimentação de sulfetos durante a fase de preparação na resina. Para que o resultado da observação tivesse um significado estatístico, a seção polida foi dividida em linhas longitudinais e transversais (malha quadrática), sendo feita uma contagem de cerca de 2.500 a 3.000 grãos, incluindo os minerais transparentes, os óxidos e os sulfetos.

Os números determinados para cada tipo de sulfeto foram obtidos em percentagem, sendo em seguida transformados em percentagem em massa, considerando-se a densidade de cada sulfeto. O resultado final da microscopia ótica por luz refletida foi fornecido em percentagem de massa de sulfetos.

As análises *qualitativa* e *quantitativa* foram realizadas com o auxílio de sistema computadorizado de visualização e aquisição de imagens, dependente de vários equipamentos e de um programa analisador de imagens. O sistema utilizado compõe-se de um microscópio ótico Axioskop 40 Pol, uma câmara de vídeo, modelo DFC280, marca Leica, acoplada ao microscópio e uma placa digitalizadora para o computador. O *software* utilizado foi o Leica QWin, versão 3, desenvolvido pela Leica Microsystems, que permite a aquisição e a análise de imagens, bem como a quantificação dos minerais opacos contidos na seção polida.

É relevante relatar que o programa analisador de imagens Leica QWin considera para a determinação das percentagens dos minerais, toda a área analisada na seção polida de pó. Por isso, nos cálculos para determinar o teor de sulfetos contidos na amostra analisada, a percentagem correspondente ao volume de vazios da seção (com ausência de minerais) teve de ser descontada.

3.4.1.3 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X é uma técnica eficiente, simples e rápida para determinar a estrutura atômica ou cristalina das fases que compõem os materiais, sendo que cada cristal apresenta um perfil de difração característico.

A técnica em si consiste em determinar as distâncias mantidas pelos íons ou átomos formadores dos cristais (distâncias interplanares), por meio do conhecimento do ângulo formado pelo feixe de raios X incidente e o plano atômico que o difrata e do comprimento de

onda desses raios.

As análises dos agregados contendo sulfetos “*in natura*” foram realizadas em Furnas Centrais Elétricas S.A. por meio do difratômetro de raios X, marca Siemens, modelo D5000, utilizando um filamento de tungstênio para geração dos elétrons, apenas com as radiações $K\alpha$, sendo varredura de 2θ variando de 3° a 70° e resolução de $0,02^\circ$. Os procedimentos internos de Furnas para a condução do ensaio sob os números 04.015.004 (preparação das amostras) e 04.015.011 (análise das amostras) foram adotados.

3.5 INVESTIGAÇÃO DOS CONCRETOS CONFECCIONADOS COM AGREGADOS CONTENDO SULFETOS

De forma a atender os objetivos propostos nesta tese, buscou-se avaliar a microestrutura dos concretos investigados com enfoque na identificação de produtos resultantes das reações deletérias entre os íons liberados pelas alterações dos sulfetos e os compostos hidratados da pasta de cimento, como também os produtos formados devido ao próprio processo de oxidação desses minerais quando presentes nos agregados utilizados.

Análises microestruturais, por meio da microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e análise termogravimétrica, foram realizadas, algumas nos agregados e outras nas argamassas extraídas da maior parte dos concretos preparados.

Outros métodos de análise e ensaio também foram considerados na investigação dos concretos estudados nas duas etapas do programa experimental, com o objetivo de determinar as características e as propriedades elastomecânicas dos concretos no estado endurecido ao longo do tempo, como as inspeções visuais, a expansão, a resistência à compressão e o módulo de elasticidade.

A seguir, são detalhados todos os métodos de análise e ensaios utilizados para investigar os concretos que compõem o programa experimental. Mas, primeiramente, são apresentados os métodos de preparação e moldagem para o sistema avaliado.

3.5.1 Moldagem e Preparação dos Concretos

Os agregados contendo sulfetos (graúdos e miúdos) utilizados para a preparação de todos os concretos investigados provieram do mesmo maciço rochoso, conforme já relatado. Os concretos referentes a cada etapa do programa experimental, no entanto, não foram preparados no mesmo período. A *Etapa 2* iniciou-se dois anos depois do desenvolvimento da *Etapa 1* e, ao longo deste intervalo de tempo, os agregados contendo sulfetos ficaram armazenados em tambores de aço fechados.

Para possibilitar a execução de todos os métodos de análise e ensaios propostos para investigar os concretos, moldou-se, seguindo as prescrições da NBR 5738:2003, um total de 210 corpos-de-prova cilíndricos (10 cm de diâmetro x 20 cm de altura) e 24 corpos-de-prova prismáticos (7,5 cm x 7,5 cm x 28,5 cm), quantidades correspondentes à soma dos corpos-de-prova preparados para as duas etapas da pesquisa. Durante a moldagem dos corpos-de-prova prismáticos, um pino de aço inox foi fixado em cada uma de suas extremidades, dispositivo que permitiu avaliar o fenômeno de expansão ao longo do tempo nos concretos investigados, conforme se faz para os ensaios de reatividade em concreto (ASTM C1293:2001 e NBR 15577:2008 - parte 6).

As composições dos materiais utilizados para a preparação dos concretos estudados, tanto para *Etapa 1* quanto para *Etapa 2*, bem como as principais propriedades referentes aos concretos no estado fresco, estão apresentadas na Tabela 7, a seguir. É importante relatar que em nenhuma das dosagens de concreto foi utilizado qualquer tipo de aditivo.

Tabela 7: Composição e propriedades no estado fresco dos concretos estudados.

Composição dos concretos	<i>Etapa 1</i>			<i>Etapa 2</i>		
Materiais (kg/m ³)	CPII	CP40	CP60	CPIIF	CPIII	CPIV
Aglomerante hidráulico	471	467	463	473	473	472
Água	212	210	208	213	213	213
Areia natural	500	495	491	415	415	418
Areia artificial	185	183	182	154	154	155
Brita 19 mm	1.028	1.018	1.008	1.025	1.025	1.018
Propriedades do concreto no estado fresco						
Relação a/c	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Módulo de finura	5,01	5,01	5,01	5,01	5,01	5,01
% de areia em massa	40	40	40	36	36	36
Abatimento (cm)	11	9,5	8,0	9,5	7,0	7,0
Ar incorporado (%)	1,2	1,3	1,2	2,0	2,0	1,9
Massa específica (kg/m ³)	2.402	2.377	2.352	2.311	2.300	2.298

Após a moldagem, todos os corpos-de-prova (cilíndricos e prismáticos) pertencentes à *Etapa 1* e à *Etapa 2* do programa experimental foram dispostos em câmara úmida cuja temperatura manteve-se em $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e a umidade relativa igual ou superior a 90%.

Com o intuito de se obter uma melhor visualização da quantidade exata de corpos-de-prova cilíndricos e prismáticos moldados para cada etapa do programa experimental desenvolvido nesta pesquisa, apresenta-se o seguinte fluxograma (Figura 43).

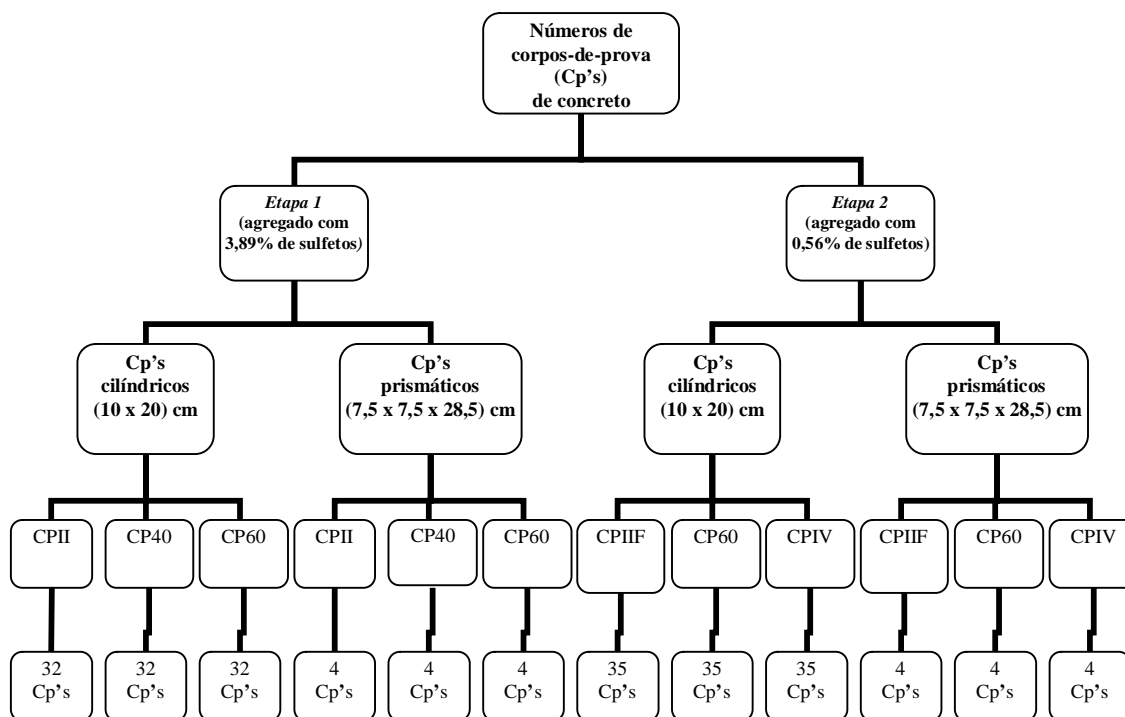


Figura 43: Fluxograma referente à quantidade de corpos-de-prova cilíndricos e prismáticos de concreto moldados para cada etapa do programa experimental.

3.5.2 Inspeção Visual

A inspeção visual consistiu em examinar ou inspecionar a olho nu, sem o auxílio de qualquer equipamento ótico, cada corpo-de-prova prismático de concreto, com o objetivo de registrar os sintomas típicos concernentes à presença de sulfetos instáveis quando contidos nos agregados empregados na composição desse sistema ao longo do tempo.

Com a utilização desse método de análise, pretendeu-se diagnosticar nos concretos moldados, de forma simples, mas criteriosa, a presença, caso houvesse, de algumas das principais manifestações patológicas características do processo de oxidação dos minerais sulfetados já detectadas em várias estruturas de concreto, a saber:

- ✓ fissuras superficiais, tipo “*mapeadas*” ou orientadas;
- ✓ manchas de ferrugem nas superfícies;
- ✓ eflorescências brancas superficiais;

- ✓ intumescimento;
- ✓ desagregação do concreto.

As inspeções visuais foram realizadas em todos os corpos-de-prova prismáticos de concreto de forma periódica. Em função de os concretos permanecerem armazenados em câmara úmida e para uma melhor visualização dos indícios do processo de deterioração, os corpos-de-prova de concreto, primeiramente, eram retirados desse ambiente. Em seguida, eram colocados sobre uma bancada disposta em uma sala com temperatura igual $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ a e umidade relativa do ar superior a 50%, até a secagem superficial do concreto. Imediatamente após as inspeções serem realizadas, retornavam para a câmara úmida.

As inspeções visuais foram feitas nos corpos-de-prova prismáticos de todos os concretos investigados a partir do 28^º dia de idade. Um total de trinta inspeções visuais foi realizado durante a *Etapa 1*, chegando até a idade de 2038 dias (cerca de seis anos). Ao longo da *Etapa 2*, 21 inspeções foram realizadas, sendo a última aos 1653 dias de idade, ou seja, aproximadamente cinco anos.

3.5.3 Expansão

Uma das principais, senão a mais deletéria, manifestação patológica no concreto decorrente do processo de oxidação dos sulfetos é a expansão. Sabe-se que, nesse caso especificamente, esse fenômeno pode ser oriundo da formação de produtos resultantes do próprio processo de oxidação desses minerais, como também dos produtos originados por meio das reações químicas entre os íons sulfato, liberados com o processo, e os compostos da pasta de cimento hidratada.

Evidenciar e avaliar o fenômeno de expansão se fez primordial. Assim sendo, um método de análise capaz de medir esse fenômeno deletério através de variações no comprimento do corpo-de-prova prismático de concreto analisado, ao longo do tempo, foi escolhido. Esse método fundamentou-se no procedimento elaborado para determinar as medidas, mais especificamente, para realizar as leituras referentes às alterações do comprimento dos concretos sob expansão, prescrito na norma americana ASTM C-490:2001. De acordo com essa norma, pinos de aço inoxidável devem ser utilizados como dispositivo para se obter as

leituras. Por isso, esses foram fixados nas extremidades dos corpos-de-prova prismáticos dos concretos moldados.

As leituras para diagnosticar a expansão foram realizadas periodicamente, com o auxílio de um relógio comparador de comprimento (com resolução de 0,001 mm) acoplado a um específico aparelho, confeccionado de acordo com as prescrições descritas pela referida norma internacional, registrado pela Figura 44. Antes da leitura de cada corpo-de-prova de concreto, era feita a medida em uma barra-padrão⁵ para avaliar as eventuais alterações no ambiente durante a realização do ensaio.

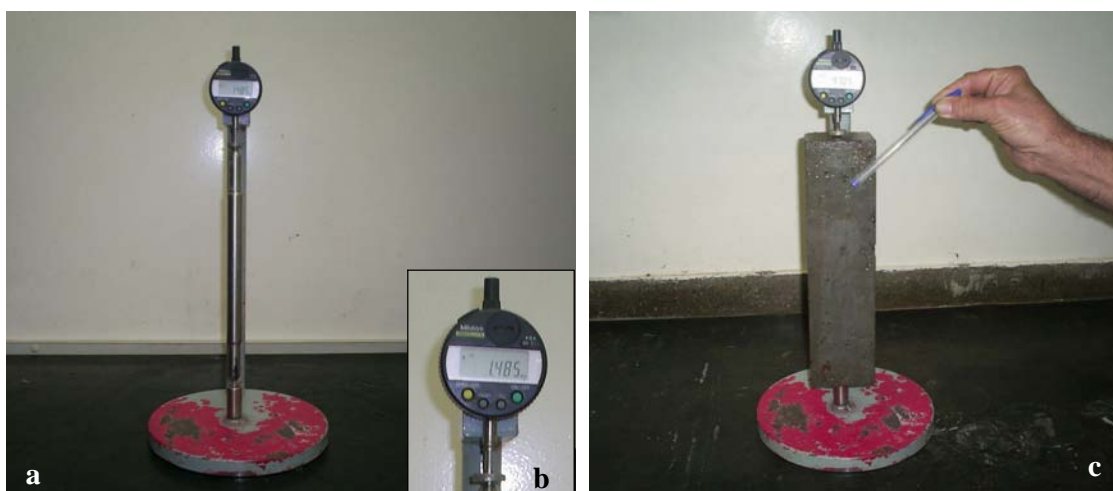


Figura 44: a) Aparelho contendo o relógio comparador de comprimento; b) Detalhe do relógio comparador; c) Realização da leitura de comprimento de um corpo-de-prova prismático de concreto.

Os valores correspondentes às leituras realizadas tiveram de ser processados analiticamente. Uma expressão algébrica foi utilizada para o cálculo das expansões, como normalmente é feito para os ensaios de reatividade (conforme ASTM C1293:2001 e NBR 15577:2008 - parte 6). A variação linear ou de comprimento foi determinada na forma de expansão média percentual, calculada de acordo com a equação 11, descrita a seguir.

$$E = \left(\frac{L_i - L_0}{L_n} \right) \times 100 \quad (11)$$

⁵ Barra-padrão é feita de liga de aço, sendo utilizada para o controle do aparelho medidor. Ela deve ter comprimento total de $(295,0 \pm 1,5)$ mm e seu coeficiente de dilatação linear não deve ser superior a $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. A barra-padrão deve ser temperada e suas extremidades, polidas de tal forma que se adaptem às extremidades do comparador (NBR 15577-6: 2008 - parte 6).

Em que:

E = expansão média percentual;

L_n = comprimento efetivo do corpo-de-prova prismático, em mm;

L_i = comprimento do corpo-de-prova prismático na idade de ensaio, em mm;

L_0 = comprimento inicial do corpo-de-prova prismático, em mm.

Nos corpos-de-prova prismáticos dos concretos moldados para a **Etapa 1**, a primeira leitura foi realizada aos 28 dias e a última aos 2038 dias de idade. Nos corpos-de-prova dos concretos investigados na **Etapa 2**, a primeira leitura ocorreu a partir dos 38 dias e aos 1653 dias de idade realizou-se a última. A seguir, está apresentado, pela Tabela 8, o número total de leituras realizadas em cada concreto preparado para análise do fenômeno de expansão determinado com o auxílio do ensaio de alteração linear.

Tabela 8: Número de leituras realizadas nos concretos investigados para avaliação do fenômeno de expansão.

Concreto		Nº de cp's prismático por concreto	Nº de leituras por cp's	Nº total de leituras por concreto	
Aglomerante hidráulico	Sigla				
<i>Etapa 1</i>	CP II-F-32	CPII	04	31	124
	CP II-F-32 + 40%EAF	CP40	04	31	124
	CP II-F-32 + 60%EAF	CP60	04	31	124
<i>Etapa 2</i>	CP II-F-32	CPIIF	04	42	168
	CP III-40-RS	CPII	04	42	168
	CP IV-32	CPIV	04	42	168

3.5.4 Propriedades Elastomecânicas dos Concretos

A caracterização do concreto endurecido foi realizada utilizando-se corpos-de-prova cilíndricos (10 cm de diâmetro x 20 cm de altura), ensaiados para a determinação da resistência à compressão e do módulo de elasticidade, seguindo as prescrições das respectivas normas brasileiras, ABNT NBR 5739:2007 e ABNT NBR 8522:2008.

O equipamento utilizado para a realização do ensaio de resistência à compressão foi uma prensa eletromecânica Emic 30.000, com capacidade máxima de 30 toneladas-força e com carregamento controlado por computador. Para a execução do ensaio de determinação do módulo de elasticidade, empregaram-se outra prensa eletromecânica, modelo DL 100-T,

marca Emic, e extensômetros elétricos de superfície tipo *strain gage*, modelo KC-70-A1-11, da marca Kyowa.

A quantidade e a distribuição dos corpos-de-prova cilíndricos moldados para a realização dos ensaios de caracterização dos concretos investigados no estado endurecido, em determinadas idades, são apresentadas a seguir, na Tabela 9.

Tabela 9: Quantidade e distribuição dos corpos-de-prova cilíndricos moldados na *Etapa 1* e *Etapa 2* para os ensaios de caracterização dos concretos no estado endurecido.

	Ensaio com corpos-de-prova cilíndricos de concreto (10 x 20) cm	Idade (dias)						Nº de CP's por idade	Nº de CP's por concreto
		28	91	182	510	728	1095		
<i>Etapa 1</i>	Resistência à Compressão	X	X	X	X	-	X	4	20
	Módulo de elasticidade	X	X	X	X	-	X	3	15
<i>Etapa 2</i>	Resistência à Compressão	X	X	X	-	X	X	4	20
	Módulo de elasticidade	X	X	X	-	X	X	3	15
Total de corpos-de-prova cilíndricos por concreto									35
Total de corpos-de-prova cilíndricos de concreto moldados para o programa experimental									210

Após a realização dos ensaios elastomecânicos, em determinadas idades, os corpos-de-prova submetidos a esses ensaios foram envolvidos com filme plástico com o objetivo de se reduzir a ocorrência da carbonatação na parte interna dos concretos rompidos. Em seguida, foram transferidos para o laboratório de análises microestruturais, a fim de se extraírem amostras de agregados e de argamassas para a realização dos ensaios específicos descritos a seguir.

3.5.5 Microscopia Ótica por Luz Refletida

Com a finalidade de evidenciar e correlacionar as possíveis alterações dos sulfetos decorrentes do meio ao qual esses minerais estão expostos, alguns agregados contendo sulfetos foram extraídos dos corpos-de-prova cilíndricos dos concretos ao longo do tempo.

Os agregados contendo sulfetos foram retirados dos concretos após a execução dos ensaios elastomecânicos. Há, no entanto, uma ressalva: a seleção desses agregados ocorreu apenas em

determinadas idades dos concretos, a saber, na **Etapa 1**, aos 28, 90 e 1095 dias de idade e na **Etapa 2**, somente aos 1095 dias de idade.

Na fase de seleção dos agregados extraídos, contou-se com o auxílio de uma geóloga especialista em sulfetos para identificar a sua presença, garantindo-se, assim, que o objetivo da análise microscópica fosse alcançado, ou seja, observar e determinar as alterações ocorridas com esses minerais ao longo do tempo. A análise adotada para tal investigação, portanto, foi de caráter qualitativo.

O método de análise por microscopia ótica por luz refletida está descrito, de forma detalhada, no item 3.4.1.2 do programa experimental.

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é um método de análise que permite observar e investigar a superfície de diferentes materiais, em nível microestrutural, a partir da emissão e da interação de feixes de elétrons sobre a amostra a ser analisada (SARKAR; AIMIN; JANA, 2001).

A utilização dessa técnica possibilita a aquisição de imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes) e resolução. As imagens fornecidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) são de caráter virtual, pois o que é visualizado pelo monitor do computador nada mais é do que a transcodificação da energia emitida pelos elétrons secundários (SE - *secondary electrons*) e retroespalhados (QBSD ou BSE - *backscattering electrons*), resultante da incidência do feixe de elétrons em um ponto da amostra (PADILHA; AMBRÓSIO FILHO, 1985).

A imagem gerada pelos elétrons secundários é tridimensional, fornecendo detalhes da superfície ionizada ou topografia da amostra. Quanto à imagem produzida pela emissão dos elétrons retroespalhados, esta apresenta um maior contraste entre os elementos químicos, em função das diferentes massas atômicas, com o objetivo de facilitar a identificação dos compostos presentes na amostra (PADILHA; AMBRÓSIO FILHO, 1985).

Ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) pode ser integrado o espectrômetro por energia dispersiva de raios X (EDX ou EDS - *energy dispersive x-ray detector*), que

possibilita a identificação e a quantificação dos elementos químicos que constituem o composto analisado na amostra. Esse tipo de exame é denominado de microanálise, podendo ser de natureza qualitativa, semiquantitativa ou quantitativa (PADILHA; AMBRÓSIO FILHO, 1985; SARKAR; AIMIN; JANA, 2001).

Quanto à operação do MEV, esta depende de um sistema de vácuo interno (pressão de aproximadamente 10^{-2} Torr), o que, conseqüentemente, leva à secagem da amostra. As amostras a serem submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura devem primeiramente ser preparadas, sendo suas superfícies revestidas com uma fina camada de material condutor, etapa conhecida como metalização (SARKAR; AIMIN; JANA, 2001).

Finalmente, com relação à amostra a ser analisada pelo MEV, esta pode ter a superfície previamente submetida a várias etapas de tratamento e polimento, sendo denominada de amostra polida. Quando não polida, é designada de amostra com superfície de fratura. A análise em cada tipo de superfície permite a aquisição de diferentes características tridimensionais da amostra investigada e a morfologia dos produtos presentes.

Para a realização de todas as análises, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura da marca Leica, modelo S440i, em conjunto com o espectrômetro por energia dispersiva de raios X, sendo executadas em Furnas Centrais Elétricas S.A., seguindo-se os procedimentos internos referentes à microscopia eletrônica de varredura sob os números 04.015.006 (preparação das amostras), 04.015.007 (metalização das amostras) e 04.015.012 (análise da microestrutura).

A seguir, são descritas informações relevantes sobre a análise da superfície de fratura escolhida para investigar em nível microestrutural as amostras de argamassas extraídas dos concretos estudados em cada etapa da pesquisa.

Análise de superfícies de fratura

Após a execução dos ensaios elastomecânicos nos concretos investigados, nas idades pré-estabelecidas, algumas amostras de argamassas extraídas da parte interna desses concretos foram selecionadas para uma investigação em nível microestrutural de suas superfícies de fratura. Primeiramente, uma criteriosa inspeção visual nos fragmentos dos concretos, mais especificamente nas regiões internas, foi realizada com o objetivo de avaliar a presença de poros preenchidos com produtos brancos, zonas de transição entre os agregados contendo

sulfetos e a pasta, microfissuras próximas aos agregados ou nos próprios agregados, microfissuras sobre a argamassa e manchas de oxidação nos agregados ou nas argamassas. Esses pontos de verificação foram primordiais para a escolha das amostras a serem analisadas no MEV.

As argamassas extraídas dos concretos investigados foram coladas em um porta-amostra de alumínio, sendo suas superfícies apenas metalizadas por meio de um recobrimento de ouro para serem visíveis no MEV. O detector de elétrons secundários (SE) foi utilizado na análise de superfície de fratura com o objetivo de verificar, por meio de suas morfologias, os produtos presentes nessas amostras, resultantes do processo de oxidação dos sulfetos.

Nesse contexto, as análises, com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, foram realizadas nas argamassas extraídas dos concretos preparados para a *Etapa 1*, bem como dos referentes à *Etapa 2*, somente aos 3 anos de idade (1095 dias).

3.5.7 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) é uma das técnicas de análise térmica que permite medir as variações de massa da amostra quando aquecida gradativamente no interior de um forno, em função do tempo ou da temperatura. As variações de massa podem ser resultantes de transformações físicas, tais como sublimação, evaporação e condensação, ou de transformações químicas, a saber, degradação, decomposição e oxidação (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

A técnica relatada foi empregada para analisar os concretos investigados na *Etapa 1* após atingirem os 90, 182 e 548 dias de idade. Assim, as argamassas extraídas desses concretos foram trituradas em moinho de disco orbital, marca Marconi, modelo MA-360, sendo o material resultante do processo passado na peneira # 200 (75 µm). Finalizado o peneiramento, as amostras foram devidamente homogeneizadas, separando-se uma alíquota para o ensaio de difração de raios X e outra para a realização da análise termogravimétrica, sendo esta devidamente empacotada e enviada à Universidade de São Paulo.

A partir dos resultados determinados com a análise termogravimétrica, gráficos (curvas termogravimétricas) podem ser produzidos contendo informações sobre a composição e a estabilidade térmica tanto da amostra inicial quanto dos compostos intermediários que podem

ser formados, bem como dos resíduos, caso sejam gerados. Para melhor visualização e consequente avaliação dos resultados, pode-se obter a curva termogravimétrica derivada (DTG), que corresponde à primeira derivada da curva termogravimétrica (TG) em relação à temperatura. A curva DTG permite determinar as temperaturas limites das reações (temperaturas inicial e final) e também indicar a ocorrência de reações sobrepostas em uma mesma faixa de temperatura, dentre outras informações (SANTOS, 1989; MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Segundo Taylor (1997) e Ramachandran et al. (2002), as faixas de temperatura correspondentes às transformações térmicas dos principais produtos hidratados para o cimento Portland, determinadas com a termogravimetria, são:

- de 50°C a 245°C, correspondem ao silicato de cálcio hidratado (C-S-H), gipsita e ao trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt), com o pico referente na curva de termogravimetria diferencial (DTG⁶) entre 103°C e 113°C. A transformação térmica desses produtos abrange toda essa faixa de temperatura e, conseqüentemente, as reações se superpõem;
- 175°C corresponde à desidratação dos aluminatos de cálcio hidratados (C₄AH₁₃ ou C₂AH₈); portanto, se presente, tem o pico da curva de DTG coincidente com o do C-S-H;
- de 50°C aos 600° C, corresponde ao monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm). Essa reação é mais lenta que as duas anteriores, dando-se a maior parte na faixa de até 200°C, sendo o pico da curva de DTG em torno de 195°C;
- entre 200°C e 325°C, há uma perda de massa com um esboço de ombro em 250°C; nessa faixa de temperatura, o aluminato de cálcio hidratado (C₃AH₆) perde 4,5 mols de água; o restante, 1,5 mol, é liberado entre 300°C e 500°C, superpondo-se, portanto, a outros picos da curva de DTG;
- de 300°C a 400°C, para os cimentos com teor elevado de magnésio, como os cimentos que contêm escória (CP40 e CP60), apresentando um pico da curva de DTG inicialmente relacionado à formação de brucita (B) que, gradativamente, transforma-se em

⁶ A curva de termogravimetria diferencial (DTG) caracteriza melhor cada faixa de temperatura de decomposição, já que a decomposição de cada composto químico possui temperatura do pico típica (máxima taxa de perda de massa).

hidrotalcita (Htc). Quando esses produtos não são identificados pela difração de raios X, esse pico é simplesmente atribuído aos compostos de magnésio;

- 330°C corresponde ao pico mais intenso do C_3A hidratado e o menos intenso, a 450°C, referente ao C_3AH_6 . Na presença de fíler calcário, a formação desse aluminato é reduzida pela formação do monocarboaluminato;
- de 400°C a 500°C, corresponde a hidróxido de cálcio (CH), fase de hidratação do C_3S e do C_2S ;
- acima de 600°C, decompõe-se o carbonato, proveniente do fíler calcário do cimento, do agregado calcário ou por carbonatação da amostra exposta ao ambiente. Quando há carbonatação ambiente, a calcita está mal cristalizada e a curva apresenta um pico da curva de DTG menor, próximo e anterior ao da calcita natural.

Os ensaios para a realização das análises termogravimétricas foram executados no Laboratório de Microestrutura do Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As amostras das argamassas extraídas dos concretos, ao chegarem no laboratório, foram, inicialmente, congeladas em nitrogênio líquido, depois armazenadas em freezer e, por fim, liofilizadas durante 24 horas. O laboratório utilizou como equipamento uma termobalança da marca Netzsch, modelo 209C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 60ml/min, até atingir 1000°C. Caso fosse necessário, para uma melhor resolução dos picos, os ensaios foram repetidos a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Antes da realização da análise termogravimétrica, todas as amostras foram secas sob vácuo, durante 2 horas, à temperatura de 40°C.

Para auxiliar e complementar as análises termogravimétricas, algumas análises químicas foram realizadas com o objetivo de se determinar a perda ao fogo e o resíduo insolúvel correspondente a cada argamassa extraída dos concretos investigados. Para isso, adotou-se o procedimento DEC-LQM-PE-043 do Boletim nº 25 (IPT, 1940), relativo ao método para reconstituição de traços de concretos e argamassas.

3.5.8 Difração de Raios X (DRX)

As informações relevantes quanto ao método de análise por difração de raios X e o equipamento utilizado para a realização do ensaio já foram descritos no item 3.4.1.3 do programa experimental desta pesquisa.

Argamassas foram extraídas dos concretos investigados, após a realização dos ensaios de caracterização do concreto no estado endurecido, com o objetivo de identificar e realizar uma análise semiquantitativa dos compostos cristalinos formados, ao longo do tempo, em decorrência do processo de oxidação dos sulfetos.

A seleção das argamassas para a análise por difração de raios X obedeceu aos mesmos critérios visuais, ou pontos de verificação, utilizados para a escolha das amostras para a análise no MEV (ver item 3.5.6). Na *Etapa 1*, as argamassas foram extraídas dos concretos ao completarem 28, 90, 182 e 1095 dias de idade. Na *Etapa 2*, as amostras foram retiradas dos concretos aos 90, 182, 728 e 1095 dias de idade.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho tem por objetivo avaliar a potencialidade reativa de agregados contendo diferentes teores de sulfetos quando empregados com cinco diferentes tipos de aglomerantes hidráulicos.

Neste capítulo são apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos em cada método definido para a investigação dos agregados contendo sulfetos e de seus efeitos sobre a durabilidade dos concretos pesquisados, quando utilizados como material em suas composições.

4.1 INVESTIGAÇÃO DOS AGREGADOS CONTENDO SULFETOS

4.1.1 Análise Petrográfica e Mineralógica dos Agregados Contendo Sulfetos

4.1.1.1 Microscopia ótica por luz transmitida

A análise petrográfica revelou que o maciço rochoso, do qual os agregados contendo sulfetos “*in natura*” provieram, é de natureza metamórfica classificado microscopicamente como quartzo-muscovita-xisto.

Pelo exame macroscópico, a amostra do maciço analisada apresenta coloração cinza e estrutura foliada. Microscopicamente, apresenta composição mineralógica principal estimada de 60% a 65% de quartzo, 30% de muscovita, menos de 10% de minerais opacos e matéria carbonosa e uma quantidade inferior a 5% de granada, biotita e clorita.

Na Figura 45, apresentada a seguir, há uma fotomicrografia da lâmina delgada que registra as feições mineralógicas da amostra do maciço contendo sulfetos analisada.

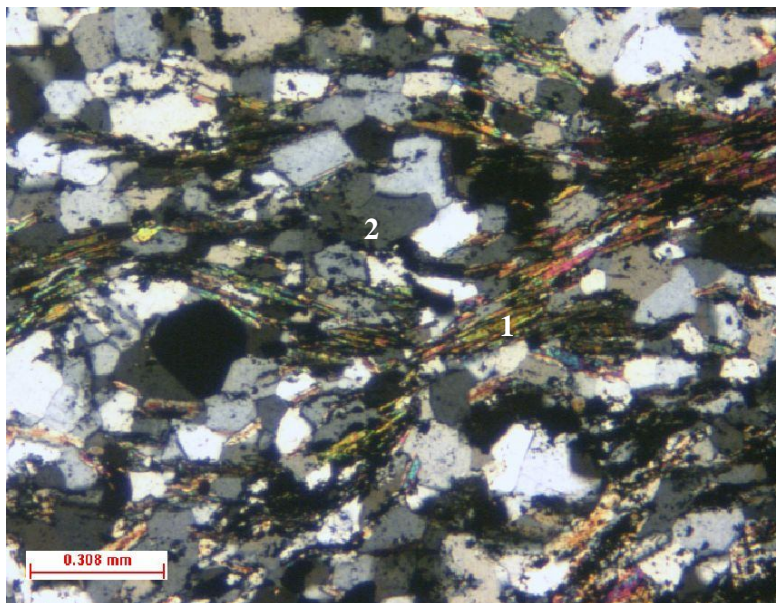


Figura 45: Fotomicrografia do aspecto geral da lâmina da amostra do maciço rochoso contendo sulfetos: micas (1), quartzo com extinção ondulante (2). Imagem ao microscópio ótico com luz transmitida.

A amostra do maciço rochoso contendo sulfetos investigada apresenta granulação fina e textura lepdogranoblástica, caracterizada pela alternância de faixas micáceas e níveis quartzosos de espessuras variáveis.

As faixas micáceas são compostas principalmente por palhetas orientadas de muscovita associadas com opacos e clorita/biotita, que definem a xistosidade levemente ondulada. A muscovita é a mica mais abundante, apresentando-se colorida com os nicóis cruzados e também bordejando alguns grãos de quartzo. Finíssimas lamelas de muscovita ocorrem esparsamente englobadas nos cristais de quartzo, podendo indicar que foram recristalizados juntos e/ou englobados no crescimento do quartzo.

O quartzo ocorre em cristais irregulares; porém, a maioria apresenta tendência à poligonização, indicando uma recristalização desses cristais. Alguns grãos de quartzo possuem pontos triplos, com extinção ondulante bem marcante. A maioria, no entanto, apresenta ângulos de extinção ondulante menores do que 20° (baixo ângulo) e apenas uma minoria possui ângulos de extinção ondulante maiores do que 25° (alto ângulo). A extinção ondulante pode propiciar o desenvolvimento de uma reação álcali-agregado.

Quanto aos minerais opacos, mais especificamente os sulfetos, esses estão disseminados na

lâmina, porém, a maioria está associada às micas e à matéria carbonosa. Outra característica importante observada é que alguns desses minerais apresentam suas bordas alteradas com óxido/hidróxido de ferro. A matéria carbonosa está associada às micas, disseminadas entre os grãos de quartzo e também na superfície desses.

Em alguns lugares na lâmina, encontra-se pouca presença de mica, podendo até indicar um quartzito, mas, ao se analisar a lâmina como um todo e a amostra de mão, constata-se que é apenas um nível mais quartzoso. Finalizando, a amostra do maciço rochoso apresenta uma associação mineral típica de um xisto pelítico de grau médio, diagnóstico da zona da granada: quartzo, biotita, muscovita, clorita e granada.

Constatou-se, após toda essa análise, que a amostra investigada apresenta uma estrutura xistosa ou orientada (laminar), característica desse material, que pode acarretar um aumento na permeabilidade e porosidade do sistema, conforme relatado por Tagnit-Hamou et al. (2005). Tal característica pode favorecer, como também contribuir, para acelerar o processo de oxidação dos sulfetos, visto que a concentração de umidade e de oxigênio aumentará, contribuindo, assim, para a deterioração não só do maciço rochoso, mas também do concreto.

4.1.1.2 Microscopia ótica por luz refletida

As análises por microscopia ótica por luz refletida, de natureza *quantitativa*, realizadas em seções polidas de pó do material proveniente de amostra representativa dos agregados contendo sulfetos “*in natura*”, de acordo com item 3.4, forneceram uma média de 3,89% como total de sulfetos no agregado utilizado para o desenvolvimento da **Etapa 1** do programa experimental. Desse total, aproximadamente 3,40% correspondem à pirrotita ($Fe_{1-x}S$); 0,31%, à pirita (FeS_2) e 0,17%, à marcassita (FeS_2). Além dos minerais sulfetados, óxidos e minerais transparentes que representam os silicatos, presentes na amostra, foram identificados.

Deve-se salientar que o valor determinado para a pirrotita (3,40%) pela microscopia ótica foi superior ao limite estabelecido pela norma francesa, denominada **NF P18-541** (1994 apud DIVET; DAVY, 1996) que preconiza o teor total de enxofre presente nos agregados. Segundo essa norma, o *limite* máximo em SO_3 deve ser igual a **1%**. Convertendo esse valor para sulfetos, pode-se estimar que o *teor* máximo de **pirrotita** admissível como mineral no agregado a ser utilizado no concreto, cuja fórmula varia de Fe_7S_8 a FeS , seria de **2,52%** a

2,74%, e o *teor* máximo de *pirita* seria igual a **1,87%**.

O manual técnico espanhol, denominado de *Instrucción de Hormigón Estructural (IHE)* (2007 apud ARAÚJO, 2008), é mais rigoroso quanto ao teor total de enxofre (SO_3) no agregado, caso seja constatado em sua composição o sulfeto de ferro na forma de pirrotita, devendo o limite ser inferior a 0,1% em massa do total da amostra. Entretanto, caso apenas os demais tipos de sulfetos estejam presentes no agregado, o limite passa a ser igual ao estabelecido pela norma francesa relatada anteriormente. Ao se converter o valor de 0,1% para sulfetos, estima-se que o *teor* máximo de *pirrotita* admissível como mineral no agregado a ser utilizado no concreto, cuja fórmula varia de Fe_7S_8 a FeS , seria de **0,25%** a **0,27%**, e o *teor* máximo de *pirita* seria igual a **0,19%**.

Análises *qualitativas* com o objetivo de identificar os minerais presentes, bem como investigar as alterações dos sulfetos no agregado investigado na *Etapa 1*, foram realizadas também com o auxílio do microscópio ótico. As imagens ampliadas obtidas do agregado contendo sulfetos “*in natura*” permitiram verificar que a pirrotita (Po) foi o único mineral opaco a apresentar alteração, e mesmo assim muito incipiente, para a marcassita (Mc), em algumas microfaturas. Os demais sulfetos determinados com a análise, a saber, a pirita (Py) e a calcopirita (Cpy), apresentaram-se totalmente preservados, ou seja, inalterados.

As fotomicrografias, apresentadas a seguir (Figura 46 e Figura 47), registram e endossam as observações anteriormente descritas.

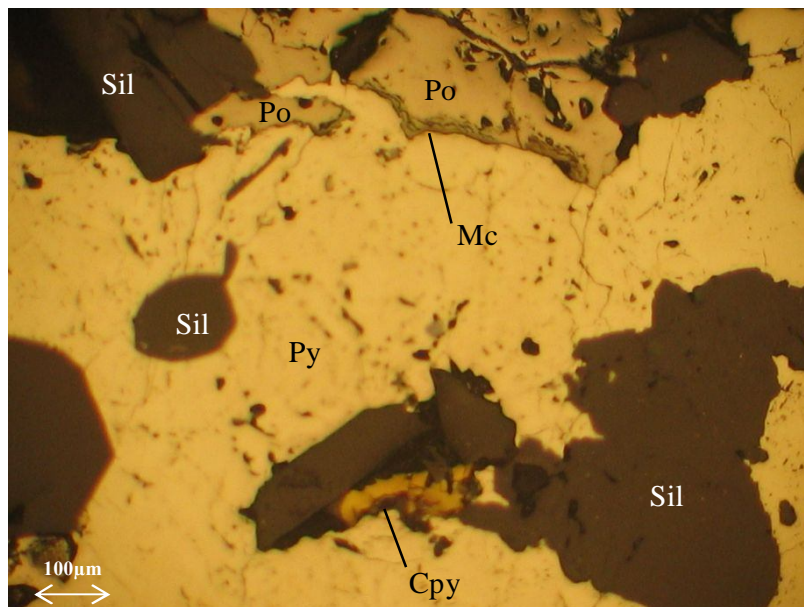


Figura 46: Fotomicrografia de um grande cristal de pirrotita (Po) com alteração incipiente para marcassita (Mc) no contato com a pirita (Py), inclusão de calcopirita (Cpy) e intercrescimento com silicato (Sil). Análise em corte perpendicular à xistosidade do agregado contendo sulfetos “*in natura*” (*Etapa 1*).

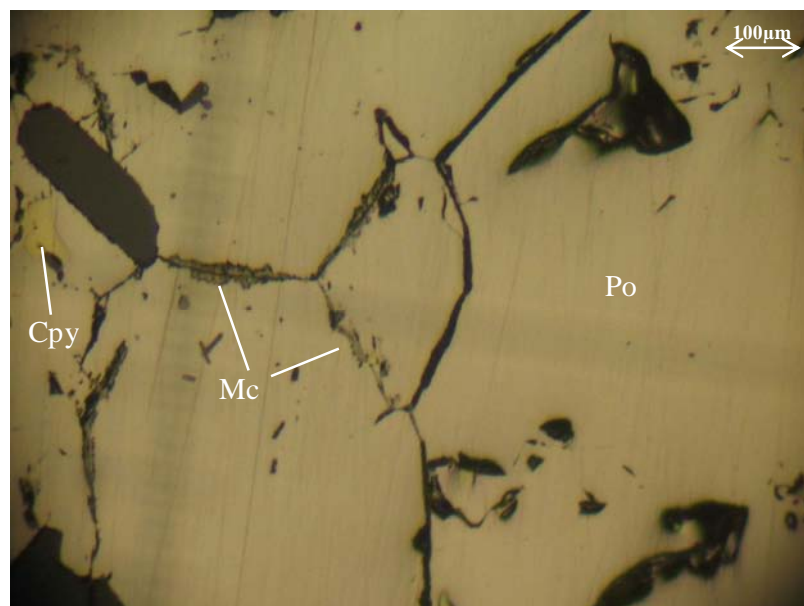


Figura 47: Fotomicrografia do detalhe da pirrotita (Po) com alteração incipiente para marcassita (Mc), das fraturas presentes e da inclusão de calcopirita (Cpy). Análise em corte paralelo à xistosidade do agregado contendo sulfetos “*in natura*” (*Etapa 1*).

Novas análises, tanto *quantitativas* quanto *qualitativas* por meio da microscopia ótica por luz refletida, foram realizadas no agregado contendo sulfetos “*in natura*” antes de se iniciar a preparação dos concretos definidos para a **Etapa 2** do programa experimental. Apenas para lembrar, em função de sua importância, o agregado contendo sulfetos “*in natura*” utilizado nessa etapa foi o mesmo empregado na **Etapa 1**. Deve-se considerar, entretanto, que os agregados permaneceram por aproximadamente dois anos armazenados em tambores de aço fechados, submetidos às variações climáticas do meio ambiente⁷, antes de serem empregados como material para a composição dos concretos a serem moldados para a **Etapa 2**.

As análises *quantitativas* revelaram uma redução em torno de 86% do teor de sulfetos contidos no agregado investigado nesta pesquisa depois de dois anos. Determinou-se uma concentração média de 0,56% de sulfetos totais no agregado que foi utilizado para a **Etapa 2** da pesquisa. Desse valor, 0,29% corresponde à pirrotita ($Fe_{1-x}S$) e 0,27%, à pirita (FeS_2). Outros minerais, como a hematita, que é um óxido de ferro ($Fe_2O_3-\alpha$), hidróxidos de ferro, ou seja, a limonita [$Fe(OH)_3$], e silicatos também foram detectados.

A intensa redução da concentração de sulfetos de 3,89% para 0,56% indica que a maior parte desses minerais se oxidou ao longo do tempo. Na verdade, a pirrotita foi o principal sulfeto de ferro a sofrer o processo de oxidação. Ao se analisar o teor referente a esse mineral no agregado utilizado na **Etapa 1** em relação ao agregado da **Etapa 2**, constata-se uma elevada redução, a saber, de 3,40% para 0,29%. Acredita-se que o fator responsável por promover tais alterações foi a temperatura. Provavelmente, os tambores de aço que armazenaram os agregados da **Etapa 1** por dois anos atuaram como estufas, ou seja, criaram um ambiente de alta temperatura, pois permaneceram expostos às radiações do sol praticamente todos os dias, sendo o calor recebido por suas superfícies transferido para seu interior, aumentando, portanto, a temperatura dos materiais neles armazenados. Sabe-se que a velocidade das reações de oxidação dos sulfetos pode ser acelerada com aumento da temperatura no sistema (STEGGER, 1982; HU et al., 2006). Essas reações liberam o gás sulfídrico (H_2S), que tem odor característico de “*ovo podre*”, o qual foi constatado cada vez que se abria um dos tambores, já que não havia circulação do ar nesses recipientes. Além desse gás, os óxidos e hidróxidos de ferro determinados pela microscopia ótica foram produtos resultantes do processo de oxidação dos sulfetos, cujos volumes molares são superiores aos desses minerais, o que pode promover

⁷ A cidade de Goiânia está localizada na região Centro-Oeste do Brasil com clima tropical alternadamente úmido e seco (inverno seco e verão úmido). Temperatura absoluta máxima de 36,2°C e mínima de 8,9°C. Umidade relativa do ar varia de 11% a 92%. Fonte: <http://www.climabrasileiro.com.br> (2009)

a expansão e conseqüente fissuração do agregado (LEE et al., 2005; CASANOVA et al. 1996b). Tais constatações esclarecem e justificam as alterações diagnosticadas nos agregados, graúdo e miúdo, determinadas por meio da realização dos ensaios de caracterização dos materiais empregados na confecção dos concretos da **Etapa 2** (ver item 3.3.2), ao se comparar com as características determinadas para os mesmos agregados empregados na **Etapa 1**.

Nas seções polidas analisadas na **Etapa 2** pelo microscópio ótico para uma investigação *qualitativa* do agregado, pôde-se constatar um pequeno grão de pirita (Py) apresentando-se praticamente inalterado. Verificou-se ainda a presença de alguns poucos óxidos de ferro, a saber, a hematita (Hm) e também de um pequeno grão de pirrotita (Po) que apresentou, em suas bordas, oxidação para limonita (Lm). As fotomicrografias (Figura 48 e Figura 49), apresentadas a seguir, corroboram tais observações.

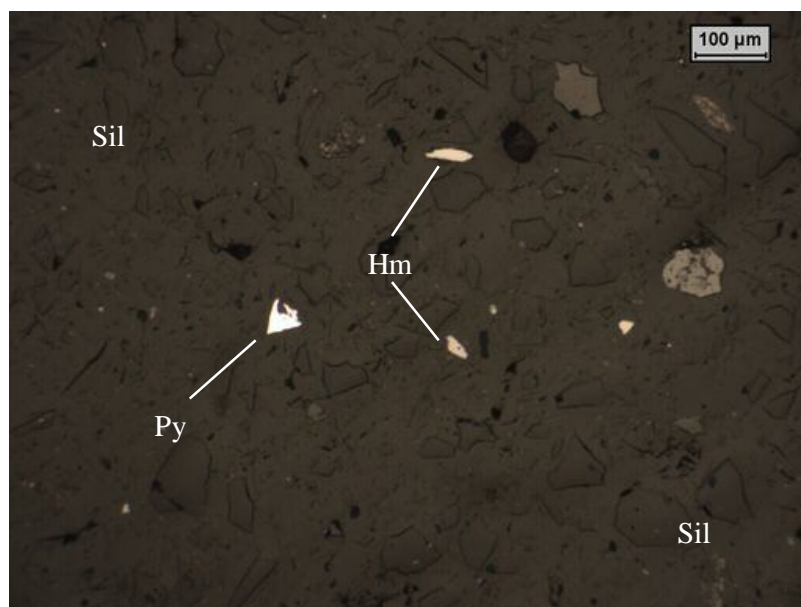


Figura 48: Fotomicrografia da visão geral de um campo da seção polida, onde se pode observar a presença de silicatos (Sil), um pequeno fragmento de pirita (Py) e alguns fragmentos de hematita (Hm) (**Etapa 2**).

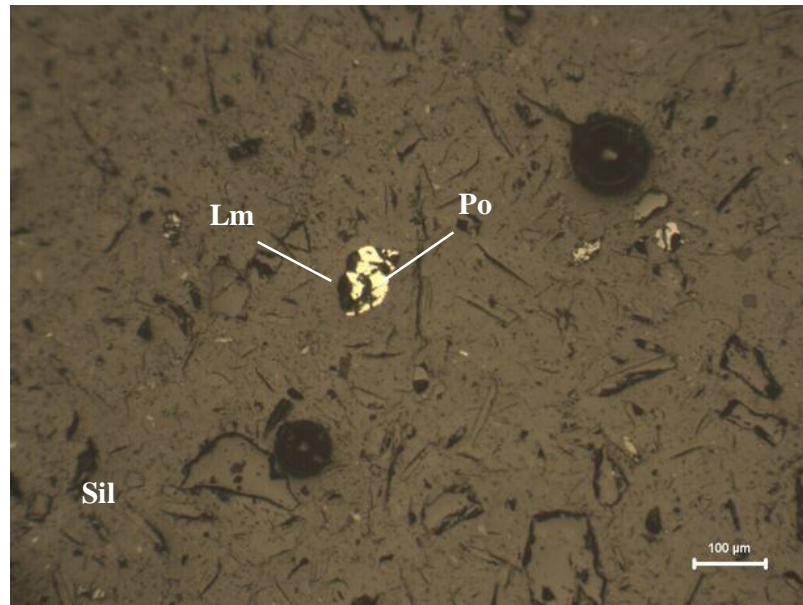


Figura 49: Fotomicrografia da visão geral de um campo de uma seção polida contendo fragmentos de silicatos (Sil), pequeno grão de pirrotita (Po) e limonita (Lm) (*Etapa 2*).

A quantificação dos minerais sulfetados, óxidos, hidróxidos e silicatos, como também outras informações resultantes das *análises quantitativas* realizadas por meio da microscopia ótica por luz refletida para a investigação do agregado contendo sulfetos “*in natura*” tanto na *Etapa 1* quanto na *Etapa 2* do programa experimental desta pesquisa, está detalhada no Apêndice F.

4.1.1.3 Difractometria de raios X

A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada em amostras dos agregados contendo sulfetos “*in natura*”, representativas de cada etapa definida para o desenvolvimento do programa experimental. Os difratogramas de raios X referentes a cada amostra investigada estão contidos no Apêndice G.

Para uma visualização geral de todas as fases cristalinas determinadas, com o auxílio da difração de raios X, em cada amostra referente ao agregado contendo sulfetos “*in natura*” utilizado para a preparação dos concretos investigados na *Etapa 1* e também para confeccionar os concretos da *Etapa 2*, elaborou-se a Tabela 10, apresentada a seguir.

Tabela 10: Fases cristalinas das amostras dos agregados “*in natura*” investigadas pelo difratômetro de raios X.

Amostra		DRX
		Fases cristalinas identificadas
Agregados “ <i>in natura</i> ” do tipo litológico quartzo-muscovita-xisto	<i>Etapa 1</i>	quartzo, muscovita, clorita, biotita, albita, granada
	<i>Etapa 2</i>	quartzo, muscovita, clorita, biotita, albita

Devido à amostragem representativa, referente ao agregado utilizado em cada etapa da pesquisa, não se identificaram os minerais sulfetados (pirita e pirrotita) e muito menos produtos típicos da oxidação desses, como a goetita, jarosita e gipsita (MCGREGOR; BLOWES, 2002). Sabe-se que a técnica utilizada tem limites para a detecção, sendo por isso difícil identificar as fases cristalinas com concentração abaixo de 5%.

As fases cristalinas determinadas com a difratometria de raios X realizada nos agregados “*in natura*” investigados nas duas etapas do programa experimental corroboram o resultado obtido com a análise petrográfica e mineralógica executada por meio da microscopia ótica por luz transmitida.

4.2 INVESTIGAÇÃO DOS CONCRETOS CONFECCIONADOS COM AGREGADOS CONTENDO SULFETOS

Inicialmente, são apresentados e discutidos os resultados concernentes às análises definidas para investigar, em nível microestrutural, os concretos estudados, a saber, microscopia ótica por luz refletida, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e difração de raios X. Antes da apresentação dos resultados, entretanto, faz-se primordial relatar algumas características evidenciadas por meio de análises visuais e táteis realizadas durante a fase de extração de agregados e argamassas dos concretos investigados após a execução dos ensaios elastomecânicos.

Na sequência, são analisados e discutidos os resultados referentes à avaliação da expansão, inspeção visual, bem como as propriedades elastomecânicas, mais especificamente a resistência à compressão e o módulo de elasticidade dos concretos ao longo do tempo. Assim

sendo, foi possível avaliar a influência das principais alterações da microestrutura do sistema sobre o desempenho e a durabilidade de cada concreto estudado.

4.2.1 Análise Visual e Tátil dos Concretos Investigados

As principais características evidenciadas na fase de extração das amostras de agregados e argamassas de cada concreto investigado para a realização das análises em nível microestrutural são descritas a seguir.

Constatou-se que os agregados graúdos presentes nos concretos preparados com aglomerante hidráulico contendo escória de alto-forno (CP40 e CP60) para a *Etapa 1* da pesquisa foram extraídos com certa facilidade desses concretos, com a ajuda de ferramentas apropriadas (talhadeira, ponteira e martelo). Característica similar, ou seja, facilidade no processo de extração, também foi observada ao se retirar algumas das amostras de argamassa dos mesmos concretos. Foi possível ainda constatar que essas argamassas estavam mais frágeis, menos densas e contendo poros sobre suas superfícies. Tais evidências permitem concluir que a aderência entre o agregado graúdo e a argamassa estava mais frágil, não oferecendo, portanto, muita resistência à extração das amostras nos concretos investigados. Todas essas características concernentes aos concretos CP40 e CP60 foram sempre observadas, acentuando-se ao longo do tempo.

Comportamento contrário ao relatado anteriormente foi observado ao se extrair as amostras do concreto preparado com CP II-F-32 (CPII). Verificou-se que a aderência entre o agregado graúdo e a argamassa estava bem menos frágil. Quanto às características da argamassa desse concreto, esta se encontrava mais densa e com vários poros sobre sua superfície, ao se comparar com os concretos CP40 e CP60.

É relevante ainda relatar que além das características observadas anteriormente, notou-se a presença de umidade no interior de todos os concretos preparados para a *Etapa 1* do programa experimental. Além disso, as argamassas extraídas nas proximidades da superfície externa dos corpos-de-prova desses concretos também estavam úmidas. Outra importante evidência foi o odor similar ao do gás sulfídrico (H_2S), ou seja, de “*ovo podre*”, constatado mais especificamente na parte interna dos concretos. Sabe-se que esse gás é liberado durante as reações de oxidação dos sulfetos de ferro, indicando a ocorrência desse processo.

Com relação aos concretos moldados para a **Etapa 2**, constatou-se que os preparados com CP II-F-32 (CPIIF) e CP III-40-RS (CPIII) apresentaram características similares, ou seja, uma argamassa densa e homogênea, diferenciando-se apenas pela quantidade de poros, considerada bem inferior no concreto preparado com aglomerante em cuja composição a escória de alto-forno foi empregada como adição mineral (CPIII). Concernente à aderência entre o agregado graúdo e a argamassa desses concretos, esta não estava frágil, apresentando certa resistência para a extração das amostras.

O concreto confeccionado com CP IV-32 (CPIV), ao se comparar com os demais concretos preparados para **Etapa 2**, foi o que apresentou melhores características. Foi possível verificar que a aderência entre o agregado graúdo e a argamassa estava bem mais forte, mais resistente, exigindo maior esforço para a extração das amostras do que o necessário para os outros dois concretos estudados na **Etapa 2**. Notou-se ainda que a maior parte das amostras de argamassa retiradas do interior desse concreto apresentou-se também mais densa, mais compacta e mais homogênea, tendo em sua superfície a presença de pouquíssimos poros.

Além disso, pelo menos na mesma intensidade, não se constatou a presença de umidade e, muito menos, o odor de “*ovo podre*”, característico da oxidação dos sulfetos, no interior dos concretos investigados pertencentes à **Etapa 2**, como ficou evidente nos concretos preparados para a **Etapa 1**.

Todas as características relatadas anteriormente, referentes aos concretos pertencentes à **Etapa 2**, foram sempre verificadas, independentemente da idade analisada.

4.2.2 Microscopia Ótica por Luz Refletida

A análise *qualitativa*, por meio da microscopia ótica por luz refletida, definida para essa fase do programa experimental teve como principal objetivo investigar e avaliar as alterações mineralógicas, mais especificamente dos sulfetos contidos nos agregados extraídos dos concretos investigados, a partir de sua oxidação ao longo do tempo.

As alterações dos sulfetos, devido ao processo de oxidação, foram observadas e analisadas ao longo do tempo apenas nos agregados extraídos dos concretos preparados para a **Etapa 1**. Já nos agregados contendo sulfetos extraídos dos concretos moldados para a **Etapa 2** as análises no microscópio ótico foram realizadas apenas na idade de 1095 dias.

Na Tabela 11, a seguir, estão apresentados os minerais identificados e as principais características de alteração dos sulfetos presentes nos agregados extraídos dos corpos-de-prova de concreto moldados para a *Etapa 1* nas idades de 28, 90 dias e 1095 dias e, os referentes aos concretos preparados para a *Etapa 2* aos 1095 dias de idade.

Tabela 11: Minerais identificados nos agregados “*in natura*” e nos extraídos dos concretos investigados com o auxílio do microscópio ótico por luz refletida.

Amostra	Concreto		Idade (dias)	Pirita (Py)	Pirrotita (Po)	Calcopirita (Cpy)	Marcassita (Mc)	Limonita (Lm)	Hematita ou magnetita			
	Aglomerante Hidráulico	Sigla										
<i>Etapa 1</i>	Agregado “ <i>in natura</i> ”- 3,89% Sulfetos			F - Sã	MF - POx	PF - Sã	PF	-	-			
	Agregado extraído do concreto	CP II-F-32	CPII	28	F - Sã	MF - Ox	PF - Sã	PF	MF	R		
				90	F - Sã	MF - Ox	R - Sã	F	MF	-		
				1095	F - Sã	MF - Ox	R - Sã	F	MF	R		
	Agregado extraído do concreto	CP II-F-32+40%EAF	CP40	28	MF - Sã	MF - Ox	R - Sã	PF	F	F		
				90	F - Sã	MF - Ox	R - Sã	PF	MF	R		
				1095	PF - Sã	MF - Ox	P - Sã	F	PF	PF		
	Agregado extraído do concreto	CP II-F-32+60%EAF	CP60	28	F - Sã	MF - Ox	R - Sã	PF	F	R		
				90	F - Sã	MF - Ox	R - Sã	PF	MF	R		
				1095	F - Sã	F - Ox	R - Sã	F	F	R		
	<i>Etapa 2</i>	Agregado “ <i>in natura</i> ”- 0,56% Sulfetos			PF - Sã	PF - Ox	-	-	MF	PF		
		Agregado extraído do concreto	CP II-F-32	CPIIF	1095	MF-POx	R - POx	-	-	MF	PF	
CP III-40-RS					CPIII	1095	PF - Sã	MF - POx	-	-	MF	PF
						CP IV-32	CPIV	1095	PF - Sã	PF - POx	-	-

Nota: pirita = FeS_2 ; pirrotita = $Fe_{1-x}S$; calcopirita = $CuFeS_2$; marcassita = FeS_2 ; limonita = $Fe(OH)_3$; hematita = $Fe_2O_3-\alpha$; magnetita = Fe_3O_4 ; R = raro; PF = pouco freqüente; F = freqüente; MF = muito freqüente; Sã = inalterada; Ox = oxidada; POx = pouco oxidada.

As imagens referentes às fotomicrografias, apresentadas a seguir, que endossam as alterações dos sulfetos de ferro observadas em vários agregados extraídos dos seis concretos investigados, foram obtidas originalmente com um aumento de 10x nicóis paralelos no microscópio ótico, com exceção da fotomicrografia referente à Figura 55 cujo aumento foi de 50x nicóis paralelos.

Ao se analisar as informações descritas na tabela anterior, pode-se verificar que os sulfetos de ferro, principalmente a pirrotita, contidos nos agregados extraídos dos concretos investigados, independentemente do tipo de aglomerante utilizado, apresentavam-se oxidados. Essa característica endossa a pouca estabilidade desse mineral, conforme relatado por vários pesquisadores, dentre eles Klein et al. (1993). Destaca-se ainda que os sulfetos de ferro observados nos agregados extraídos dos concretos preparados para *Etapa 1* apresentavam-se com intensa oxidação, conforme registrado pelas Figura 50, Figura 51 e Figura 52, a seguir. Além disso, observou-se aumento na incidência de marcassita no tempo, podendo esta ter sido produzida durante a oxidação dos sulfetos. O mesmo comportamento não foi constatado, com tanta intensidade, nos poucos sulfetos identificados nos agregados extraídos dos concretos da *Etapa 2*, como pode ser verificado por meio das Figura 53, Figura 54 e Figura 55.

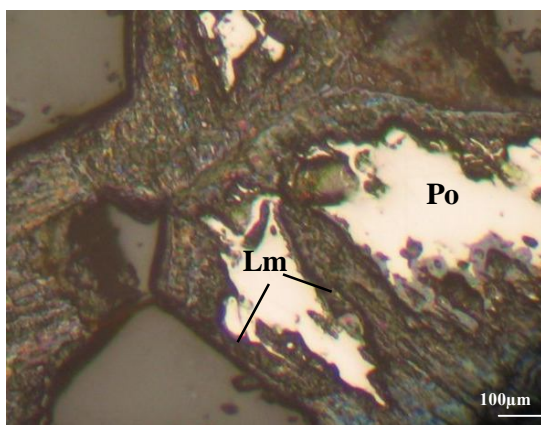


Figura 50: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIX_90 dias (*Etapa 1*): Pirrotita (Po) com intensa oxidação para limonita (Lm), a partir das fraturas.

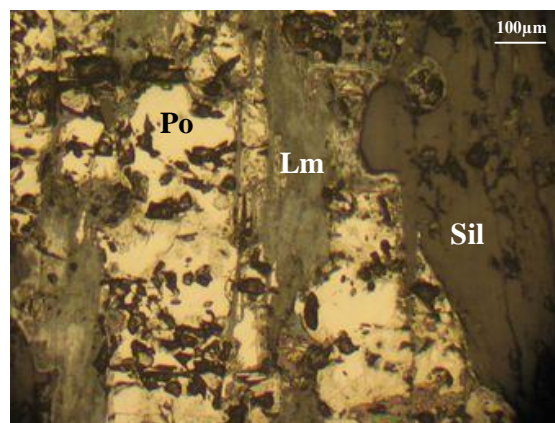


Figura 51: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP40_90 dias (*Etapa 1*): Pirrotita (Po) em diferentes estágios de oxidação para marcassita e para limonita (Lm) intercrescida com silicato (Sil) da matriz.

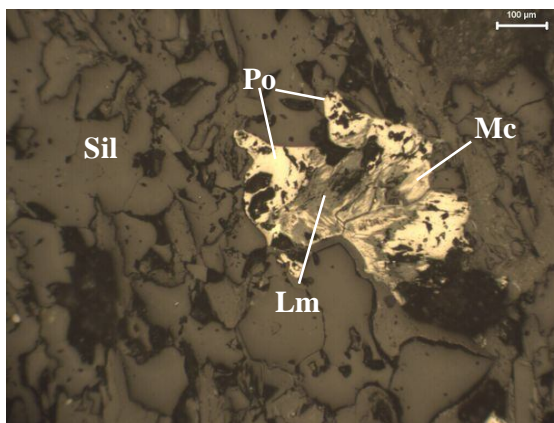


Figura 52: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP60_1095 dias (**Etapa 1**): Grande fragmento de pirrotita (Po) alterando-se para marcasita (Mc) e limonita (Lm) a partir das fraturas internas.

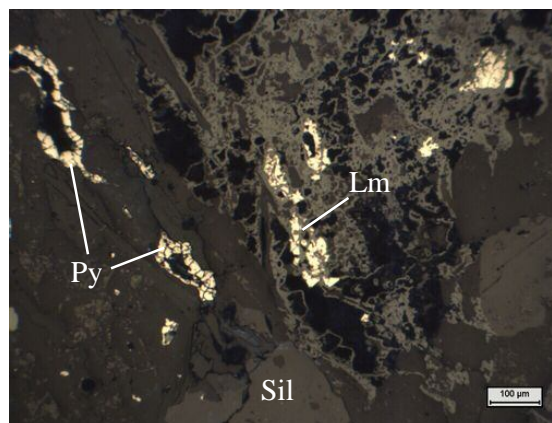


Figura 53: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIIF_1095 dias (**Etapa 2**): Pequenos cristais de pirita (Py) com pouca oxidação para limonita (Lm), apenas entre suas fraturas e nas bordas.

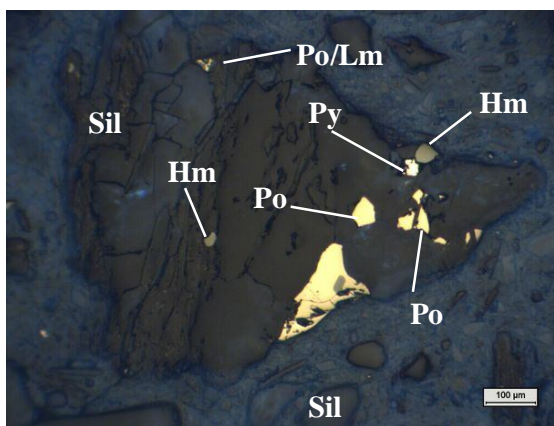


Figura 54: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIII_1095 dias (**Etapa 2**): Pequenos cristais são de pirita (Py) e de pirrotita (Po). Observa-se também pequeno cristal de pirrotita alterando-se para limonita (Lm) e presença de hematita (Hm).

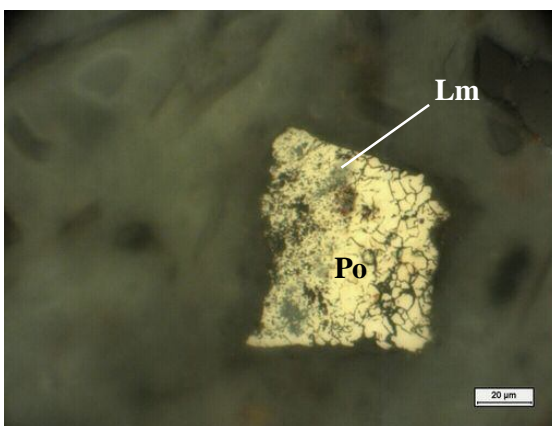


Figura 55: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIV_1095 dias (**Etapa 2**): Detalhe ampliado de pequeno cristal fissurado de pirrotita (Po) alterando-se para limonita (Lm).

Foram também observados sulfetos em perfeito estado, ou melhor, inalterados nos agregados investigados nas duas etapas do programa experimental, como registrado, por exemplo, pelas Figura 56 e Figura 57, apresentadas a seguir.

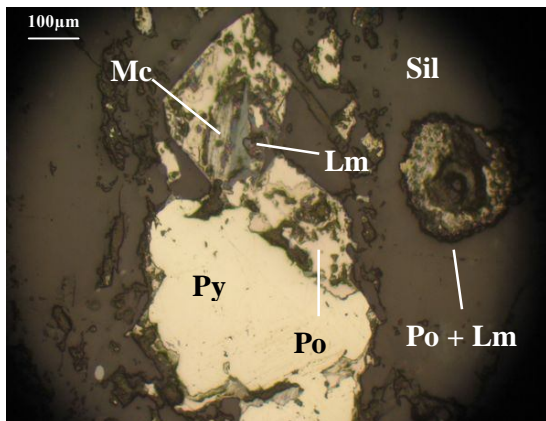


Figura 56: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP40_28 dias (*Etapa 1*): Grande cristal de pirita (Py) inalterada e dois grãos de pirrotita (Po) em diferentes estágios de alteração: inicialmente para marcassita e no final para limonita (Lm), a partir das fraturas.

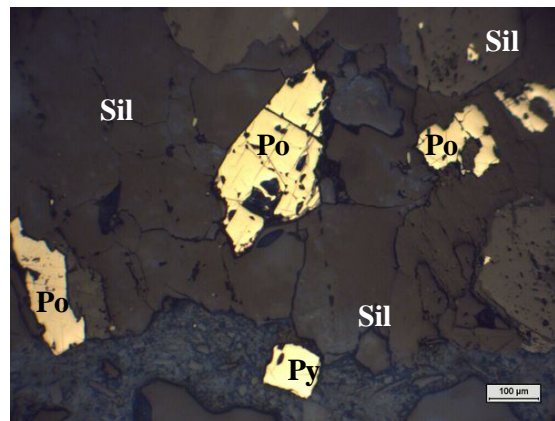


Figura 57: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIII_1095 dias (*Etapa 2*): Cristais são de pirita (Py) e de pirrotita (Po).

Outra importante constatação, talvez a mais relevante a ser relatada com base nos resultados obtidos com a microscopia ótica por luz refletida, está relacionada com a velocidade de oxidação da pirrotita. Verificou-se que esse mineral já se encontrava em processo de oxidação após ter permanecido apenas 28 dias dentro do concreto. Tal alteração foi constatada em todos os grãos de pirrotita contidos nos agregados extraídos de qualquer um dos concretos preparados para a *Etapa 1* (ver Figura 56, Figura 58 e Figura 59). Evidenciou-se também que, nos agregados contendo sulfetos extraídos dos concretos dessa etapa da pesquisa, a oxidação desse mineral sulfetado inicialmente foi para marcassita (Mc) e, na sequência, para limonita (Lm), independentemente da idade do concreto analisado, conforme registrado, por exemplo, aos 28 dias de idade pela Figura 59, aos 90 dias, pela Figura 60 e, por fim, aos 1095 dias, pela Figura 61.

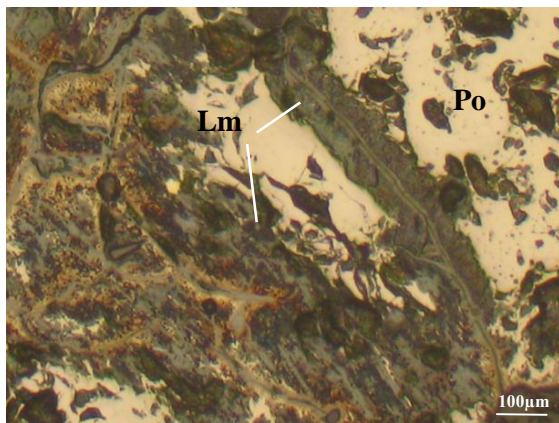


Figura 58: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP11_28 dias (*Etapa I*): Pirrotita (Po) com intensa oxidação para limonita (Lm), a partir das fraturas.

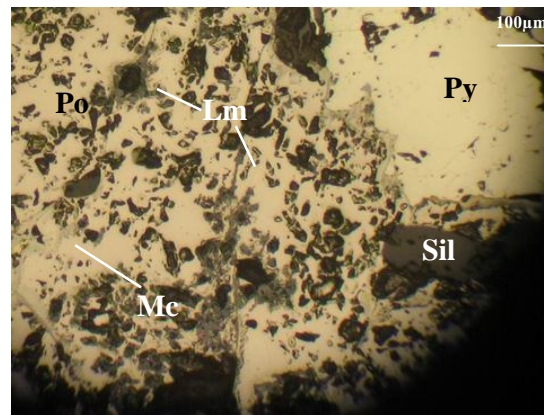


Figura 59: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP60_28 dias (*Etapa I*): Pirrotita (Po) em diferentes estágios de alteração: inicialmente para marcasita e no final com a oxidação para limonita (Lm) a partir das fraturas. Presença de grande cristal de pirita (Py) inalterada.

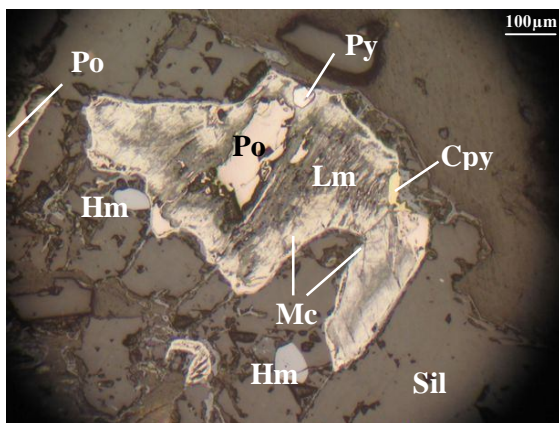


Figura 60: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP60_90 dias (*Etapa I*): Pirrotita (Po) em diferentes estágios de alteração, inicialmente para marcasita e no final com a oxidação para limonita (Lm). Presença de pirita (Py), calcopirita (Cpy) e hematita (Hm) associadas.

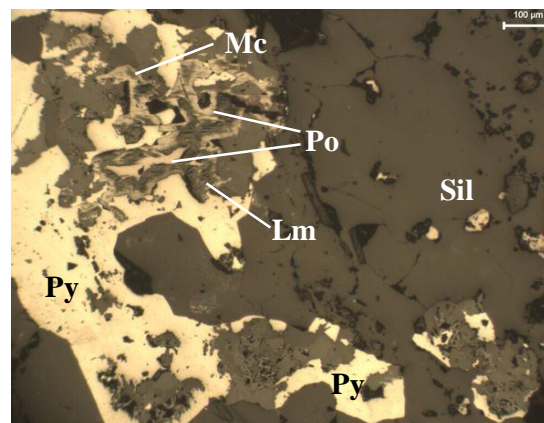


Figura 61: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CP60_1095 dias (*Etapa I*): Grande fragmento de pirita (Py) são intercrescida com pirrotita (Po) e silicatos (Sil). A pirrotita (Po) encontra-se quase totalmente alterada para marcasita (Mc) e limonita (Lm).

As análises relatadas anteriormente permitem confirmar, em primeiro lugar, que a pirrotita é o mineral mais reativo do sistema, sendo o principal responsável pelas alterações observadas nos agregados, como também constatado por Casanova et al. (1998) e Araújo (2008). Segundo, que a presença de umidade é fundamental para acelerar o processo de oxidação dos

sulfetos de ferro, como já destacado anteriormente por Gomides et al. (2007) e endossado por Araújo (2008). Para corroborar ainda mais tal afirmação, as análises visuais e táteis realizadas nos concretos (item 4.2.1) revelaram que a parte interna dos concretos moldados para a **Etapa 1** estava úmida. Além disso, constatou-se um odor desagradável, similar ao de “*ovo podre*”, típico da oxidação de minerais sulfetados, após o rompimento desses concretos. Confirmado está, portanto, o quanto a umidade é importante, independentemente de sua intensidade, em presença de oxigênio, para desencadear o processo de oxidação dos sulfetos, conforme relatado por Janzen et al. (2000). O importante é que o sistema no qual os sulfetos estão presentes não seja completamente saturado ou seco (ARAÚJO, 2008). Assim, a condição de elevada umidade da câmara úmida, onde os concretos ficaram dispostos, foi um ambiente bastante propício.

Concernente ainda à umidade detectada no interior dos concretos investigados, algumas suposições podem ser tecidas para justificar a sua presença de forma tão acentuada. Sabe-se que os agregados utilizados nesta pesquisa são de natureza xistosa, caracterizada pela predominância de minerais micáceos orientados, cuja estrutura laminar pode contribuir para aumentar a permeabilidade e a porosidade do sistema. Consequentemente, o processo de oxidação dos sulfetos pode ser acelerado. Provavelmente, isso ocorreu primeiro com os agregados contendo sulfetos próximos à superfície dos concretos. Com a oxidação desses sulfetos, produtos de volume superior ao mineral podem ter sido formados, os quais promoveriam a fissuração do agregado, o que, por fim, resultaria na microfissuração da argamassa do concreto (CASANOVA et al., 1997; TAGNIT-HAMOU et al., 2005). Assim sendo, o processo intensificar-se-ia ao longo do tempo, haja vista que o surgimento de microfissuras, tanto no agregado quanto na argamassa, facilitaria a entrada da umidade e do oxigênio no interior do sistema, podendo resultar na deterioração do próprio agregado e, conseqüentemente, do concreto.

Certamente, além da umidade, uma condição inerente ao concreto, ou seja, poros contendo soluções compostas principalmente por íons alcalinos e hidroxilas, com pH superior a 10, pode ter contribuído para tornar o sistema mais agressivo, afetando assim a estabilidade dos agregados contendo sulfetos (TAGNIT-HAMOU et al., 2005). Essa afirmação é endossada pela constatação de que os sulfetos contidos nos agregados extraídos dos concretos com apenas 28 dias de idade, moldados para a **Etapa 1**, já se apresentavam em processo de oxidação, de acordo com as análises realizadas no microscópio ótico. Esses dois fatores, conjuntamente, contribuiriam para intensificar o processo de oxidação dos sulfetos, o que

resultou na formação principalmente de hidróxidos de ferro $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, observados em maior concentração nas análises realizadas nos agregados extraídos dos concretos preparados para a **Etapa 1**.

Em relação aos agregados contendo sulfetos de ferro extraídos dos concretos confeccionados para a **Etapa 2**, verificou-se também oxidação desses minerais, como se observa por meio das fotomicrografias registradas pelas Figuras 62 e 63, apresentadas a seguir. Tal alteração ou oxidação, no entanto, foi muito menos intensa, ao se comparar com as análises realizadas nos sulfetos contidos nos agregados extraídos dos concretos da **Etapa 1**.

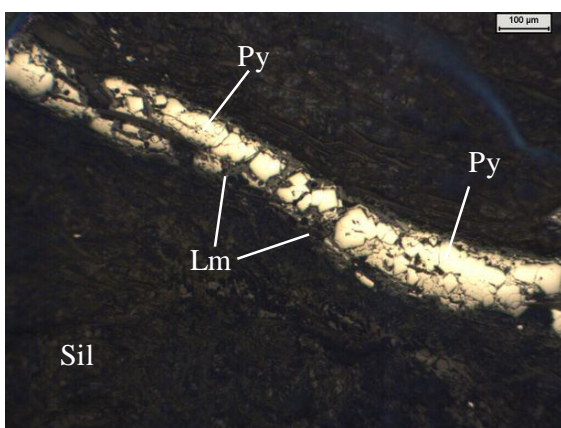


Figura 62: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIIF_1095 dias (**Etapa 2**): Pirita (Py) pouco alterada para limonita (Lm), apenas nas fraturas e bordas.

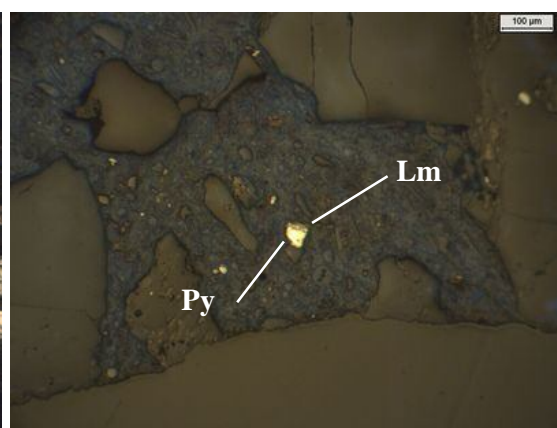


Figura 63: Fotomicrografia do agregado contendo sulfetos extraído do CPIV_1095 dias (**Etapa 2**): Pequeno cristal de pirrotita (Po) alterando-se para limonita (Lm).

A presença da fase intermediária de transformação da pirrotita, ou seja, a marcassita, não foi observada nos grãos desse mineral contidos nos agregados retirados dos concretos da **Etapa 2**. Provavelmente, toda a marcassita alterou-se para limonita justamente durante o período de armazenagem do agregado contendo sulfetos, já que a concentração desse hidróxido de ferro foi considerada muito frequente (MF) pelas análises microscópicas, conforme apresentado na Tabela 11. Isso confirmaria que os sulfetos presentes nesses agregados estavam em estágio avançado de oxidação, ou completamente alterados.

A hipótese que melhor justificaria a pouca oxidação adicional constatada nos sulfetos referentes à **Etapa 2** da pesquisa pode estar relacionada com a microestrutura do próprio agregado. Acredita-se que as acentuadas alterações sofridas pelos agregados, antes de serem utilizados nos concretos da **Etapa 2**, contribuíram para minimizar os efeitos deletérios a serem

causados pelos poucos minerais sulfetados ainda restantes nesses agregados. As alterações físicas nos agregados, resultantes do intenso processo de oxidação sofrido pelos sulfetos, foram determinadas por meio das análises de caracterização desses materiais (item 3.3.2) e por meio de imagens em nível microestrutural, realizadas no microscópio ótico, que revelaram que eles se apresentavam bastante alterados (ver Figura 53 e Figura 62). Fica evidente que o agregado utilizado na *Etapa 2*, anteriormente ao seu emprego, já havia sofrido uma intensa fissuração devido à variação volumétrica causada pela oxidação dos sulfetos para outros compostos, como sais de sulfato e hidróxidos de ferro. Como o agregado já estava frágil, consequência da fragmentação de sua microestrutura, e devido à baixa concentração de sulfetos, sua oxidação pode não ter promovido a expansão necessária para microfissurar a argamassa do concreto e, assim, permitir que a umidade entrasse para o interior do material, desencadeando, desse modo, o processo de deterioração dos demais sulfetos, principalmente os são ou inalterados. Isso poderia justificar o fato de não se ter evidenciado a presença de umidade no interior dos concretos da *Etapa 2*, como fora constatado nos concretos da *Etapa 1*.

Depois de todas as análises feitas, pode-se concluir que, quanto maior for a concentração de sulfetos no agregado, maior será a probabilidade de os mecanismos de deterioração decorrentes do processo de oxidação desses minerais, como o ataque interno por sulfatos, desenvolverem-se no concreto.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura permitiram visualizar e analisar, de forma mais minuciosa ou detalhada, as argamassas extraídas do interior dos concretos investigados ao completarem 1095 dias de idade. Assim, foi possível avaliar a estrutura interna desse material, identificando também a presença de microfissuras e poros preenchidos, ou não, por produtos neoformados decorrentes do próprio processo de oxidação dos sulfetos ou de reações químicas entre os compostos da pasta de cimento e os íons deletérios liberados durante o processo de oxidação dos minerais contidos nos agregados utilizados.

Ao se analisar as imagens ampliadas das argamassas extraídas dos concretos, independentemente do tipo de aglomerante hidráulico utilizado, constatou-se que a maioria

dos agregados miúdos visualizados, em suas superfícies, apresentava-se alterada, com aspecto frágil, corroído, com intensa fissuração ou todo fragmentado, conforme já revelado pela microscopia ótica e endossado a seguir, por meio da Figura 64 até a Figura 69.

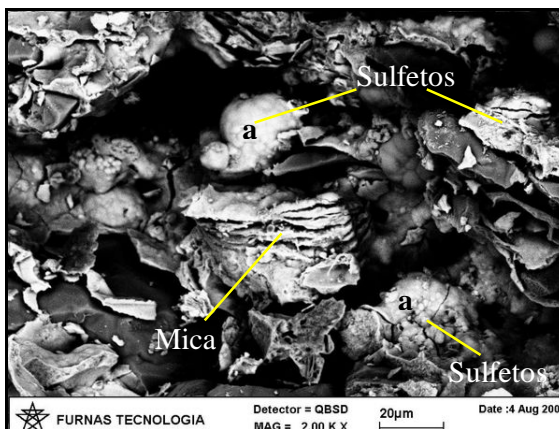


Figura 64: Micrografia do CPII (*Etapa 1*): agregado contendo sulfetos (provável pirita framboidal (a)); matriz de quartzo todo fragmentado com presença de mica.

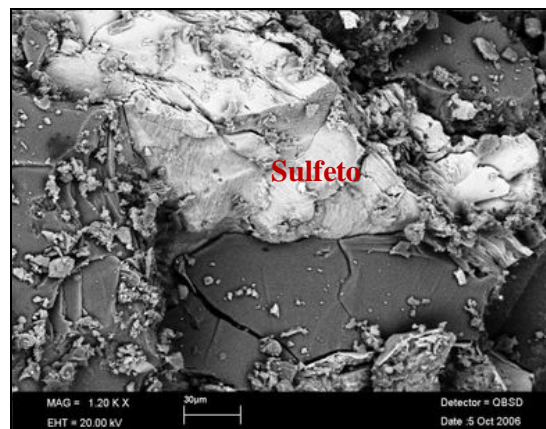


Figura 65: Micrografia do CP40 (*Etapa 1*): agregado contendo sulfetos, ambos fissurados.

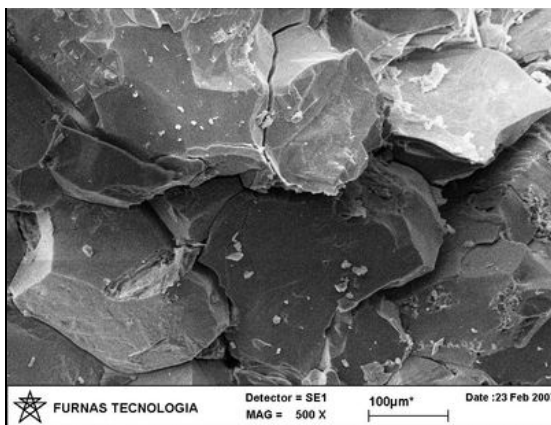


Figura 66: Micrografia do CP60 (*Etapa 1*): agregado todo fragmentado.

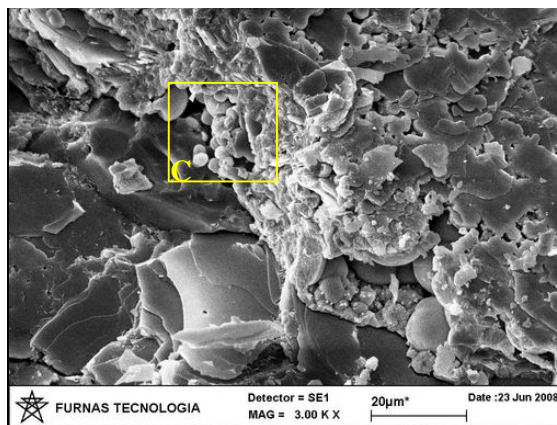


Figura 67: Micrografia do CPIIF (*Etapa 2*): agregado completamente corroído, apresentando produtos esféricos contendo ferro (Fe) e oxigênio (O) (provavelmente goetita - região C) em sua superfície.

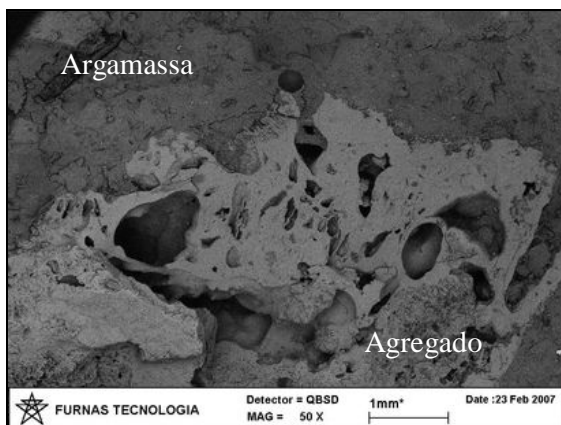


Figura 68: Micrografia do CPIII (*Etapa 2*): região do agregado completamente corroído.

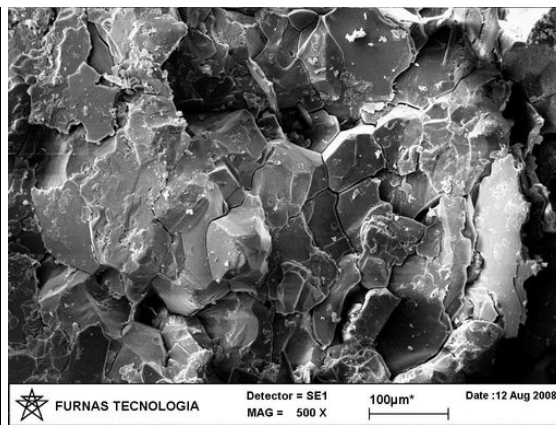


Figura 69: Micrografia do CPIV (*Etapa 2*): agregado fissurado.

Todas as características observadas com o auxílio das micrografias apresentadas anteriormente eram esperadas, visto que os sulfetos presentes nos agregados graúdos já apresentavam intenso processo de oxidação. Entretanto, há uma importantíssima diferença em relação ao ambiente, ou sistema, em que esse processo se desenvolveu. No caso dos agregados dos concretos da *Etapa 1*, os sulfetos se oxidaram após serem inseridos nesse tipo de sistema, ao passo que os sulfetos contidos nos concretos da *Etapa 2* também sofreram intensa oxidação, porém antes de serem inseridos nesse sistema, ou seja, durante o período em que os agregados ficaram submetidos a um ambiente de elevada temperatura (tambores de aço). Era de se esperar, de modo inclusivo, que os sulfetos presentes nos agregados miúdos se alterassem, pois, quanto maior a superfície específica dos sulfetos, mais rápido pode ser o processo de oxidação e, conseqüentemente, os mecanismos de deterioração decorrentes da formação de produtos resultantes desse processo, sendo um deles, a expansão, como salientam Casanova et al. (1997), o que pode promover a fissuração e a deterioração do próprio agregado.

Outro fator que pode ter contribuído de forma extremamente relevante para promover a intensa fissuração, fragmentação, ou melhor, a deterioração de parte dos agregados observados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) está relacionado à natureza xistosa desse material, caracterizada pela predominância de minerais micáceos orientados (biotita, muscovita, clorita, entre outros), conforme já comentado anteriormente. Segundo Tagnit-Hamou et al. (2005), agregados dessa natureza apresentam uma estrutura laminar que pode contribuir para aumentar a permeabilidade e a porosidade do sistema. E

como já é de conhecimento, a presença de umidade e oxigênio é fundamental para desencadear o processo de oxidação dos minerais sulfetados.

Constatou-se ainda a formação de produtos sobre a superfície de vários agregados observados, sendo muitas das vezes impossível identificar a composição química deles por meio de microanálises, em função, por exemplo, da baixa concentração e/ou pequena dimensão desses produtos ou, simplesmente, devido aos limites inerentes à própria análise.

Observaram-se produtos na forma de esferas cuja microanálise, realizada em muitas delas, determinou a presença principalmente dos elementos ferro (Fe^{2+}) e oxigênio (O), sendo sugestivo da goetita [$\alpha\text{-FeO(OH)}$], produto resultante da oxidação dos sulfetos de ferro que fora observado, muitas vezes, em elevada concentração, sobre a superfície e/ou entre os fragmentos de agregados completamente corroídos, ou seja, deteriorados, detectados nos concretos preparados com aglomerante hidráulico do tipo CP II-F-32, denominado de CII na *Etapa 1* e de CIIIF na *Etapa 2*, sendo registrado pela micrografia (Figura 70), apresentada a seguir.

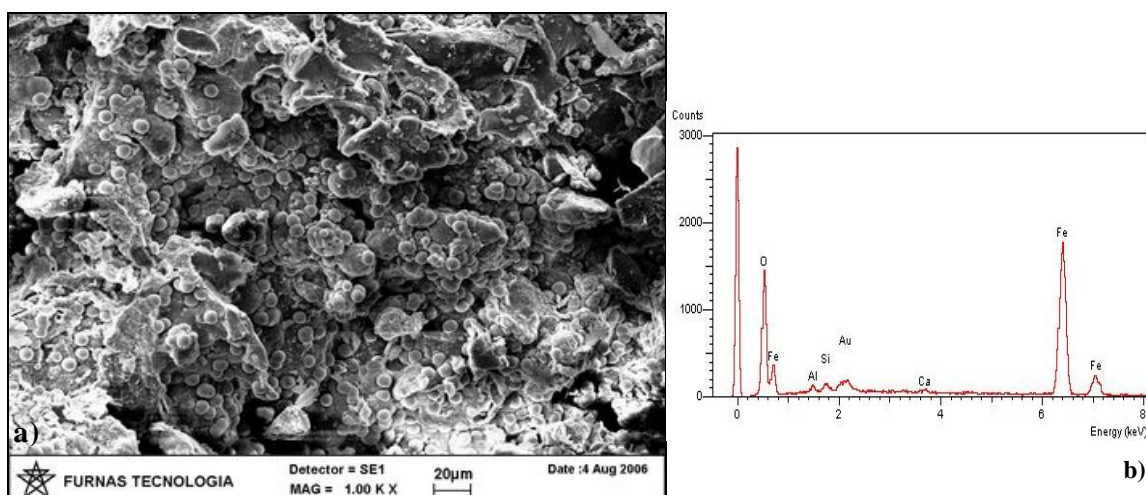


Figura 70: Micrografia do CII (*Etapa 1*): a) agregado fragmentado coberto por esferas compostas por ferro (Fe) e oxigênio (O): goetitas; b) espectro da microanálise realizada nas esferas.

Sabe-se que a goetita é o primeiro produto importante resultante da oxidação da pirrotita e da pirita, sendo responsável pela manchas de ferrugem, expansão e fissuração do agregado (STEGER; DESJARDINS, 1978; MCGREGOR; BLOWES, 2002; TAGNIT-HAMOU et al., 2005). Tal constatação pode endossar o estado de deterioração, ou seja, a intensa

fissuração ou fragmentação diagnosticada no agregado investigado (quartzo-muscovita-xisto contendo sulfetos) nesta pesquisa.

Morfologia típica de cristais de etringita, ou seja, acículas longas e finas, foi também detectada sobre a superfície de outros agregados, como revelado pela Figura 71. Algumas acículas aparentemente mais curtas, porém delgadas, ainda foram observadas em agregados cuja estrutura apresentava estar sendo corroída, conforme registra a Figura 72. Outros estudos, desenvolvidos pelos pesquisadores Chinchón et al. (s.d.), Hasparyk et al. (2002) e Gomides et al. (2007), também indicaram a formação de produtos sobre a superfície de agregados que continham minerais sulfetados em suas composições, cuja morfologia era similar à observada na Figura 71, sendo identificados como cristais de etringita.

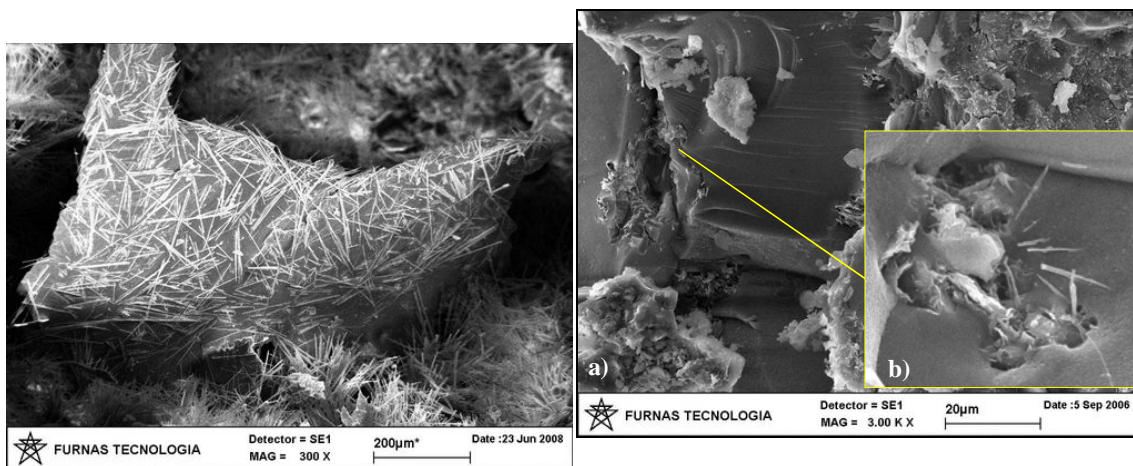


Figura 71: Micrografias do CPIIF (*Etapa 2*): superfície do agregado parcialmente coberta por acículas longas e finas.

Figura 72: Micrografias do CP60 (*Etapa 1*): a) agregado alterando-se ou corroendo, apresentando pequenas acículas sobre sua superfície; b) detalhe das acículas se formando sobre o agregado.

Como não foi possível determinar os elementos químicos que constituíam as acículas registradas pelas figuras anteriores, deve-se considerar que essas talvez possam ser cristais de piqueringita [$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$]. Esse produto é originado pela oxidação de sulfetos de ferro e apresenta características morfológicas muito similares às da etringita secundária, segundo Chinchón et al. (1995) (ver Figura 20, no item 2.4.1.4). Não se pode descartar tal hipótese, visto que o elemento químico magnésio (Mg) pode estar contido nos minerais (biotita, clorita e muscovita) que compõem o agregado investigado. A presença de cristais de piqueringita foi detectada em agregados de natureza xistosa, como o agregado utilizado nesta pesquisa, os quais foram empregados nos concretos preparados para a construção das

barragens de Graus e Tascán, localizadas na Espanha, que apresentaram alto grau de deterioração devido ao intenso processo de fissuração (AYORA et al., 1998).

Com relação à estrutura das argamassas extraídas dos concretos analisados, diferenças expressivas foram verificadas em função do tipo de aglomerante hidráulico utilizado para a preparação de cada concreto. Nas amostras de argamassas extraídas dos concretos preparados com aglomerante contendo escória de alto-forno, ou seja, CP40 e CP60, moldados para a **Etapa 1**, notou-se que essas se apresentavam menos densas, mais frágeis e com certa pulverulência, além da presença de microfissuras, principalmente na interface com os agregados. Observou-se ainda que muitas das microfissuras detectadas sobre a superfície da argamassa extraída principalmente do concreto preparado com CP60 continham, em seu interior, placas sugestivas do monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). As principais características observadas estão registradas pelas micrografias apresentadas a seguir (Figura 73 a Figura 76).

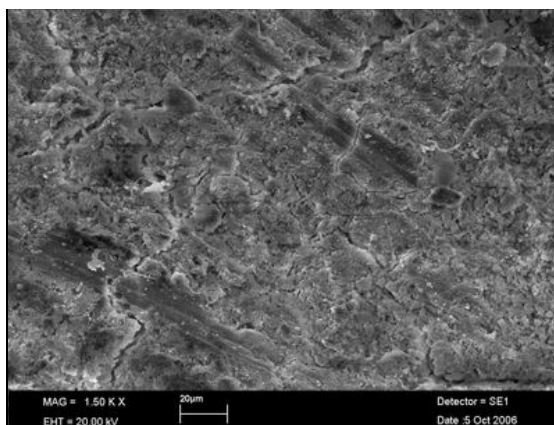


Figura 73: Micrografia do CP40 (**Etapa 1**): superfície da argamassa com aspecto de fragilidade, menos densa e contendo muitas microfissuras superficiais.

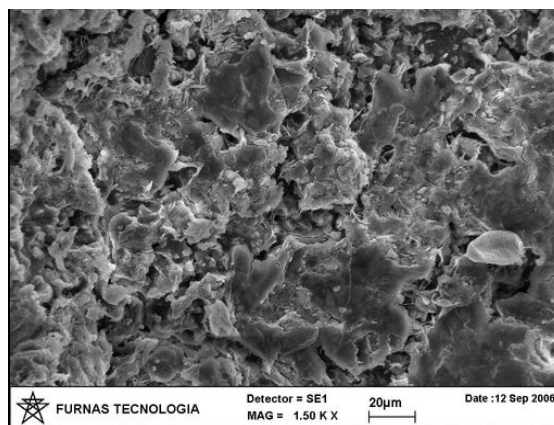


Figura 74: Micrografia do CP60 (**Etapa 1**): superfície da argamassa completamente fissurada disposta sobre agregado.

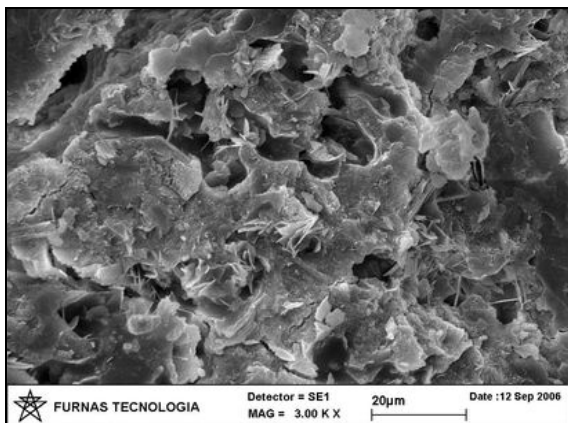


Figura 75: Micrografia do CP60 (*Etapa 1*): detalhe das fissuras sobre a argamassa do concreto da Figura 75.

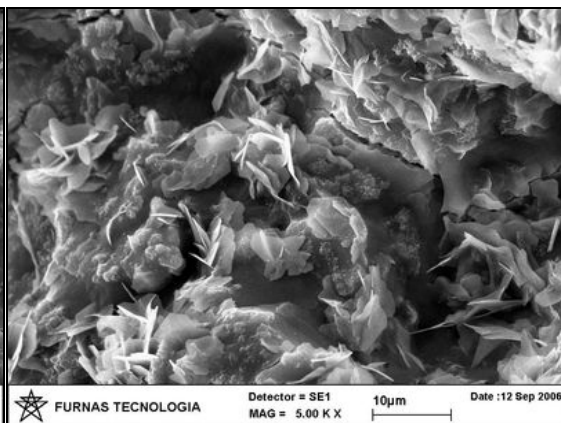


Figura 76: Micrografia do CP60 (*Etapa 1*): detalhe de finas placas sugestivas do monossulfoaluminato de cálcio contidas no interior das fissuras da argamassa do CP60.

Ainda com relação às argamassas extraídas dos concretos CP40 e CP60, observaram-se poucos poros, estando grande parte deles parcialmente preenchido com produtos cuja morfologia se assemelhava às acículas de etringita, sempre pequenas e bem finas, e/ou com pequenas placas delgadas, sugestivas de monossulfoaluminatos de cálcio. As Figuras 77 e 78, apresentadas a seguir, revelam imagens de alguns poros contendo produtos em seu interior, observados sobre as argamassas extraídas dos concretos CP40 e CP60, durante a análise no MEV.

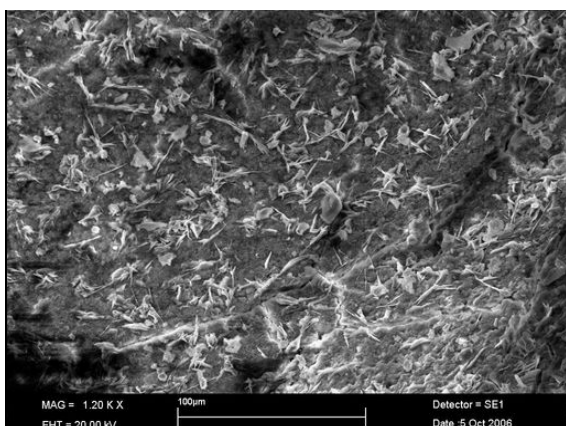


Figura 77: Micrografia do CP40 (*Etapa 1*): interior de um poro contendo acículas pequenas e finas.

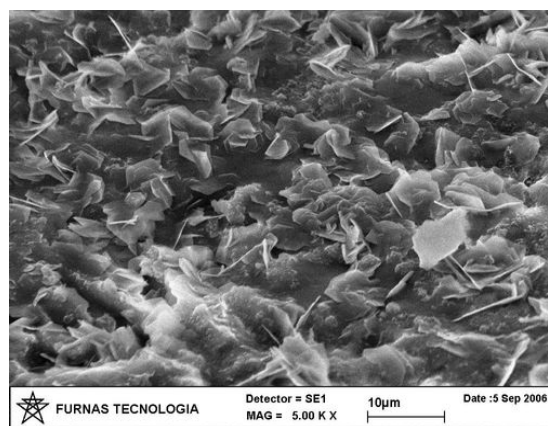


Figura 78: Micrografia do CP60 (*Etapa 1*): poro contendo parcialmente pequenas placas delgadas.

As características relatadas anteriormente para as argamassas dos concretos contendo escória de alto-forno moída como adição mineral não foram diagnosticadas nas amostras de

argamassa retiradas do concreto preparado com CP II-F-32 (CPII) para a *Etapa 1* da pesquisa. A argamassa desse concreto apresentava-se mais densa, com microfissuras menos expressivas, com uma quantidade e dimensão de poros bem maior em sua superfície, ao se comparar com os poros visualizados nos concretos CP40 e CP60. Constatou-se ainda que os poros do CPII estavam completamente preenchidos por acículas de etringita, as quais também foram encontradas justamente na interface pasta/agregado.

As principais características determinadas na argamassa extraída do concreto preparado com CP II-F-32 (CPII) estão registradas nas imagens (ver Figura 79 a Figura 82) a seguir.

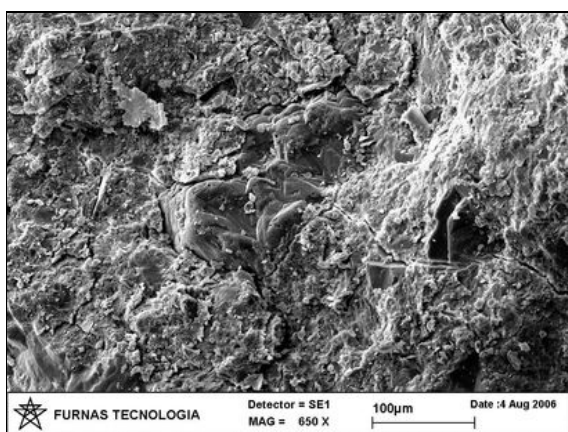


Figura 79: Micrografias do CPII (*Etapa 1*): superfície da argamassa densa, sem pulverulência, com microfissuras.

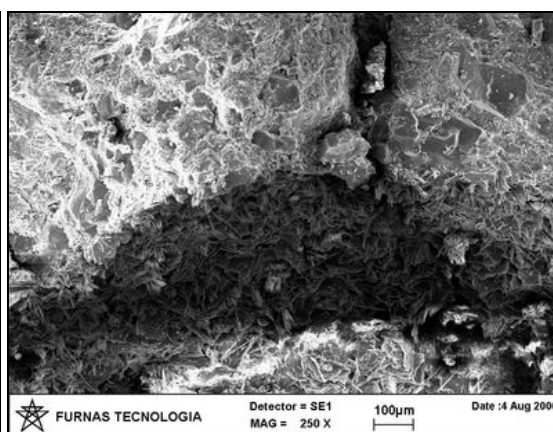


Figura 80: Micrografias do CPII (*Etapa 1*): poro preenchido com acículas de etringita.

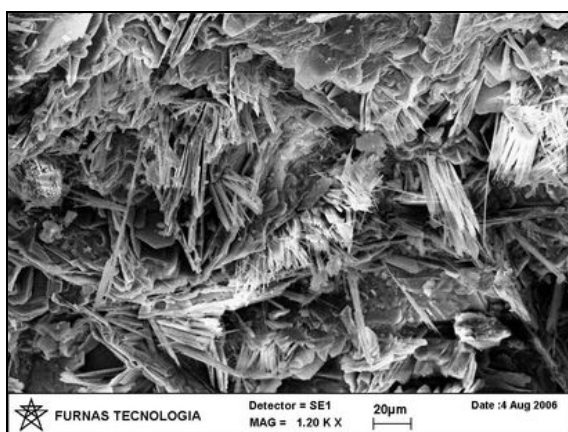


Figura 81: Micrografia do CPII (*Etapa 1*): detalhe das acículas de etringita contidas no interior do poro apresentado na Figura 80.

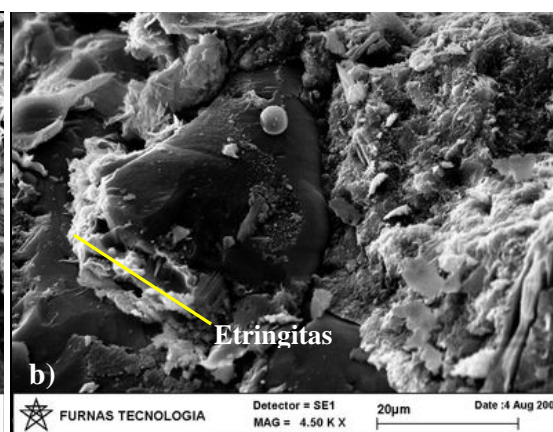


Figura 82: Micrografia do CPII (*Etapa 1*): interface pasta/agregado preenchida com etringitas.

As argamassas extraídas do concreto preparado com CP II-F-32 (CPIIF), moldado para a *Etapa 2*, apresentaram características similares às observadas nas argamassas retiradas do concreto preparado com o mesmo tipo de aglomerante hidráulico, denominado de CPII na *Etapa 1*. Nem todos os poros, porém, estavam preenchidos com produtos. As imagens registradas pelas Figuras 83, 84 e 85, apresentadas a seguir, revelam as principais características observadas no CPIIF.

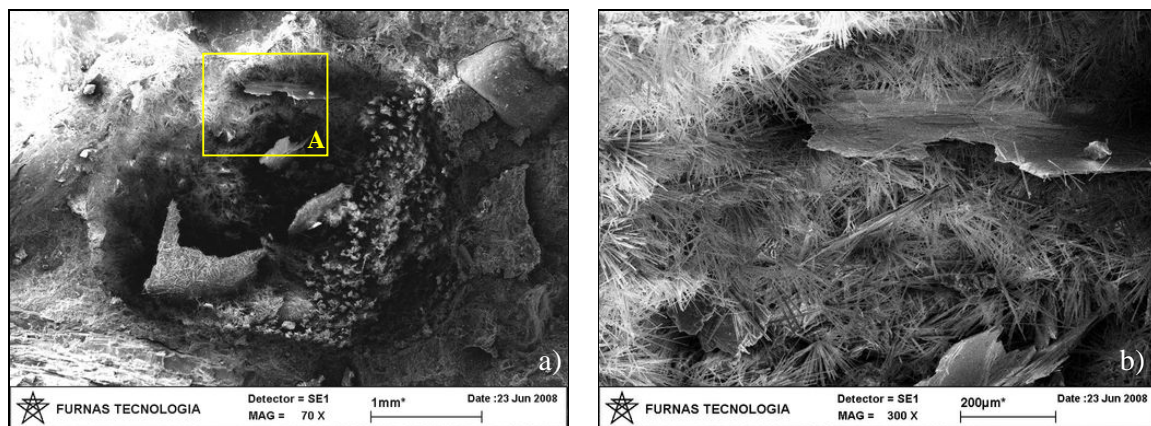


Figura 83: Micrografias do CPIIF (*Etapa 2*): a) poro preenchido com acículas; b) detalhe da região da parte superior do poro (região A) coberta por acículas de etringita e finas placas sugestivas do monossulfatoaluminato de cálcio. Microanálise realizada sobre as acículas indicou a presença dos elementos químicos: cálcio (Ca), alumínio (Al) e enxofre (S).

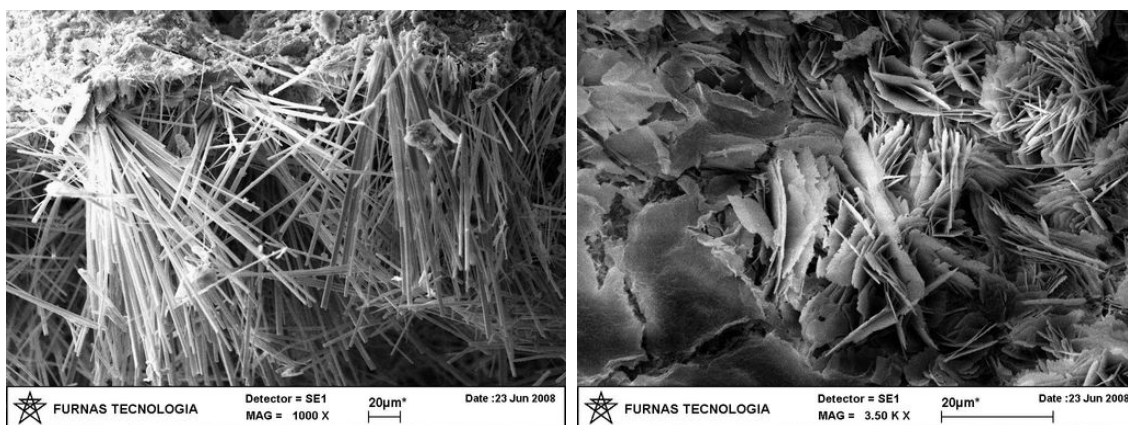


Figura 84: Micrografia do CPIIF (*Etapa 2*): detalhe das acículas de etringita contidas no interior do poro.

Figura 85: Micrografia do CPIIF (*Etapa 2*): detalhe de placas de monossulfatoaluminato de cálcio contidas no interior do poro. Microanálise indicou cálcio (Ca), alumínio (Al) e enxofre (S).

Em relação à argamassa extraída do concreto confeccionado com o aglomerante hidráulico CP III-40-RS (CPIII), pertencente à *Etapa 2*, constatou-se que ela apresentava-se mais densa, mais compacta e menos microfissurada, ao se comparar com as argamassas referentes aos concretos da *Etapa 1*, em cuja composição a escória de alto-forno também estava presente como adição mineral (CP40 e CP60). É importante relatar que a microestrutura interna da argamassa retirada do CPIII apresentava-se bastante similar à da argamassa extraída do concreto preparado com CPIIF, moldado também para a *Etapa 2*.

Quanto aos poros, poucos e pequenos foram os observados na superfície da argamassa extraída do CPIII analisada no MEV, sendo encontrados produtos em muito deles, porém, em baixa concentração. As principais características verificadas ao se analisar a argamassa extraída do concreto preparado com CP III-40-RS, denominado de CPIII, são reveladas pelas imagens (Figura 86 e Figura 87) apresentadas a seguir.

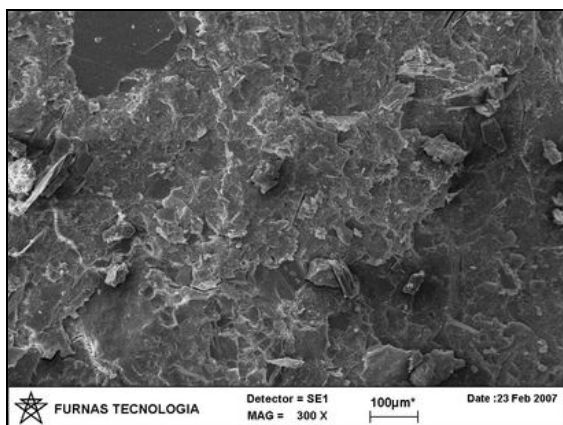


Figura 86: Micrografia do CPIII (*Etapa 2*): superfície da argamassa densa, sem pulverulência e com poucas microfissuras.

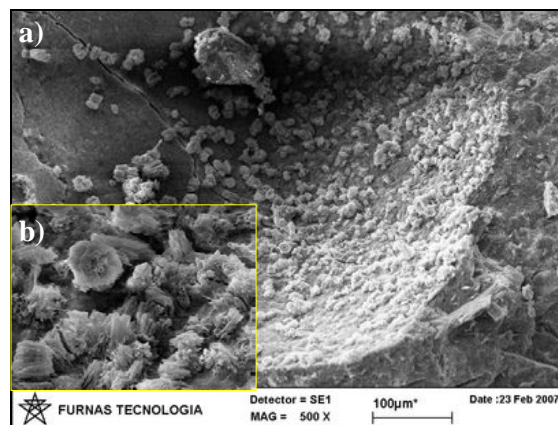


Figura 87: Micrografia do CPIII (*Etapa 2*): a) poro contendo parcialmente acículas pequenas e aglomeradas; b) detalhe das acículas. Microanálise: cálcio (Ca), alumínio (Al), enxofre (S) e traços de silício (Si).

Foi possível constatar que a argamassa extraída do concreto preparado com CP IV-32 (CPIV) estava com um aspecto mais homogêneo, mais resistente e mais denso, ao se comparar com as demais argamassas dos concretos analisados anteriormente. Em seu interior, observou-se a presença de pouquíssimos poros, com dimensão inferior quando comparados com os visualizados nas argamassas concernentes aos concretos preparados com escória de alto-forno, ou seja, CP40, CP60 e CPIII. A maioria dos poros observados no concreto CPIV estava vazia (Figura 88). Entretanto, nos poucos poros em que se detectaram produtos, as

microanálises identificaram a presença de etringita (Figura 89), além de produto sugestivo da reação álcali-agregado (Figura 90 a Figura 93), e de compostos contendo principalmente, em sua composição, o elemento ferro (Figura 94 e Figura 95).

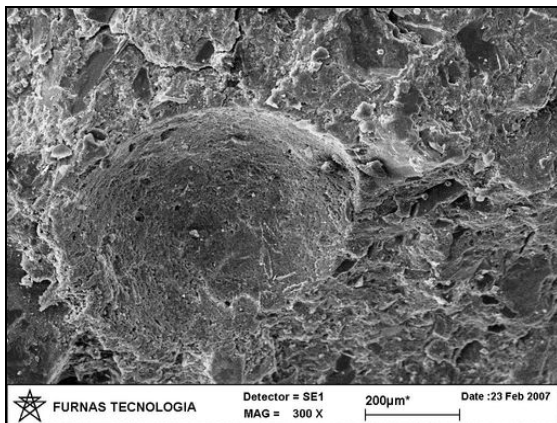


Figura 88: Micrografia do CPIV (*Etapa 2*): argamassa densa, homogênea, sem pulverulência, com pouquíssimas microfissuras e contendo um poro vazio.

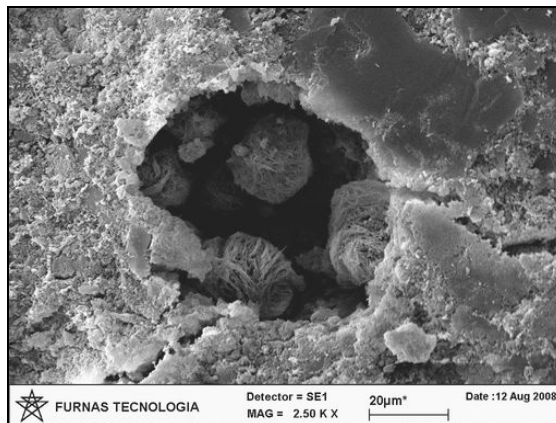


Figura 89: Micrografia do CPIV (*Etapa 2*): poro parcialmente preenchido com nódulos de acículas de etringita. Microanálise identificou cálcio (Ca), alumínio (Al) e enxofre (S).

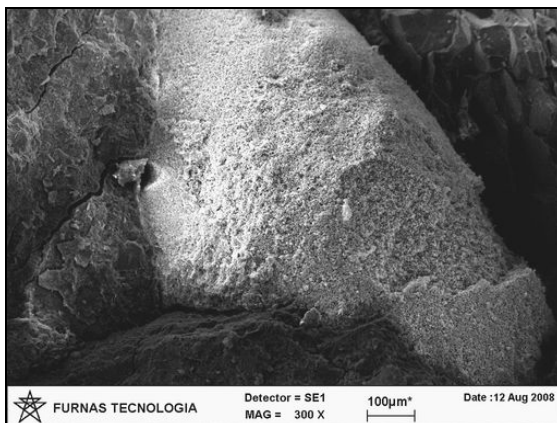


Figura 90: Micrografia do CPIV (*Etapa 2*): poro próximo ao agregado preenchido por produtos.

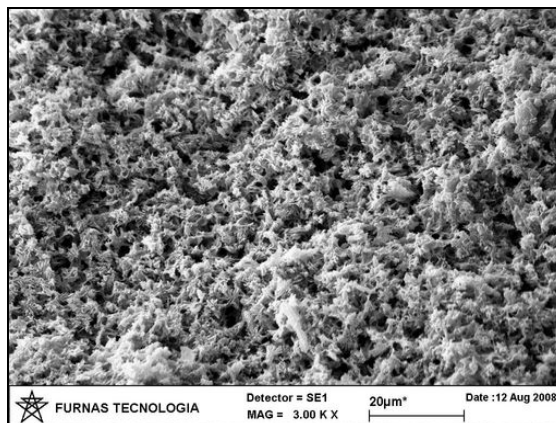


Figura 91: Micrografia do CPIV (*Etapa 2*): detalhe dos produtos da reação álcali-agregado. Microanálise: cálcio (Ca), potássio (K), silício (Si) e traços de alumínio (Al) e sódio (Na) indicando produto de reação álcali-agregado.

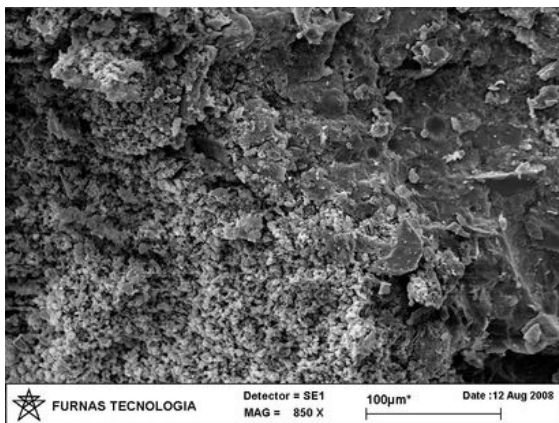


Figura 92: Micrografia do CPIV (*Etapa 2*): região entre agregado e argamassa coberta por produtos com morfologia típica da reação álcali-agregado.

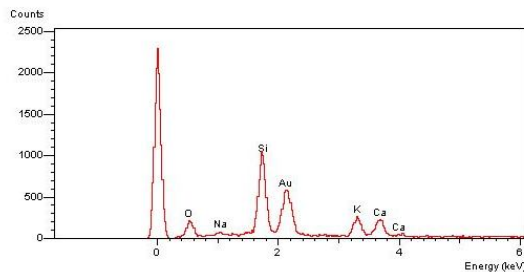


Figura 93: Espectro dos produtos registrados pela Figura 92.

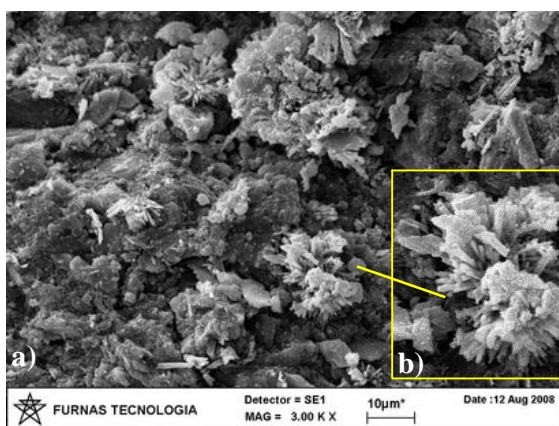


Figura 94: Micrografia do CPIV (*Etapa 2*): a) região com argamassa e fragmentos de agregado contendo sobre sua superfície conjuntos de acículas densas; b) detalhe do conjunto de acículas.

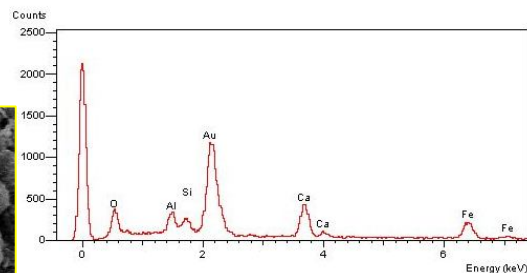


Figura 95: Espectro do conjunto de acículas densas registrado pela Figura 94.

Vários estudos com concretos preparados com agregados contendo sulfetos também constataram a formação de cristais de etringita no interior de fissuras e poros, na interface pasta/agregado e também sobre a superfície do agregado (HASPARYK et al., 2003b; HASPARYK et al., 2005; TAGNIT-HAMOU et al., 2005; GOMIDES et al., 2007; ARAÚJO, 2008). Com a liberação dos íons sulfato, decorrente das reações de oxidação dos sulfetos, esses íons deletérios podem reagir com as fases da pasta hidratada, ou seja, com os hidróxidos de cálcio e os aluminatos de cálcio, dando origem à etringita expansiva (DELOYE, 1989; HASPARYK et al., 2003b; HASPARYK et al., 2005; TAGNIT-HAMOU et al., 2005; LEE et al., 2005; GOMIDES et al., 2007; ARAÚJO, 2008).

Em relação a uma das morfologias dos cristais de etringita, acículas longas e finas, que foram visualizadas nos concretos, principalmente naqueles sem a incorporação de adição mineral (CPII e CPIIF), sugere-se que a etringita tenha sido formada devido ao processo de oxidação da pirrotita presente no agregado, como observado também por Ayora et al. (1998). Outros fatores também podem ter contribuído para que esses cristais apresentassem tais características. Um deles está relacionado com o espaço disponível para cristalização da etringita, já que se constatou a presença de vários poros de maiores dimensões nesses concretos. O outro fator está relacionado com o pH da solução dos poros. Acredita-se que o pH do sistema foi reduzido, devido à liberação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) pelas reações de oxidação dos sulfetos presentes no agregado, o que favoreceria à formação das acículas longas e finas de etringita (BICZOK, 1972; BRE SPECIAL DIGEST 1, 2001; GOMIDES, 2001; TAGNIT-HAMOU et al., 2005).

A presença do ácido sulfúrico justificaria a fragilidade e a pulverulência observadas nas superfícies (argamassa) dos concretos em que a escória de alto-forno foi empregada como adição mineral na *Etapa 1*, ou seja, CP40 e CP60 (BICZOK, 1972; TAGNIT-HAMOU et al., 2005). Sabe-se que esse tipo ácido pode promover a dissolução química dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), transformando-os em gel de sílica, o que resultaria na perda de coesão e resistência da pasta, principalmente quando a disponibilidade de hidróxido de cálcio é reduzida (BICZOK, 1972; MONTENY et al., 2000; BRE Special Digest 1, 2001; ANDRADE et al., 2003; TAGNIT-HAMOU et al., 2005). As características observadas nos CP40 e CP60 também foram constatadas em amostras de concreto, estudadas por Tagnit-Hamou et al. (2005), que foram extraídas de fundações extremamente fissuradas, em cuja composição se utilizou agregado contendo sulfetos.

Outra justificativa plausível para a fragilidade e pulverulência das argamassas dos concretos CP40 e CP60 pode estar relacionada com a susceptibilidade dos aglomerantes compostos ao ataque por sulfatos. De acordo com Souza (2006), essa susceptibilidade é maior devido à baixa concentração de hidróxidos de cálcio presentes nesses tipos de aglomerantes, haja vista que normalmente essa fase é a primeira a ser atacada. O autor verificou em seu estudo que o ataque tradicional por sulfatos continua mesmo na ausência de hidróxidos de cálcio, pois os íons cálcio (Ca^{+2}) passam a ser consumidos de outras fontes, ou melhor, dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), gerando a descalcificação dessa fase resistente da pasta de cimento hidratada, como já constatado por Taylor (1997).

Quanto à eficiência da escória de alto-forno como adição mineral, utilizada nos CP40 e CP60, para promover o aumento da resistência química do concreto ao ataque por ácido, esta também não foi constatada quando a fonte de íons deletérios (H^+) foi externa, de acordo com Chang et al. (2005).

A outra morfologia observada para os cristais de etringita foi a de acículas pequenas ou curtas, encontradas às vezes finas e outras vezes maciças, detectadas preferencialmente nos concretos que incorporavam algum tipo de adição mineral (CP40, CP60, CPIII e CPIV). No caso de cristais finos e maciços de etringita, cujas características são típicas de concreto atacado por íons sulfato, geralmente esse tipo de etringita se forma em sistemas com espaços restritos, ou seja, com poucos poros, e em argamassas densas, como se evidenciou nos referidos concretos (GOMIDES, 2001; LEE et al., 2005).

Ainda com relação aos produtos visualizados pelo microscópio eletrônico de varredura, basta relatar os dois detectados somente no concreto preparado com CPIV. Um desses produtos apresentava morfologia do tipo rendada e foi encontrado colmatando o interior de alguns poros e também a interface pasta/agregado. Em função da morfologia e dos elementos químicos detectados pela microanálise, que caracterizaram uma composição sílico-cálcico potássica, pode-se relatar que esse produto originou-se pela reação álcali-agregado (HASPARYK, 1999). A presença de produtos resultantes desse tipo de reação expansiva era passível de ocorrer, visto que o agregado foi considerado potencialmente reativo (ver item 3.3.2). Entretanto, simplesmente pela visualização desse produto, não se pode afirmar que ele é responsável por alguma expansão. Seria necessária a realização de uma microanálise quantitativa em amostras polidas para avaliar o seu caráter expansivo, como feito por Hasparyk (1999). Segundo a autora, muitas vezes o gel da reação álcali-agregado pode estar presente, mas dependendo da sua composição, esse não tem grande caráter expansivo.

O outro produto observado no CPIV é representado por um conjunto de acículas curtas e densas, em cuja composição se identificou a presença do elemento ferro. Esse produto foi observado sobre a superfície de agregados completamente alterados, como também na argamassa do concreto. Vários estudos revelaram que a formação de produtos resultantes da oxidação dos sulfetos pode promover uma variação volumétrica muito significativa em relação ao mineral sulfetado presente no sistema, principalmente naqueles em que se detecta o elemento químico ferro (AYORA et al., 1998; CASANOVA et al., 1996b, 1997). É importante relatar que a possibilidade de interação entre ao ataque interno por sulfatos,

decorrente da oxidação dos sulfetos, e a reação álcali-agregado em concretos, já havia sido constatada em outros estudos, como os desenvolvidos por Shayan e Ivanusec (1996) e Araújo (2008).

As imagens ampliadas de várias interfaces pasta/agregado visualizadas, principalmente nos concretos moldados para *Etapa 1*, realizadas no MEV, permitiram verificar a presença de fissuras que partiam do agregado fragmentado, estendendo-se pela pasta, conforme registrado pela Figura 96. Essa característica é típica e evidencia expansão do agregado, de acordo com Tagnit-Hamou et al. (2005). Tal afirmação comprova a suposição proposta anteriormente, durante a realização das análises por microscopia ótica (item 4.2.2), de que a expansão dos agregados utilizados nos concretos da *Etapa 2* não ocorreu ou foi realmente bem menos intensa.

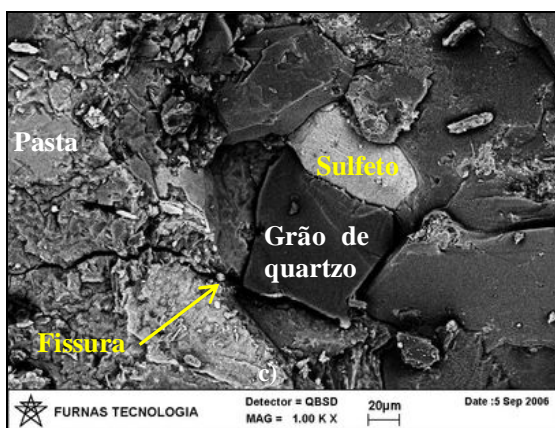


Figura 96: Micrografia do CP60 (*Etapa 1*): interface pasta/agregado contendo sulfetos apresentando fissuras e fragmentação de ambos os sistemas.

Concernente à fissuração observada nas argamassas dos concretos, principalmente nos da *Etapa 1*, essa pode estar associada também às reações químicas de descalcificação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), resultando em perda de resistência e deterioração do material (SOUZA, 2006; TAYLOR, 2007).

Para finalizar, acredita-se que a presença de fissuras sobre as superfícies dos agregados e nas interfaces pasta/agregado mais frágeis, decorrentes do processo de oxidação dos sulfetos, pode ter afetado a porosidade e a permeabilidade dos concretos, ao longo do tempo, tornando-as maiores. Isso justificaria a presença da intensa umidade observada na superfície interna dos concretos moldados para a *Etapa 1* durante a fase de extração de agregados e argamassas para

a realização de específicos ensaios (item 4.2.1). Deve-se ainda relatar que a própria natureza xistosa do agregado contendo sulfetos utilizado pode ter contribuído para o fenômeno embora, na *Etapa 2*, essa umidade não tenha sido observada.

4.2.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica permitiu identificar e quantificar os produtos químicos hidratados presentes nas argamassas extraídas dos concretos preparados para a *Etapa 1* do programa experimental ao completarem 90, 182 e 548 dias de idade. Todas as curvas de TG e DTG geradas pelas análises termogravimétricas realizadas nas argamassas extraídas dos concretos preparados para a *Etapa 1*, nas idades definidas, como também os resultados oriundos da realização de análises químicas nessas amostras estão contidas no Apêndice H.

A determinação dos parâmetros, perda ao fogo e resíduo insolúvel, fazia-se necessária para o cálculo final dos valores reais concernentes a cada produto hidratado identificado pelas análises termogravimétricas, sendo esses apresentados na Tabela 12 . Tal procedimento foi importante, pois se sabia que a proporção aglomerante:agregado referente a cada argamassa extraída de um concreto podia variar, sendo assim imprescindível determinar a proporção exata, a fim de que as perdas de massa expressas em relação ao aglomerante hidráulico representassem, de fato, a evolução da formação dos produtos hidratados ao longo do tempo.

Na Tabela 12, apresentada a seguir, estão descritos os principais produtos hidratados identificados ao longo do tempo, bem como suas concentrações nas amostras de argamassa extraídas dos concretos confeccionados para a *Etapa 1* com a realização das análises termogravimétricas. Como a hidratação prossegue ao longo do tempo, a perda de massa total é variável com a idade. Sendo assim, todos os valores expressos nas Tabelas H1, H2 e H3 (no Apêndice H) foram recalculados para a base de não voláteis e corrigidos para 100% de aglomerante hidráulico.

Tabela 12: Perda de massa dos produtos presentes nas argamassas extraídas dos concretos investigados na *Etapa 1*, ao longo do tempo.

Concreto					Perda de massa (%)					
Amostra	Tipo de aglomerante	Sigla	Idade (dias)	Teor de aglomerante (%)	C-S-H Aft Gipsita	AFm	CH	B Htc	CaCO ₃	Total
Argamassa extraída do concreto	CP II-F-32	CPII	90	36,1	6,96	8,16	5,99	1,96	5,41	28,47
			182	38,1	8,02	8,08	5,21	2,25	9,82	33,37
			548	25,1	14,97	7,03	4,82	2,00	6,81	35,63
	CP II-F-32+40%EAF	CP40	90	36,7	6,19	8,82	3,32	1,91	6,22	26,46
			182	37,6	6,41	8,73	2,66	2,05	7,03	26,88
			548	26,3	17,85	9,20	2,63	2,47	5,73	37,88
	CP II-F-32+60%EAF	CP60	90	38,3	3,27	7,66	1,94	2,08	5,46	20,41
			182	34,3	6,62	7,83	1,78	2,51	8,05	26,81
			548	24,1	17,61	6,81	1,48	1,97	5,33	33,21

Nota: C-S-H = silicato de cálcio hidratado; Aft = trissulfatoaluminato de cálcio hidratado ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$); Gipsita = $\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$; AFm = monossulfatoaluminato de cálcio hidratado ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$); CH = hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]; B = brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]; Htc = hidrotalcita [$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$] e CaCO_3 = carbonato de cálcio.

Para uma melhor visualização e interpretação, alguns dos resultados contidos na Tabela 12 são apresentados graficamente pelas figuras a seguir. Na Figura 97, apresenta-se o comportamento, ou seja, a concentração de hidróxido de cálcio (CH), determinado nas argamassas extraídas dos concretos CPII, CP40 e CP60 aos 90, 182 e 548 dias de idade.

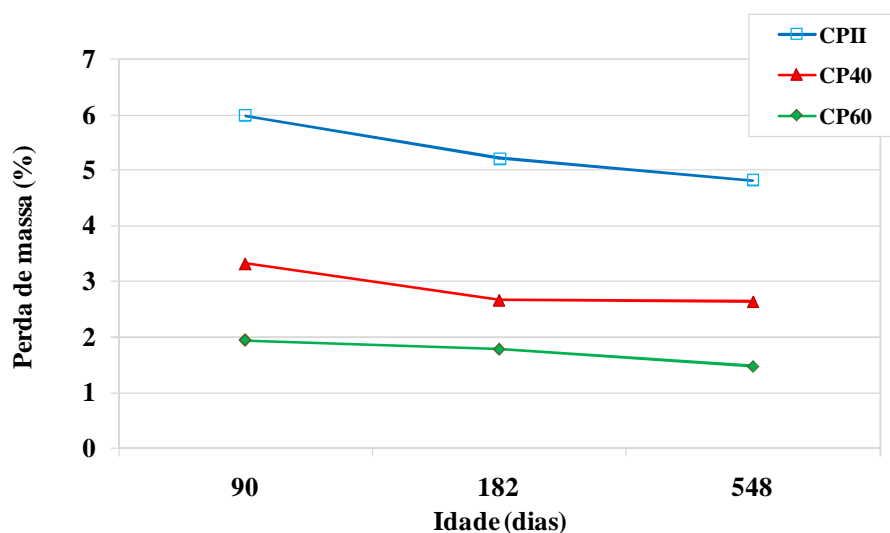


Figura 97: Variação da perda de massa do produto hidratado hidróxido de cálcio (CH), ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas dos concretos da *Etapa 1*.

Pode-se notar que, independentemente do tipo de aglomerante hidráulico, houve uma redução desse produto ao longo do tempo. Essa redução, ao final dos 548 dias de idade, foi de aproximadamente 20% para CII, de 21% para CP40 e de 24% para CP60.

Na Figura 98, verifica-se a variação da concentração de monossulfatoaluminato de cálcio hidratado ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas dos três concretos analisados, pertencentes à *Etapa 1*.

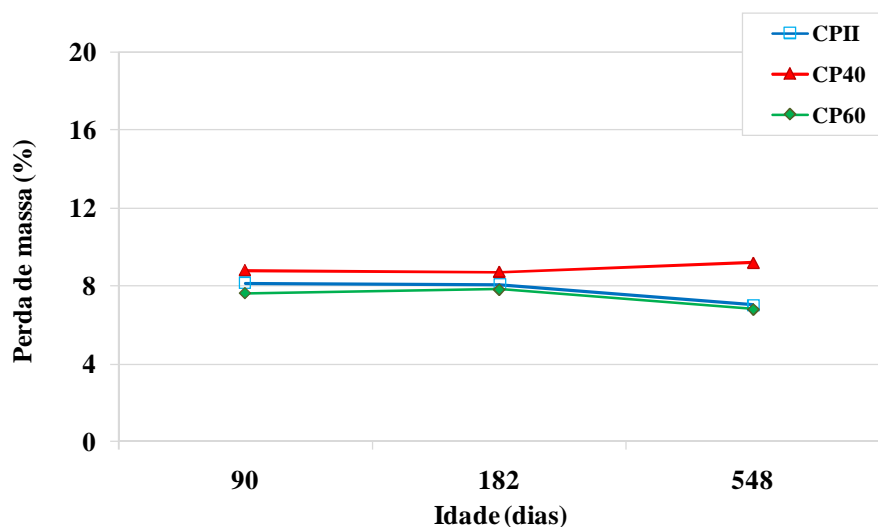


Figura 98: Variação da perda de massa do produto hidratado monossulfatoaluminato de cálcio (AFm), ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas dos concretos da *Etapa 1*.

A concentração de monossulfatoaluminato de cálcio hidratado nas amostras investigadas não variou muito ao longo tempo. Observa-se uma redução, em média, próxima aos 12% aos 548 dias de idade para o CII e CP60 e um aumento da concentração desse produto, em torno de 5%, para o CP40. Um fato importante a ser destacado é que esse produto instável já aparece na idade de 90 dias em todos os concretos.

Na Figura 99, estão apresentadas as concentrações referentes os produtos C-S-H, etringita e gipsita, já que a concentração relativa a cada um desses produtos não pode ser obtida separadamente devido à sobreposição dos seus picos de decomposição. Esses produtos foram identificados nas argamassas extraídas dos concretos CII, CP40 e CP60 referentes aos 90, 182 e 548 dias de idade.

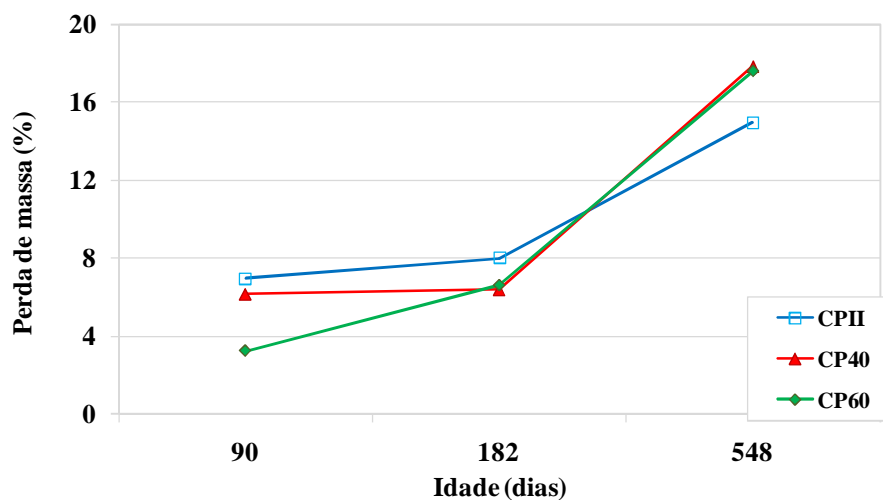


Figura 99: Variação da perda de massa dos produtos C-S-H, etringita (AFt) e gipsita, ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas dos concretos da *Etapa 1*.

Pode-se observar pela Figura 99 que a concentração dos produtos cresce de forma acentuada dos 90 dias para 548 dias de idade dos concretos, independentemente do tipo de aglomerante hidráulico. Esse crescimento é mais intenso nos concretos em cuja composição a escória de alto-forno foi empregada como adição mineral, a saber, CP40 e CP60, sendo o aumento da concentração desses compostos em torno de 189% e 439%, respectivamente.

A seguir, apresentam-se três gráficos que revelam o comportamento dos principais produtos identificados, ao longo do tempo, pelas análises termogravimétricas realizadas nas argamassas extraídas de cada concreto investigado: CPII (Figura 100), CP40 (Figura 101) e CP60 (Figura 102).

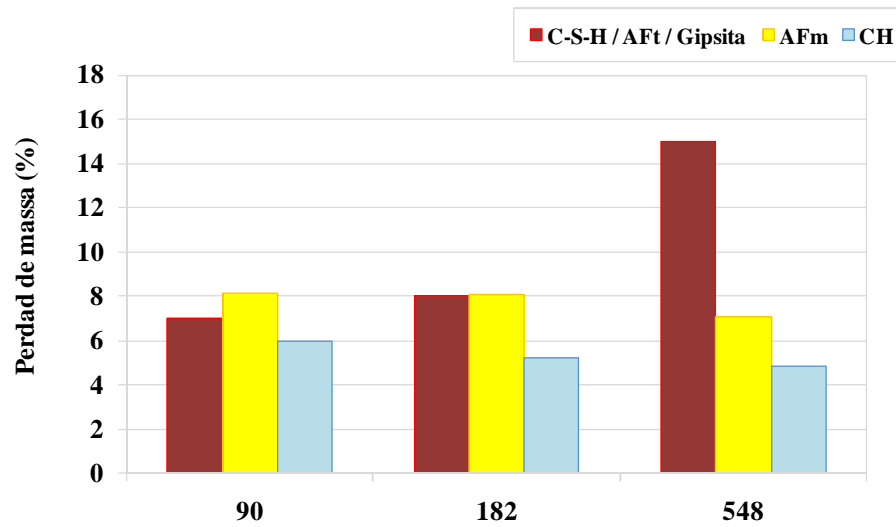


Figura 100: Variação da perda de massa dos produtos C-S-H/AFt/Gipsita, AFm e CH, ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas do concreto CPlI (*Etapa 1*).

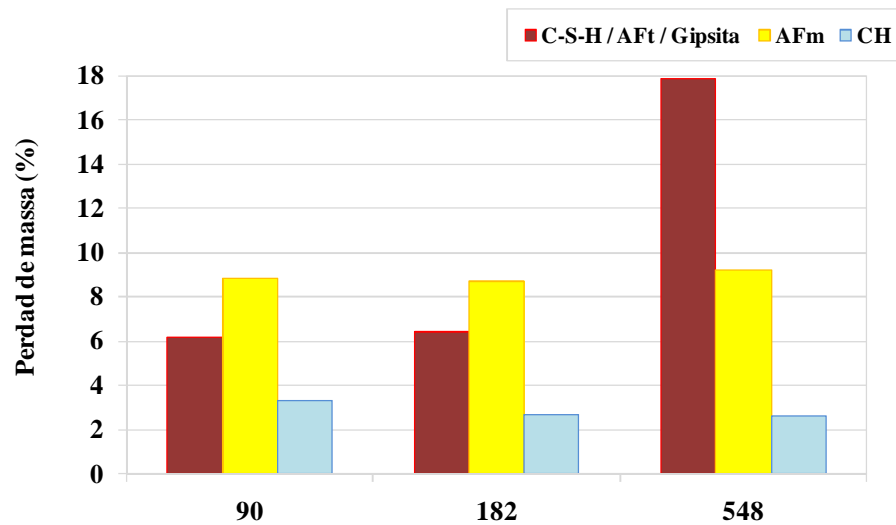


Figura 101: Variação da perda de massa dos produtos C-S-H/AFt/Gipsita, AFm e CH, ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas do concreto CP40 (*Etapa 1*).

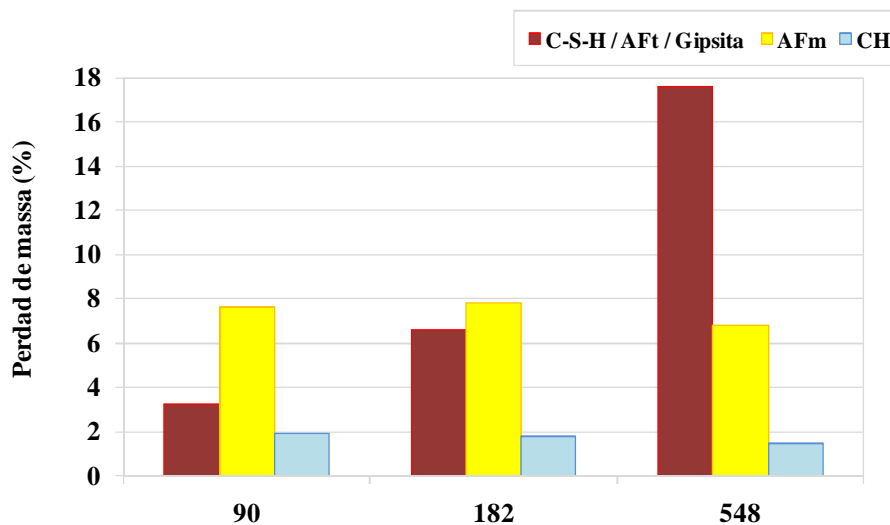


Figura 102: Variação da perda de massa dos produtos C-S-H/AFt/Gipsita, AFm e CH, ao longo do tempo, determinada nas argamassas extraídas do concreto CP60 (*Etapa 1*).

Antes de se relatar as hipóteses e justificativas para os resultados apresentados anteriormente por meio dos gráficos, algumas análises devem ser realizadas. Constata-se, ao se observar a Figura 97, que a concentração de hidróxido de cálcio é nitidamente inferior nos concretos preparados com a adição mineral do tipo escória de alto-forno, ou seja, CP40 e CP60. Provavelmente, isso ocorreu, primeiro, em decorrência da própria substituição parcial do aglomerante CP II-F-32 por 40% e 60%, respectivamente, dessa adição na massa total da composição; segundo, em função do consumo de parte do hidróxido de cálcio, produzido durante a fase de hidratação do CP II-F-32, pela escória de alto-forno, mesmo sendo essa adição autocimentante, ou seja, ela não precisaria desse composto hidratado para originar produtos cimentantes, como o C-S-H (MEHTA; MONTEIRO, 2008). O mais relevante a ser relatado, no entanto, é que a concentração de hidróxido de cálcio foi se reduzindo ao longo do tempo, independentemente do tipo de aglomerante hidráulico utilizado para a preparação do concreto, como endossado por cada gráfico ilustrado nas Figuras 100, 101 e 102, referentes, respectivamente, ao CPII, ao CP40 e ao CP60.

Na verdade, o que ocorreu em conjunto, tendo como base os resultados apresentados pelos gráficos representados pela Figura 100 até a Figura 102, foi o consumo de hidróxido de cálcio decorrente das reações com os íons sulfato (SO_4^{2-}) e os íons aluminatos $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$, disponíveis nos poros do sistema, para a formação de trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou monossulfoaluminato de cálcio hidratado (TAYLOR; GOLLOP, 1997; COLLEPARDI,

2003; SOUZA, 2006; METHA; MONTEIRO, 2008). Inicialmente, os íons sulfato podem ter sido liberados durante a fase de hidratação dos aglomerantes hidráulicos. Entretanto, ao longo do tempo, esses íons deletérios foram resultantes das reações de oxidação dos sulfetos presentes nos agregados utilizados na preparação dos concretos investigados, conforme constatado pelas análises por microscopia ótica (ver item 4.2.2).

Quanto aos íons aluminatos, como nada se pode relatar a respeito do teor de C_3A presente nos aglomerantes (CPII, CP40 e CP60), já que não foi possível determinar a composição Bogue desses materiais, toda interpretação dos resultados foi fundamentada em relação ao teor de óxidos de alumínio (Al_2O_3) quantificados pela análise química. A partir dessas análises, verificou-se que quanto maior o teor de escória de alto-forno empregado em substituição parcial ao CP II-F-32 (CPII), maior era a concentração de óxidos de alumínio contidos na composição do aglomerante. Assim, o CPII continha em sua composição um teor óxido de alumínio igual a 5,48%, e o CP40 e o CP60, iguais a 7,79% e 9,05%, respectivamente.

Ao se analisar a Figura 98, pode-se notar que a concentração de monossulfoaluminato de cálcio hidratado mostrou-se superior em relação à concentração de trissulfoaluminato de cálcio hidratado, ou seja, etringita, até os 182 dias, provavelmente, devido ao baixo teor de íons sulfato presente nos concretos até esse período. Assim que os sulfetos começaram a oxidar-se de forma mais intensa, os íons sulfato passaram a ser liberados, aumentando, portanto, a concentração desses íons deletérios nos poros dos concretos, ao longo do tempo, o que propiciou a formação da etringita, conforme gráfico referente à Figura 99. Outra possibilidade é que os monossulfoaluminatos de cálcio hidratado tenham sido simultaneamente formados e consumidos para formar a etringita, já que a concentração desse composto manteve-se praticamente constante ao longo do tempo.

Com relação ainda à etringita (AFt), pode-se afirmar que sua concentração está relacionada diretamente com os teores de íons aluminato e íons sulfato no sistema; conseqüentemente, quanto maior a presença desses íons, mais elevada é a concentração desse produto hidratado (TAYLOR; GOLLOP, 1997; METHA; MONTEIRO, 2008). Tal afirmação endossa a diferença observada na concentração dos produtos (C-S-H/AFt/Gipsita) identificados pela análise termogravimétrica, formados principalmente aos 548 dias, entre os aglomerantes preparados com escória de alto-forno, CP40 e CP60, e o de referência, CPII, conforme apresentado pela Figura 99.

4.2.5 Difração de Raios X

As análises por difração de raios X realizadas nas argamassas extraídas dos concretos investigados, apesar de qualitativas, também foram importantes, já que contribuíram para a identificação dos produtos formados, ao longo do tempo, em decorrência do processo de oxidação dos sulfetos presentes nos agregados.

Os principais produtos cristalinos identificados foram a portlandita, ou hidróxido de cálcio, a etringita e a gipsita. Esses produtos foram verificados em todos os concretos preparados para a *Etapa 1*, ou seja, CPII, CP40 e CP60, em praticamente todas as idades investigadas (28, 90, 182 e 1095 dias). No que diz respeito aos concretos referentes à *Etapa 2*, a saber, CPIIF, CPII e CPIV, apenas a gipsita não foi detectada, em nenhuma das idades analisadas (90, 182, 728 e 1095 dias), nos concretos confeccionados com aglomerante contendo em sua composição a cinza volante (CPIV) como adição mineral. Pelo menos um desses produtos foi também detectado meio de análises no MEV e/ou de termogravimetria nos concretos investigados.

É de pleno conhecimento que a etringita e a gipsita podem ser encontradas na pasta de cimento hidratada. Esses produtos, no entanto, podem ser também indicativos de alterações intrínsecas nos concretos devido às reações deletérias entre as fases da pasta de cimento e os íons agressivos (SO_4^{2-} e H^+) liberados, como já se sabe, durante o processo de oxidação dos sulfetos.

Inúmeros estudos já revelaram que a etringita e a gipsita são produtos típicos do ataque por sulfatos, responsáveis por propiciar o surgimento de várias manifestações patológicas que podem levar as estruturas de concreto à completa deterioração. A formação de cristais de etringita pode desencadear a expansão do concreto e, conseqüentemente, sua fissuração (GOMIDES et al., 2007; MEHTA; MONTEIRO, 2008). Em relação à gipsita, essa pode promover a redução progressiva de resistência, de rigidez e a perda de massa do concreto, em decorrência do enfraquecimento ou da decomposição das fases de hidratação do aglomerante, de acordo com vários pesquisadores, dentre eles Santhanam et al. (2003) e Mehta e Monteiro (2008).

Alguns autores também acreditam que a formação de gipsita pode causar a expansão principalmente nas camadas superficiais do concreto, promovendo o lascamento destas (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Entretanto, segundo Santhanam et al. (2003), é bastante difícil mensurar realmente os efeitos que a formação de gipsita pode causar na expansão e na

perda de resistência do aglomerante porque existe a interferência dos efeitos decorrentes da formação de etringita durante o ataque por sulfatos.

Os difratogramas de raios X referentes às argamassas extraídas de todos os concretos investigados nesta pesquisa estão contidos no Apêndice I.

4.2.6 Expansão dos Concretos

Os resultados das expansões determinadas, ao longo do tempo, nos concretos moldados para as *Etapa 1* e *Etapa 2* do programa experimental estão apresentados graficamente por meio de curvas ajustadas.

Inicialmente, com o objetivo de se verificar o tipo de comportamento expansivo para cada concreto moldado, foram realizados vários testes para a modelagem matemática dos resultados obtidos, sendo apresentada a melhor equação obtida para os resultados possíveis de serem ajustados.

Os concretos referentes à *Etapa 1* apresentaram comportamento semelhante, do tipo exponencial, sendo os ajustes realizados pela seguinte equação:

$$y = a.(1 - \exp(-b.x)) \quad (15)$$

Em que:

y = expansão (em %);

x = tempo (em dia).

Na Tabela 13, estão descritos os parâmetros a, b e R² dos ajustes para os concretos investigados na *Etapa 1* e, na Figura 103, as curvas ajustadas e os respectivos resultados experimentais referentes a cada concreto apresentam-se graficamente.

Tabela 13: Parâmetros determinados nos ajustes para cada concreto preparado para a *Etapa 1*.

Concreto		Parâmetros			Equação
Aglomerante hidráulico	Sigla	a	b	R ²	$y = a.(1 - \exp(-b.x))$
CP II-F-32	CPII	0,0369	0,0013	0,722	Expansão= 0,0369 (1- exp(-0,00130 Id))
CP II-F-32+ 40%EAF	CP40	0,0469	0,00176	0,770	Expansão= 0,0469 (1- exp(-0,00176 Id))
CP II-F-32+ 60%EAF	CP60	0,0469	0,00167	0,689	Expansão= 0,0469 (1- exp(-0,00167 Id))

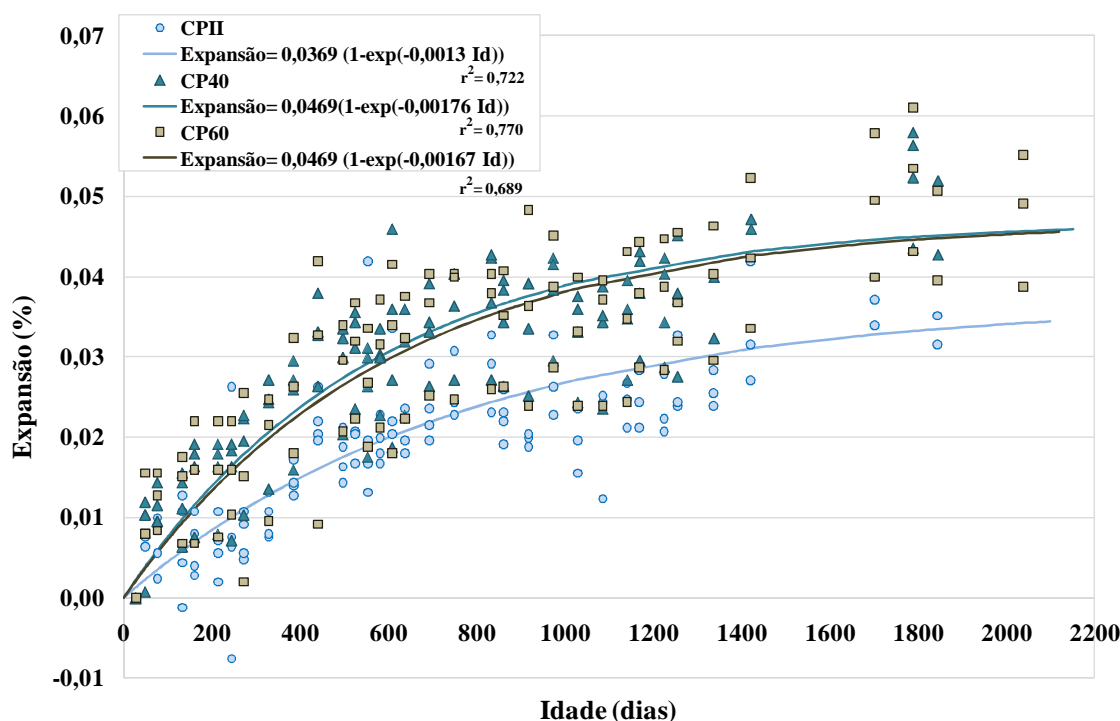


Figura 103: Expansão: curvas de ajuste dos resultados experimentais determinados para cada concreto moldado na *Etapa 1*.

Pode-se observar, na Figura 103, que as expansões crescem gradativamente de forma acentuada ao longo do tempo, independentemente do tipo de aglomerante utilizado para a preparação do concreto. Tal comportamento pode estar relacionado diretamente com a formação de produtos expansivos, como a etringita, o monossulfoaluminato de cálcio hidratado e a gipsita, os quais podem ser resultantes das reações químicas entre as fases hidratadas da pasta de cimento e os íons sulfato liberados pela oxidação dos sulfetos presentes em alta concentração nos agregados empregados para a preparação dos concretos investigados.

De acordo com Casanova et al. (1997), a formação de cristais de etringita pode promover uma variação volumétrica em relação ao mineral sulfetado presente no sistema, igual a $172,19 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de sulfeto. No caso do monossulfoaluminato de cálcio, a variação chega a ser superior à da etringita, sendo da ordem de $183 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de sulfeto. Por fim, quanto à gipsita, a variação volumétrica decorrente de sua formação, resultante da oxidação dos sulfetos, é bem inferior em relação aos outros dois produtos do ataque interno por sulfatos citados anteriormente, sendo o valor igual a $41,63 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de sulfeto. Concernente ainda à formação da gipsita, há controvérsias quanto a se esse produto realmente pode causar a expansão do concreto (COHEN; MATHER, 1991; TAYLOR; GOLLOP, 1997). Para argumentar em favor da ideia de que a expansão observada nos concretos da *Etapa 1* tem relação com a formação destes produtos, as análises realizadas por meio da microscopia eletrônica de varredura, da termogravimetria e da difração de raios X constataram a presença de pelo menos dois dos três produtos relatados anteriormente.

O mecanismo de expansão devido à formação dos produtos deletérios do ataque interno por sulfatos pode ser resumido da seguinte forma: provavelmente, nas primeiras idades, os produtos expansivos originados, etringita e/ou monossulfoaluminato de cálcio e/ou a gipsita, são formados nos vazios e poros das pastas, mas sem provocar tensões internas; com o tempo, esses produtos começam a colmatar os vazios e poros da pasta, esgotando, assim, a capacidade de acomodação deles pela estrutura interna da pasta; como consequência, pode-se iniciar a geração de tensões internas no material que são suportadas pelas regiões inalteradas da pasta de cimento; a partir do momento em que a região inalterada quimicamente não consegue mais suportar as tensões de tração geradas pelos produtos formados, o fenômeno de expansão começa a se desenvolver nos concretos.

Com base nas afirmações relatadas anteriormente, pode-se justificar o comportamento distinto observado entre os concretos preparados com escória de alto-forno (CP40 e CP60) e o de referência (CPII). As análises resultantes das inspeções visuais e táteis realizadas nos concretos (ver item 4.2.1), bem como as com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (ver item 4.2.3), revelaram que a quantidade de poros nos concretos CPII foi sempre superior à quantidade de poros observada nos concretos CP40 e CP60, havendo, assim, espaço para acomodar os produtos neoformados. Além disso, tais análises permitiram constatar que as argamassas extraídas destes últimos concretos se apresentavam menos densas, mais frágeis, com certa pulverulência, e ainda com a presença de microfissuras na matriz, característica que pode contribuir para acelerar a expansão do sistema, segundo Petrov e Tagnit-Hamou (2004).

Essas características, com exceção das microfissuras, não foram observadas nos concretos CPII. Conclui-se, portanto, que a microestrutura interna dos concretos preparados com a escória de alto-forno (CP40 e CP60) contribuiu para que a expansão se desenvolvesse de forma mais rápida e mais intensa nesses concretos, chegando a superar o valor de 0,04% aos 1029 dias de idade. Sabe-se que esse é o número preconizado pelas normas americana ASTM C-1293:2001 e brasileira NBR 15577:2008 como limite aceitável para a expansão resultante da reação álcali-agregado no concreto até 1 ano de idade. É óbvio que as duas manifestações patológicas são distintas, mas, no caso do ataque interno por sulfatos, decorrente da oxidação dos sulfetos, uma expansão nessa intensidade, mesmo ocorrendo em um período superior ao definido pelas normas supracitadas, já pode promover efeitos deletérios na microestrutura do concreto, afetando assim a estabilidade e a durabilidade do material. Tal afirmação será comprovada por meio dos resultados obtidos com as inspeções visuais realizadas nas superfícies externas dos corpos-de-prova prismáticos e dos ensaios para determinar as propriedades elastomecânicas dos concretos investigados, ao longo do tempo, ambos descritos nos próximos itens deste trabalho (item 4.2.7 e item 4.2.8).

Constata-se ainda que, após aproximadamente 1900 dias (quase aos 5 anos de idade), as expansões estão tendendo à estabilização, o que provavelmente pode ser devido ao próprio consumo das fases aluminatos da pasta de cimento e à redução da quantidade de íons sulfato liberados pela oxidação dos sulfetos, já que esses estão se alterando ao longo do tempo. Assim sendo, esses fatores podem ter contribuído para a redução da dinâmica do processo existente. Também se acredita que o principal efeito deletério decorrente da expansão, ou seja, a formação de microfissuras no sistema, pode estar contribuindo para a estabilidade, já que novos “espaços” são criados no interior da pasta, os quais podem provocar a redução na intensidade da expansão em determinado período. Entretanto, com o passar do tempo, esses “espaços” podem ser preenchidos por produtos que serão formados enquanto os íons sulfato estiverem disponíveis no sistema e assim o processo expansivo poderá continuar. Além do mais, as microfissuras podem propiciar o surgimento de outros fenômenos patológicos, os quais em conjunto com o ataque interno por sulfatos podem acelerar a deterioração do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Com objetivo de verificar estatisticamente a influência do tipo de aglomerante hidráulico sobre o fenômeno de expansão dos concretos investigados na *Etapa 1*, realizou-se uma análise de variância (ANOVA) nas idades de 385 dias e 2038 dias, que corresponderiam, respectivamente, a aproximadamente 1 ano e 5 anos. A primeira idade foi escolhida

propositalmente, pois se sabe que as normas americana ASTM C-1293:2001 e brasileira NBR 15577:2008 prescrevem como limite para investigar o potencial deletério de agregados empregados em concreto por meio da expansão a idade de 1 ano. Quanto à última idade, o objetivo da análise foi verificar se haveria alguma alteração do resultado anterior em uma idade mais avançada, representada neste estudo por 5 anos (2038 dias de idade).

Os resultados obtidos por meio da análise estatística de variância (ANOVA) estão apresentados na Tabela 14, na qual os valores de “F calculados” (Fcal) foram comparados com os valores de “F tabelados” (Ftab) para um nível de significância de 5%. O valor de Ftab é igual a $\alpha = 0,05 F(v_1, v_2)$, obtidos na tabela contida no Apêndice J, sendo v_1 e v_2 os graus de liberdade do efeito avaliado e do resíduo, respectivamente.

Tabela 14: Análise de variância para as expansões dos concretos preparados para a *Etapa 1*.

Efeito	Idade	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab	Resultado
Tipo de aglomerante hidráulico	± 1 ano (385 dias)	0,000280	2	0,000140	5,05	4,46	Significativo
Erro (resíduo)		0,000222	8	0,000028	-	-	-
Tipo de aglomerante hidráulico	± 5 e ½ anos (2038 dias)	0,000382	2	0,000191	8,56	5,14	Significativo
Erro (resíduo)		0,000134	6	0,000022	-	-	-

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = Grau de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não.

Com base nos resultados obtidos com as análises de variâncias, constata-se que existe diferença significativa entre o tipo de aglomerante nas idades analisadas, para um nível de significância de 0,05. Em outras palavras, os aglomerantes utilizados revelaram exercer influência sobre o fenômeno de expansão, ao longo do tempo, de forma diferenciada. Adicionalmente, com o objetivo de verificar se existe homogeneidade dos concretos investigados, foi realizado o teste de Duncan, com comparação múltipla das médias, sendo os resultados expostos na Tabela 15, apresentada a seguir.

Tabela 15: Agrupamento das expansões referentes aos concretos preparados para a *Etapa 1* pelo método de Duncan.

Concreto				Grupo 1	Grupo 2
Tipo de aglomerante hidráulico	Sigla	Idade	Expansão (Média)		
CP II-F-32	CPII	± 1 ano (385 dias)	0,014571		****
CP II-F-32+ 40%EAF	CP40		0,024651	****	
CP II-F-32 + 60%EAF	CP60		0,025549	****	
CP II-F-32	CPII	± 5 e ½ anos (2038 dias)	0,036194		****
CP II-F-32 + 40%EAF	CP40		0,048503	****	
CP II-F-32 + 60%EAF	CP60		0,052096	****	

Na Tabela 15, pode-se verificar que os resultados indicaram agrupamento das médias (GRUPO 1) para os concretos preparados com o aglomerante CP II-F-32 com substituição parcial pela escória de alto-forno, empregada como adição mineral, nos teores de 40% e 60%, sendo esses, respectivamente, CP40 e CP60, revelando que não há diferença significativa entre eles. O CPII, no entanto, encontra-se em um grupo distinto nas idades analisadas.

Ao se analisarem de forma global os resultados apresentados anteriormente, verifica-se que a escória de alto-forno, independentemente da concentração utilizada no aglomerante hidráulico CP II-F-32, não desempenhou um efeito benéfico, ou melhor, não contribuiu para minimizar o fenômeno de expansão decorrente da formação de produtos deletérios oriundos da oxidação dos sulfetos. Fica claro, portanto, que sob as condições impostas pela *Etapa 1* do programa experimental, ou seja, agregados com teor de 3,89% de sulfetos de ferro e submetidos a uma temperatura igual a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa igual ou superior a 90%, a melhor opção seria o emprego do aglomerante CP II-F-32, sem a incorporação desse tipo de adição mineral.

Conforme relatado anteriormente, procedimentos similares para investigar o comportamento expansivo dos concretos da *Etapa 1*, por meio de modelagem matemática, foram adotados para avaliar cada concreto moldado também na *Etapa 2*. Apenas os resultados experimentais referentes ao concreto preparado com o aglomerante CP IV-32, no entanto, foram possíveis de serem ajustados por meio de uma curva. Do ponto de vista matemático, os resultados relativos aos demais concretos não permitem nenhum tipo de ajuste aceitável, não sendo, portanto, obtidas as equações apropriadas.

O concreto preparado com o aglomerante CP IV-32 referente à *Etapa 2* apresentou

comportamento semelhante aos concretos da *Etapa 1*, do tipo exponencial, sendo o ajuste realizado pela equação apresentada a seguir:

$$y = a.(1 - \exp(-b.x)) \quad (16)$$

Em que:

y = expansão (em %);

x= tempo (em dias).

Na Tabela 16, estão descritos os parâmetros a, b e R² do ajuste realizado para o concreto CP IV-32 investigado e, na Figura 104, estão apresentados graficamente os pontos referentes a todos os resultados experimentais obtidos para cada concreto moldado para a *Etapa 2* e a curva ajustada para o concreto CPIV.

Tabela 16: Parâmetros determinados no ajuste para o concreto CPIV preparado para a *Etapa 2*.

Concreto		Parâmetros			Equação
Aglomerante hidráulico	Sigla	a	b	R ²	y = a.(1 - exp(-b.x))
CP IV-32	CPIV	0,0317	0,0023	0,674	Expansão= 0,0317 (1 - exp(-0,0023 Id))

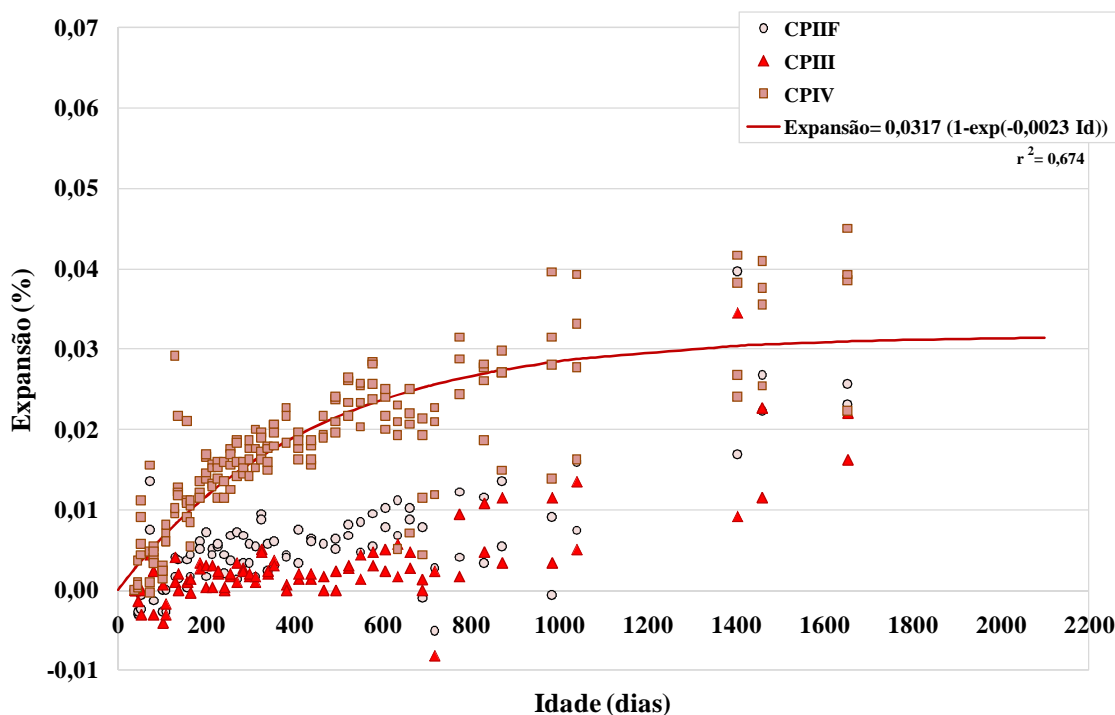


Figura 104: Resultados experimentais das expansões referentes a cada concreto moldado para a *Etapa 2* e a curva de ajuste para o CPIV.

Observa-se, primeiramente, ao se analisar a Figura 104, um comportamento bastante semelhante entre os concretos preparados com CP II-F-32 (CPIIF) e os com CP III-40-RS (CPIII): praticamente todos os valores referentes às expansões determinadas com o ensaio são (pontos ◻ e ▲) inferiores a 0,01% até os 1029 dias de idade. Diferentemente, os valores concernentes ao concreto preparado com CP IV-32, ou seja, os pontos azuis que se destacam visivelmente no gráfico, revelaram um crescimento gradual da expansão ao longo do tempo, como pode se notar com o auxílio da curva de ajuste, sendo o valor dessa em torno de 0,03% aos 1029 dias. As análises decorrentes das inspeções visuais e táteis, como também as análises no microscópio eletrônico de varredura e por difração de raios X realizadas nos concretos investigados na *Etapa 2*, podem ajudar a explicar o que realmente acarretou a diferença observada com relação às expansões.

As análises visuais (a olho nu) e táteis realizadas ao longo do tempo nos concretos preparados com CP IV-32 possibilitaram constatar que as argamassas extraídas desses se apresentavam mais densas, mais homogêneas, mais compactas e mais resistentes, ao se comparar com as argamassas dos demais concretos moldados para *Etapa 2*. Além disso, os poucos poros observados nas argamassas eram de dimensões ínfimas, estando a maior parte deles vazia.

Tais características também foram evidenciadas ao se realizar a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nesse concreto aos 1095 dias de idade (3 anos). Essa análise, em nível microestrutural, também permitiu identificar alguns poros parcialmente preenchidos por cristais de etringita e totalmente preenchidos com produtos sugestivos da reação álcali-agregado (RAA), sendo esses produtos identificados por meio de microanálises.

Os cristais de etringita observados sempre se apresentavam curtos e geralmente maciços, morfologia típica do produto resultante do ataque por sulfatos quando formado em ambientes restritos, segundo Mehta (1976). A presença de etringita foi detectada, ao longo do tempo, pelas análises de difração de raios X, sendo que sua formação pode ter sido favorecida pela elevada concentração de óxidos de alumínio (12,97%), ou seja, de íons aluminatos detectados na composição do CPIV e de íons sulfato liberados com oxidação dos sulfetos, mesmo em baixa concentração nos agregados.

As literaturas referentes ao ataque por sulfatos e à reação álcali-agregado afirmam que os produtos resultantes desses fenômenos patológicos podem ser extremamente expansivos sob condições adequadas. Segundo Lério (1998), a formação de cristais de etringita pode gerar um aumento de volume de aproximadamente 227% em relação aos compostos que deram origem a esse produto. Quanto ao aumento de volume devido à formação do gel da RAA, ou melhor, a intensidade da expansão que o gel pode gerar no concreto, esse está condicionado a vários fatores, dentre eles, elevada umidade no ambiente (HASPARYK, 1999).

Outro produto observado com o auxílio da MEV com certa frequência, principalmente sobre a superfície dos agregados alterados e também misturado entre os fragmentos do agregado deteriorado e a argamassa do concreto, foi um conjunto de densas acículas em cuja composição química se detectou a presença do elemento ferro (ver Figura 94). Tem-se o conhecimento de que outros produtos resultantes da oxidação dos sulfetos podem promover uma variação volumétrica muito significativa em relação ao mineral sulfetado presente no sistema, como por exemplo, os sulfatos de ferro hidratados, os quais foram também encontrados nas barragens de Graus e Tavàscan, localizadas na Espanha (BÉRUBÉ et al., 1986; CASANOVA et al., 1996b, 1997). Por motivos desconhecidos, infelizmente as microanálises realizadas não detectaram a presença de outros elementos químicos que pudessem identificar algum desses produtos no concreto CPIV. Nem mesmo com a difração de raios X (DRX) foi possível identificar qualquer produto em que o elemento ferro estivesse presente. Mas não se descarta a hipótese de que a formação dos produtos contendo ferro em

sua composição possa ter contribuído também para intensificar a expansão, ao longo do tempo, nos concretos preparados com CP IV-32, já que eles não foram identificados nos demais concretos pertencentes à *Etapa 2*.

De forma similar, como já constatado anteriormente para os concretos CP40 e CP60 da *Etapa 1*, o bom estado da microestrutura interna do concreto CPIV impossibilitou a acomodação “passiva” dos produtos. Portanto, por falta de espaço, a formação e o crescimento desses ao longo do tempo podem ter promovido maior expansão do material. Provavelmente, a expansão se tornou mais intensa devido à interação entre o ataque interno por sulfatos e a possível reação álcali-agregado, como já constatado em outros estudos por Shayan e Ivanusec (1996) e por Araújo (2008). Deve-se ainda acrescentar a esses dois fatores, a ineficiência da cinza volante ao ataque interno por sulfatos, comportamento também evidenciado por Taylor (1997), mas no ataque clássico por sulfatos. Em relação à reação álcali-agregado, sabe-se que essa adição mineral normalmente apresenta bom desempenho frente a este fenômeno patológico.

Com relação ao bom desempenho do concreto CP III-40-RS (CPIII) frente à expansão, vários fatores podem ter contribuído para esse resultado. O primeiro deles certamente pode estar relacionado com a baixa concentração de íons sulfato no sistema, haja vista que o teor de sulfetos presentes no agregado era inferior a 0,60% e esses estavam pouco oxidados, conforme revelado pela microscopia ótica. O segundo fator relaciona-se à quantidade de íons aluminatos no sistema. De acordo com as análises químicas realizadas nos aglomerantes empregados na *Etapa 2*, o CPIII continha uma quantidade de óxidos de alumínio inferior em torno de 43% em relação ao CPIV. Esse resultado confirma que havia uma quantidade menor de aluminatos necessários para formar a etringita no concreto CPIII, o que justificaria as suas menores expansões. Isso pode ser endossado pela difração de raios X (DRX), que detectou no CPIII a presença de gipsita em todas as idades analisadas neste estudo, sendo esta formada em sistemas com alta concentração de íons sulfato (THAULOW; JAKOBSEN, 1997; MEHTA; MONTEIRO, 2008). A formação da gipsita em concentração superior à da etringita poderia explicar a baixa expansão constatada no concreto CPIII.

Finalmente, quanto ao concreto preparado com CP II-F-32 (CPIIF), esse apresentava a microestrutura mais adequada para o crescimento e a acomodação dos produtos resultantes do ataque interno por sulfatos, etringita e gipsita, detectadas pelo MEV e/ou pela DRX, sem causar expansão: a presença de inúmeros poros de maiores dimensões ao se comparar com os

observados nos demais concretos da *Etapa 2*. Esse sistema possuía também uma elevada concentração da fase hidróxido de cálcio, já que o aglomerante não continha em sua composição nenhum tipo de adição mineral, além da presença dos íons sulfato e aluminatos, o que favoreceu a formação de cristais de etringita. A alta concentração de cristais de etringita, longos e delgados, que preenchiam, de forma total ou parcial, os poros e vazios do concreto CPIIF, como verificado por meio do microscópio eletrônico de varredura, pode ter contribuído para que a expansão desse concreto fosse maior que a do CPIII, apesar de essa diferença não ser tão expressiva ou significativa, como comprovado estatisticamente a seguir (ver Tabela 18).

É relevante relatar que, após os 1029 dias de idade, durante a realização dos ensaios para determinar as expansões dos concretos investigados, constatou-se uma incoerência ou uma grande dispersão entre as leituras referentes a cada concreto. Provavelmente, isso ocorreu em decorrência da instabilidade de algum dos pinos fixados nas superfícies dos concretos, já que alguns deles tiveram de ser colados por terem se soltado ao longo dos ensaios.

Tendo como objetivo verificar estatisticamente a influência do tipo de aglomerante hidráulico sobre o fenômeno de expansão do concreto investigado na *Etapa 2*, realizou-se uma análise de variância nas idades de 353 dias e aos 1643 dias, que corresponderiam, respectivamente, a aproximadamente 1 ano e 5 anos. A escolha das idades para as análises estatísticas (ANOVA) obedeceu aos mesmos critérios adotados e relatados anteriormente para os concretos da *Etapa 1*, sendo os resultados obtidos apresentados pela Tabela 17, a seguir.

Tabela 17: Análise de variância para as expansões dos concretos preparados para a *Etapa 2*.

Efeito	Idade	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab	Resultado
Tipo de aglomerante hidráulico	± 1 ano (353 dias)	0,000497	2	0,000248	126,79	5,79	Significativo
Erro (resíduo)		0,000010	5	0,000002	-	-	-
Tipo de aglomerante hidráulico	± 4 e ½ anos (1643 dias)	0,000660	2	0,000330	29,05	6,94	Significativo
Erro (resíduo)		0,000045	4	0,000011	-	-	-

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = Grau de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não.

Com base nos resultados obtidos com as análises de variâncias, constata-se que existe diferença significativa entre o tipo de aglomerante hidráulico, nas idades analisadas, para um

nível de significância de 0,05. Em outras palavras, os aglomerantes utilizados revelaram exercer influência diferenciada sobre o fenômeno de expansão, ao longo do tempo. Adicionalmente, com o objetivo de verificar se existe homogeneidade dos concretos investigados, foi realizado o teste de Duncan com comparação múltipla das médias, sendo os resultados expostos na Tabela 18.

Tabela 18: Agrupamento das expansões referentes aos concretos preparados para a *Etapa 2* pelo método de Duncan.

Concreto				Grupo 1	Grupo 2
Tipo de aglomerante hidráulico	Sigla	Idade	Expansão (Média)		
CP III-40-RS	CPIII	± 1 ano (353 dias)	0,003385	****	
CP II-F-32	CPIIF		0,004576	****	
CP IV-32	CPIV		0,019721		****
CP II-F-32	CPIIF	± 4 e ½ anos (1643 dias)	0,019126	****	
CP III-40-RS	CPIII		0,024385	****	
CP IV-32	CPIV		0,040964		****

Na Tabela 18, pode-se verificar que os resultados indicaram dois distintos agrupamentos resultantes das médias obtidas. O primeiro grupo (GRUPO 1), concernente aos concretos preparados com CP II-F-32 (CPIIF) e aos preparados com CP III-40-RS (CPIII), as médias das expansões foram bem inferiores às médias do segundo grupo (GRUPO 2), em que o concreto preparado com CP IV-32 (CPIV) foi incluído. Portanto, em resumo, a análise indica que não há diferença significativa entre os aglomerantes CPIIF e CPIII.

Para uma visualização geral do comportamento dos concretos moldados para *Etapa 1* e *Etapa 2*, estão ilustradas, na Figura 105, a seguir, as curvas ajustadas, bem como os resultados experimentais referentes à expansão de cada concreto investigado.

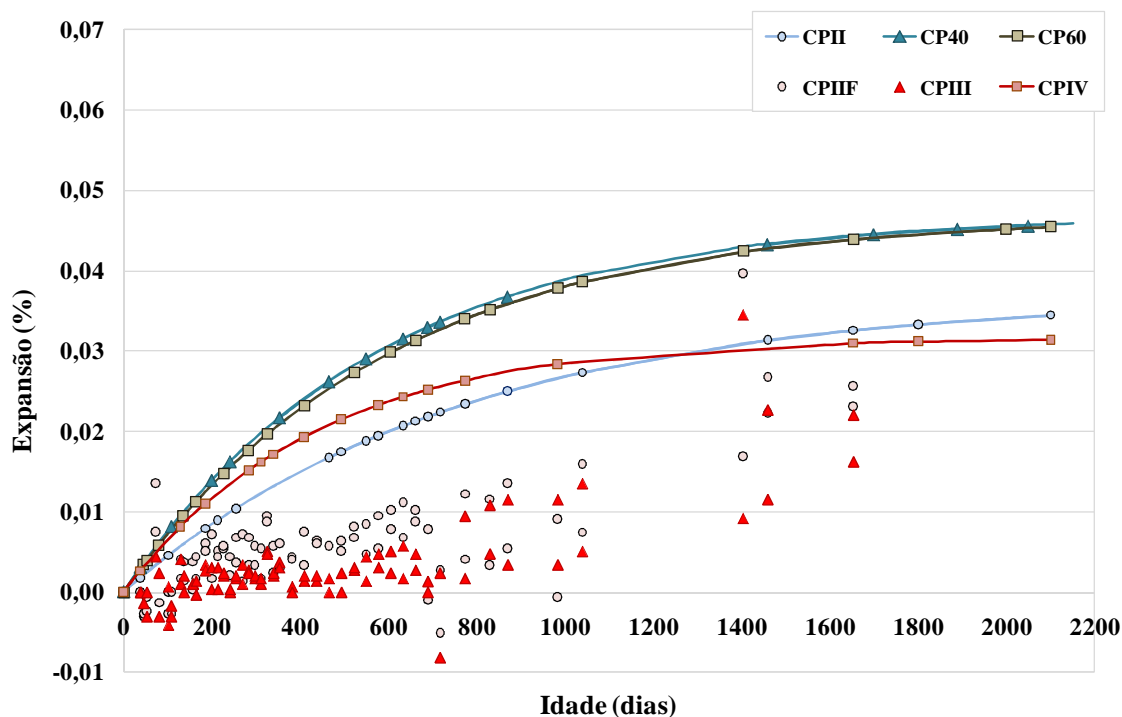


Figura 105: Expansão dos concretos moldados para a *Etapa 1* e *Etapa 2* do programa experimental.

Ao se observar o gráfico, ilustrado pela Figura 105, conclui-se que a expansão decorrente do ataque interno por sulfatos está diretamente relacionada ao teor de sulfetos contidos no agregado empregado para a confecção do concreto e à concentração de íons aluminato presente no aglomerante hidráulico utilizado, e também à microestrutura interna do concreto, ou seja, à densidade de sua matriz. Assim sendo, quanto maior for a concentração de sulfetos e de íons aluminato presentes no concreto, maior será a expansão. Esse fenômeno, entretanto, pode se intensificar quanto mais densa for a microestrutura interna desse sistema, ou seja, quanto mais homogêneo, mais compacto e menos poroso for o concreto.

Todos os valores referentes às variações lineares, ou seja, às expansões obtidas de cada concreto investigado, estão dispostos em tabelas apresentadas no Apêndice L.

4.2.7 Inspeção Visual nas Superfícies Externas dos Concretos

O objetivo da inspeção visual nos corpos-de-prova prismáticos referentes a cada concreto moldado foi o de diagnosticar ao longo do tempo as principais manifestações patológicas decorrentes do processo de oxidação dos sulfetos contidos nos agregados utilizados em suas

composições.

Inicialmente, já aos 78 dias de idade, pequenos pontos de oxidação foram observados sobre as superfícies dos concretos preparados para a **Etapa 1** da pesquisa, ou seja, CII, CP40 e CP60. Ao longo dos 2038 dias ou cerca de 6 anos de idade, tal manifestação acentuou-se, sendo constatado visualmente nesses concretos o surgimento de outras manifestações patológicas típicas do processo de oxidação dos sulfetos, como:

- ▶ manchas de ferrugem sobre as superfícies;
- ▶ eflorescências brancas superficiais;
- ▶ desagregação ou deterioração do material.

Importante relatar que as manifestações patológicas descritas, anteriormente, foram muito mais intensas justamente nos concretos preparados com aglomerantes em cuja composição a escória de alto-forno moída foi empregada como adição mineral em substituição parcial ao aglomerante de referência (CP II-F-32), ou seja, no CP40 e CP60.

Nos concretos referentes à **Etapa 2**, a saber, CIIIF, CIIII e CIIIV, nenhuma das manifestações patológicas descritas anteriormente foi observada até os 1643 dias de idade, ou seja, até aproximadamente 5 anos. As superfícies externas desses concretos encontram-se em perfeito estado.

As fotografias (Figura 106 até a Figura 113) apresentadas a seguir registram as principais características visuais ou manifestações patológicas concernentes ao processo de oxidação dos sulfetos observadas apenas nos concretos da **Etapa 1**.



Figura 106: CP60 aos 78 dias de idade: superfície do concreto esbranquiçada e com pequenos pontos de oxidação.



Figura 107: CP40 aos 1337 dias de idade: superfície do concreto com aspecto esbranquiçado, com pontos de oxidação e manchas de ferrugem.



Figura 108: CP40 aos 1337 dias de idade: superfície do concreto coberta por pó de coloração marrom e branca (eflorescência branca) e pontos de oxidação.



Figura 109: CP40 aos 1421 dias de idade: superfície do concreto esfarelado ou desintegrando.



Figura 110: CPM aos 1653 dias de idade: pequena região da aresta do prisma de concreto lascada e coberta por eflorescência branca.



Figura 111: CP60 aos 1653 dias de idade: aresta do prisma de concreto coberta por produtos de coloração marrom, indicando deterioração da pasta de cimento.

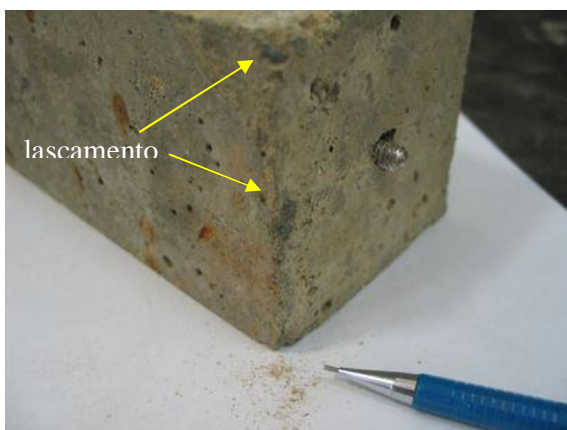


Figura 112: CP60 aos 2038 dias de idade: superfície do concreto com tonalidade amarronzada, com manchas de ferrugem, arestas corroídas e desintegrando-se ao simples toque.



Figura 113: CP60 aos 2038 dias de idade: superfície do concreto com manchas de ferrugem e com arestas lascadas ou corroídas.

Os pontos e as manchas de ferrugem visualizadas nas superfícies dos concretos da *Etapa 1* indicam que ocorreu a formação de compostos à base de ferro, como os hidróxidos de ferro, já que tais produtos são responsáveis por esse tipo de manifestação patológica, de acordo com os pesquisadores Steger e Desjardins (1978), Casanova et al. (1997) e Bromley (2003). Provavelmente, o hidróxido formado em decorrência das reações de oxidação dos sulfetos de ferro, principalmente daqueles contidos nos agregados próximos à superfície do concreto, é a goetita, pois essa foi identificada nas análises realizadas pela MEV.

A outra manifestação patológica observada, porém de forma menos intensa quanto às manchas de ferrugem nas superfícies dos concretos, foi a eflorescência branca, constatada

também em várias estruturas de concreto confeccionadas com agregados contendo sulfetos (AYORA et al., 1998; ARAÚJO, 2008). Sabe-se que os sulfetos, ao sofrerem o processo de oxidação, liberam sais de sulfato, como por exemplo, o sulfato de ferro (FeSO_4) e o sulfato de cobre (CuSO_4) (ZHOU et al., 2006). Esses produtos formados, e que possivelmente aderiram à superfície dos agregados, ao serem solubilizados, podem ter sido lixiviados para a superfície externa dos corpos-de-prova de concretos. O principal fator para esse fenômeno se desenvolver estava disponível no sistema, qual seja, a presença de água, ou melhor, de uma elevada umidade na câmara úmida. Além disso, como já relatado anteriormente nas análises visuais e táteis (4.2.1) e pelo MEV (4.2.3), não se pode descartar que as microfissuras observadas nos agregados e nas argamassas dos concretos, resultantes da oxidação dos sulfetos, tenham contribuído para que a umidade penetrasse no interior do material, propiciando, assim, que todo o processo se desencadeasse.

Apesar de não ter sido verificado, a presença de fissuras nas superfícies externas dos concretos, a formação dos produtos resultantes da oxidação dos sulfetos, como a goetita, etringita e gipsita, e a presença de microfissuras nos agregados e na argamassa do concreto podem ter afetado de forma deletéria a microestrutura do material. Certamente, a concentração desses produtos pode não ter sido suficiente para promover a fissuração do concreto. De qualquer forma, ao serem formados em regiões próximas às camadas superficiais, principalmente nas arestas do corpo-de-prova de concreto, e sendo produtos expansivos, podem promover um esforço de tração nessas regiões, o que resultaria na microfissuração, a qual pode levar ao lascamento superficial do concreto, com subsequente remoção desse material, como registrado pelas Figuras 110, 112 e 113.

Outra explicação para a remoção, o lascamento ou a deterioração observada nos concretos pode estar relacionada com a formação da gipsita, detectada pela termogravimetria e DRX. De acordo com vários pesquisadores, entre eles Santhanam et al. (2001), a formação desse composto pode promover a redução da rigidez e da resistência do concreto, podendo levá-lo à deterioração. Além disso, tal fenômeno pode ser consequência das reações químicas de descalcificação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) pelo ataque interno por sulfatos, já que essas fases hidratadas são consideradas responsáveis pela resistência da pasta de cimento (TAYLOR, 2007).

4.2.8 Propriedades Elastomecânicas dos Concretos

O comportamento dos concretos investigados em relação à resistência mecânica frente ao ataque interno por sulfatos é apresentado e avaliado a seguir. Experiências reais de campo revelam que a deterioração e a perda de resistência do concreto oriundas do ataque por sulfatos geralmente são mais importantes do que a expansão e a fissuração desse material quando investigado em estudos de laboratórios (TAYLOR, 1997). As análises apresentadas anteriormente, concernentes às inspeções visuais nas superfícies externas dos concretos, corroboram a primeira parte dessa afirmação, já que várias manifestações patológicas resultantes do ataque interno por sulfatos decorrentes da oxidação dos sulfetos foram constatadas. É de conhecimento que algumas dessas manifestações podem comprometer o desempenho e a durabilidade de uma estrutura de concreto.

4.2.8.1 Resistência à compressão

As médias dos resultados provenientes do ensaio para avaliar a resistência à compressão de todos os concretos investigados pelo programa experimental, tanto da *Etapa 1* quanto da *Etapa 2*, ao longo do tempo, estão apresentadas na Tabela 19. Deve-se relatar que o Teste de Dixon, prescrito na norma americana ASTM E 178-02, foi utilizado para diagnosticar os valores espúrios dentre os resultados individuais de cada concreto, sendo esses eliminados do cálculo da média.

Tabela 19: Resultados da média das resistências à compressão obtidos para os concretos investigados.

Ensaio com corpos-de-prova cilíndricos 10 cm x 20 cm			Resistência à compressão (MPa)						
			Idade (dias)						
Aglomerante hidráulico		Sigla do Concreto	28	90	182	365	510	728	1095
Etapa 1	CP II-F-32	CPII	35,2	40,9	45,9	-	51,9	-	58,8
	CP II-F-32 + 40%EAF	CP40	37,8	41,3	43,2	-	50,1	-	56,0
	CP II-F-32 + 60%EAF	CP60	30,3	38,7	43,0	-	48,8	-	53,0
Etapa 2	CP II F-32	CPIIF	33,1	35,6	37,8	36,4	-	37,0	40,7
	CP III-40-RS	CPIII	32,2	39,0	41,1	37,4	-	43,6	44,7
	CP IV-32	CPIV	33,2	38,6	38,4	39,7	-	37,7	38,0

Constata-se que, independentemente do tipo de aglomerante utilizado, os concretos moldados para a *Etapa 1* apresentaram valores referentes à resistência à compressão sempre superiores aos determinados para os concretos moldados para a *Etapa 2*. Além disso, tais valores crescem de forma gradativa e acentuada ao longo do tempo. O mesmo comportamento, entretanto, não é observado nos concretos da *Etapa 2*. Uma hipótese para esse comportamento diferenciado pode estar relacionado diretamente com alguma manifestação patológica resultante do processo de oxidação dos sulfetos.

Para uma melhor interpretação dos resultados referentes à resistência à compressão dos concretos moldados para a *Etapa 1*, algumas análises estatísticas foram realizadas, sendo apresentadas a seguir. Posteriormente, são tecidas análises mais detalhadas, bem como justificativas para os principais resultados determinados.

Apresenta-se, primeiramente, o melhor modelo matemático determinado para representar o comportamento da resistência à compressão de cada concreto moldado para a *Etapa 1* ao longo do tempo, o qual foi obtido após a realização de várias tentativas de ajuste para os resultados referentes a essa propriedade, sendo sua equação descrita abaixo:

$$y = 1/(a + b x^c) \quad (17)$$

Em que:

$y = f_c$ = resistência à compressão (em MPa);

$x = I_d$ = idade (em dias).

Na Tabela 20, estão descritos os parâmetros a , b , c e R^2 dos ajustes para os concretos investigados na *Etapa 1* e, na Figura 114, estão apresentados graficamente as curvas ajustadas e os respectivos resultados experimentais referentes a cada concreto.

Tabela 20: Parâmetros determinados nos ajustes das resistências à compressão de cada concreto preparado na *Etapa 1*.

Concreto		Parâmetros				Equação
Aglomerante hidráulico	Sigla	a	b	c	R ²	$y = 1/(a + b x^c)$
CP II-F-32	CPII	-0,007	0,050	-0,107	0,947	$f_c = 1/(-0,007 + 0,050 Id^{-0,107})$
CP II-F-32 + 40%EAF	CP40	-0,103	0,140	-0,020	0,902	$f_c = 1/(-0,103 + 0,140 Id^{-0,020})$
CP II-F-32 + 60%EAF	CP60	0,015	0,071	-0,413	0,946	$f_c = 1/(0,015 + 0,071 Id^{-0,413})$

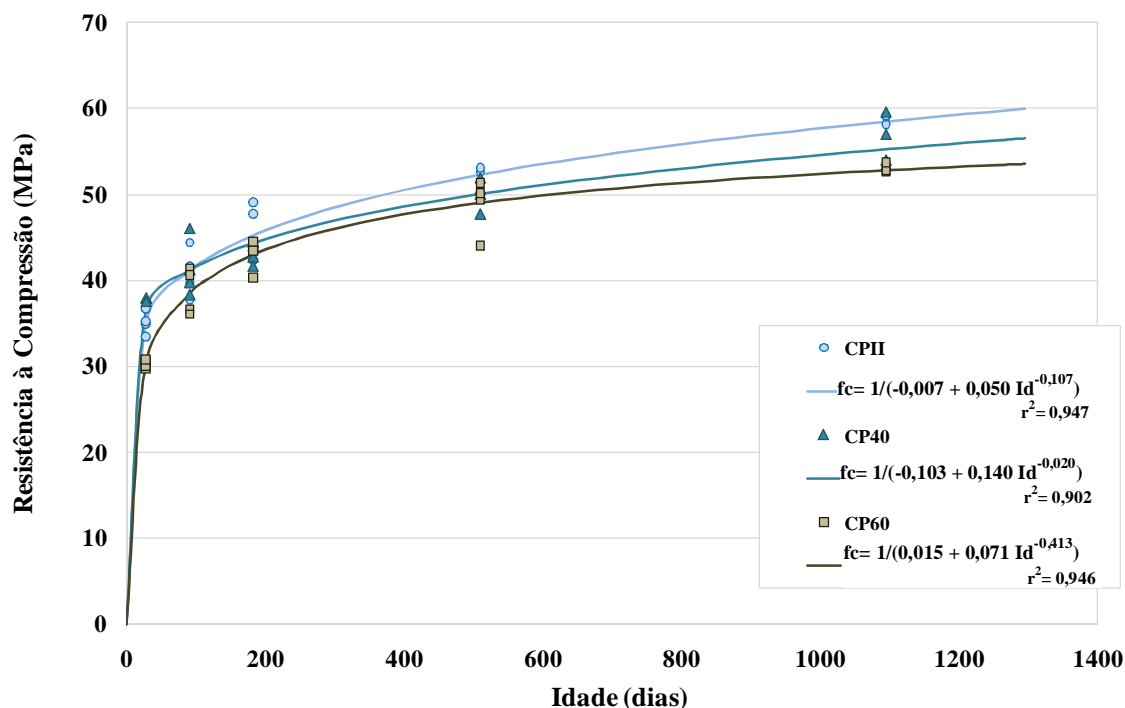


Figura 114: Resistência à compressão: curvas de ajuste para os resultados experimentais referentes a cada concreto moldado para a *Etapa 1*.

A partir da Figura 114, observa-se o crescimento gradativo e acentuado, ao longo do tempo, da resistência à compressão dos concretos preparados para a *Etapa 1*. Não poderia ser esperado outro comportamento, haja vista que as análises realizadas por meio da microscopia ótica revelaram intensa oxidação dos sulfetos, que resultou na formação de produtos expansivos, como a etringita e gipsita, identificadas pela microscopia eletrônica de varredura, pela difração de raios X e pela termogravimetria. Além desses, outros produtos resultantes da própria oxidação dos sulfetos também foram encontrados pela microscopia ótica e eletrônica de varredura, a saber, óxidos e hidróxidos de ferro.

Sabe-se que a formação dos produtos relatados anteriormente no interior de poros ou quando depositados nos vazios da argamassa, como também na interface pasta/agregado, podem colmatar esses espaços, promovendo um ganho de resistência (GOMIDES, 2001; ARAÚJO, 2008). Quando se esgota, no entanto, a capacidade de acomodação deles, pode-se iniciar a fissuração do concreto, a qual propiciará a entrada de outros agentes agressivos ao interior do material ou, como no caso deste estudo, de agentes aceleradores do processo de oxidação dos minerais: umidade e oxigênio. Assim, como ainda existem sulfetos sãos, ou inalterados, nos agregados, de acordo com as análises no microscópio ótico, a oxidação desses pode vir a ocorrer com o tempo e novos produtos podem ser formados. Com o decorrer desse processo, as tensões internas podem se intensificar, provocando provavelmente redução gradativa da capacidade de resistência do concreto (AL-AMOUDI et al., 1995; GOMIDES, 2001). Entretanto, na presente pesquisa, esse comportamento não foi observado até a idade avaliada.

Com o objetivo de verificar estatisticamente a influência tanto do tipo de aglomerante quanto da idade sobre a resistência à compressão dos concretos investigados na *Etapa 1*, realizou-se uma análise de variância, cujos resultados se apresentam na Tabela 21.

Tabela 21: Análise de variância dos valores correspondentes a resistência à compressão dos concretos preparados para a *Etapa 1* nas idades definidas.

Efeito	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Tipo de aglomerante hidráulico	146,5	2	73,2	15,36	3,22	Significativo
Idade	2988,6	4	747,1	156,65	2,59	Significativo
Tipo de aglomerante hidráulico x Idade	71,5	8	8,9	1,87	2,17	Não significativo
Erro (resíduo)	200,3	42	4,8	-	-	-

$$R^2_{\text{mod}} = 0,943$$

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = Grau de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não.

Com base nos resultados obtidos com a análise de variância, constata-se que existe diferença significativa entre o tipo de aglomerante, ou seja, eles não são semelhantes entre si, e também entre as idades analisadas para um nível de significância de 0,05. Isso significa que cada uma dessas variáveis (efeitos) independentes, tomadas isoladamente, exerce influência sobre a resistência à compressão.

Com relação à interação entre as duas variáveis analisadas, o resultado apresentado não indica uma sinergia entre elas, demonstrando que o efeito que uma variável exerce sobre a resistência à compressão independe da outra variável associada a ela.

Por fim, a análise de variância mostrou, por meio do valor resultante do coeficiente de determinação do modelo adotado ($R^2_{\text{mod}} = 0,943$), que 94% da variação total dos resultados de resistência à compressão podem ser explicados pelo modelo, ou seja, pelas variáveis adotadas.

Adicionalmente, com o objetivo de verificar se existe homogeneidade dos concretos investigados em relação ao tipo de aglomerante, foi realizado o teste de Duncan com comparação múltipla das médias, sendo os resultados expostos na Tabela 22, a seguir.

Tabela 22: Agrupamento das resistências à compressão dos concretos preparados para a *Etapa 1* pelo método de Duncan em relação ao tipo de aglomerante hidráulico.

Concreto			Grupo 1	Grupo 2
Tipo de aglomerante hidráulico	Sigla	Resistência à compressão (Média - MPa)		
CP II-F-32 + 60%EAF	CP60	42,2		****
CP II-F-32	CPII	45,9	****	
CP II-F-32 + 40%EAF	CP40	46,1	****	

Com o auxílio da Tabela 22, verifica-se que os resultados experimentais relativos a cada concreto resultaram em médias muito próximas; mesmo assim, dois agrupamentos distintos foram obtidos. O primeiro grupo (GRUPO 1), relativo aos concretos CPII e CP40, apresentou médias das resistência à compressão superiores, em torno de 9%, em relação à média obtida para o concreto CP60 disposto no segundo grupo (GRUPO 2). Em resumo, não há diferença significativa entre o CPII e CP40 frente à resistência à compressão.

Após a apresentação de todos os resultados e análises sucintas relativas à propriedade analisada nos concretos da *Etapa 1*, fica mais fácil justificar o comportamento observado para cada concreto. De acordo com a análise estatística (ver Tabela 22), os aglomerantes empregados no CPII e CP40 não possuem diferença significativa entre si, motivo pelo qual os concretos apresentaram o mesmo comportamento quanto à resistência, quando utilizados com agregados contendo sulfetos. Entretanto, é necessário cautela com relação a esses resultados. O ganho de resistência do CPII, até os 1095 dias de idade, provavelmente ocorreu em função

do aumento da concentração de produtos formados, etringita, em seus poros, como verificado pelo MEV e comprovado pela DRX e pela termogravimetria. Portanto, o ataque interno por sulfatos pode ter contribuído apenas para aumentar a resistência mecânica do concreto, ou seja, não se iniciou a fase crítica do ataque, haja vista que as argamassas do CII ainda estavam densas e menos microfissuradas, em relação ao CP40, como já constatado pelo MEV.

Com relação ao CP40, esperava-se, caso não houvesse o ataque por sulfatos, que os valores referentes à resistência desse concreto fossem inferiores aos do CII (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Portanto, na situação estudada, o ataque interno por sulfatos no CP40 já aos 28 dias de idade promoveu um efeito “aparentemente” benéfico, ou seja, um ganho de resistência. Isso provavelmente decorreu da formação de etringita e gipsita, produtos identificados pela DRX. As análises termogravimétricas também revelaram a presença desses dois produtos em conjunto com C-S-H, cuja concentração nos concretos com escória se tornou maior em relação ao CII após os 182 dias, justamente na idade em que a resistência do CP40 passa a ser numericamente inferior à desse concreto. Certamente, a intensificação do ataque interno por sulfatos no concreto CP40 pode ter influenciado para que a resistência desse concreto não superasse a do CII. Tal afirmação pode ser facilmente comprovada por intermédio das imagens realizadas pelo MEV, bem como pelas análises táteis, nas quais foi possível constatar a fragilidade e a pulverulência das argamassas do CP40, o que se deve provavelmente à descalcificação do C-S-H. Evidencia-se, portanto, que a microestrutura interna desse concreto já se encontrava afetada pelo ataque interno por sulfatos. Conclui-se, desse modo, que a escória escolhida e empregada com agregados contendo elevada concentração de sulfetos (3,89%) não desempenhou o seu papel, ou seja, não foi eficiente frente ao ataque interno por sulfatos.

Para confirmar a afirmação precedente, pode-se analisar o desempenho do CP60, em cuja composição um teor mais alto de escória foi utilizado (60%). Verifica-se que esse concreto apresentou sempre os menores valores para a resistência, provavelmente uma consequência da menor concentração de hidróxidos de cálcio no sistema, o que levaria os íons sulfatos a atacarem os C-S-H, fases consideradas responsáveis pela resistência da pasta. Isso fica mais evidente com as inspeções visuais realizadas nas superfícies externas dos concretos preparados com escória, nas quais se constataram as piores manifestações patológicas decorrentes desse fenômeno deletério, a saber, a desintegração ou a deterioração do material, que se intensificaram exatamente no CP60 (ver Figura 111 até a Figura 113).

Os resultados apresentados anteriormente comprovam que o ensaio de resistência à compressão não foi adequado, ou melhor, não foi o mais apropriado para avaliar o ataque interno por sulfatos, como também constatado por Irassar (1990), Souza (2006) e Araújo (2008).

O mesmo procedimento adotado para interpretar os resultados referentes à resistência à compressão dos concretos da *Etapa 1* foi aplicado para os concretos referentes à *Etapa 2*. Primeiro, são apresentadas algumas análises estatísticas e depois são tecidas análises mais consistentes para os principais resultados determinados, bem como as possíveis justificativas para o comportamento decorrente desses resultados sobre cada concreto investigado.

Várias tentativas de ajuste para os resultados referentes à resistência à compressão também foram feitas para os concretos moldados para *Etapa 2*. Os resultados experimentais dos concretos CPIIF e CPIV, no entanto, não permitiram um ajuste apropriado. Do ponto de vista matemático, nenhum tipo de curva de ajuste pôde caracterizar de forma precisa, com bom ajuste, o comportamento da resistência desses concretos. O modelo que se mostrou adequado para um único concreto cujos resultados foram possíveis de ser ajustados, ou seja, o CPIII, é apresentado a seguir:

$$y = 1/(a + b x^c) \quad (18)$$

Em que:

$y = f_c$ = resistência à compressão (em MPa);

$x = Id$ = idade (em dias).

Na Tabela 23, estão descritos os parâmetros a , b , c e R^2 do ajuste para o concreto CPIII investigado na *Etapa 2* e, na Figura 115, estão apresentados os respectivos resultados experimentais referentes a cada concreto e à curva ajustada do CPIII.

Tabela 23: Parâmetros determinados no ajuste da resistência à compressão do CPIII preparado para a *Etapa 2*.

Concreto		Parâmetros				Equação
Aglomerante hidráulico	Sigla	a	b	c	R^2	$y = 1/(a + b x^c)$
CP III-40-RS	CPIII	0,021	0,044	-0,470	0,682	$f_c = 1/(0,021 + 0,044 Id^{-0,470})$

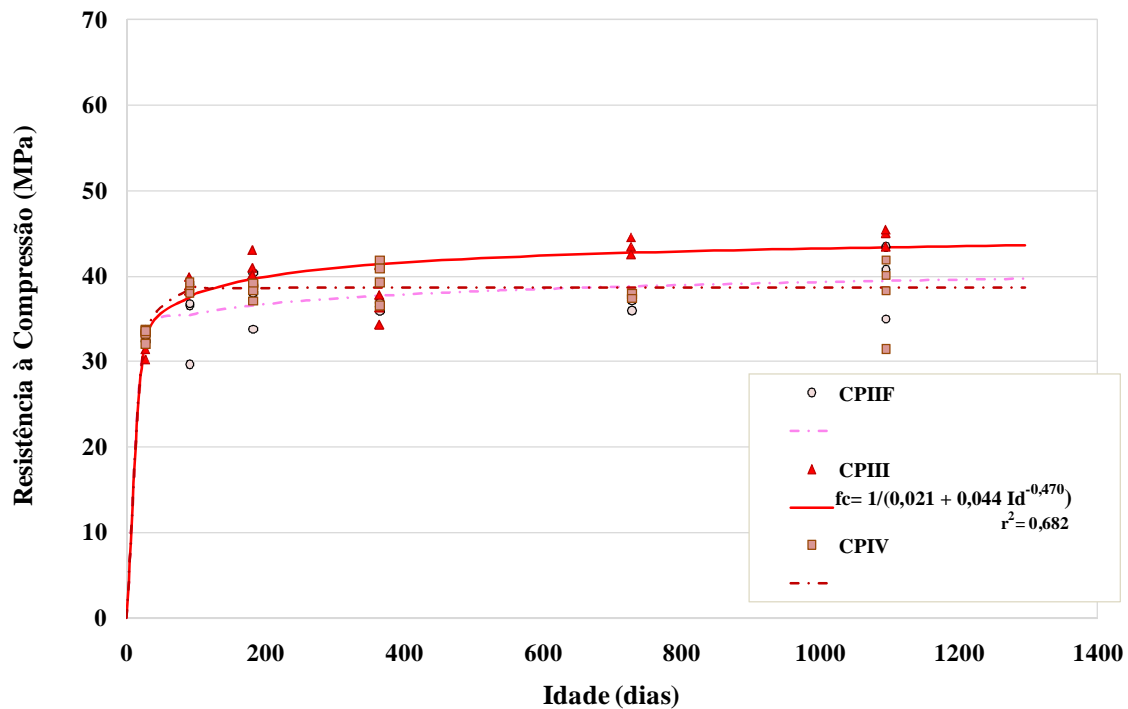


Figura 115: Resistência à compressão: resultados experimentais referentes a cada concreto preparado para a *Etapa 2* e à curva de ajuste do CPIII.

Nota-se, por meio da Figura 115, que o concreto CPIII apresenta as maiores resistências, ao longo do tempo, em relação aos demais concretos moldados para a *Etapa 2*. Além disso, a curva de ajuste referente a esse concreto revela uma tendência à estabilização da resistência à compressão a partir dos 728 dias de idade. Com relação ao CPIIF e CPIV, constata-se um comportamento bastante similar entre esses concretos, sendo observada também uma tendência à estabilização da resistência à compressão a partir de 365 dias de idade.

Com objetivo de verificar estatisticamente a influência tanto do tipo de aglomerante quanto da idade sobre a resistência à compressão dos concretos investigados na *Etapa 2*, realizou-se uma análise de variância, cujos resultados estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24: Análise de variância dos valores correspondentes à resistência à compressão dos concretos preparados para a *Etapa 2* nas idades definidas.

Efeito	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab	Resultado
Tipo de aglomerante hidráulico	94,27	2	47,14	8,55	3,20	Significativo
Idade	455,44	5	91,09	16,51	2,42	Significativo
Tipo de aglomerante hidráulico x Idade	149,30	10	14,93	2,71	2,04	Significativo
Erro (resíduo)	253,74	46	5,52	-	-	-

$$R^2_{\text{mod}} = 0,725$$

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = Grau de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não.

Com base nos resultados obtidos com a análise de variância, constata-se que existe diferença significativa entre o tipo de aglomerante, ou seja, eles não são semelhantes entre si, e também entre as idades analisadas para um nível de significância de 0,05. Isso denota que cada uma dessas variáveis (efeitos) independentes, tomadas isoladamente, exerce influência sobre a resistência à compressão.

Com relação à interação entre as duas variáveis analisadas, o resultado apresentado indica uma sinergia entre elas, demonstrando que o efeito que uma variável exerce sobre a resistência à compressão depende da outra variável associada a ela.

Por fim, a análise de variância mostrou, por meio do valor resultante do coeficiente de determinação do modelo adotado ($R^2_{\text{mod}} = 0,725$), que 73% da variação total dos resultados de resistência à compressão podem ser explicados pelo modelo, ou seja, pelas variáveis adotadas.

Adicionalmente, com o objetivo de verificar se existe homogeneidade dos concretos investigados em relação ao tipo de aglomerante foi realizado o teste de Duncan com comparação múltipla das médias, sendo os resultados expostos na Tabela 25, a seguir.

Tabela 25: Agrupamento das resistências à compressão dos concretos preparados para a *Etapa 2* pelo método de Duncan.

Concreto			Grupo 1	Grupo 2
Tipo de aglomerante hidráulico	Sigla	Resistência à compressão (Média - MPa)		
CP II-F-32	CPIIF	36,8	****	
CP IV-32	CPIV	37,5	****	
CP III-40-RS	CPIII	39,3		****

Pode se verificar, por meio dos resultados apresentados Tabela 25, que não há diferença significativa entre o CPIIF e CPIV em relação à propriedade analisada. Os resultados experimentais relativos a cada concreto resultaram em médias muito próximas; mesmo assim, dois agrupamentos distintos foram obtidos na *Etapa 2*. O primeiro grupo (GRUPO 1), concernente aos concretos CPIIF e CPIV, apresentou médias das resistências à compressão inferiores, em torno de 5%, ao se comparar com a média obtida para o concreto CPIII disposto no segundo grupo (GRUPO 2).

São relatadas, a seguir, as justificativas para os principais resultados obtidos por meio das análises realizadas. De acordo com a Figura 115, a resistência referente ao CPIII cresce de forma gradativa ao longo do tempo, apresentando-se sempre superior em relação aos demais concretos da *Etapa 2*. É interessante comentar que esse crescimento não ocorreu de forma tão acentuada, como constatado nos concretos da *Etapa 1*. Provavelmente, a baixa concentração de sulfetos no agregado associada a pouca oxidação desses minerais, ao longo do tempo, tenha contribuído para tal comportamento, conforme diagnosticado pelas análises realizadas pelo microscópio ótico (ver Figura 53 e Figura 54). Essas características seriam as principais responsáveis pela tendência à estabilização da resistência do CPIII no tempo (Figura 115). Para endossar tal afirmação, as análises realizadas por meio do microscópio eletrônico de varredura nas argamassas extraídas do CPIII revelaram que essas estavam densas e homogêneas e que poucos poros observados continham em seu interior uma baixa concentração de produtos. Apesar de a DRX ter identificado a presença de etringita e gipsita no CPIII, nada se pode relatar sobre a concentração real desses produtos; mas, tomando-se como base a ínfima expansão apresentada por este concreto ao longo do tempo, era provavelmente baixa. Tais evidências confirmam que, sob as condições prescritas na *Etapa 2*, o CPIII apresentou um bom desempenho frente ao ataque interno por sulfatos.

Com relação aos CPIIF e CPIV, foi exatamente nesses concretos que os produtos decorrentes do ataque interno por sulfatos, como a etringita, se evidenciaram de forma mais expressiva quando comparado com o CPIII, de acordo as imagens realizadas pelo MEV. As análises por DRX também identificaram esse produto nos CPIIF e CPIV e a presença de gipsita apenas no CPIIF, ao longo do tempo, ambos resultantes da oxidação dos sulfetos, como comprovado pela microscopia ótica. A elevada concentração de cristais de etringita formados nos poros e vazios do CPIIF, visualizados por meio do MEV (ver Figura 83 e Figura 84), pode ter contribuído para aumentar a resistência desse concreto ao longo do tempo. Entretanto, o ganho de resistência no CPIIF foi bem inferior ao se comparar como os concretos da *Etapa 1*. De qualquer forma, o aumento de resistência constatado no CPIIF pode também estar diretamente relacionado à colmatação dos poros, pois, de acordo com o MEV, as características microestruturais, mais especificamente a densidade da matriz desse concreto, não era melhor do que a referente ao CPIV. Isso pode justificar a análise estatística apresentada pela Tabela 25, a qual revelou que não existe diferença significativa entre o CPIIF e o CPIV. Deve-se complementar, em função da tendência de estabilização da resistência do CPIIF, que a concentração de sulfetos presente (0,56%) não foi suficiente para promover o desenvolvimento de um intenso ataque interno por sulfatos, motivo pelo qual não se constatou a expansão ou outra típica manifestação patológica decorrente do processo de oxidação dos minerais sulfetados nesse concreto, conforme constatado anteriormente.

Com relação ao CPIV, outros produtos além da etringita foram encontrados pelo MEV, como produto sugestivo da reação álcali-agregado preenchendo alguns poros e na interface pasta/agregado, além de produtos aciculares, curtos e densos, contendo em sua composição química o elemento ferro, principalmente entre os agregados fragmentados. Esses produtos podem ter causado um intenso esforço de tração interna na densa argamassa do CPIV (ver Figura 89), o que pode ter afetado a microestrutura desse concreto, comprometendo, desse modo, sua resistência mecânica. Os valores dispostos na Tabela 19 podem corroborar tal afirmação, ao revelarem que a resistência do CPIV manteve-se praticamente constante ao longo do tempo avaliado. Provavelmente, a resistência mecânica desse concreto estava comprometida nas primeiras idades, em consequência do ataque interno por sulfatos, não podendo se desconsiderar a interferência da reação álcali-agregado. Evidencia-se, mais uma vez, que a cinza volante não desempenhou o papel inerente a uma adição mineral frente ao ataque por sulfatos, como já verificado por Taylor (1997).

Para uma análise geral do comportamento dos concretos moldados tanto para a *Etapa 1* quanto para a *Etapa 2*, em relação à resistência à compressão, foi elaborado o gráfico da Figura 116, apresentada a seguir.

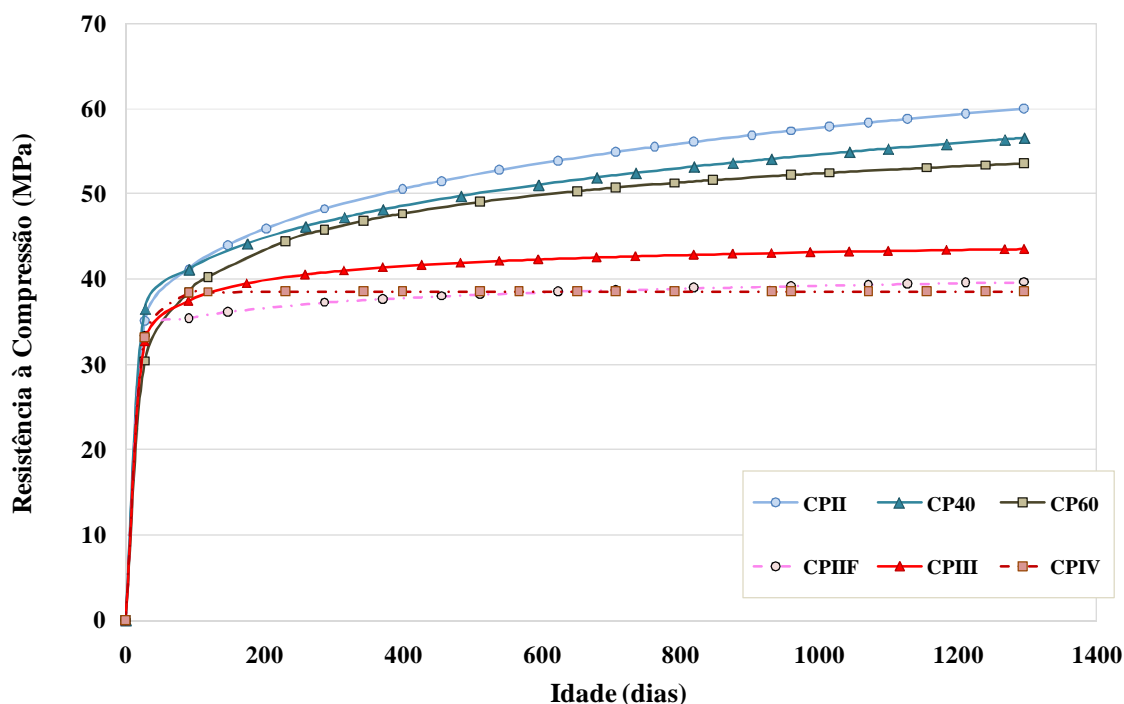


Figura 116: Resistência à compressão: resultados experimentais e as curvas de ajuste referentes aos concretos da *Etapa 1* e *Etapa 2* do programa experimental.

Ao se visualizar a Figura 116, constata-se que os concretos referentes à *Etapa 1* apresentam maiores resistências em relação aos concretos da *Etapa 2*. E, como já relatado, as composições dos materiais ou as dosagens empregadas para a confecção de todos os concretos foram praticamente similares. Ao se analisarem, de forma conjunta, todos os resultados apresentados anteriormente, pode-se concluir que a diferença tão acentuada entre as resistências dos concretos da *Etapa 1* e as dos concretos da *Etapa 2* deve-se principalmente à concentração de sulfetos no agregado. Isso pode ser comprovado ao se comparar o desempenho dos concretos preparados com o mesmo aglomerante, ou seja, o CP II-F-32 nas duas etapas do programa experimental. Constatou-se que aos 1095 dias de idade, contrastando com os 28 dias, os concretos CII confeccionados para a *Etapa 1*, com agregados contendo 3,89% de sulfetos, e os CIIIF referentes à *Etapa 2*, preparados com agregados com 0,56% de sulfetos, apresentaram um ganho de resistência em torno de 67% e 23%, respectivamente. Verifica-se ainda na mesma figura que a resistência do CII cresce ao longo do tempo,

tendendo a não estabilizar até a idade analisada. Tal comportamento, como já relatado, pode ser explicado pelo intenso ataque interno por sulfatos.

Com relação à resistência do CPIIF, essa se estabiliza durante as idades analisadas. Algumas imagens obtidas pelo microscópio ótico aos 1095 dias permitiram observar que os poucos sulfetos contidos nesse concreto se encontravam pouco oxidados (ver Figura 53). Diferentemente, os sulfetos observados nos concretos CPII, na mesma idade analisada, apresentavam-se em intenso estágio de oxidação, sendo também encontrados alguns minerais ainda inalterados, como verificado durante as análises no MEV (ver Figura 64).

Para efeito apenas de comparação, já que os aglomerantes não são do mesmo tipo, mas apresentam composição química similar, a mesma análise foi feita entre os concretos CP60 e CPIII, pertencentes, respectivamente, à *Etapa 1* e à *Etapa 2* do programa experimental. Esses concretos foram preparados com aglomerantes em cuja composição praticamente o mesmo teor de escória foi empregado. Verificou-se que o ganho de resistência aos 1095 dias de idade, contrastando com os 28 dias, para o CP60, foi em torno de 79%, enquanto para o CPIII foi de apenas 39%, ou seja, praticamente a metade. Conclui-se, portanto, que quanto maior a concentração de sulfetos no agregado, maior pode ser a concentração de produtos resultantes da oxidação desses minerais, o que pode interferir diretamente sobre a resistência do concreto.

Para finalizar, acredita-se que as alterações físicas sofridas pelo próprio agregado, resultantes da oxidação dos sulfetos, antes de ser utilizado nos concretos moldados para a *Etapa 2*, constatadas por meio dos ensaios de caracterização do material (3.3.2), podem ter contribuído para reduzir a resistência desses concretos, quando comparados com os da *Etapa 1*. É de conhecimento que a resistência do agregado geralmente não é um fator determinante na resistência do concreto. Entretanto, a composição mineralógica, o tamanho, a forma, a textura, a distribuição granulométrica e a porosidade do agregado podem, sim, influenciar a resistência do concreto no estado endurecido (VOGT, 2006). Pode-se concluir, portanto, que a qualidade dos agregados é fundamental, já que representam entre 70% a 80% do volume do concreto.

4.2.8.2 Módulo de elasticidade

As médias dos resultados provenientes do ensaio para avaliar o módulo de elasticidade de todos os concretos investigados pelo programa experimental, tanto da *Etapa 1* quanto da

Etapa 2, ao longo do tempo, estão apresentadas na Tabela 26. Deve-se relatar que o Teste de Dixon, prescrito na norma americana ASTM E 178-02, foi utilizado para diagnosticar os valores espúrios dentre os resultados individuais concernentes a cada concreto, sendo esses eliminados do cálculo da média.

Tabela 26: Resultados da média dos módulos de elasticidade obtidos para os concretos investigados.

Ensaio com corpos-de-prova cilíndricos 10 cm x 20 cm			Módulo de elasticidade (GPa)						
			Idade (dias)						
Aglomerante hidráulico		Sigla	28	90	182	365	510	728	1095
Etapa 1	CP II-F-32	CPII	28,8	30,3	40,6	-	36,7	-	34,2
	CP II-F-32 + 40%EAF	CP40	26,2	33,5	39,9	-	36,3	-	38,7
	CP II-F-32 + 60%EAF	CP60	26,6	32,3	40,5	-	30,2	-	36,3
Etapa 2	CP II-F-32	CPIIF	20,2	22,1	22,1	33,8	-	25,5	25,8
	CP III-40-RS	CPIII	19,8	23,9	24,8	29,7	-	25,7	28,4
	CP IV-32	CPIV	18,6	19,4	20,0	21,1	-	27,5	23,8

Os valores referentes aos módulos dos concretos, apresentados na Tabela 26, não seguem uma tendência única, já que crescem e decrescem, de forma aleatória, ao longo do tempo, comportamento geralmente atípico. Provavelmente, a formação de produtos decorrentes da oxidação dos sulfetos é um dos fatores responsáveis por tal comportamento, já que esses produtos podem causar microfissuração interna, característica que pode afetar diretamente o módulo de elasticidade.

Algumas análises estatísticas foram realizadas para auxiliar na interpretação dos resultados referentes ao módulo de elasticidade dos concretos moldados para a **Etapa 1**, sendo apresentadas a seguir. Posteriormente, as análises e as justificativas para os principais resultados determinados são relatadas.

Várias tentativas de ajuste foram feitas para os resultados obtidos com o ensaio para determinação do módulo de elasticidade realizados nos concretos da **Etapa 1**. Entretanto, os resultados experimentais dos concretos CPII e CP60 não permitiram um ajuste apropriado. Do ponto de vista matemático, nenhum tipo de curva de ajuste pôde caracterizar de forma precisa o comportamento referente ao módulo desses concretos. O modelo que se mostrou adequado para o único concreto, cujos resultados foram possíveis de ser ajustados, ou seja, o CP40 foi representado pela equação descrita a seguir:

$$y = 1/(a + b x^c) \quad (19)$$

Em que:

$y = E_c$ = módulo de elasticidade (em GPa);

$x = Id$ = idade (em dias).

Na Tabela 27, estão descritos os parâmetros a , b , c e R^2 do ajuste para o CP40 investigado na *Etapa 1* e, na Figura 117, estão apresentados graficamente os resultados experimentais referentes a cada concreto e à curva de ajuste do CP40.

Tabela 27: Parâmetros determinados no ajuste do módulo de elasticidade do CP40 preparado na *Etapa 1*.

Concreto		Parâmetros				Equação
Aglomerante hidráulico	Sigla	a	b	c	R^2	$y = 1/(a + b x^c)$
CP II-F-32 + 40%EAF	CP40	0,026	1,083	-1,342	0,757	$E_c = 1/(0,026 + 1,083 Id^{-1,342})$

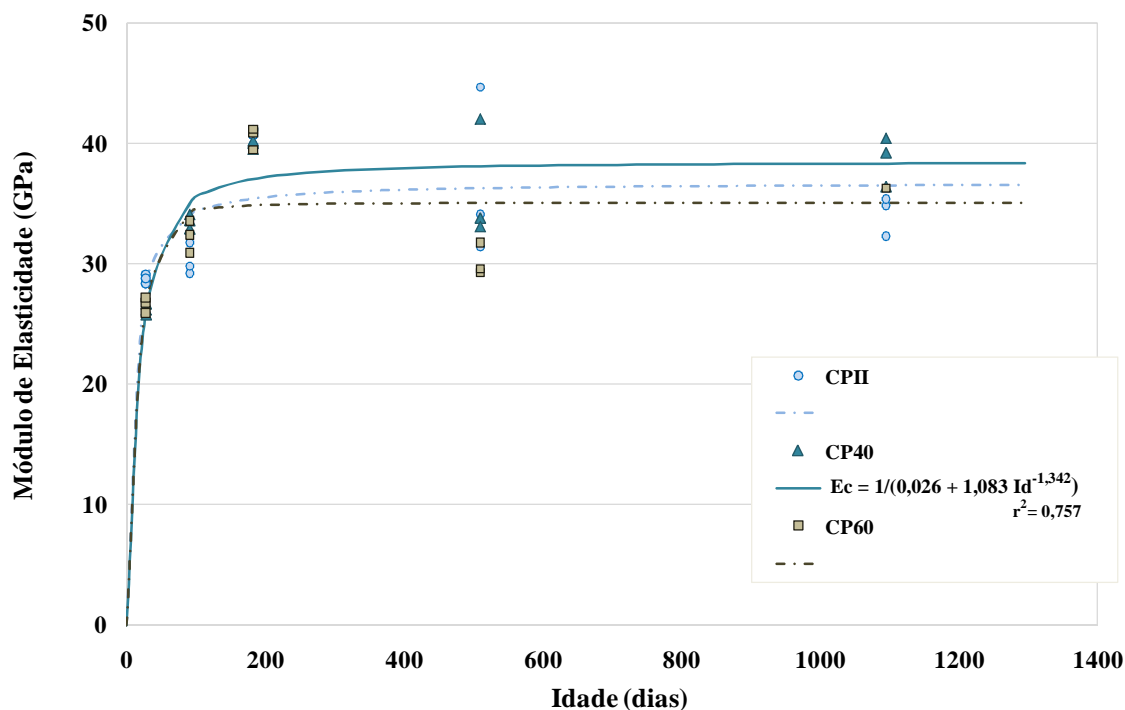


Figura 117: Módulo de elasticidade: os resultados experimentais e as curvas de ajustes para os resultados experimentais referentes a cada concreto preparado para a *Etapa 1*.

Pela Figura 117, nota-se que, somente após os 90 dias de idade, o comportamento relativo aos CPII, CP40 e CP60 se difere, porém, de forma não tão expressiva. Além disso, constata-se uma tendência à estabilização, no tempo, dessa propriedade nos três concretos investigados.

Com objetivo de verificar estatisticamente a influência tanto do tipo de aglomerante quanto da idade sobre o módulo de elasticidade dos concretos investigados na *Etapa 1*, realizou-se uma análise estatística de variância (ANOVA), cujos resultados estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28: Análise de variância dos valores correspondentes ao módulo de elasticidade dos concretos preparados para a *Etapa 1* nas idades definidas.

Efeito	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab	Resultado
Tipo de aglomerante hidráulico	21,30	2	10,65	1,74	3,33	Não significativo
Idade	857,50	4	214,38	34,94	2,70	Significativo
Tipo de aglomerante hidráulico x Idade	114,43	8	14,30	2,33	2,28	Significativo
Erro (resíduo)	177,92	29	6,14	-	-	-

$$R^2_{\text{mod}} = 0,849$$

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = Grau de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não.

Com base nos resultados obtidos com a análise de variância, constata-se que não existe diferença significativa entre o tipo de aglomerante, ou seja, eles são semelhantes entre si para um nível de significância de 0,05. Já com relação às idades analisadas, existe diferença significativa entre elas, ou seja, o comportamento do módulo pode ser alterado ao longo do tempo.

Em relação à interação entre as duas variáveis analisadas, o resultado apresentado indica que não há uma sinergia entre elas, demonstrando que o efeito que uma variável exerce sobre o módulo de elasticidade independe da outra variável associada a ele.

Por fim, a análise de variância mostrou, por meio do valor resultante do coeficiente de determinação do modelo adotado ($R^2_{\text{mod}} = 0,849$), que 85% da variação total dos resultados do módulo de elasticidade podem ser explicados pelo modelo, ou seja, pelas variáveis adotadas.

Adicionalmente, com o objetivo de verificar se existe homogeneidade dos concretos investigados em relação ao tipo de aglomerante, foi realizado o teste de Duncan com comparação múltipla das médias, sendo os resultados expostos na Tabela 29.

Tabela 29: Agrupamento dos módulos de elasticidade dos concretos preparados para a *Etapa 1* pelo método de Duncan.

Concreto			Grupo 1
Tipo de aglomerante hidráulico	Sigla	Módulo de elasticidade (Média – GPa)	
CP II-F-32 + 60%EAF	CP60	33,0	****
CP II-F-32	CPII	34,1	****
CP II-F-32 + 40%EAF	CP40	34,9	****

De acordo com o método de Duncan (Tabela 29) e conforme já constatado pela análise apresentada na Tabela 28, os aglomerantes empregados na *Etapa 2* não apresentam diferenças significativas entre si para o módulo.

As análises relatadas anteriormente permitem afirmar que, independentemente do aglomerante utilizado, o módulo foi comprometido pela alta concentração de sulfetos no agregado empregado na confecção destes. Provavelmente, dois fenômenos podem ter contribuído para este comportamento. Primeiro, o ataque interno por sulfatos, que resultou na formação de produtos na interface pasta/agregado (Figura 82). Segundo, as alterações físicas e mineralógicas no agregado, promovidas pela oxidação dos sulfetos ao longo do tempo, conforme constatadas pelas imagens realizadas pelo microscópio ótico e eletrônico de varredura. Neste último, foi possível verificar a intensidade da alteração dos agregados extraídos dos concretos: eles estavam fissurados, corroídos ou completamente fragmentados aos 1095 dias (Figura 64 a Figura 69). Entretanto, esses dois fenômenos, em conjunto, ainda não foram capazes de afetar de forma expressiva o módulo, ou seja, não foram suficientes, no período avaliado, para promover a redução ou a queda dessa propriedade, como seria o esperado no caso de reações expansivas (BRUNETAUD et al., 2008). Essa afirmação justificaria o comportamento das curvas de ajuste referentes ao módulo de cada concreto, ou seja, a estabilização dessa propriedade após os 182 dias, conforme a Figura 117. Devem-se considerar também as alterações intrínsecas ao processo de oxidação dos sulfetos, ainda não conhecidas.

O mesmo procedimento adotado para interpretar os resultados referentes ao módulo de elasticidade nos concretos da *Etapa 1* foi aplicado para os concretos referentes à *Etapa 2*. Primeiro, são apresentadas algumas análises estatísticas e depois são descritas análises mais consistentes para os principais resultados determinados, bem como as possíveis justificativas para o comportamento decorrente desses resultados sobre cada concreto investigado.

Também foram feitas várias tentativas de ajuste para os resultados referentes ao módulo obtidos nos concretos moldados para *Etapa 2*. No entanto, os resultados experimentais concernentes ao concreto CPIIF não permitiram um ajuste apropriado. Do ponto de vista matemático, nenhum tipo de curva de ajuste pôde caracterizar de forma precisa o comportamento do módulo desse concreto. O modelo que se mostrou adequado para os demais concretos, a saber, CPIII e CPIV, cujos resultados foram possíveis de ser ajustados, foi o representado pela equação apresentada a seguir:

$$y = 1/(a + b x^c) \quad (20)$$

Em que:

$y = E_c$ = módulo de elasticidade (em GPa);

$x = I_d$ = idade (em dias).

Na Tabela 30, estão descritos os parâmetros a , b , c e R^2 dos ajustes para CPIII e CPIV investigados na *Etapa 2* e, na Figura 118, estão apresentados graficamente os resultados experimentais referentes a cada concreto.

Tabela 30: Parâmetros determinados nos ajustes do módulo de elasticidade para CPIII e CPIV preparados na *Etapa 2*.

Concreto		Parâmetros				Equação
Aglomerante hidráulico	Sigla	a	b	c	R^2	$y = 1/(a + b x^c)$
CP III-40-RS	CPIII	0,035	0,191	-0,741	0,694	$E_c = 1/(0,035 + 0,191 I_d^{-0,741})$
CP IV-32	CPIV	-0,182	0,255	-0,020	0,613	$E_c = 1/(-0,182 + 0,255 I_d^{-0,020})$

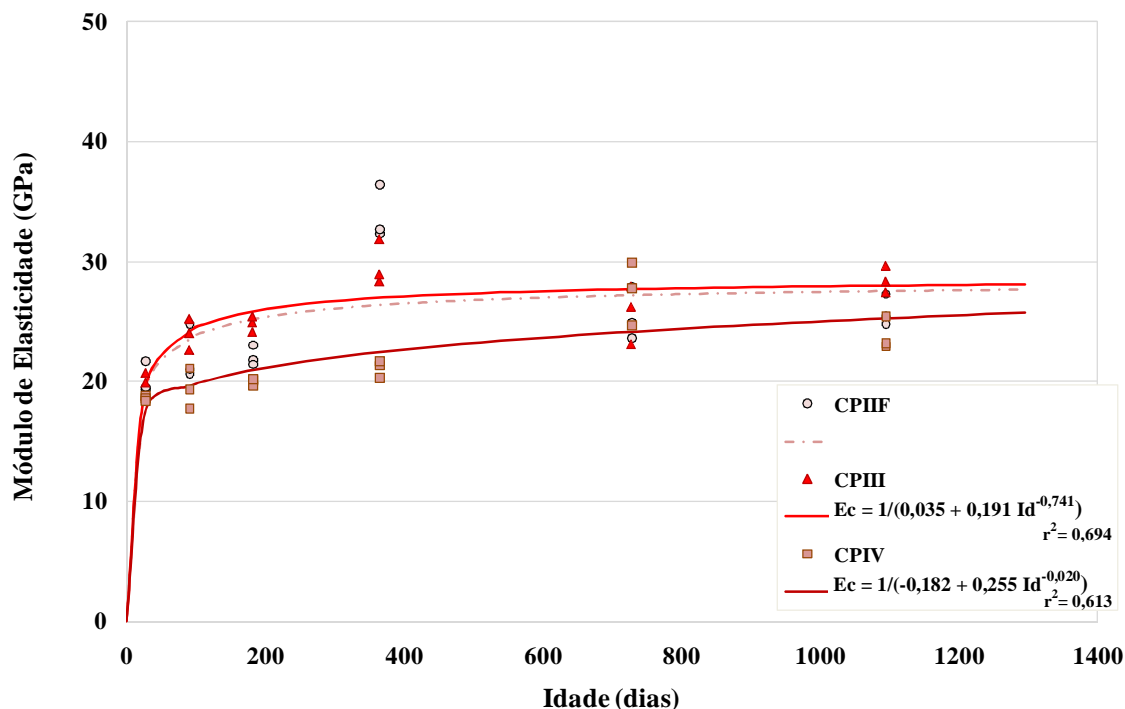


Figura 118: Módulo de elasticidade: os resultados experimentais e as curvas de ajustes para os resultados experimentais referentes a cada concreto preparado para a *Etapa 2*.

Nota-se pela Figura 118 uma tendência à estabilização dessa propriedade nos concretos CPIIF e CPIII. Deve-se comentar que esses concretos foram os que apresentaram as menores expansões ao longo de tempo (Figura 104). Esses resultados evidenciam que o processo de oxidação dos sulfetos pode ter comprometido o módulo de elasticidade desses concretos, principalmente devido às alterações microestruturais promovidas no agregado antes de ele ser utilizado na confecção dos concretos moldados para a *Etapa 2*, conforme apresentado no item 3.3.2. As imagens realizadas pelo microscópio ótico e eletrônico de varredura revelaram que a maioria desses agregados se encontrava fissurada (ver Figura 67 e Figura 68), sendo que alguns deles continham produtos sobre suas superfícies ou dispostos entre suas fissuras (ver Figura 67). Com relação ao CPIV, verifica-se que o módulo desse concreto é inferior em relação aos demais concretos dessa etapa. Entretanto, essa propriedade cresce ao longo do tempo, com tendência à estabilização. É interessante relatar que foi justamente nesse concreto que as expansões cresceram de forma expressiva ao longo do tempo, com uma tendência à estabilização desse fenômeno em torno de 1400 dias de idade. Provavelmente, os produtos formados no CPIV, cuja estrutura interna se apresentava mais densa, mais homogênea, sem

pulverulência e com pouquíssimas microfissuras aos 1095 dias de idade, não foram ainda suficientes para comprometer negativamente o seu módulo de elasticidade.

Com o objetivo de verificar estatisticamente a influência tanto do tipo de aglomerante quanto da idade sobre o módulo dos concretos investigados na *Etapa 2*, realizou-se uma análise de variância, cujos resultados estão apresentados na Tabela 31.

Tabela 31: Análise de variância dos valores correspondentes ao módulo de elasticidade dos concretos preparados para a *Etapa 2* nas idades definidas.

Efeito	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab	Resultado
Tipo de aglomerante hidráulico	143,33	2	71,66	28,37	3,26	Significativo
Idade	489,84	5	97,97	38,79	2,48	Significativo
Tipo de aglomerante hidráulico x Idade	218,45	10	21,85	8,65	2,11	Significativo
Erro (resíduo)	90,93	36	2,53	-	-	-

$$R^2_{\text{mod}} = 0,904$$

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = Grau de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não.

Com base nos resultados obtidos com a análise de variância, constata-se que existe diferença significativa entre o tipo de aglomerante, ou seja, eles não são semelhantes entre si, e também entre as idades analisadas para um nível de significância de 0,05. Isso significa que cada uma dessas variáveis (efeitos) independentes, tomadas isoladamente, exerce influência sobre o módulo de elasticidade.

Com relação à interação entre as duas variáveis analisadas, o resultado apresentado indica uma sinergia entre elas, demonstrando que o efeito que uma variável exerce sobre o módulo depende da outra variável associada a ele.

Por fim, a análise de variância mostrou, por meio do valor resultante do coeficiente de determinação do modelo adotado ($R^2_{\text{mod}} = 0,904$), que 90% da variação total dos resultados do módulo de elasticidade podem ser explicados pelo modelo, ou seja, pelas variáveis adotadas.

Adicionalmente, com o objetivo de verificar se existe homogeneidade dos concretos investigados em relação ao tipo de aglomerante, realizou-se o teste de Duncan com comparação múltipla das médias, sendo os resultados expostos na Tabela 32.

Tabela 32: Agrupamento dos módulos de elasticidade dos concretos preparados para a *Etapa 2* pelo método de Duncan.

Concreto			Grupo 1	Grupo 2
Tipo de aglomerante hidráulico	Sigla	Módulo de elasticidade (Média – GPa)		
CP IV-32	CPIV	21,72		****
CP II-F-32	CPIIF	24,91	****	
CP III-40-RS	CPIII	25,39	****	

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 32, pode-se constatar que não há diferença significativa entre o CPIIF e CPIII em relação à propriedade analisada. Os resultados experimentais relativos a cada concreto resultaram na formação de dois agrupamentos distintos. O primeiro grupo (GRUPO 1), referente ao concreto CPIV, apresentou média dos módulos individuais menor em relação à dos concretos CPIIF e CPIII, dispostos no segundo grupo (GRUPO 2).

O gráfico da Figura 119, apresentada a seguir, permite uma análise geral do comportamento dos concretos moldados tanto para a *Etapa 1* quanto para a *Etapa 2*, em relação ao módulo de elasticidade ao longo do tempo.

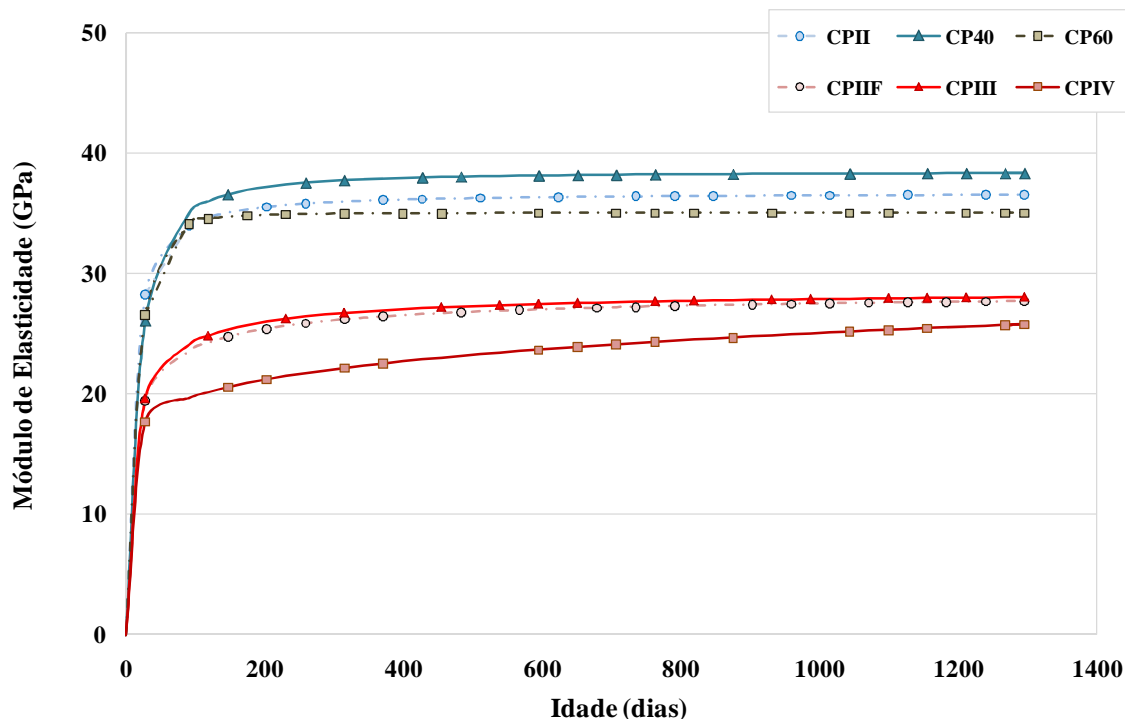


Figura 119: Módulo de elasticidade: os resultados experimentais e as curvas de ajuste dos concretos preparados para a *Etapa 1* e a *Etapa 2*.

Como já relatado anteriormente, a qualidade dos agregados é de fundamental importância, haja vista que esses estão em maior volume na composição do concreto. Vários pesquisadores, dentre eles Araújo (2008), afirmam que o agregado, ao conter em sua composição algum composto deletério, como os sulfetos, além de comprometer a durabilidade e o desempenho do concreto, pode também influenciar diretamente no módulo de elasticidade desse material. A Figura 119 endossa tal afirmação, ao revelar uma expressiva diferença entre os módulos concernentes aos concretos da *Etapa 1* em relação aos da *Etapa 2*. Essa diferença deve-se principalmente às alterações na microestrutura dos agregados utilizados na *Etapa 2*. Sabe-se que esses agregados já haviam sofrido acentuadas alterações antes de serem utilizados nos concretos da *Etapa 2*. Essas alterações foram resultantes do intenso processo de oxidação sofrido pelos sulfetos contidos em alta concentração nesses agregados durante a fase de armazenagem do material em tambores, reveladas por meio das análises de caracterização dos materiais e de imagens em nível microestrutural realizadas no microscópio ótico (ver Figura 53 e Figura 62). Fica evidente que o agregado utilizado na *Etapa 2* já estava microestruturalmente alterado, fragilizado, o que provavelmente contribuiu para afetar seu módulo. Portanto, como o módulo do agregado é maior do que o da pasta, este, ao ser reduzido, pode afetar de forma expressiva o módulo do concreto.

Para justificar as informações anteriores, pode-se avaliar o desempenho dos concretos preparados com o mesmo aglomerante, ou seja, o CP II-F-32 nas duas etapas do programa experimental. Constata-se uma redução do módulo em torno de 30% já aos 28 dias de idade nos concretos CPIIF confeccionados para a *Etapa 2* em relação ao CII da *Etapa 1*. Comportamento similar foi verificado também em outras idades, em que foi possível fazer comparações, chegando a redução a aproximadamente 46% aos 182 dias de idade.

A mesma análise pôde ser feita entre os concretos CP60 e CPIII, pertencentes, respectivamente, à *Etapa 1* e à *Etapa 2* do programa experimental, cujas composições apresentam praticamente o mesmo teor de escória. Verificou-se uma redução do módulo aos 28 dias de aproximadamente 24% para CPIII em relação ao CP60, sendo esta redução em torno de 38% aos 182 dias de idade.

Constata-se, portanto, que as alterações nos agregados oriundas do processo de oxidação dos sulfetos certamente podem afetar o módulo de elasticidade deste material. Sabe-se que, o módulo do agregado é maior do que o da pasta, por isto, ao ser reduzido pode comprometer, de forma direta, o módulo de elasticidade do concreto.

O Apêndice M apresenta os resultados individuais dos quatro corpos-de-prova (10 cm x 20 cm) moldados para cada concreto investigado quanto à resistência à compressão, como também os três resultados referentes ao módulo de elasticidade.

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões apresentadas neste capítulo referem-se aos resultados obtidos a partir do programa experimental desenvolvido nesta pesquisa, válidas a princípio para as condições e os materiais pesquisados.

5.1 CONCLUSÕES ESPECÍFICAS

5.1.1 Caracterização dos Agregados Contendo Sulfetos “*in natura*” e sua Capacidade de Alteração no Tempo

O agregado quartzo-muscovita-xisto “*in natura*” investigado mostrou potencialidade para se alterar em função de sua mineralogia particularizada. A granulação da sua matriz foi caracterizada pela alternância de faixas micáceas e por níveis quartzosos de espessuras variáveis. Os minerais opacos, especificamente os sulfetos contidos nesse material, estavam disseminados por toda a lâmina. A maioria dos sulfetos, no entanto, estava associada às micas e à matéria carbonosa, sendo que alguns apresentavam suas bordas alteradas com óxido e/ou hidróxido de ferro.

As características mineralógicas do agregado interferiram em sua microestrutura, definindo-a como uma estrutura xistosa ou orientada (laminar), fator considerado relevante para aumentar a permeabilidade e a porosidade desse material. Esses dois parâmetros foram fundamentais para permitir o ingresso da umidade e do oxigênio no sistema em questão, contribuindo para acelerar o processo de oxidação dos sulfetos.

O agregado utilizado na preparação dos concretos moldados para a *Etapa 1* continha em sua composição mineralógica, em média, um total de 3,89% de sulfetos, dos quais aproximadamente 3,40% correspondiam à pirrotita (Fe_{1-x}S), 0,31%, à pirita (FeS_2) e 0,17%, à marcassita (FeS_2). A alteração da pirrotita para a marcassita foi ínfima, identificada em algumas das microfaturas presentes naquele mineral opaco. Não se evidenciou alteração nos demais sulfetos (pirita e marcassita).

A capacidade de alteração do agregado “*in natura*” ao longo do tempo, mais especificamente depois de dois anos armazenado em tambores de aço, foi decorrente do intenso processo de oxidação sofrido pelos sulfetos presentes no material, sendo a variação de temperatura a principal responsável por esse fenômeno. A concentração desses minerais reduziu-se em 86% neste período, ou seja, dos 3,89% de sulfetos restaram apenas 0,56%. Desse total de sulfetos, cerca de 0,29% referia-se à pirrotita (Fe_{1-x}S) e 0,27%, à pirita (FeS_2), que estavam praticamente inalterados. Entretanto, uma alta concentração de limonita foi identificada revelando que muitos sulfetos foram oxidados ou estavam em uma avançada fase de alteração. O outro tipo de sulfeto de ferro, a marcassita, inicialmente observada no agregado antes do período de armazenamento, desapareceu. Apesar de esse agregado ser o mesmo empregado nos concretos da **Etapa 1**, a acentuada redução da concentração de sulfetos o classificou como outro agregado, ou seja, um agregado com baixo teor de sulfetos, que foi empregado na confecção dos concretos preparados para a **Etapa 2** desta pesquisa.

A pirrotita foi o mineral mais reativo do sistema, considerada a principal responsável pelas alterações ou modificações nas características físicas e mineralógicas do agregado no período investigado nesta pesquisa. Esse sulfeto de ferro oxidou-se de forma intensa, sendo sua concentração inicial no agregado, igual a 3,4%, reduzida a apenas 0,29%, depois de dois anos. Isso significa que ocorreu uma surpreendente oxidação, em torno de 90%, da pirrotita na composição mineralógica do agregado investigado na **Etapa 1** e utilizado na **Etapa 2** da pesquisa que compõe esta tese.

O processo de oxidação dos sulfetos é capaz de promover expressivas alterações nas características físicas dos agregados contendo esses minerais. Evidenciaram-se reduções em relação à massa específica e à granulometria do agregado graúdo em torno de 7% e 6%, respectivamente, após dois anos. Outras características também foram afetadas, dentre elas as capacidades de absorção do material e de desgaste superficial por abrasão “*Los Angeles*”. Essas duas características passaram por um aumento ao fim do período mencionado, sendo a primeira, em torno de 484%, e a segunda, em 84%. Comportamento similar apresentou o agregado miúdo, ou seja, redução no valor da massa específica na ordem de 6% e de 17% na granulometria, na **Etapa 2**. Com relação à absorção, o aumento chegou a 500% do valor determinado na **Etapa 1** e o teor de material pulverulento apresentou aumento de aproximadamente 164% na segunda análise realizada (**Etapa 2**).

5.1.2 Conseqüências da Oxidação dos Sulfetos sobre a Micro e a Macroestrutura do Concreto

✓ Agregados Contendo Sulfetos Extraídos dos Concretos

A pirrotita, dentre os sulfetos contidos nos agregados extraídos dos concretos investigados, independentemente do tipo de aglomerante utilizado, foi o mineral que mais sofreu oxidação, como também constatado no agregado “*in natura*” armazenado ao longo do tempo. Esse mineral, em primeiro estágio, se oxida para marcassita e posteriormente para limonita.

Verificou-se ainda que a velocidade de oxidação da pirrotita intensifica-se devido à elevada umidade a que os concretos são expostos, bem como em decorrência do pH do concreto, já que, aos 28 dias de idade, esse mineral sulfetado presente no agregado extraído dos concretos da *Etapa 1* encontrava-se em processo de oxidação.

Ao oxidar-se, o alto teor de sulfetos de ferro (pirrotita) contido no agregado da *Etapa 1* promove alterações na microestrutura desse material, como a sua fissuração, que resultou em aumento da permeabilidade e da porosidade tanto do agregado quanto do concreto, justificando a constatação da presença de umidade no interior dos concretos da *Etapa 1*.

As acentuadas alterações sofridas pelo agregado antes deste ser empregado nos concretos da *Etapa 2* explicam a baixa oxidação diagnosticada nos poucos sulfetos presentes nesse material mesmo depois de permanecer 1095 dias dentro dos concretos. O agregado utilizado nos concretos dessa etapa apresentava-se mais frágil, consequência da fissuração de sua microestrutura, e devido à baixa concentração de sulfetos, sua oxidação pode não ter promovido a expansão necessária para microfissurar a argamassa do concreto, permitindo a entrada da umidade para o interior do material, o que aceleraria o processo de oxidação dos sulfetos sãos, explicando ainda porque a presença de umidade não foi constatada no interior dos concretos da *Etapa 2*.

✓ Manifestações Patológicas Visuais Detectadas nos Concretos

Manifestações patológicas, mais especificamente manchas de oxidação, eflorescência branca, lascamento e desagregação, foram constatadas apenas nos concretos preparados com agregado contendo alto teor de sulfetos (3,89%), moldados para a *Etapa 1*. Resultaram do processo de

oxidação de sulfetos e se acentuaram com o aumento do teor de escória de alto-forno moída utilizada em substituição parcial ao aglomerante de referência (CP II-F-32), ou seja, nos concretos CP40 e CP60. Nesse contexto, estes concretos, já com aproximadamente 4 anos de idade, encontravam-se frágeis e pulverulentos, chegando ao estado de desagregação depois de 5 anos de idade.

Os concretos preparados para a *Etapa 2* com agregado contendo 0,56% de sulfetos não apresentaram nenhuma manifestação patológica visual característica do fenômeno de alteração desses minerais.

Em resumo, a escória de alto-forno escolhida como adição mineral para a confecção dos concretos da *Etapa 1*, quando empregada com agregados contendo elevada concentração de sulfetos (3,89%), não se mostrou eficiente frente ao processo de oxidação dos sulfetos.

✓ **Produtos Deletérios Neoformados nos Concretos Investigados**

Os concretos investigados ao longo do tempo, de uma maneira geral, encontravam-se em fase de deterioração, uma vez que foi possível diagnosticar produtos deletérios típicos do ataque por sulfatos, como a etringita e a gipsita. Esses produtos resultaram das reações químicas entre as fases da pasta de cimento e os íons agressivos (SO_4^{2-} e H^+) liberados durante o processo de oxidação dos sulfetos.

A análise termogravimétrica realizada nos concretos preparados para a *Etapa 1* revelou que quanto maior o teor de íons aluminato no aglomerante e a concentração de íons sulfato no sistema, esta oriunda da oxidação dos sulfetos, mais elevada é a concentração de etringita e/ou gipsita. Os concretos CP40 e CP60, preparados com aglomerantes contendo escória de alto-forno moída, apresentaram maior concentração desses produtos expansivos em relação ao CII, uma consequência do alto teor de óxidos de alumínio contido nesses aglomerantes compostos e do alto teor de teor de sulfetos (3,89%) presente no agregado utilizado nesta etapa da pesquisa. Nenhuma informação sobre a concentração desses produtos pode ser delineada para os concretos preparados com agregados contendo 0,56% de sulfetos pertencentes à *Etapa 2*.

A formação de cristais de etringita foi constatada, muitas das vezes, no interior de fissuras e poros, na interface pasta/agregado e também sobre a superfície de agregados observados nos concretos investigados. Produtos a base de ferro, resultantes do próprio processo de oxidação

dos sulfetos, foram, muitas vezes, identificados em elevada concentração sobre a superfície e/ou entre os fragmentos de alguns agregados completamente corroídos, presentes em alguns dos concretos estudados. Um deles apresentou-se na forma de esfera, sugerindo o mineral goetita, identificado nos concretos CPII e CPIIF e responsável principalmente pelas manchas de ferrugem no concreto, mas também pela expansão e fissuração do agregado. O outro produto, representado por um conjunto de acículas curtas e densas, foi observado apenas no concreto CPIV.

5.1.3 Comportamento Expansivo dos Concretos Preparados com Agregados Contendo Sulfetos

O fenômeno de expansão está intrinsecamente ligado ao teor de sulfetos contido no agregado empregado, à concentração de íons aluminato presente no aglomerante utilizado e também à microestrutura interna do concreto, ou seja, a densidade e a porosidade de sua matriz. Os concretos em cuja composição empregaram-se agregados contendo um alto teor de sulfetos e aglomerantes com elevada concentração de íons aluminato resultaram em maiores expansões. Tal fenômeno, no entanto, intensificou-se nos concretos que, além desses dois parâmetros, possuíam uma microestrutura interna mais densa e com menos poros.

Na *Etapa 1*, os três concretos investigados foram preparados com agregados contendo 3,89% de sulfetos. Dois desses concretos preparados com diferentes teores de escória (CP40 e CP60), nos quais a concentração de íons aluminato era superior a 7,5% e cujas matrizes internas revelaram-se menos porosas, apresentaram expansões superiores às do concreto de referência (CPII), confeccionado com aglomerante contendo menor concentração desses íons e cuja matriz apresentava-se mais porosa. Assim, sob as condições prescritas na *Etapa 1*, a escória de alto-forno moída, escolhida para ser empregada em substituição parcial ao aglomerante de referência (CP II-F-32), independentemente de sua concentração, não desempenhou um efeito benéfico; mais especificamente, não contribuiu para minimizar o fenômeno de expansão decorrente da formação de produtos deletérios, como a etringita e a gipsita, oriundos da oxidação dos sulfetos.

Na *Etapa 2*, com agregados contendo 0,56% de sulfetos, apenas um dos concretos investigados apresentou expansão expressiva em relação aos demais (CPIIF e CPIII), sendo exatamente o concreto CPIV preparado com aglomerante com maior concentração de íons

aluminato e cuja matriz era muito mais densa e continha uma quantidade de poros pouca expressiva. Em todos os concretos dessa etapa, pelo menos um dos produtos típicos do ataque por sulfatos foi identificado por alguma das análises microestruturais realizadas no material. Além desses produtos, detectou-se no CPIV dois outros produtos: um que continha em sua composição o elemento ferro e o outro sugestivo da reação álcali-agregado. A presença desses produtos também pode ter interferido para desencadear e intensificar o fenômeno de expansão do CPIV.

Com relação aos demais concretos da *Etapa 2*, pode-se afirmar que o CPIII e o CPIIF apresentaram um bom desempenho, já que a expansão foi ínfima nesses concretos. No caso do CPIII, esse comportamento foi provavelmente resultante do baixo teor de íons aluminato contido no aglomerante escolhido (CP III-40-RS) para sua preparação, o qual era inferior, em torno de 43%, ao se comparar com o teor contido no CPIV. Quanto ao CPIIF, a microestrutura interna deste, ou seja, a presença de uma quantidade expressiva de poros de dimensões variadas, foi adequada para o crescimento e a acomodação dos produtos resultantes do ataque interno por sulfatos sem causar expansão.

5.1.4 Comportamento Elastomecânico dos Concretos Preparados com Agregados Contendo Sulfetos

Os agregados contendo sulfetos investigados influenciaram efetivamente sobre as propriedades de resistência à compressão e módulo de elasticidade dos concretos ao longo do tempo, decorrente do processo de oxidação desses minerais.

Os resultados indicaram que a resistência à compressão está diretamente relacionada com a quantidade de produtos gerados com a oxidação dos sulfetos e, conseqüentemente, com o teor desses minerais no agregado empregado na confecção do concreto. Os concretos da *Etapa 1*, preparados com agregados contendo o maior teor de sulfetos (3,89%), apresentaram as maiores resistências, sendo que essas cresceram gradativamente e de forma acentuada ao longo do tempo. Tal comportamento certamente resultou da formação de produtos deletérios (etringita e gipsita) oriundos do ataque interno por sulfatos, decorrente da oxidação dos sulfetos, que promoveram a colmatação de poros e de vazios contidos na matriz desses concretos durante o período investigado nesta pesquisa.

Os concretos moldados para a *Etapa 2* não apresentaram o mesmo comportamento dos concretos referentes à *Etapa 1*, em consequência, primeiro, do baixo teor de sulfetos (0,56%), associado à pouca oxidação desses minerais, presentes nos agregados utilizados em suas composições. Segundo, em decorrência das acentuadas alterações físicas e mineralógicas sofridas pelo próprio agregado, resultantes da intensa oxidação dos sulfetos, antes desse ser empregado como material para a confecção dos concretos da *Etapa 2*.

Diferenças significativas na resistência à compressão foram constatadas ao se comparar os concretos preparados com aglomerantes de composição química semelhante nas duas etapas desta pesquisa aos 1095 dias de idade em relação aos 28 dias de idade. O concreto CPII pertencente à *Etapa 1*, em que se empregaram agregados contendo 3,89% de sulfetos, teve um ganho de resistência em torno de 67%, ao passo que o aumento da resistência do CPIIF da *Etapa 2*, que utilizou agregados com 0,56% de sulfetos, não ultrapassou os 23%. Evidência similar ocorreu com o concreto CP60 (*Etapa 1*) em relação ao CPIII (*Etapa 2*): o ganho de resistência no primeiro concreto foi praticamente o dobro do obtido pelo segundo.

O ensaio de resistência à compressão não se apresentou como o mais apropriado para avaliar um ataque interno por sulfatos, devido à oxidação dos sulfetos, já que o efeito “aparentemente” benéfico obtido, ou seja, o crescimento ao longo do tempo dessa propriedade pode gerar uma falsa interpretação de bom desempenho do concreto.

Os resultados atípicos referentes ao módulo de elasticidade dos concretos investigados revelaram que o processo de oxidação dos sulfetos interferiu, de forma intrínseca, porém também variada, sobre essa propriedade ao longo tempo, em função, provavelmente da heterogeneidade do fenômeno de oxidação.

As alterações físicas e mineralógicas sofridas pelo agregado, resultantes do intenso processo de oxidação dos sulfetos durante a fase de armazenagem em tambores de aço por dois anos, antes de ser empregado como material na preparação dos concretos da *Etapa 2*, foram as principais responsáveis pelas diferenças constatadas entre os módulos dos concretos dessa etapa em relação os referentes à *Etapa 1*. Verificou-se nos concretos CPIIF confeccionados para a *Etapa 2* em relação ao CPII da *Etapa 1* uma redução do módulo de elasticidade, em torno de 30%, já aos 28 dias de idade e de 46% aos 182 dias de idade. Comportamento análogo constatou-se também entre os concretos CP60 e CPIII pertencentes, respectivamente, à *Etapa 1* e à *Etapa 2*, cujo módulo reduziu-se aproximadamente 24% e 38%, nas mesmas

idades.

5.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O ataque interno por sulfatos oriundo da oxidação dos sulfetos pode ser considerado mais agressivo à durabilidade do concreto ao se comparar com o tradicional ataque externo por sulfatos. Isso decorre da principal particularidade desse tipo de fenômeno patológico: a fonte de íons sulfato é interna, ou seja, esses íons provêm da oxidação dos sulfetos contidos nos agregados empregados na composição do concreto. Assim, para o controle desse fenômeno específico, apenas a densificação da matriz por meio da utilização de adições minerais nem sempre pode ser a solução mais apropriada, como observado na presente pesquisa, apesar de poder ser eficiente frente a um ataque externo por sulfatos, já que neste caso cria-se uma barreira à penetração dos íons agressivos ao sistema.

As investigações realizadas nesta pesquisa revelaram que as medidas preventivas geralmente tomadas para minimizar ou impedir o desenvolvimento das manifestações deletérias relacionadas ao ataque por sulfatos não se mostraram eficientes, principalmente quando a concentração de sulfetos é elevada (3,89%). Produtos deletérios podem ser formados por meio das reações internas entre os íons sulfato (SO_4^{2-}), liberados pela oxidação dos sulfetos, e os íons Ca^{2+} , OH^- e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, disponíveis nas soluções dos poros do concreto, bem como por intermédio do próprio processo de alteração desses minerais, os quais levaram os concretos investigados na *Etapa 1*, principalmente CP40 e CP60, a apresentarem um estado de deterioração preocupante já aos 5 anos de idade, como lascamento e desintegração do material.

Conclui-se, portanto, que medidas específicas devem ser elaboradas para assegurar que o ataque interno e deletério por sulfatos não se desenvolva nos concretos preparados com agregados contendo sulfetos. Para isso, primeiramente deve-se realizar uma caracterização completa do agregado, principalmente determinando-se a concentração de sulfetos em sua composição, a partir de análises mineralógicas, bem como a sua potencialidade reativa ao fenômeno patológico denominado reação álcali-agregado. A preocupação deve se estender também ao tipo de aglomerante a ser empregado, que deve apresentar baixo teor de aluminatos.

Por fim, sob as condições definidas e investigadas nesta tese, constatou-se que o concreto investigado contendo agregado quartzo-muscovita-xisto com 0,56% de sulfetos em combinação com o aglomerante hidráulico CP III-40-RS apresentou o melhor desempenho frente à oxidação dos sulfetos, ao ser comparado com os demais concretos estudados.

5.3 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Para transpor as delimitações desta pesquisa e os questionamentos surgidos ao longo do seu desenvolvimento, e que não puderam ser respondidos, apresentam-se as seguintes sugestões para o prosseguimento da pesquisa e para o desenvolvimento de futuros trabalhos:

- Estudar outros tipos de agregados contendo sulfetos, de outra litologia, para verificar se a estrutura interna deles pode contribuir para acelerar o processo de oxidação dos sulfetos;
- Investigar o módulo de elasticidade de agregados contendo sulfetos, em diferentes teores, antes de ser empregado como material no concreto e, assim, verificar o quanto essa propriedade pode se alterar, ao longo do tempo, devido à oxidação dos sulfetos;
- Ampliar a pesquisa investigando outros tipos de aglomerantes frente ao processo de oxidação de sulfetos em teores similares aos investigados na pesquisa;
- Utilizar outra metodologia para avaliar a resistência do concreto, ao longo do tempo, em cuja composição agregados contendo sulfetos foram empregados, como por exemplo, a resistência à tração na flexão, tração direta ou por compressão diametral;
- Empregar o método com ultrassom para investigar e avaliar o comportamento do módulo de elasticidade dos concretos ao longo do tempo;
- Investigar o pH da solução contida nos poros do concreto preparado com agregados contendo sulfetos, tendo como base que ele se altera ao longo do tempo, devido à liberação de íons agressivos (H^+ e SO_4^{2-}) pela oxidação dos sulfetos;
- Investigar a alteração na concentração dos produtos típicos do ataque interno por sulfatos, ao longo do tempo, por meio de análises termogravimétricas, com o objetivo também de constatar se os C-S-H são reduzidos, confirmando se essas fases estão sendo consumidas pelos íons sulfato disponíveis em alto teor no sistema;

- Ampliar o estudo, empregando a análise quantitativa pela difração de raios X, por intermédio do Método de Rietveld, para investigar a elevação ou redução da concentração de produtos típicos do processo de oxidação dos sulfetos quando presentes em concretos preparados com aglomerantes com e sem algum tipo de adição mineral em sua composição;
- Ampliar o estudo para avaliar o comportamento dos concretos estudados na pesquisa em ambiente com menor umidade e mesma temperatura, para confirmar que a intensidade desse parâmetro não é importante para desencadear o processo de oxidação dos sulfetos;
- Desenvolver um método acelerado a ser empregado no concreto preparado com agregados contendo sulfetos para avaliar a potencialidade reativa desse material;
- Investigar a integridade e o desempenho de estruturas reais de concreto, como as usinas hidrelétricas já em serviço, frente à presença de sulfetos contidos nos agregados empregados nessas obras.

REFERÊNCIAS

AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; CÁNOVAS, M.F.; SALLA, J.M. **Diagnóstico de daños y reparación de obras hidráulicas de hormigón**. Madrid: Colegio de Ingenieros de Caminos, 1996.

AGUADO, A., AGULLÓ, L., CAROL, I., CASANOVA, I., LÓPEZ, C. M. **Análisis del comportamiento estructural del hormigón: de la micro a la macro estructura. Aplicación al caso de presas**. Hormigón y Acero, 233, p.145-158. 2004.

ANDRADE, J. J. O.; TISBIEREK, F. T.; RATHER, L. P. R.; NOBRE, T. R. S. Avaliação das características do concreto quando submetido à degradação de origem química. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 45., 2003, Vitória. **Anais...** Vitória: IBRACON, 2003. 1CD.

ANNUAL BOOK OF AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. ASTM C 39/C 39M-01. Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens. West Conshohocken, 2001.

_____. **ASTM C 88**: Standard test methods for soundness of aggregates by use of sodium sulfate or magnesium sulfate. West Conshohocken, 2000.

_____. **ASTM C 114**: Standard test methods for chemical analysis of hydraulic cement. West Conshohocken, 1997.

_____. **ASTM C 294**. Standard descriptive nomenclature for constituents of concrete aggregates. West Conshohocken, 2001.

_____. **ASTM C 469**. Standard test method for static modulus of elasticity and Poisson's ratio of concrete in compression. West Conshohocken, 2001.

_____. **ASTM C 490**. Standard practice for use of apparatus for the determination of length change of hardened cement paste, mortar, and concrete. West Conshohocken, 2001.

_____. **ASTM C 989**. Standard specification for ground granulated blast-furnace slag for use in concrete and mortars. West Conshohocken, 2001.

_____. **ASTM C 1012**. Standard test method for length change of hydraulic – cement mortars exposed to a sulfate solution. West Conshohocken, 2001.

_____. **ASTM C 1157**. Standard performance specification for hydraulic cement. West Conshohocken, 2001.

_____. **ASTM C 1260**. Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method). West Conshohocken, 2001.

_____. **ASTM C 1293-01**. Standard test method for determination of length change of concrete due to alkali-silica reaction. West Conshohocken, 2001.

_____. **ASTM C 1567**: Standard test method for determining the potential alkali-silica reactivity of combinations of cementitious materials and aggregate (accelerated mortar-bar method). West Conshohocken, 2004.

_____. **ASTM E 178-02**. Standard practice for dealing with outlying observations. West Conshohocken, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5735**: Cimentos Portland de alto-forno. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 5736**: Cimentos Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 5737**: Cimentos Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **NBR 5739**: Concreto: ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

_____. **NBR 5743**: Cimento Portland: determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 1989 (Cancelada com substituição para NBR NM 18:2004).

_____. **NBR 5744**: Cimento Portland: determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro, 1989 (Cancelada com substituição para NBR NM 15:2004).

_____. **NBR 5745**: Cimento Portland: determinação de anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro, 1989 (Cancelada com substituição para NBR NM 16:2004).

_____. **NBR 5747**: Cimento Portland: determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama. Rio de Janeiro, 1989 (Cancelada com substituição para NBR NM 17:2004).

_____. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos: determinação de atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos: determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **NBR 7211**: Agregados para concreto: especificação. Rio de Janeiro, 2005 (Atualizada em 2009).

_____. **NBR 7215**: Cimento Portland: determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro 1996.

_____. **NBR 7218**: Agregados: determinação de argila em torrões e materiais friáveis. Rio de Janeiro 1987.

_____. **NBR 7227**: Cimento Portland: determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol. Rio de Janeiro, 1989 (Cancelada com substituição para NBR NM 13:2004).

_____. **NBR 7389**: Apreciação petrográfica de materiais naturais, para utilização como agregado em concreto. Rio de Janeiro, 1992.

- _____. **NBR 8522**: Concreto: determinação do módulo estático de elasticidade à compressão. Rio de Janeiro, 2008.
- _____. **NBR 8809**: Cimento Portland: determinação do calor de hidratação a partir do calor de dissolução. Rio de Janeiro, 1985.
- _____. **NBR 9203**: Cimento Portland comum e clínquer: análise química por complexometria. Rio de Janeiro, 1985 (Cancelada com substituição para NBR NM 11-2: 2004).
- _____. **NBR 10786**: Concreto endurecido: determinação do coeficiente de permeabilidade à água. Rio de Janeiro, 1989.
- _____. **NBR 11578**: Cimento Portland composto. Rio de Janeiro, 1991.
- _____. **NBR 11579**: Cimento Portland: determinação da finura por meio da peneira nº 200. Rio de Janeiro, 1991.
- _____. **NBR 11581**: Cimento Portland: determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 1991 (Cancelada com substituição para NBR NM 65:2003).
- _____. **NBR 11582**: Cimento Portland: determinação da expansibilidade Lê Chatelier. Rio de Janeiro, 1991 (Cancelada sem substituição).
- _____. **NBR 12006**: Cimento: determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langanvant. Rio de Janeiro, 1990.
- _____. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, 1992.
- _____. **NBR 12696**: Agregados: verificação do comportamento mediante ciclagem água-estufa. Rio de Janeiro 1992.
- _____. **NBR 12697**: Agregados: avaliação do comportamento mediante ciclagem acelerada com etilenoglicol. Rio de Janeiro 1992.
- _____. **NBR 12826**: Cimento Portland e outros materiais em pó: determinação do índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico. Rio de Janeiro, 1993.
- _____. **NBR 13583**: Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. Rio de Janeiro, 1996.
- _____. **NBR 15577-1**: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 1: Guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto. Rio de Janeiro, 2008.
- _____. **NBR 15577-6**: Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 6: Determinação da expansão em prismas de concreto. Rio de Janeiro, 2008.
- _____. **NBR NM 16**: Cimento Portland: análise química - determinação de anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR NM 19:** Cimento Portland: análise química - determinação de enxofre na forma de sulfeto. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR NM 22:** Cimento Portland com adições de materiais pozolânicos: análise química – método de arbitragem. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR NM 23:** Cimento Portland e outros materiais em pó: determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR NM 24:** Materiais pozolânicos: determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM 30:** Agregado miúdo: determinação da absorção de água. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR NM 51:** Agregado graúdo – ensaio de abrasão “Los Angeles”. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR NM 52:** Agregado miúdo: determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM 53:** Agregado graúdo - determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM 76:** Cimento Portland: determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 1998.

_____. **NBR NM 248:** Agregados: determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

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.

ARAÚJO, G. S. **La reacción sulfática de origen interno en presas de hormigón. Propuesta metodológica de análisis.** Tesis (Doctoral), Universitat Politècnica de Catalunya, Departament d'Enginyeria de la Construcció, Barcelona, 2008. 217 p.

ARAÚJO, G. S.; AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; LOPES, C. M. Efeitos da pirrotita presente nos agregados empregados no concreto de barragem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 47., 2005, Recife. **Anais...** Recife: IBRACON, 2005. 1CD.

BECK, J. V.; BROWN, D. G. Direct sulfide oxidation in the solubilization of sulfide ores by *Thiobacillus ferrooxidans*. **Journal of Bacteriology**, v. 96, n. 4, p. 1433-1434, 1968.

BÉRARD, J. Black shale heaving at Ottawa, Canada: discussion. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 7, p. 113- 114, 1970.

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.

BELZILE, N.; CHEN, Y.; CAI, M.; LI, Y. A review on pyrrhotite oxidation. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 84, p. 65-76. 2004

BICZOK, I. **Corrosión y protección del hormigón**. Tradução Emilio J. D' Ocon Asensi. Bilbao, España: Urmo, 1972.

BREDSORFF, P.; IDORN, G. M.; KJAER, A.; PLUM, N.M.; POULSEN, E. Chemical reactions involving aggregate. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMICAL OF CEMENT, 4., 1960, Washington. **Proceedings...** Washington. p. 749-783, 1960.

BROMLEY, A.; PETTIFER, K. Sulfide-related degradation of concrete in Southwest England ('The mundic problem'). **Building Research Establishment Laboratory Report (BRE-325)**. England, 1997.

BROMLEY, A. **A compendium of concrete aggregates used in South England**. Cornwall. 2003. 30 p.

BROWN, P. B. Thaumassite formation and other forms of sulfate attack. **Cement and concrete composites**, n.24, p. 301-303, 2002.

BRUNETAUD, X.; DIVET, L.; DAMIDOT, D. Impact of unrestrained delayed ettringite formation-induced expansion on concrete mechanical properties. **Cement and concrete research**, v. 38, n.11, p. 1343-1348, 2008.

BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT DIGEST 363. **Sulfate and acid resistance of concrete in the ground**. Construction Research Communications Ltd., 1996.

BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT SPECIAL DIGEST 1. **Concrete in aggressive ground**. England: BRE Centre for Concrete Construction - BRE Centre for Ground Engineering and Remediation, Construction Research Communications Ltd., 2001.

CANOVAS, M.F. **Patologia e terapia do concreto armado**. São Paulo: Pini, 1988.

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, 1996a.

CASANOVA, I.; AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; VÁZQUEZ, E. Physico-chemical analysis of expansive phenomena in concrete dams. **Dam Engineering**, v. 07, p. 249-270. 1996b.

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.

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. **Dam Safety**.

CHANG, Z. T.; SONG, X. J.; MUNN, R.; MAROSSZEKY, M. Using limestone aggregates and different cements for enhancing resistance of concrete to sulphuric acid attack. **Cement and concrete research**, v. 35, p. 1486-1494, 2005.

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.

CHINCHÓN, J.S.; LOPEZ, A.; SORIANO, J.; VÁZQUEZ, E. La cantera de Mont Palau II: Formación de compuestos expansivos generados en la reacción árido-hormigón. **Ingieria Civil**, 72, p. 109-113, s.l, s.d.

COHEN, D. M.; MATHER, B. Sulfate attack on concrete - Research needs. **ACI Materials Journal**, v. 88, n. 1, p. 62 - 69, 1991.

COLLEPARDI, M. A State-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and concrete composites**, v. 25, p.401-407, 2003.

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON. **Durabilidade de estruturas de hormigón**. Madrid: Guia de diseño CEB, Boletin 12. 1993.

COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS (CEMIG). **Relatório n. 4 da junta de consultores**. Belo Horizonte, junho. 1999. 33 p.

CONSÓRCIO LEME-INTERTECHNE. **UHE Irapé - Estudos e projetos complementares - Relatório Descritivo da Situação Atual dos Trabalhos (Documentação para a junta de consultores da CEMIG)**. Abril. 1999. 104 p.

CORRÊA, N. L. A.; SOARES, A. M.; CORRÊA, S. F.; VIANA, M.; CORRÊA, M. F. Barragem do Rio Descoberto – Técnica de recuperação “in the wet” possibilita a manutenção do abastecimento de água em Brasília. Engenharia, n. 551, ano 59, p. 46-51, 2002. Disponível em: <http://www.rogertec.com.br/artigos/barragemriodescoberto.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2009. 10:49 h

CRAMMOND, N. J.; HALLIWELL, M. A. Assessment of conditions required for the thaumasite form of sulphate attack. In: SCRIVENER, K. L.; YOUNG, J.F. **Mechanisms of chemical degradation of cement- based systems**. Boston: E e FN SPON, p.193-200, 1997.

CRAMMOND, N. J. The thaumasite form of sulfate attack in the UK. **Cement and concrete composites**, n. 25, p. 809-818, 2003.

CZEREWKO, M. A.; CRIPPS, J. C. Sources of sulfur species – Identification and quantification. **Thaumasite and other forms of concrete deterioration and protection**. Halifax Hall: University of Sheffield, 1999.

CZEREWKO, M. A.; CRIPPS, J. C.; DUFFELL, C. G.; REID, J. M. The distribution and evaluation of sulfur species in geological materials and manmade fills. **Cement and Concrete Composites**, v.25, p.1025-1034, 2003.

DAY, R.L. **The effect of secondary ettringite formation on the durability of concrete: A literature analysis**. PCA Research and Development Bulletin RD 108T. Canada: Portland Cement Association, 1992. 118p.

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.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas – Uma introdução**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1966.

DELOYE, F. Action conjuguée du sofre et des alcalins dans les reactions liant-granulats au sein du béton. **Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées**, v.161, p. 41-49. 1989

DENG, M.; TANG, M. Formation and expansion of ettringite crystals. **Cement and concrete research**, v. 24, n. 1, p. 119-126, 1994.

DIVET, L.; DAVY, J. P. Étude des risques d'oxydation de la pyrite dans le milieu basique du béton. **Bulletin Laboratoires des Ponts et Chaussées**, v. 204, p. 97-107, 1996.

DUARTE, O. O. **Dicionário enciclopédico inglês-português de geofísica e geologia**. 1. ed. Rio de Janeiro: Petrobrás, 1997.

FU, Y.; BEAUDOIN, J. J. Mechanisms of delayed ettringite formation in Portland cement system. **ACI Material Journal**, p. 327-333, 1996.

FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S.A. **Relatório DCT.T.1.040.99 – R2: Estudos de resistência do cimento à oxidação de agregado contendo pirita – Barragem de Irapé**. 1999.

_____. **Relatório DCT.C.01.048.2006 – R0: Estudo em laboratório de concreto contendo agregados com sulfetos – Projeto de Pesquisa ANEEL**. 2006.

FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S.A. **Procedimento 01.002.133**: Cimento e materiais em pó: granulometria a laser: determinação. Manual da Qualidade. Departamento de Apoio e Controle Técnico. Goiânia, 2005.

_____. **Procedimento 01.002.156**: Determinação de enxofre na forma de sulfeto e sulfato em agregados. Manual da Qualidade. Departamento de Apoio e Controle Técnico. Goiânia, 2004.

_____. **Procedimento 01.012.002**: Extensômetro de resistência elétrica – cálculo das constantes e das deformações. Manual da Qualidade. Departamento de Apoio e Controle Técnico. Goiânia, 2002.

_____. **Procedimento 01.012.004**: Instalação de extensômetro elétricos – Tipo Carlson. Manual da Qualidade. Departamento de Apoio e Controle Técnico. Goiânia, 2002.

_____. **Procedimento 04.015.004**: Difractometria de raios X: preparação de amostra. Manual da Qualidade. Departamento de Apoio e Controle Técnico. Goiânia, 2005.

_____. **Procedimento 04.015.006**: Microscopia eletrônica de varredura: preparação de amostra. Manual da Qualidade. Departamento de Apoio e Controle Técnico. Goiânia, 2005.

_____. **Procedimento 04.015.007**: Aparelho para metalização de amostra. Manual da Qualidade. Departamento de Apoio e Controle Técnico. Goiânia, 2005.

_____. **Procedimento 04.015.011**: Difractometria de raios X: análise. Manual da Qualidade. Departamento de Apoio e Controle Técnico. Goiânia, 2000.

_____. **Procedimento 04.015.012**: Concreto: análise da microestrutura. Manual da Qualidade. Departamento de Apoio e Controle Técnico. Goiânia, 2005.

_____. **Procedimento 04.015.014**: Análise petrográfica: preparação de amostras com seção polida. Manual da Qualidade. Departamento de Apoio e Controle Técnico. Goiânia, 2005.

GOMIDES, M. J. **Ataque por sulfatos ao concreto compactado com rolo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 176 f. 2001.

GOMIDES, M. J.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. Investigação de agregados contendo sulfetos para utilização em estruturas de concreto. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE GRANDES BARRAGENS, XXVI., 2005, Goiânia. **Anais...** Goiânia, 2005. 1CD.

GOMIDES, M. J.; CINCOTTO, M. A.; HASPARYK, N. P.; CARASEK, H. Study of aggregates with sulphides incement composites. **IBRACON Materials Journal**, vol. 3, p.29-38, 2007.

GOMIDES, M. J.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. Investigação da expansão em laboratório de concretos contendo agregados com sulfetos. In: CONGRESSO DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA EM ENERGIA ELÉTRICA, IV., 2007, Araxá: CITENEL, 2007. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/biblioteca/citene12007/index.html>. Acesso em: 05 abril. 2008. 15:16h

HALDANE, A.D.; CARTER, E.K.; BURTON, G.M. The relationship of pyrite oxidation in rock-fill to highly acid water at Corin Dam, A.C.T., Australia. **Bureau of Mineral Resources**, p. 1109-1124, 1970.

HARGEMAN, T. Chemical reactions involving aggregate: Discussion. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMICAL OF CEMENT, 4., 1960, Washington. **Proceedings...** Washington, p. 783. 1960.

HARTSHORN, S. A.; SHARP, J. H.; SWAMY, R. N. Thaumasite formation in Portland-limestone cements. **Thaumasite and other forms of concrete deterioration and protection**. Halifax Hall: University of Sheffield, 1999.

HASPARYK, N. C.; 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: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 44., 2002, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: IBRACON, 2002. 1CD.

HASPARYK, N. P.; MUNIZ; NASCIMENTO, J. F. F.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M.; PACELLI DE ANDRADE, W. Estudo de laboratório com concreto contendo agregados obtidos a partir de rocha com sulfatos. In: REUNIÓN TÉCNICA DE LA ASOCIACIÓN ARGENTINA DE TECNOLOGÍA DEL HORMIGÓN - SEMINARIO SOBRE HORMIGONES ESPECIALES, 15., 2003a, Santa Fé. **Anais...** Santa Fé, 2003. 1CD.

HASPARYK, N. P.; MUNIZ; NASCIMENTO, J. F. F.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M.; GOMIDES, M. J.; CARASEK, H. A deterioração de estruturas de concreto contendo agregados com sulfetos. In: SIMPÓSIO EPUSP SOBRE ESTRUTURAS DE CONCRETO, 5., 2003b, São Paulo. **Anais...** São Paulo: EPUSP, 2003. 1CD.

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. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 47., 2005, Recife. **Anais...** Recife: IBRACON, 2005. 1CD.

HASPARYK, N. P. **Investigação dos mecanismos da reação álcali-agregado – efeito da cinza de casca de arroz e da sílica ativa**. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal do Goiás, Goiânia. 257 f. 1999

HOBBS, D. W.; TAYLOR, M. G. Nature of thaumasite sulfate attack mechanism in field concrete. **Cement and Concrete Research**, v.30, p.529-533, 2000.

HU, G.; DAM-JOHANSEN, K.; WEDEL, S.; HANSEN, J. P. Decomposition and oxidation of pyrite. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 32, p. 295-314, 2006.

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.

IRASSAR, E. F. Sulfate resistance of blended cement: prediction and relation with flexural strength. **Cement and concrete research**, n. 20, p. 209-218, 1990.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLOGICAS (IPT). **Procedimento DEC-LQM-PE-042**: Concreto e argamassa – reconstituição de traço. Boletim n^o. 25, São Paulo, p.75-84, 1940.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLOGICAS (IPT). **Relatório n^o 35.446**: Caracterização física e petrográfica de amostras de xisto grafitoso com pirita. 1997.

JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 1995. 190 p.

JANZEN, M. P., NICHOLSON, R. V.; SCHARER, J. N. Pyrrhotite reactions kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, p.1511-1522, 2000.

KFFURI, M. V. A recuperação da Barragem do Rio Descoberto. Recuperar: Revista do Instituto de Patologias da Construção, ano 10, p. 4- 10, maio-junho, 2003. Disponível em: [http:// www.recuperar.com.br/revistas.htm](http://www.recuperar.com.br/revistas.htm). Acesso em: 25 mar. 2009. 12:26 h

KLEIN, C.; Jr. HURLBUT, C.S.; DANA, J. D. **Manual of mineralogy**. 21.ed. John Wiley e Sons, 1993.

KNIFE, S. W.; MYCROFT, J. R.; PRATT, A. R.; NESBITT, H. W.; BANCROFT, G. M. X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 06, p. 1079-1090, 1995.

- KOCH, A.; STEINEGGER, H. **A rapid method for testing the resistance of cements to sulphate attack**. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 13, n. 7, p. 314-324. 1960.
- LEA, F.M. **The chemistry of cement and concrete**. 3 ed. London: Edward Arnold, 1970.
- LEE, H.; CODY, R. D.; CODY, A. M.; SPRY, P. G. The formation and role of ettringite in Iowa highway concrete deterioration. **Cement and Concrete Research**, vol. 35, p. 332-343. 2005.
- LEINZ, V.; AMARAL, S. E. **Geologia geral**. 12 ed. São Paulo: Nacional, 1995.
- LUDWIG, U.; MEHR, S. Destruction of historical buildings by formation of ettringite or thaumasite. In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY CEMENT, 8., 1986, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, v. 5. 1986.
- LUGG, A.; PROBERT, D. 'Mundic'- type problems: a building material catastrophe. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 6. p. 467- 474, 1996.
- LONGWORTH, T. I. Contribution of construction activity to aggressive ground conditions causing the thaumasite form of sulfate attack to concrete in pyritic ground. **Cement and Concrete Composites**, v.25, p.1005-1013, 2003.
- MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials**. Gordon and Breach Publishers, v. 1. 1996.
- MARCIANO, Z. A. N.; BATTAGIN, A. P.; HELENE, P. R. L. Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistência de argamassas de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CIMENTO, 3., 1993, São Paulo. **Anais...** São Paulo, ABCP, 1993. v. 1, p.119- 141.
- MARTÍNEZ ROIG, J.M.; AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; VÁZQUEZ, E. Metodología en el diagnostico del comportamiento de las presas de Graus y Tavascán. s.l., s.d.16 p.
- MARTÍNEZ ROIG, J. M.; AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; VÁZQUES, E. Diagnosis of the behaviour of the Graus and Tabescán dams. In: INTENATIONAL CONGRESS ON LARGE DAMS, 7., Viene. **Anais...** Viene, p. 603-617, 1991.
- MASON, B.; BERRY, L. G. **Elements of mineralogy**. W. H. Freeman and Company, 1968.
- MATTHEWS, J. D. Performance of pfa concrete in aggressive conditions 3: Acidic groundwater. **Building Research Establishment Laboratory Report (BRE- 296)**, 1995.
- MCGREGOR, R. G.; BLOWES, D. W. The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sílfide-bearing mine tailings. **Journal of geochemical exploration**, v. 76, p. 195-207. 2002.
- MEHTA, P. K. Scanning electron micrographic studies of ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, vol. 6, p. 169-182. 1976.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON Ed., 2008.

- MIEZA, J. A. Integrated studies of the behavior of the Graus and Tavascán dams. In: PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NEW TRENDS AND GUIDELINES ON DAM SAFETY. **Dam Safety**. Barcelona: L. Berga, v. 1, p. 655-660. 1998.
- MIKHLIN, Y. L.; KUKLINSKIY, A. V.; PAVLENKO, N. I.; VARNEK, V. A.; ASANOV, I. P.; OKOTRUB, A. V.; SELYUTIN, G. E.; SOLOVYEV, L. A.. Spectroscopy and XRD studies of the air degradation of acid-reacted pyrrhotites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 23, p. 4057-4067, 2002.
- MONTENY, J.; VINCKE, E.; BEELDENS, A.; DE BELIE, N.; TAERWE, L.; VAN GEMERT, D.; VERSTRAETE, W. Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. **Cement and Concrete Research**, 30, p. 623-634, 2000.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: São Paulo, 2002. 301 p.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. Tradução de Salvador E. Giammusso. 2.ed. São Paulo: PINI, 1997.
- NICHOLSON, R. V., GILLHAM, R. W., REARDON, E. J. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 395- 402, 1990.
- NIXON, P. Floor heave in buildings due to the use of pyritic shales as fill material. **Chemistry and Industry**, p. 160-164, 1978.
- NOGAMI, J.S. **Glossário de minerais e rochas - utilização em obras civis**. 2.ed. São Paulo: Escola Politécnica da USP, 1976. 36 p.
- 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.
- PADILHA, A. F.; AMBRÓSIO FILHO. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: HERMUS Editora Ltda., 1985. 190 p.
- PENNER, E.; EDEN, W.J.; GRATTAN-BELLEW, P.E. Expansion of pyritic shales. **Canadian Building Digest**. CBD-152, 1972. 07 p.
- PEREIRA, W. J. L. **Impermeabilização das superfícies de contato para implantação de estruturas de concreto em maciço de rocha sulfetada – O caso da UHE Irapé**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia Geotécnica, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 158 f. 2008.
- PETROV, N.; TAGNIT-HAMOU, A. Is microcracking really a precursor to delayed ettringite formation and consequent expansion? **ACI Materials Journal**, v. 101, n. 6, p. 442-447, 2004.
- PYE, K.; MILLER, J. A. Chemical and biochemical weathering of pyritic mudrocks in a shale embankment. **Quarterly Journal of Engineering Geology**, v. 23, p. 365-381, 1990.

QUIGLEY, M. R.; VOGAN, R. W. Black shale heaving at Ottawa, Canada. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 7, p. 106-112, 1970.

QUIGLEY, M. R.; ZAJIC, J. E.; MCKYES, E.; YONG, R. N. Biochemical alteration and heave of black shale; detailed observations and interpretations. **Canadian Journal Earth Science**, v. 10, p. 1005-1015, 1973.

RAMACHANDRAN, V. S.; PAROLI, R. M.; BEAUDOIN, J. J.; DELGADO, A. H. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. William Andrew Publications/Noyes. 732 p. 2002.

RASHEEDUZZAFAR; DAKHIL, F. H.; AL-GAHTANI, A. S.; AL-SAADOUN, S. S.; BADER, M. A. Influence of cement composition on the corrosion of reinforcement and sulfate resistance of concrete. **ACI Materials Journal**, v. 87, n. 2, p. 114-122, 1990.

RUSSEL, J.B. **Química geral**. 2.ed. São Paulo: Makron Books, v.2, cap. 20, p. 1002-1012. 1994.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Sulfate attack research – whither now? **Cement and concrete research**, v. 31, n. 6, p. 845-851, 2001.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look part 1. Summary of experimental results. **Cement and concrete research**, n. 32, p. 915-921, 2002.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look part 2. Proposed mechanisms. **Cement and concrete research**, n. 33, p. 341-346, 2003.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia das argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 1989.

SARKAR, S. L.; AIMIN, X, JANA, D. Scanning electron microscopy, X-Ray microanalysis of concretes. In: RAMACHANDRAN, V. S. e BEAUDOIN, J. J. **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology**. Norwich/New York/U.S.A.: Noyes Publications/ Willian Andrew Publishing, cap. 7, p. 231-274. 2001.

SHAYAN, A. Deterioration of a concrete surface due to oxidation of pyrite contained in pyritic aggregates. **Cement and Concrete Research**, v. 18, p. 723-730, 1988.

SHAYAN, A.; IVANUSEC, I. An experimental clarification of the association of delayed ettringite formation with álcali-aggregate reaction. **Cement and concrete composites**, v. 18, p. 161-170, 1996.

SILVERMAN, M. P. Mechanism of bacterial pyrite oxidation. **Journal of Bacteriology**, v. 94, n. 4, p. 1046-1051, 1967.

SINGER, P. C.; STUMM, W. Acidic mine drainage: The rate-determining step. **Science** **167**, v. 2, p. 1121-1123, 1970.

SOARES, A. M.; VIANA, M.; CORRÊA, N. L. A.; CORRÊA, S. F.; CORRÊA, M. F.; ANDRIOLO, F. R. Rio Descoberto Dam: water supply system for Brasília city – Brazil – Rehabilitation and performance. In: INTERNATIONAL COMMISSION ON LARGE DAMS, 21., 2003, Montreal: ICOLD, 2003. Disponível em: <http://www.eclengenharia.com.br/downloads/montreal.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2009. 10:25 h

SOUZA, R. B. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – método de ensaio acelerado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Construção Civil e Urbana, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 131 f. 2006.

STEGER, H. F. Oxidation of sulfide materials, VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite. **Chemical Geology**, v. 35, p. 281-295. 1982.

STEGER, H. F.; DESJARDINS, L. E. Oxidation of sulfide minerals: pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite. **Chemical Geology**, v. 23, p. 225-237. 1978

TAGNIT-HAMOU, A.; SARIC-CORIC, M.; RIVARD P. Internal deterioration of concrete by oxidation of pyrrhotitic aggregates. **Cement and concrete research**, v. 35, p. 99-107, 2005.

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

TAYLOR, H.F.W.; GOLLOP, R. S. Some chemical and microstructural aspects of concrete durability. In: SCRIVENER, K. L.; YOUNG, J.F. **Mechanisms of chemical degradation of cement- based systems**. Boston: E e FN SPON, p.177-184. 1997.

TERRY, R. D.; CHILINGAR, G. V. Comparison charts for visual estimation of percentage composition. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 25, p. 229-234, 1955.

THAULOW, N.; JAKOBSEN, U. H. The diagnosis of chemical deterioration of concrete by optical microscopy. In: SCRIVENER, K. L.; YOUNG, J.F. **Mechanisms of chemical degradation of cement- based systems**. Boston: E e FN SPON, p.03-13. 1997.

THOMAS, M. D. A.; KETTLE, R. J.; MORTON, J. A. The oxidation of pyrite in cement saturated colliery shale. **Quarterly Journal of Engineering Geology**, v. 22, p. 207-218. 1989.

THOMAS, J. E.; SKINNER, M. W.; SMART, R. S. C. A mechanism to explain sudden changes in rates and products for pyrrhotite dissolution in acid solution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, p. 1-12, 2001.

VAN AARDT, J. H. P.; VISSER, S. Thaumassite formation – A cause of deterioration of Portland cement and related substances in the presence of sulphates. **Cement and concrete research**, v. 5, n. 3, p. 225-232, 1975.

VASCONCELOS, O. M. S. R. **Laudo de Análises - Quartzo Micaxisto**. Minas Gerais: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2004. 20 p.

VÁZQUEZ, E. **Relatório Técnico de Consultoria: Informe sobre el comportamiento de materiales en el proyecto de la presa de Irapé**. 1997.

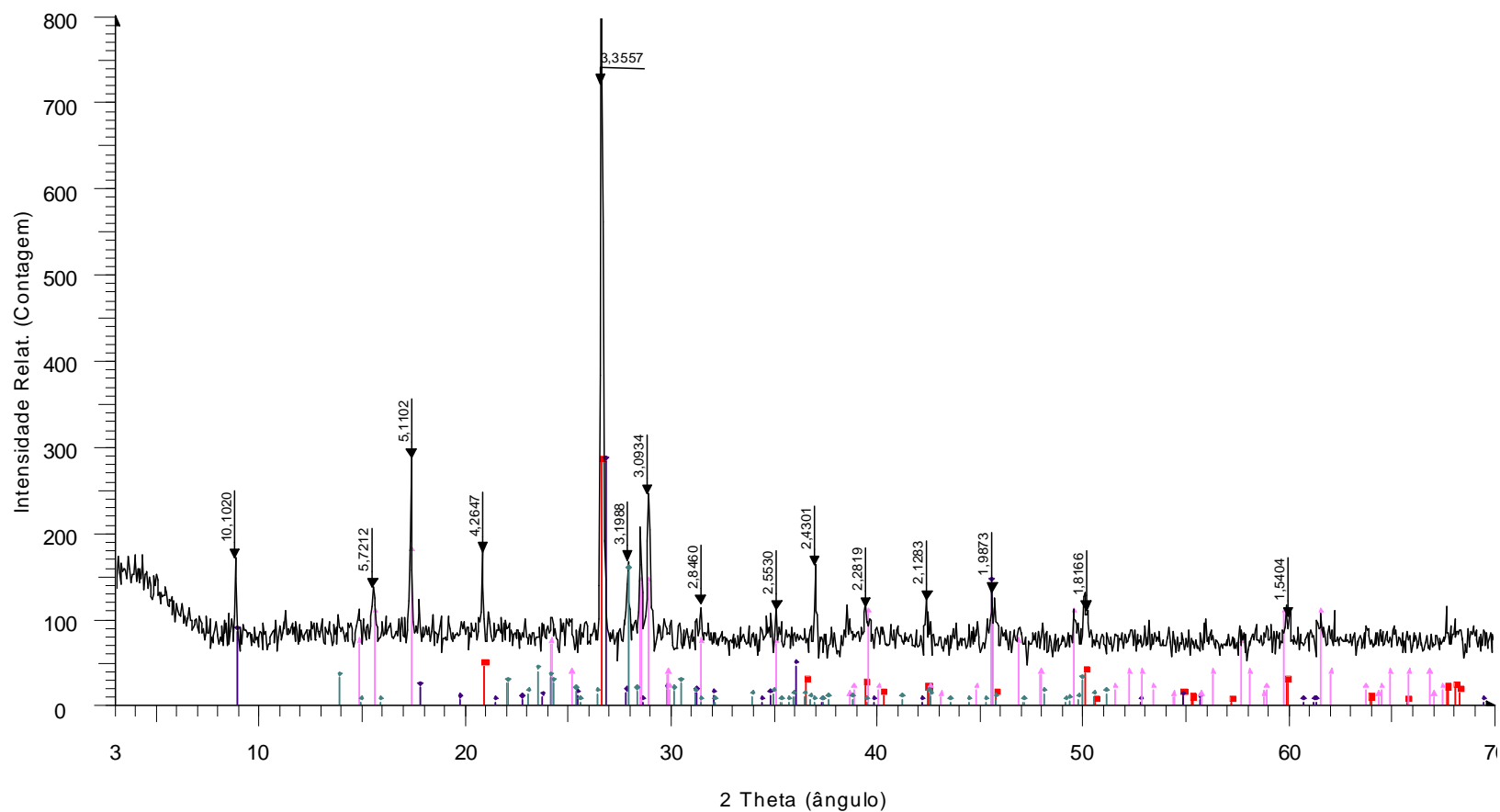
VÁZQUEZ, E. **Relatório Técnico de Consultoria: Informe sobre la influencia de la presencia de pirita y de sus procesos degradativos en los materiales de construcción.** 1999.

VOGT, J. C. **Estudo da influência de adições no módulo de elasticidade dinâmico, na resistência à fadiga e na tenacidade à fratura para concretos convencionais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia das Estruturas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 107 f. 2006.

USINA DE IRAPÉ-CEMIG. Disponível em:
<http://www.irape.com.br/usina/index.asp?PaginaID=2>. Acesso em: 25 mar. 2009. 11:54 h

ZHOU, Q.; HILL, J.; BYARS, E. A.; CRIPPS, J. C.; LYNSDALE, C. J.; SHARP, J. H. The role of pH in thaumasite sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v.36, p.160-170, 2006.

**APÊNDICE A – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE PRODUTO
RESULTANTE DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DOS SULFETOS
PRESENTES NO AGREGADO INVESTIGADO**



C:\DIFFDAT2008\1,1745,08_I.RAW - File: 1,1745,04_I.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.050 ° - Step tim
 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 18.18 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - I/Ic PDF 3.4 - S-Q 13.5 %
 46-1409 (I) - Muscovite, vanadian barian - (K,Ba,Na)0.75(Al,Mg,Cr,V)2(Si,Al,V)4O₁₀(OH,O)₂ - Y: 18.18 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoc
 18-0644 (D) - Iron Sulfate Hydrate - Fe₃(SO₄)₂(OH)5·2H₂O/3Fe₂O₃·4SO₃·9H₂O - Y: 11.36 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Rhombohedral - I/
 09-0466 (*) - Albite, ordered - NaAlSi₃O₈ - Y: 10.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - I/Ic PDF 2.1 - S-Q 12.0 %

Difratograma de raios X do produto (pó amarelado-ferrugem) observado sobre a superfície do agregado investigado.

**APÊNDICE B – ANÁLISES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS
AGLOMERANTES HIDRÁULICOS.**

Cimento CP II-F-32 (CPII)

Propriedades determinadas	Norma	CPII Etapa 1	Exigências		
Massa específica (g/cm ³)	NBR NN 23:2001	3,09	-		
Finura Blaine (cm ² /g)	NBR NM 76:1998	3.540	≥ 2.600	NBR 11578:1991	
Resíduo na peneira # 200, 75 µm (%)	NBR 11579:1991	3,1	≤ 12	NBR 11578:1991	
Resíduo na peneira # 325, 45 µm (%)	NBR 12826:1993	16,9	-	NBR 11578:1991	
Dimensão média dos grãos (µm)	Procedimento FURNAS 1.002.133	16,47	-		
Tempo de início de pega - (h:min)	NBR 11581:1991	2:10	≥ 1:00	NBR 11578:1991	
Tempo de fim de pega - (h:min)	NBR 11581:1991	3:20	≤ 10:00	NBR 11578:1991	
Expansibilidade de Le-Chatelier a quente (%)	NBR 11582:1991	0,0	-		
Expansibilidade de Le-Chatelier a frio (%)	NBR 11582:1991	0,0	-		
Calor de Hidratação	NBR 8809:1985				
7 dias (J/g)			326,5	-	
28 dias (J/g)			355,1	-	
Resistência á Compressão	NBR 7215:1996				
3 dias (MPa)			23,6	≥ 10	NBR 11578:1991
7 dias (MPa)			27,9	≥ 20	NBR 11578:1991
28 dias (MPa)			34,4	≥ 32 e ≤ 49	NBR 11578:1991

Cimento CP II F-32 com 40% EAF (CP40)

Propriedades determinadas	Norma	CP40 Etapa 1	Exigências		
Massa específica (g/cm ³)	NBR NN 23:2001	2,99	-		
Finura Blaine (cm ² /g)	NBR NM 76:1998	3.161	-		
Resíduo na peneira # 200, 75 µm (%)	NBR 11579:1991	1,8	≤ 8,0	NBR 5735:1991	
Resíduo na peneira # 325, 45 µm (%)	NBR 12826:1993	7,3	-	NBR 5735:1991	
Dimensão média dos grãos (µm)	Procedimento FURNAS 1.002.133	13,70	-		
Tempo de início de pega - (h:min)	NBR 11581:1991	2:50	≥ 1:00	NBR 5735:1991	
Tempo de fim de pega - (h:min)	NBR 11581:1991	4:20	≤ 12:00	NBR 5735:1991	
Expansibilidade de Le-Chatelier a quente (%)	NBR 11582:1991	0,0	-		
Expansibilidade de Le-Chatelier a frio (%)	NBR 11582:1991	0,0	-		
Calor de Hidratação	NBR 8809:1985				
7 dias (J/g)			219,2	-	
28 dias (J/g)			302,0	-	
Resistência á Compressão	NBR 7215:1996				
3 dias (MPa)			15,4	≥ 10	NBR 5735:1991
7 dias (MPa)			23,5	≥ 20	NBR 5735:1991
28 dias (MPa)			40,0	≥ 32 e ≤ 49	NBR 5735:1991

Cimento CP II F-32 com 60% EAF (CP60)

Propriedades determinadas	Norma	CP60 Etapa 1	Exigências	
Massa específica (g/cm ³)	NBR NN 23:2001	2,96	-	
Finura Blaine (cm ² /g)	NBR NM 76:1998	3.100	-	
Resíduo na peneira # 200, 75 µm (%)	NBR 11579:1991	1,6	≤ 8,0	NBR 5735:1991
Resíduo na peneira # 325, 45 µm (%)	NBR 12826:1993	6,0	-	NBR 5735:1991
Dimensão média dos grãos (µm)	Procedimento FURNAS 1.002.133	13,67	-	
Tempo de início de pega - (h:min)	NBR 11581:1991	3:10	≥ 1:00	NBR 5735:1991
Tempo de fim de pega - (h:min)	NBR 11581:1991	4:40	≤ 12:00	NBR 5735:1991
Expansibilidade de Le-Chatelier a quente (%)	NBR 11582:1991	0,0	-	
Expansibilidade de Le-Chatelier a frio (%)	NBR 11582:1991	0,0	-	
Calor de Hidratação	NBR 8809:1985			
7 dias (J/g)		197,2	-	
28 dias (J/g)		289,4	-	
Resistência á Compressão	NBR 7215:1996			
3 dias (MPa)		9,6	≥ 10	NBR 5735:1991
7 dias (MPa)		19,4	≥ 20	NBR 5735:1991
28 dias (MPa)		36,4	≥ 32 e ≤ 49	NBR 5735:1991

Cimento CP II-F-32 (CPIIF)

Propriedades determinadas	Norma	CPIIF Etapa 2	Exigências	
Massa específica (g/cm ³)	NBR NN 23:2001	3,12	-	
Finura Blaine (cm ² /g)	NBR NM 76:1998	4.000	≥ 2.600	NBR 11578:1991
Resíduo na peneira # 200, 75 µm (%)	NBR 11579:1991	0,9	≤ 12	NBR 11578:1991
Resíduo na peneira # 325, 45 µm (%)	NBR 12826:1993	5,2	-	NBR 11578:1991
Dimensão média dos grãos (µm)	Procedimento FURNAS 1.002.133	9,66	-	
Tempo de início de pega - (h:min)	NBR 11581:1991	3:50	≥ 1:00	NBR 11578:1991
Tempo de fim de pega - (h:min)	NBR 11581:1991	4:20	≤ 10:00	NBR 11578:1991
Expansibilidade de Le-Chatelier a quente (%)	NBR 11582:1991	0,0	-	
Expansibilidade de Le-Chatelier a frio (%)	NBR 11582:1991	0,0	-	
Calor de Hidratação	NBR 8809:1985			
7 dias (J/g)		-	-	
28 dias (J/g)		-	-	
Resistência á Compressão	NBR 7215:1996			
3 dias (MPa)		24,8	≥ 10	NBR 11578:1991
7 dias (MPa)		31,6	≥ 20	NBR 11578:1991
28 dias (MPa)		35,5	≥ 32 e ≤ 49	NBR 11578:1991

Cimento CP III-40-RS (CPIII)

Propriedades determinadas	Norma	CPIII Etapa 2	Exigências				
Massa específica (g/cm ³)	NBR NN 23:2001	2,94	-				
Finura Blaine (cm ² /g)	NBR NM 76:1998	4.140	-				
Resíduo na peneira # 200, 75 µm (%)	NBR 11579:1991	0,1	-				
Resíduo na peneira # 325, 45 µm (%)	NBR 12826:1993	1,1	-				
Dimensão média dos grãos (µm)	Procedimento FURNAS 1.002.133	10,25	-				
Tempo de início de pega - (h:min)	NBR 11581:1991	3:50	-				
Tempo de fim de pega - (h:min)	NBR 11581:1991	5:20	-				
Expansibilidade de Le-Chatelier a quente (%)	NBR 11582:1991	0,0	-				
Expansibilidade de Le-Chatelier a frio (%)	NBR 11582:1991	0,0	-				
Calor de Hidratação	NBR 8809:1985						
7 dias (J/g)					-	-	
28 dias (J/g)					-	-	
Resistência á Compressão	NBR 7215:1996						
3 dias (MPa)					18,2	-	
7 dias (MPa)					32,1	-	
28 dias (MPa)					49,1	-	

Cimento CP IV-32 (CPIV)

Propriedades determinadas	Norma	CPIV Etapa 2	Exigências				
Massa específica (g/cm ³)	NBR NN 23:2001	2,80	-				
Finura Blaine (cm ² /g)	NBR NM 76:1998	5.160	-				
Resíduo na peneira # 200, 75 µm (%)	NBR 11579:1991	0,1	≤ 8,0	NBR 5736:1991			
Resíduo na peneira # 325, 45 µm (%)	NBR 12826:1993	1,1	-				
Dimensão média dos grãos (µm)	Procedimento FURNAS 1.002.133	8,51	-				
Tempo de início de pega - (h:min)	NBR 11581:1991	3:50	≥ 1:00	NBR 5736:1991			
Tempo de fim de pega - (h:min)	NBR 11581:1991	4:50	≤ 12:00	NBR 5736:1991			
Expansibilidade de Le-Chatelier a quente (%)	NBR 11582:1991	0,0	≤ 5,0	NBR 5736:1991			
Expansibilidade de Le-Chatelier a frio (%)	NBR 11582:1991	0,0	≤ 5,0	NBR 5736:1991			
Calor de Hidratação	NBR 12006:1990						
3 dias (J/g)					223,8	-	
7 dias (J/g)					223,0	-	
Resistência á Compressão	NBR 7215:1996						
3 dias (MPa)					22,2	≥ 10	NBR 5736:1991
7 dias (MPa)					24,8	≥ 20	NBR 5736:1991
28 dias (MPa)					38,6	≥ 32 e ≤ 49	NBR 5736:1991

**APÊNDICE C – ANÁLISES QUÍMICAS DOS AGLOMERANTES
HIDRÁULICOS.**

Cimento CP II-F-32 (CPII)

Propriedades determinadas	Norma	CPII Etapa 1	Exigências	
Trióxido de enxofre (SO ₃)	NBR 5745:1989	2,52	≤ 4,0	NBR 11578:1991
Óxido de magnésio (MgO)	NBR 9203:1985	1,39	≤ 6,5	NBR 11578:1991
Dióxido de silício (SiO ₂)		19,44	-	
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		3,73	-	
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		5,48	-	
Óxido de cálcio (CaO)		62,88	-	
Óxido de cálcio livre (CaO)	NBR 7227:1989	2,23	-	
Álcalis totais	NBR 5747:1989			
Óxido de sódio (Na ₂ O)		0,24	-	
Óxido de potássio (K ₂ O)		0,41	-	
Equivalente alcalino em (Na ₂ O _{eq})		0,51	≤ 0,6	ASTM C-150:2002
Álcalis solúveis	ASTM C-114:1997			
Óxido de sódio (Na ₂ O)		0,11	-	
Óxido de potássio (K ₂ O)		0,14	-	
Equivalente alcalino em (Na ₂ O _{eq})		0,20	≤ 0,6	ASTM C-150:2002
Perda ao fogo	NBR 5743:1989	3,13	≤ 6,5	NBR 11578:1991
Resíduo insolúvel	NBR 5744:1989	0,93	≤ 2,5	NBR 11578:1991
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)		4,28	-	

Cimento CP II F-32 com 40% EAF (CP40)

Propriedades determinadas	Norma	CP40 Etapa 1	Exigências	
Trióxido de enxofre (SO ₃)	NBR 5745:1989	1,93	≤ 4,0	NBR 5735:1991
Óxido de magnésio (MgO)	NBR 9203:1985	3,93	-	
Dióxido de silício (SiO ₂)		25,91	-	
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		2,66	-	
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		7,79	-	
Óxido de cálcio (CaO)		54,48	-	
Óxido de cálcio livre (CaO)	NBR 7227:1989	1,30	-	
Álcalis totais	NBR 5747:1989			
Óxido de sódio (Na ₂ O)		0,19	-	
Óxido de potássio (K ₂ O)		0,45	-	
Equivalente alcalino em (Na ₂ O _{eq})		0,49	-	
Álcalis solúveis	ASTM C-114:1997			
Óxido de sódio (Na ₂ O)		0,05	-	
Óxido de potássio (K ₂ O)		0,21	-	
Equivalente alcalino em (Na ₂ O _{eq})		0,19	-	
Perda ao fogo	NBR 5743:1989	2,45	≤ 4,5	NBR 5735:1991
Resíduo insolúvel	NBR 5744:1989	0,73	≤ 1,5	NBR 5735:1991
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)		3,28	-	

Cimento CP II F-32 com 60% EAF (CP60)

Propriedades determinadas	Norma	CP60 Etapa 1	Exigências	
Trióxido de enxofre (SO ₃)	NBR 5745:1989	1,38	≤ 4,0	NBR 5735:1991
Óxido de magnésio (MgO)	NBR 9203:1985	4,82	-	
Dióxido de silício (SiO ₂)		29,11	-	
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		2,40	-	
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		9,05	-	
Óxido de cálcio (CaO)		50,54	-	
Óxido de cálcio livre (CaO)	NBR 7227:1989	0,90	-	
Álcalis totais	NBR 5747:1989			
Óxido de sódio (Na ₂ O)		0,23	-	
Óxido de potássio (K ₂ O)		0,55	-	
Equivalente alcalino em (Na ₂ O _{eq})		0,59	-	
Álcalis solúveis	ASTM C-114:1997			
Óxido de sódio (Na ₂ O)		0,03	-	
Óxido de potássio (K ₂ O)		0,13	-	
Equivalente alcalino em (Na ₂ O _{eq})		0,12	-	
Perda ao fogo	NBR 5743:1989	1,14	≤ 4,5	NBR 5735:1991
Resíduo insolúvel	NBR 5744:1989	0,52	≤ 1,5	NBR 5735:1991
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)		2,35	-	

Cimento CP II-F-32 (CPIIF)

Propriedades determinadas	Norma	CPIIF Etapa 2	Exigências	
Trióxido de enxofre (SO ₃)	NBR 5745:1989	2,50	≤ 4,0	NBR 11578:1991
Óxido de magnésio (MgO)	NBR 9203:1985	1,03	≤ 6,5	NBR 11578:1991
Dióxido de silício (SiO ₂)		20,08	-	
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		2,59	-	
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		4,35	-	
Óxido de cálcio (CaO)		63,14	-	
Óxido de cálcio livre (CaO)	NBR 7227:1989	1,80	-	
Álcalis totais	NBR 5747:1989			
Óxido de sódio (Na ₂ O)		0,63	-	
Óxido de potássio (K ₂ O)		0,79	-	
Equivalente alcalino em (Na ₂ O _{eq})		1,15	≤ 0,6	ASTM C-150:2002
Álcalis solúveis	ASTM C-114:1997			
Óxido de sódio (Na ₂ O)		0,35	-	
Óxido de potássio (K ₂ O)		0,67	-	
Equivalente alcalino em (Na ₂ O _{eq})		0,79	≤ 0,6	ASTM C-150:2002
Perda ao fogo	NBR 5743:1989	3,05	≤ 6,5	NBR 11578:1991
Resíduo insolúvel	NBR 5744:1989	0,90	≤ 2,5	NBR 11578:1991
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)		4,25	-	

Cimento CP III-40-RS (CPIII)

Propriedades determinadas	Norma	CPIII Etapa 2	Exigências	
Trióxido de enxofre (SO ₃)	NBR 5745:1989	1,63	≤ 4,0	NBR 5735:1991
Óxido de magnésio (MgO)	NBR 9203:1985	4,91	-	
Dióxido de silício (SiO ₂)		28,53	-	
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		1,50	-	
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		8,97	-	
Óxido de cálcio (CaO)		48,95	-	
Óxido de cálcio livre (CaO)	NBR 7227:1989	0,50	-	
Álcalis totais	NBR 5747:1989			
Óxido de sódio (Na ₂ O)		0,18	-	
Óxido de potássio (K ₂ O)		0,56	-	
Equivalente alcalino em (Na ₂ O _{eq})		0,55	-	
Álcalis solúveis	ASTM C-114:1997			
Óxido de sódio (Na ₂ O)		0,01	-	
Óxido de potássio (K ₂ O)		0,19	-	
Equivalente alcalino em (Na ₂ O _{eq})		0,14	-	
Perda ao fogo	NBR 5743:1989	2,62	≤ 4,5	NBR 5735:1991
Resíduo insolúvel	NBR 5744:1989	0,96	≤ 1,5	NBR 5735:1991
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)		2,77	-	

Cimento CP IV-32 (CPIV)

Propriedades determinadas	Norma	CPIV Etapa 2	Exigências	
Trióxido de enxofre (SO ₃)	NBR 5745:1989	2,31	≤ 4,0	NBR 5736:1991
Óxido de magnésio (MgO)	NBR 9203:1985	4,25	≤ 6,5	NBR 5736:1991
Dióxido de silício (SiO ₂)		34,07	-	
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		2,97	-	
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		12,78	-	
Óxido de cálcio (CaO)		39,57	-	
Óxido de cálcio livre (CaO)	NBR 7227:1989	1,10	-	
Álcalis totais	NBR 5747:1989			
Óxido de sódio (Na ₂ O)		0,54	-	
Óxido de potássio (K ₂ O)		1,86	-	
Equivalente alcalino em (Na ₂ O _{eq})		1,76	-	
Álcalis solúveis	ASTM C-114:1997			
Óxido de sódio (Na ₂ O)		0,16	-	
Óxido de potássio (K ₂ O)		0,58	-	
Equivalente alcalino em (Na ₂ O _{eq})		0,54	-	
Perda ao fogo	NBR 5743:1989	1,57	≤ 4,5	NBR 5736:1991
Resíduo insolúvel	NBR 5744:1989	35,13	-	
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)		3,93	≤ 4,5	NBR 5736:1991

**APÊNDICE D – RESULTADOS DOS MÉTODOS DE ENSAIOS PARA
AVALIAR A RESISTÊNCIA A SULFATOS DOS AGLOMERANTES
HIDRÁULICOS INVESTIGADOS**

MÉTODO: Norma Brasileira NBR 13583:1996

Aglomerante Hidráulico			Expansão (%)			Limite aos 42 dias ¹
			Idade			
(Sigla)			14 dias	28 dias	42 dias	< 0,03%
Etapa 1	CP II-F-32	CPII	0,008	0,010	0,012	
	CP II-F-32 + 40% EAF	CP40	0,005	0,005	0,006	
	CP II-F-32 + 60% EAF	CP60	0,003	0,003	0,000	

Nota 1: A norma brasileira não especifica limite, sendo este retirado de Marciano, Battagin e Helene (1993).

MÉTODO: Norma Americana ASTM C 1012:2001

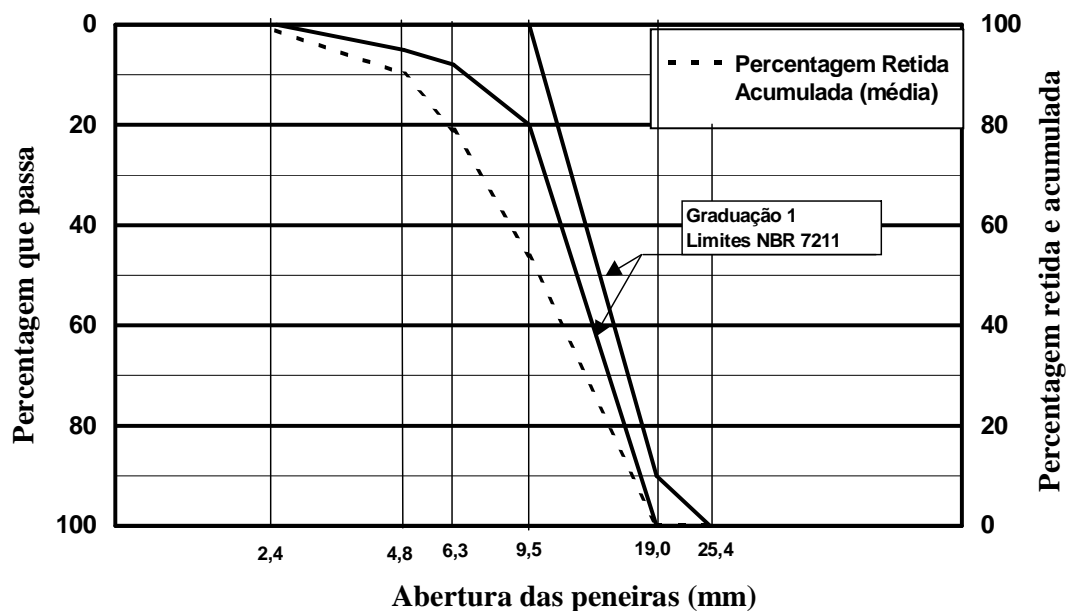
Aglomerante Hidráulico			Expansão (%)							Limite de Resistência Química aos 6 meses ²	
			Semanas							Alta	Moderada
			1	2	3	4	8	13	15		
Etapa 1	CP II-F-32	CPII	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	0,06	0,05%	0,10%
	CP II-F-32 + 40% EAF	CP40	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02		
	CP II-F-32 + 60% EAF	CP60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01		
Etapa 2	CP II-F-32	CPIIF	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,05%	0,10%
	CP III-40-RS	CPIII	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01		
	CP IV-32	CPIV	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03		

Nota 2: A norma ASTM C 1012:2001 não especifica limites, sendo estes retirados da ASTM C 1157:2001.

MÉTODO: Koch & Steinegger (1960)

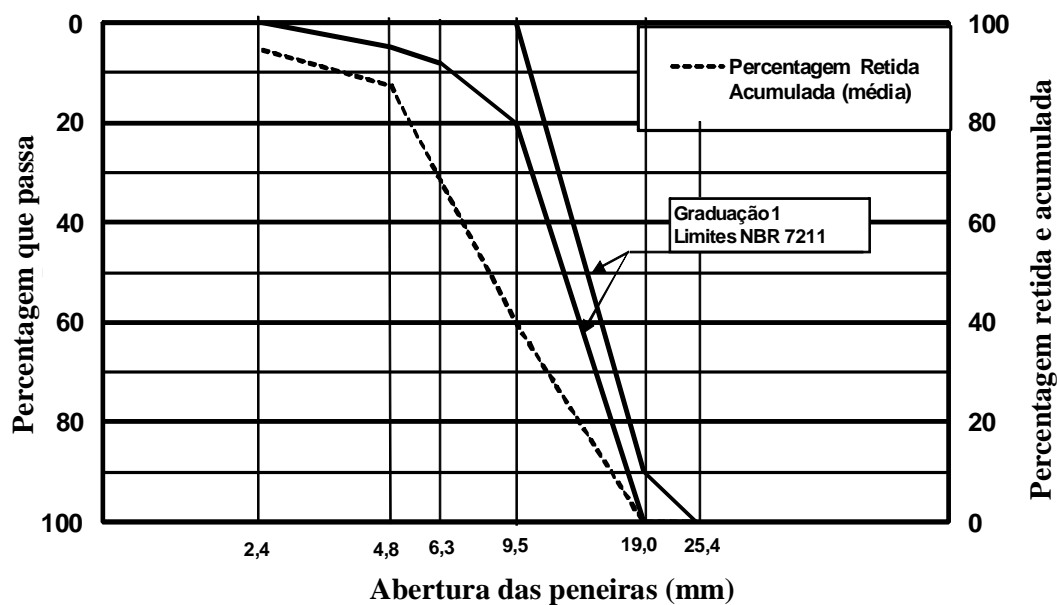
Aglomerante Hidráulico			Expansão (%) em Solução Agressiva			Limite de Resistência Química 77 dias de idade
			Idade			
(Sigla)			35 dias	49 dias	77 dias	≥ 0,70
Etapa 1	CP II-F-32	CPII	1,07	1,00	0,76	
	CP II-F-32 + 40% EAF	CP40	1,06	1,17	1,37	
	CP II-F-32 + 60% EAF	CP60	1,04	1,07	1,26	
Etapa 2	CP II-F-32	CPIIF	1,22	1,23	1,13	≥ 0,70
	CP III-40-RS	CPIII	1,09	1,27	1,13	
	CP IV-32	CPIV	1,25	1,26	1,36	

**APÊNDICE E – COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS
AGREGADOS CONTENDO SULFETOS**



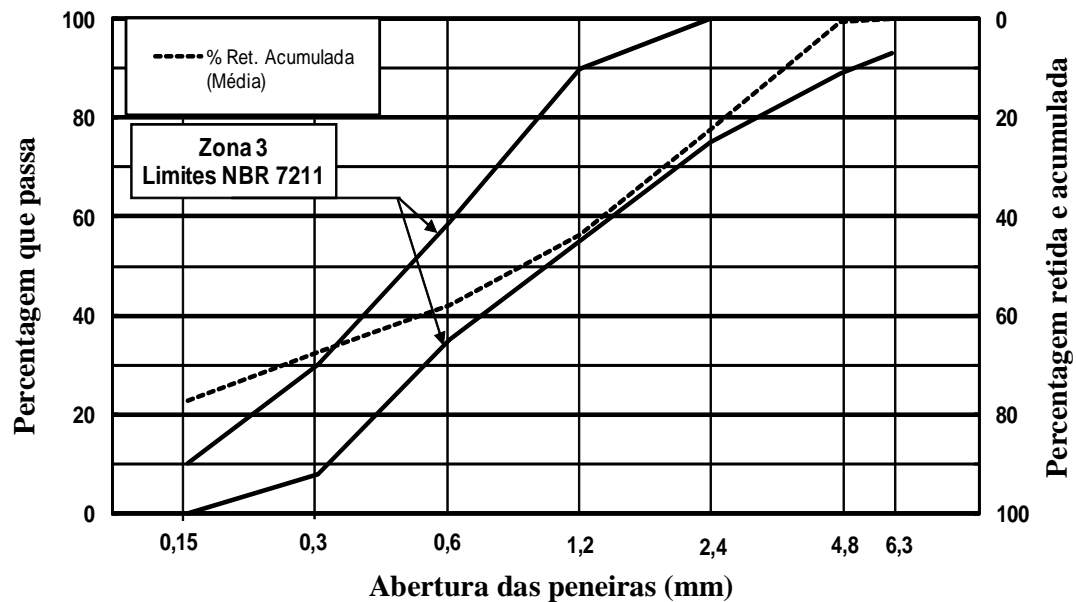
Peneiras		1a. determinação			2a. determinação			% ret. acum. médio	Limites NBR 7211	
nº	mm.	massa retida(g)	% retida indiv.	% ret. acumul.	massa retida(g)	% retida indiv.	% ret. acumul.		% retida acumulada	
1"	25,4	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0	0	0	0
3/4"	19	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0	0	0	10
3/8"	9,5	3680,0	54,0	54	3580,0	53,8	54	54	80	- 100
1/4"	6,3	1670,0	24,5	79	1700,0	25,5	79	79	92	100
3/16"	4,8	780,0	11,4	90	740,0	11,1	90	90	95	- 100
Fundo (g)		-----	0,0	90	-----	0,0	90	90	100	100
8	2,4	617,0	9,0	99	560,0	8,4	99	99		
16	1,2	24,6	0,4	99	26,8	0,4	99	99		
30	0,6	7,8	0,1	99	8,1	0,1	99	99		
50	0,3	3,9	0,1	100	4,2	0,1	99	99		
100	0,15	6,5	0,1	100	6,5	0,1	100	100		
Fundo (g)		30,1	0,4	100	33,1	0,5	100	100		
Massa Total(g)		6819,9			6658,7			-----		
Mód. de finura		6,41			6,40			-----		
Módulo de finura médio:		6,41								

Curva de distribuição granulométrica do agregado graúdo contendo sulfetos utilizado na *Etapa 1*.



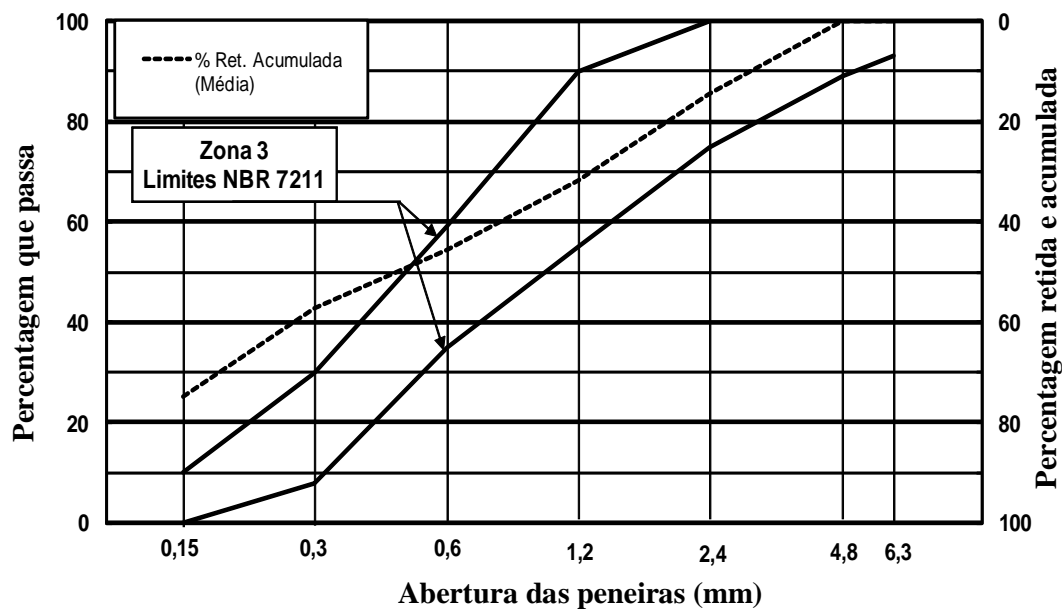
Peneiras		1a. determinação			2a. determinação			% ret. acum. médio	Limites NBR 7211		
nº	mm.	massa retida(g)	% retida indiv.	% ret. acumul.	massa retida(g)	% retida indiv.	% ret. acumul.		% retida acumulada		
1"	25,4	-----	0,0	0	-----	0,0	0	0	0	0	
3/4"	19	-----	0,0	0	-----	0,0	0	0	0	10	
3/8"	9,5	3500	40,3	40	3380	39,5	40	40	80	- 100	
1/4"	6,3	2460	28,3	69	2480	29,0	69	69	92	100	
3/16"	4,8	1600	18,4	87	1650	19,3	88	87	95	- 100	
Fundo (g)		-----	0,0	87	-----	0,0	88	87	100	100	
8	2,4	627	7,2	94	576	6,7	95	94			
16	1,2	63	0,7	95	51	0,6	95	95			
30	0,6	42	0,5	95	51	0,6	96	96			
50	0,3	42	0,5	96	51	0,6	96	96			
100	0,15	84	1,0	97	85	1,0	97	97			
Fundo (g)		272	3,1	100	237	2,8	100	100			
Massa Total(g)		8690,0			8561,0			-----			
Mód. de finura		6,05			6,06			-----			
Módulo de finura médio:		6,06									

Curva de distribuição granulométrica do agregado graúdo contendo sulfetos utilizado na *Etapa 2*.



Peneiras		1a. determinação			2a. determinação			% ret. acum. médio	Limites NBR 7211		
nº	mm.	massa retida(g)	% retida indiv.	% ret. acumul.	massa retida(g)	% retida indiv.	% ret. acumul.		Zona 3 (Areia Média)	% retida acumulada	
3/8"	9,5	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0	0	0	-	7
1/4"	6,3	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0	0	0	-	11
4	4,8	3,0	0,4	0	5,0	0,8	1	1	0	-	25
8	2,4	165,4	22,3	23	133,3	21,4	22	22	10	-	45
16	1,2	157,2	21,2	44	133,0	21,3	44	44	41	-	65
30	0,6	104,4	14,1	58	88,2	14,1	58	58	70	-	92
50	0,3	71,6	9,6	68	60,3	9,7	67	67	90	-	100
100	0,15	71,7	9,7	77	60,7	9,7	77	77			
Fundo (g)		169,4	22,8	100	143,8	23,0	100	100			
Massa Total(g)		742,7			624,3			---			
Mód. de finura		2,70			2,68			---			
Módulo de finura médio:		2,69									

Curva de distribuição granulométrica do agregado miúdo contendo sulfetos utilizado na *Etapa 1*.



Peneiras		1a. determinação			2a. determinação			% ret. acum. médio	Limites NBR 7211 Zona 3 (Areia Média) % retida acumulada		
nº	mm.	massa retida(g)	% retida indiv.	% ret. acumul.	massa retida(g)	% retida indiv.	% ret. acumul.				
3/8"	9,5	---	0,0	0	---	0,0	0	0	0		
1/4"	6,3	---	0,0	0	---	0,0	0	0	0	-	7
4	4,8	0,3	0,1	0	0,6	0,1	0	0	0	-	11
8	2,4	77,2	14,4	15	80,3	14,2	14	14	0	-	25
16	1,2	92,2	17,2	32	98,8	17,4	32	32	10	-	45
30	0,6	73,4	13,7	45	78,1	13,8	46	45	41	-	65
50	0,3	63,4	11,8	57	66,8	11,8	57	57	70	-	92
100	0,15	94,4	17,6	75	99,9	17,6	75	75	90	-	100
Fundo (g)		135,0	25,2	100	142,0	25,1	100	100			
Massa Total(g)			535,9			566,5		---			
Mód. de finura			2,24			2,24		---			
Módulo de finura médio:			2,24								

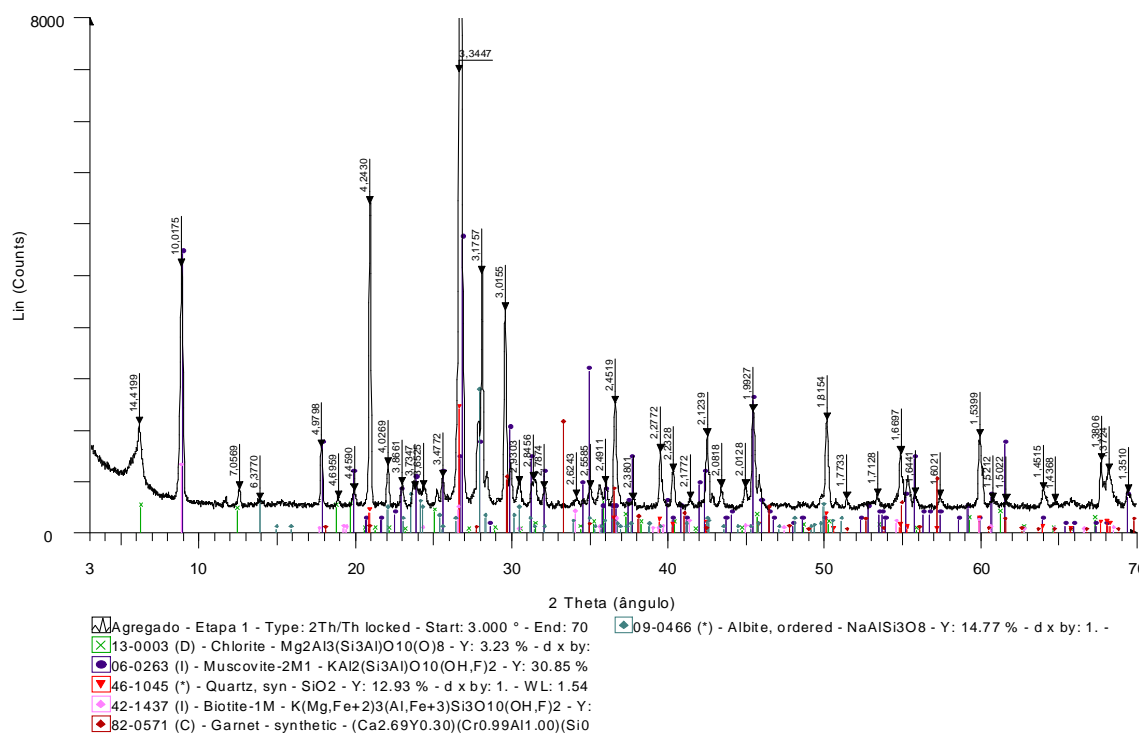
Curva de distribuição granulométrica do agregado miúdo contendo sulfetos utilizado na *Etapa 2*.

**APÊNDICE F – RESULTADOS DAS ANÁLISES QUANTITATIVAS
REALIZADAS EM SEÇÕES POLIDAS DE PÓ DO AGREGADO
CONTENDO SULFETOS “*IN NATURA*”**

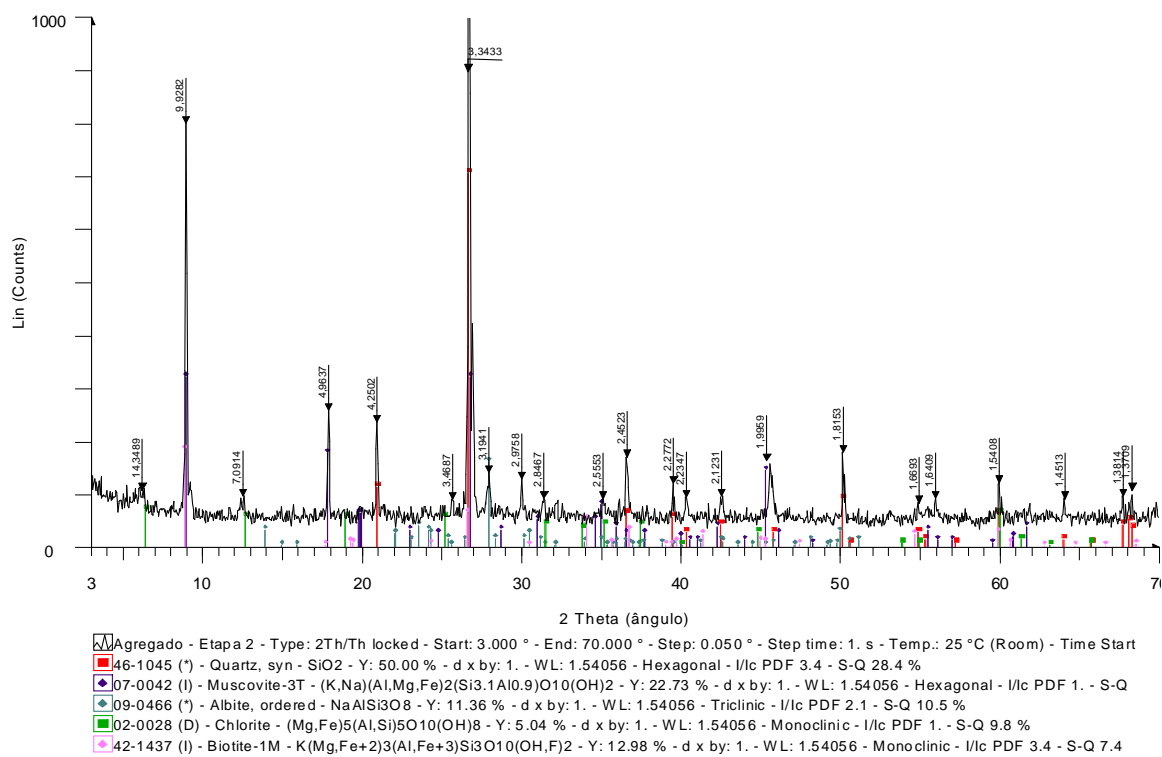
Análise Quantitativa do Agregado Contendo Sulfetos “ <i>In Natura</i> ” – <i>Etapa 1</i>					
AMOSTRAS Agregado contendo sulfetos “ <i>in natura</i> ”	Mineral sulfetado	% volumétrica	Densidade	% Volume x Densidade	% Peso
Seção polida de pó (A)	pirrotita	1,91	4,6	8,79	3,07
	pirita	0,19	5,0	0,96	0,33
	calcopirita	0,00	4,2	0,00	0,00
	marcassita	0,08	4,9	0,37	0,13
	Total de sulfetos	2,18	-	-	3,54
	óxidos	0,44	4,8	2,12	0,74
	silicatos	97,76	2,8	273,73	95,72
	Total da alíquota	100,38	-	285,97	100,00
Seção polida de pó (B)	pirrotita	2,29	4,6	10,55	3,68
	pirita	0,15	5,0	0,76	0,27
	calcopirita	0,00	4,2	0,00	0,00
	marcassita	0,08	4,9	0,37	0,13
	Total de sulfetos	2,52	-	-	4,08
	óxidos	0,52	4,8	2,48	0,86
	silicatos	97,21	2,8	272,20	95,05
	Total da alíquota	100,25	-	286,36	100,00
Seção polida de pó (C)	pirrotita	2,14	4,6	9,84	3,45
	pirita	0,19	5,0	0,96	0,33
	calcopirita	0,00	4,2	0,00	0,00
	marcassita	0,15	4,9	0,75	0,26
	Total de sulfetos	2,48	-	-	4,04
	óxidos	0,45	4,8	2,17	0,76
	silicatos	97,11	2,8	271,89	95,20
	Total da alíquota	100,04	-	285,61	100,00
Média da porcentagem total de sulfetos contidos no agregado na <i>Etapa 1</i>:					3,89%

Análise Quantitativa do Agregado Contendo Sulfetos “In Natura” – Etapa 2					
AMOSTRAS Agregado contendo sulfetos “in natura”	Mineral sulfetado	% volumétrica	Densidade	% Volume x Densidade	% Peso
Seção polida de pó (A)	pirrotita	0,3	4,6	1,38	0,49
	pirita	0,15	5	0,75	0,27
	Total de sulfetos	0,45	-	-	0,76
	Óxidos/Hidróxidos de ferro	0,25	4,8	1,2	0,43
	silicatos	99,3	2,8	278,04	98,82
	Total da alíquota	100	-	281,37	100,00
Seção polida de pó (B)	pirrotita	0,05	4,6	0,23	0,08
	pirita	0,15	5	0,75	0,27
	Total de sulfetos	0,2	-		0,35
	óxidos	0,3	4,8	1,44	0,51
	silicatos	99,5	2,8	278,60	99,14
	Total da alíquota	100	-	281,02	100,00
Média da porcentagem total de sulfetos contidos no agregado na Etapa 2:					0,56%

**APÊNDICE G –DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X REFERENTES AO
AGREGADO CONTENDO SULFETOS “IN NATURA”**



Difratograma de raios X do agregado “*in natura*” empregado no programa experimental da *Etapa 1*.



Difratograma de raios X do agregado “*in natura*” empregado no programa experimental da *Etapa 2*.

**APÊNDICE H – RESULTADOS DAS ANÁLISES
TERMOGRAVIMÉTRICAS E QUÍMICAS REALIZADAS NOS
CONCRETOS PREPARADOS PARA A *ETAPA 1***

Tabela H1: Resultados referentes à perda ao fogo, resíduo insolúvel, teor de aglomerante e teor de agregado determinados nas argamassas extraídas dos concretos investigados na *Etapa 1* através de ensaios químicos.

Amostra	Tipo de aglomerante	Sigla	Idade (dias)	Perda ao fogo (%)	Resíduo insolúvel (%)	Teor de aglomerante (%)	Teor de agregado (%)
Argamassa extraída do concreto	CP II-F-32	CPII	90	11,5	56,6	36,1	63,9
			182	13,3	53,7	38,1	61,9
			548	8,29	68,7	25,1	74,9
	CP II-F-32+40%EAF	CP40	90	10,6	56,5	36,7	63,3
			182	12,6	54,6	37,6	62,4
			548	9,61	66,6	26,3	73,7
	CP II-F-32+60%EAF	CP60	90	9,78	55,6	38,3	61,7
			182	10,2	59,0	34,3	65,7
			548	9,21	68,9	24,1	75,9

Tabela H2: Perdas de massa, ao longo do tempo, dos compostos presentes nas argamassas extraídas dos concretos investigados na *Etapa 1*, na base de voláteis.

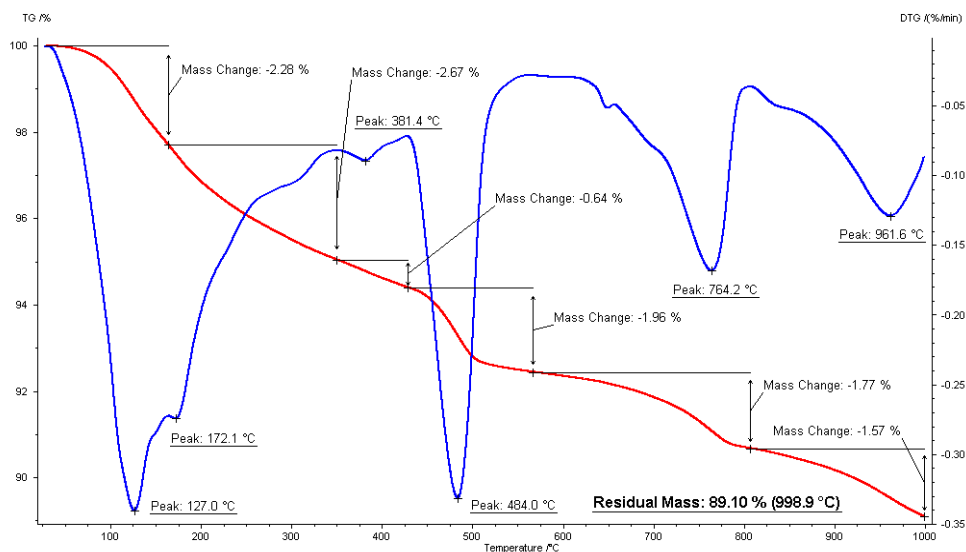
Amostra	Concreto			Perda de massa (%)						Massa residual (%)	Fator de correção para base de não voláteis
	Tipo de aglomerante	Sigla	Idade (dias)	C-S-H Aft	AFm	CH	B Htc	CaCO ₃	Total		
Argamassa extraída do concreto	CP II-F-32	CPII	90	2,28	2,67	1,96	0,64	1,77	9,32	90,68	1,103
			182	2,71	2,73	1,76	0,76	3,32	11,28	88,72	1,127
			548	3,45	1,62	1,11	0,46	1,57	8,21	91,79	1,089
	CP IIF-32+40%EAF	CP40	90	2,07	2,95	1,11	0,64	2,08	8,85	91,15	1,097
			182	2,19	2,98	0,91	0,70	2,40	9,18	90,82	1,101
			548	4,27	2,20	0,63	0,59	1,37	9,06	90,94	1,100
	CP IIF-32+60%EAF	CP60	90	1,16	2,72	0,69	0,74	1,94	7,25	92,75	1,078
			182	2,08	2,46	0,56	0,79	2,53	8,42	91,58	1,092
			548	3,93	1,52	0,33	0,44	1,19	7,41	92,59	1,080

Nota: C-S-H = silicato de cálcio hidratado; Aft = trissulfoaluminato de cálcio hidratado; AFm = monossulfoaluminato de cálcio hidratado; B = brucita; Htc = hidrotalcita; CH = hidróxido de cálcio e CaCO₃ = carbonato de cálcio.

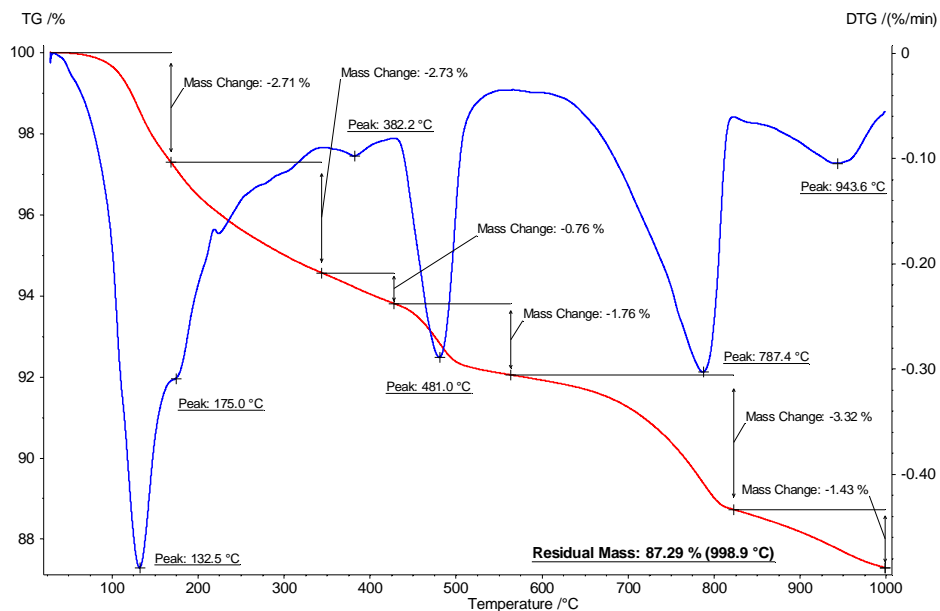
Tabela H3: Perdas de massa, ao longo do tempo, dos compostos presentes nas argamassas extraídas dos concretos investigados na *Etapa I*, na base de não voláteis.

Concreto				Perda de massa (%)					
Amostra	Tipo de aglomerante	Sigla	Idade (dias)	C-S-H AFt	AFm	CH	B Htc	CaCO ₃	Total
Argamassa extraída do concreto	CP II-F-32	CPII	90	2,51	2,94	2,16	0,71	1,95	10,28
			182	3,05	3,08	1,98	0,86	3,74	12,71
			548	3,76	1,76	1,21	0,50	1,71	8,94
	CP IIF-32+40%EAF	CP40	90	2,27	3,24	1,22	0,70	2,28	9,71
			182	2,41	3,28	1,00	0,77	2,64	10,11
			548	4,70	2,42	0,69	0,65	1,51	9,96
	CP IIF-32+60%EAF	CP60	90	1,25	2,93	0,74	0,80	2,09	7,82
			182	2,27	2,69	0,61	0,86	2,76	9,19
			548	4,24	1,64	0,36	0,48	1,29	8,00

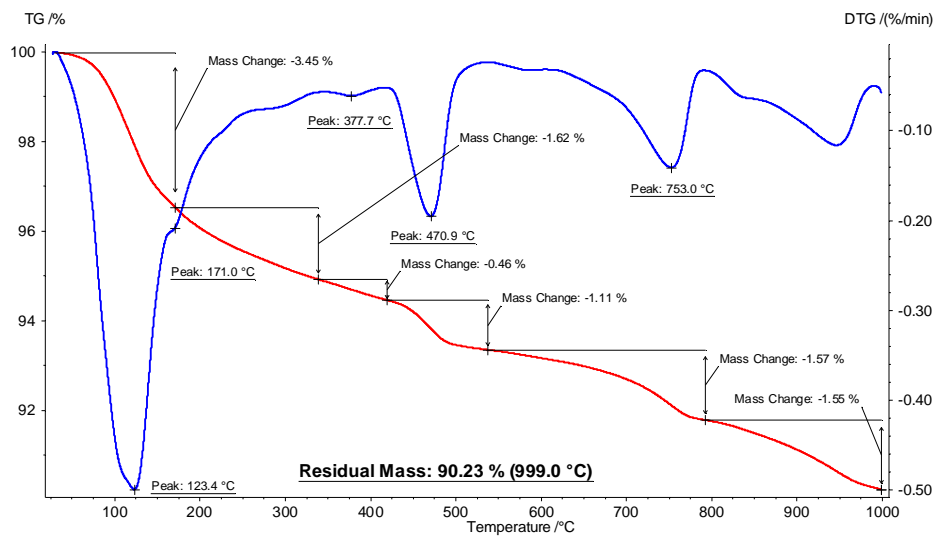
Nota: C-S-H = silicato de cálcio hidratado; AFt = trissulfoaluminato de cálcio hidratado; AFm = monossulfoaluminato de cálcio hidratado; B = brucita; Htc = hidrotalcita; CH = hidróxido de cálcio e CaCO₃ = carbonato de cálcio.



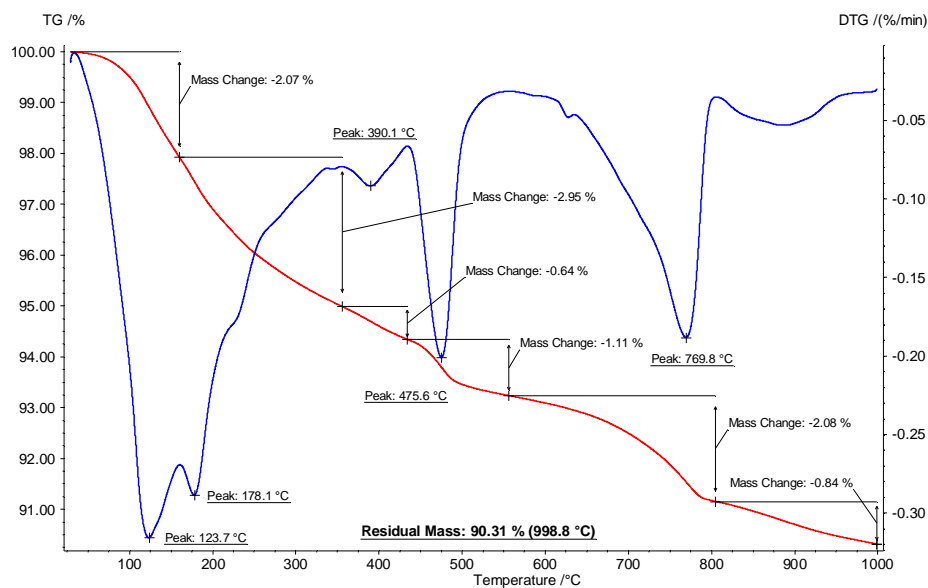
Curvas TG/DTG: CPII aos 90 dias. Taxa de aquecimento 10°C/min.



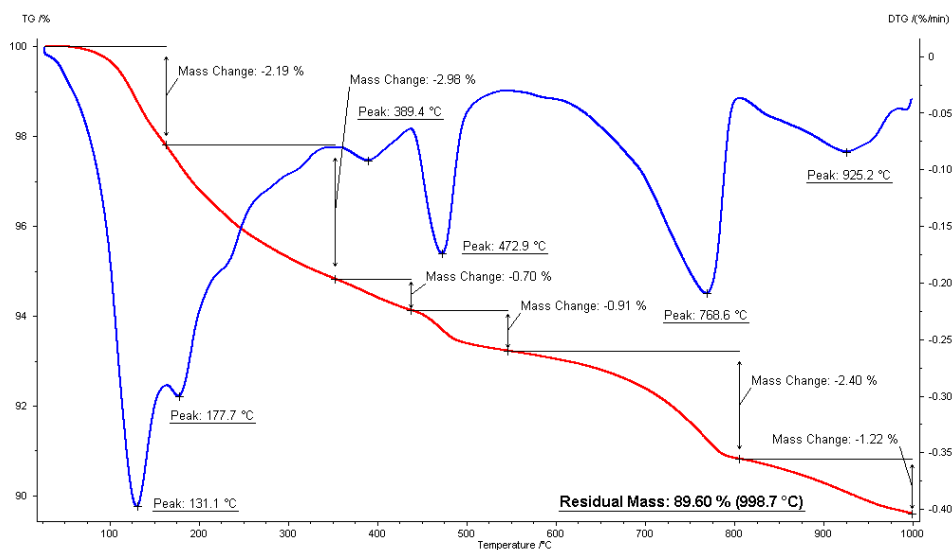
Curvas TG/DTG: CPII aos 182 dias. Taxa de aquecimento 10°C/min.



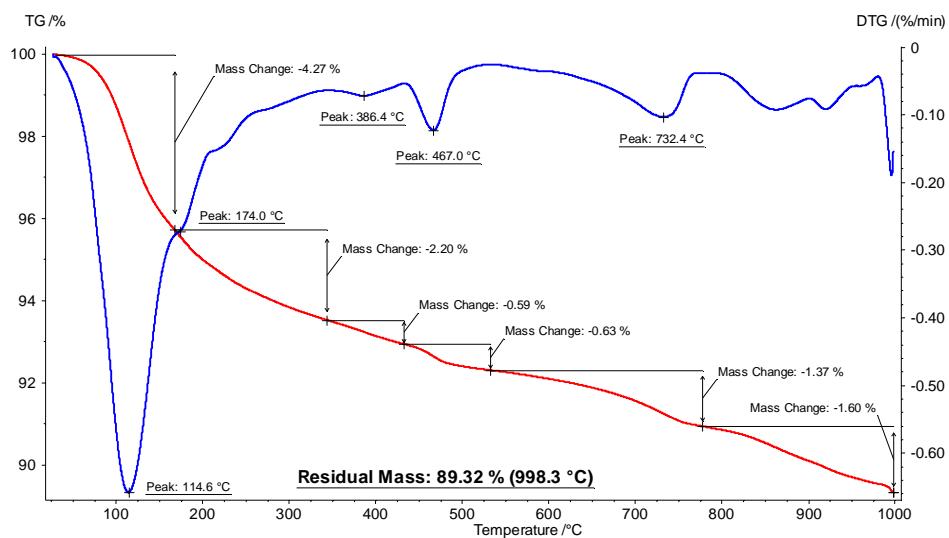
Curvas TG/DTG: CPII aos 548 dias. Taxa de aquecimento 10°C/min.



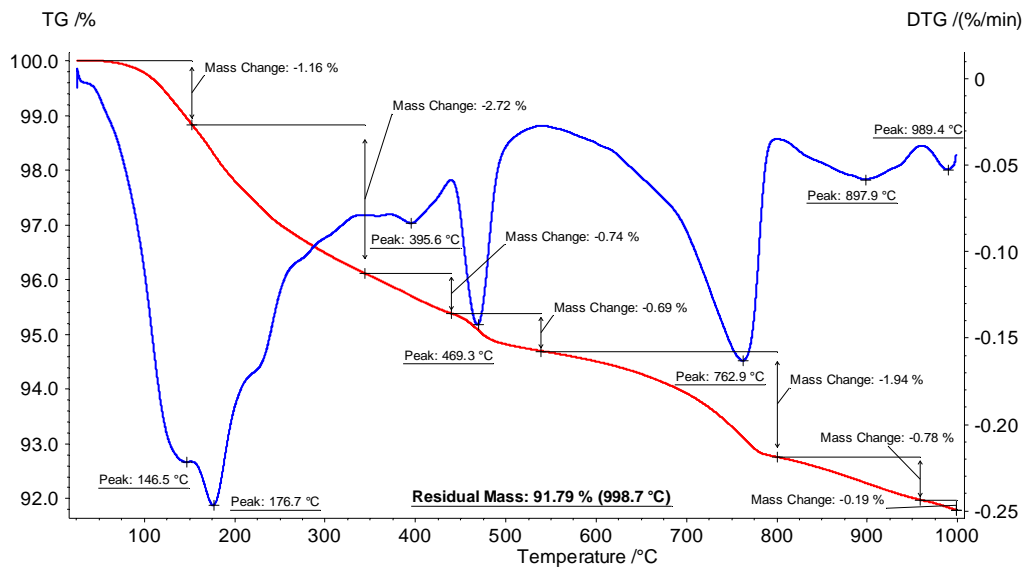
Curvas TG/DTG: CP40 aos 90 dias. Taxa de aquecimento 10°C/min.



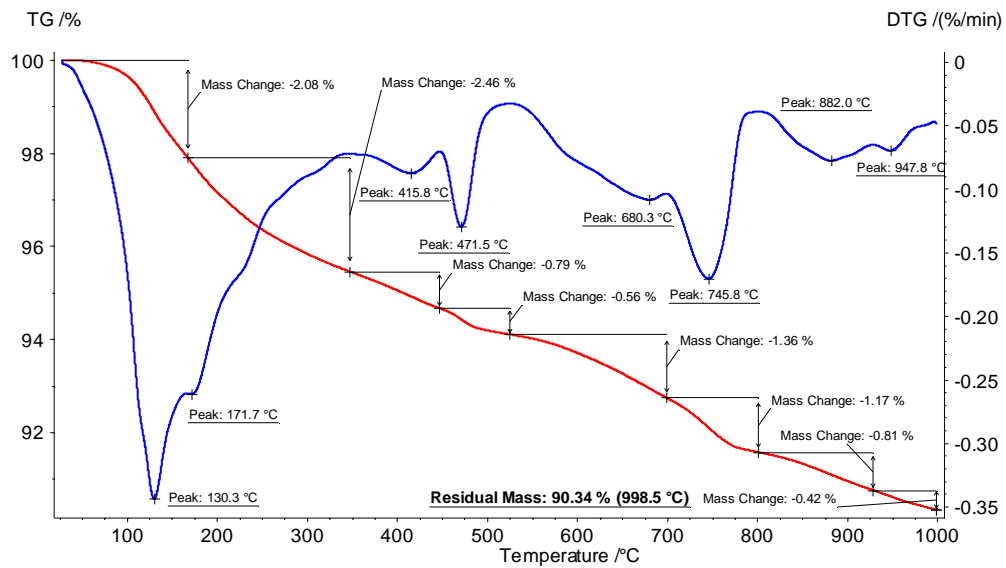
Curvas TG/DTG: CP40 aos 182 dias. Taxa de aquecimento 10°C/min.



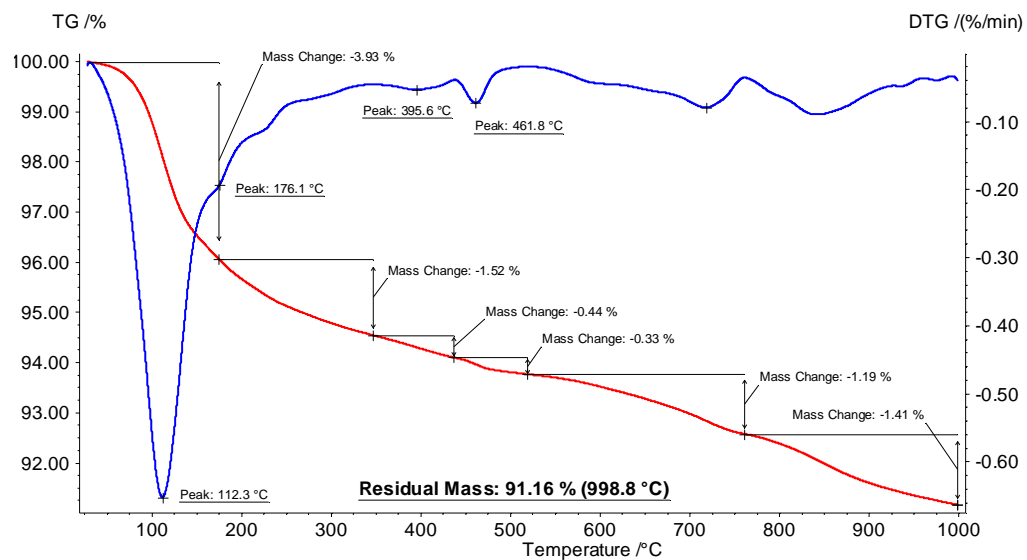
Curvas TG/DTG: CP40 aos 548 dias. Taxa de aquecimento 10°C/min.



Curvas TG/DTG: CP60 aos 90 dias. Taxa de aquecimento 10°C/min.

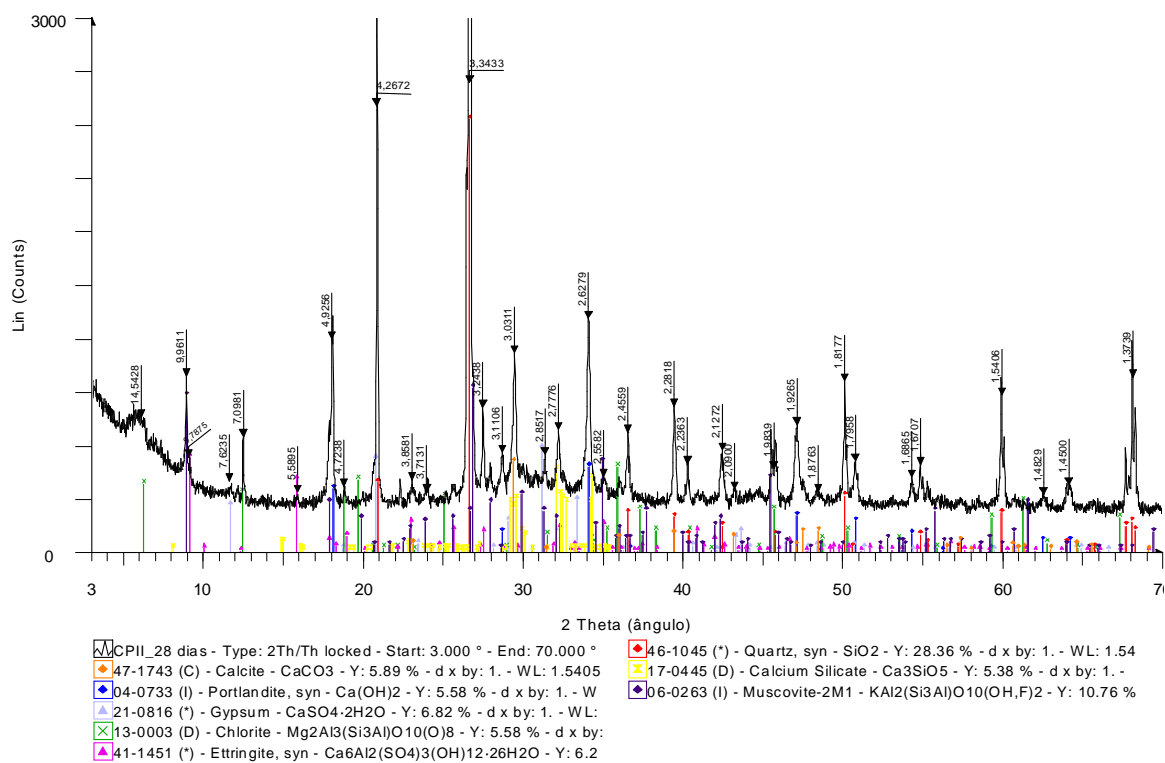


Curvas TG/DTG: CP60 aos 182 dias. Taxa de aquecimento 10°C/min.

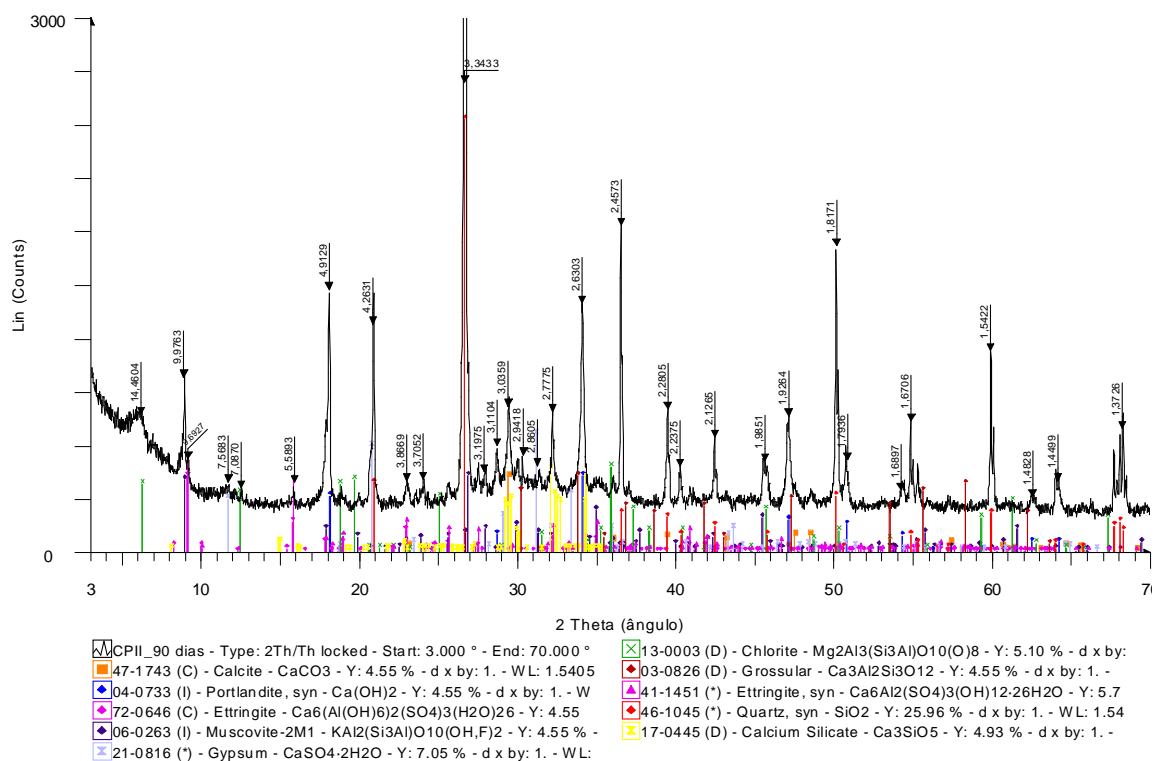


Curvas TG/DTG: CP60 aos 182 dias. Taxa de aquecimento 10°C/min.

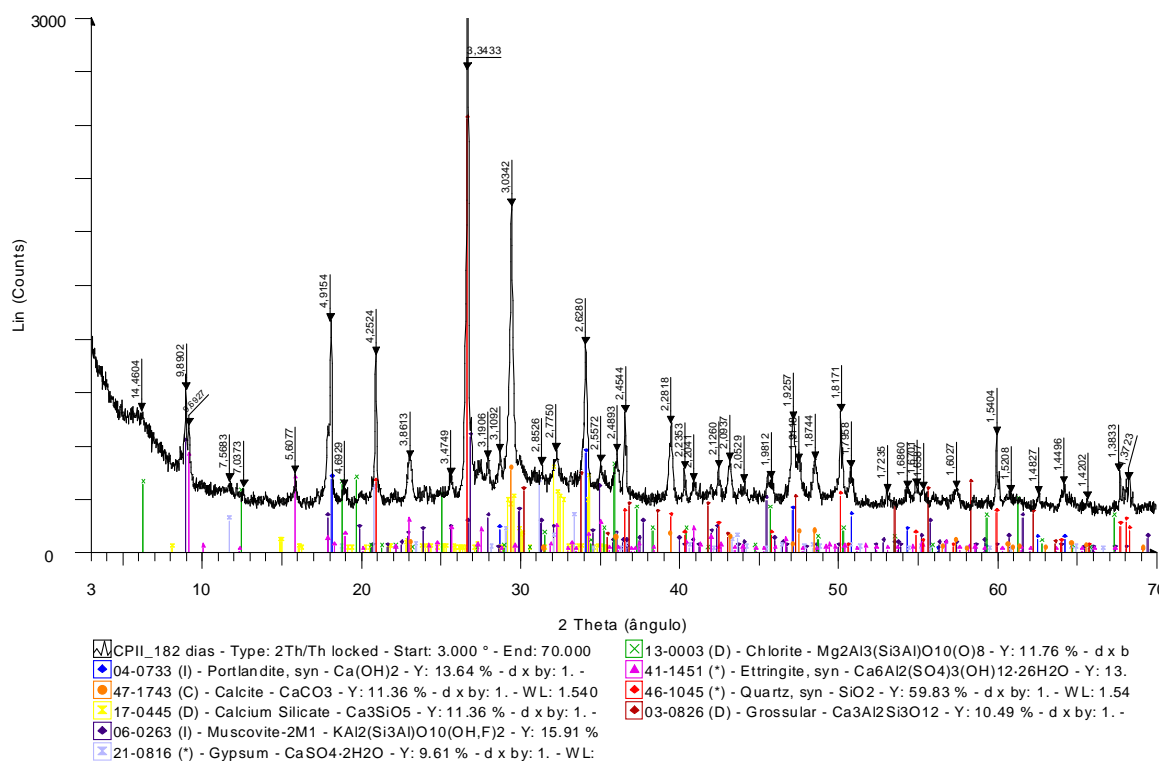
APÊNDICE I – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS CONCRETOS



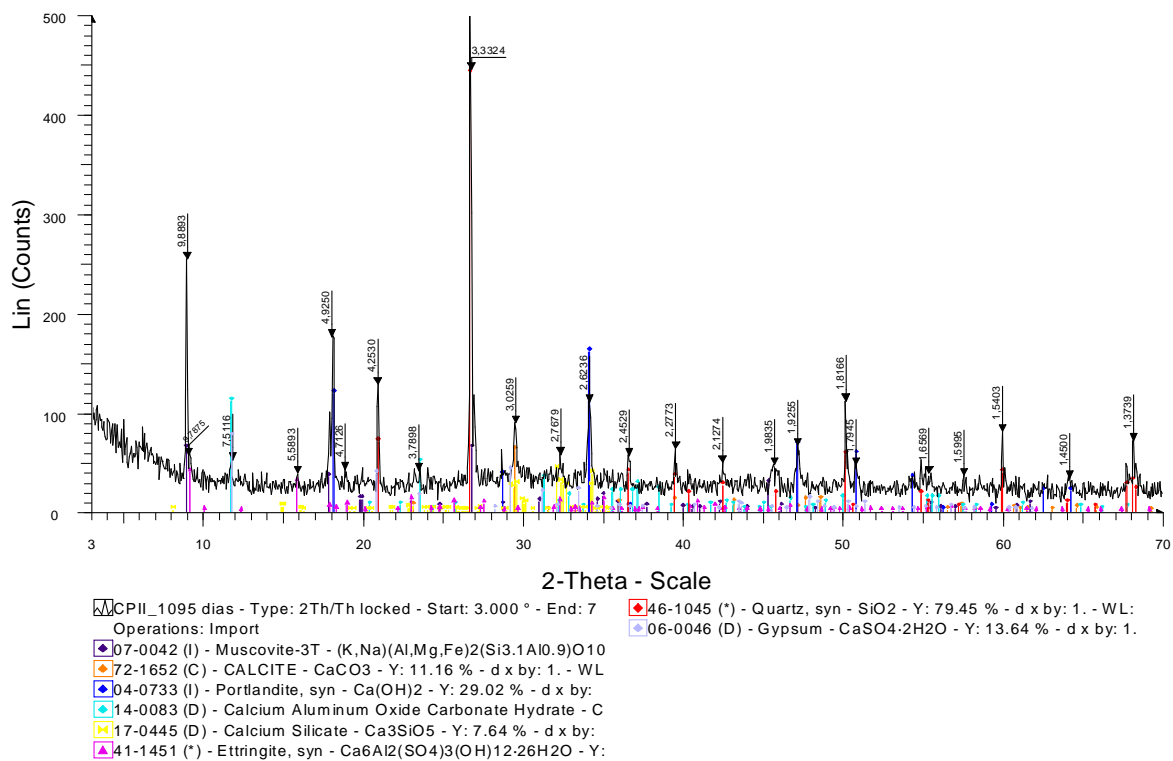
Difratograma de raios X do concreto CPII, com 28 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 1



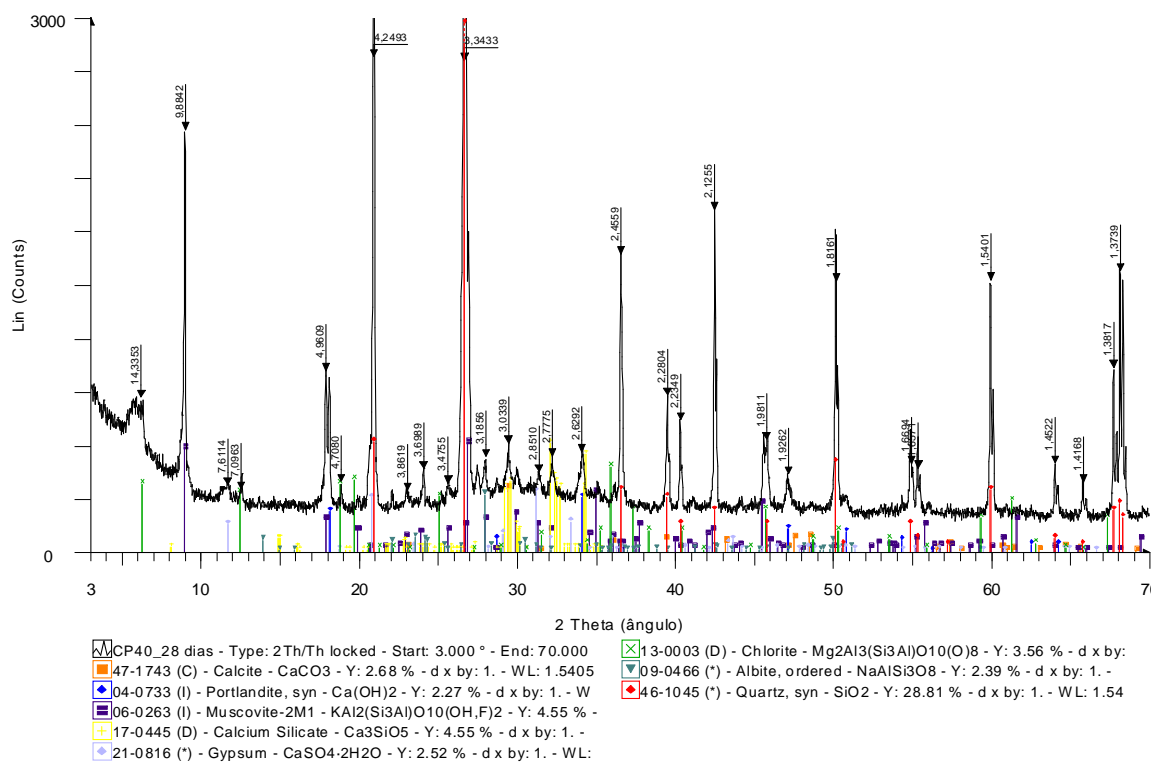
Difratograma de raios X do concreto CPIX, com 90 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 1



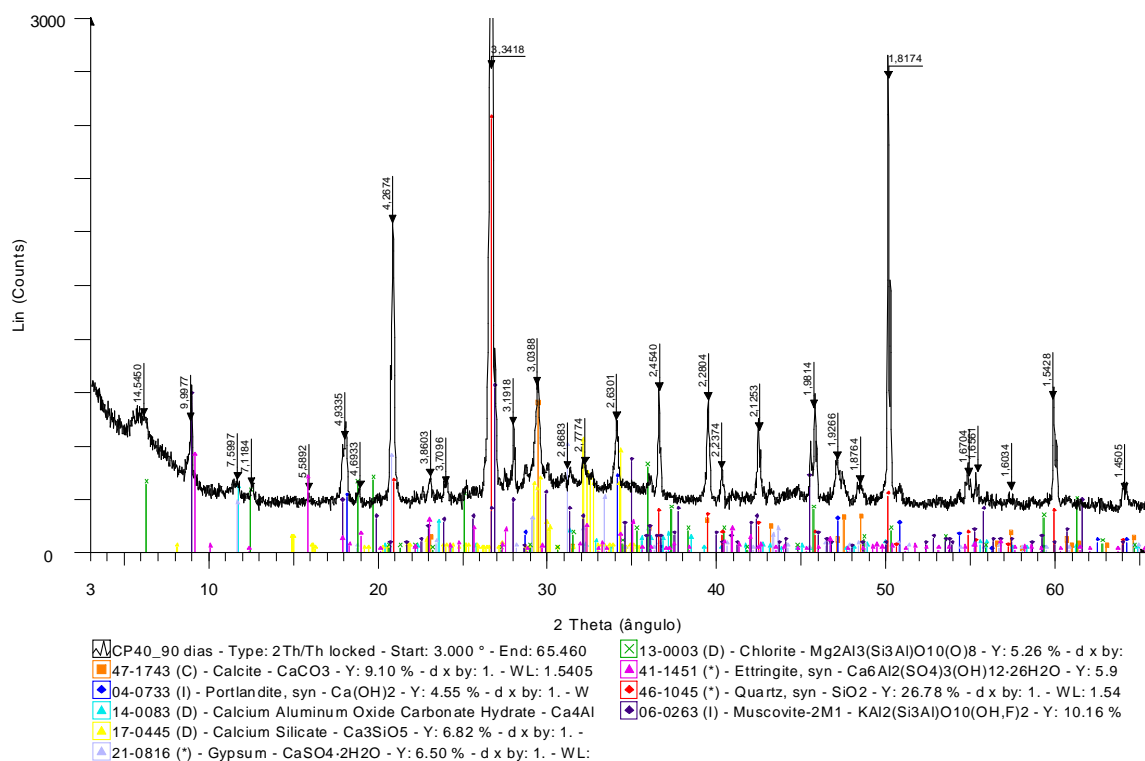
Difratograma de raios X do concreto CPII, com 182 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 1



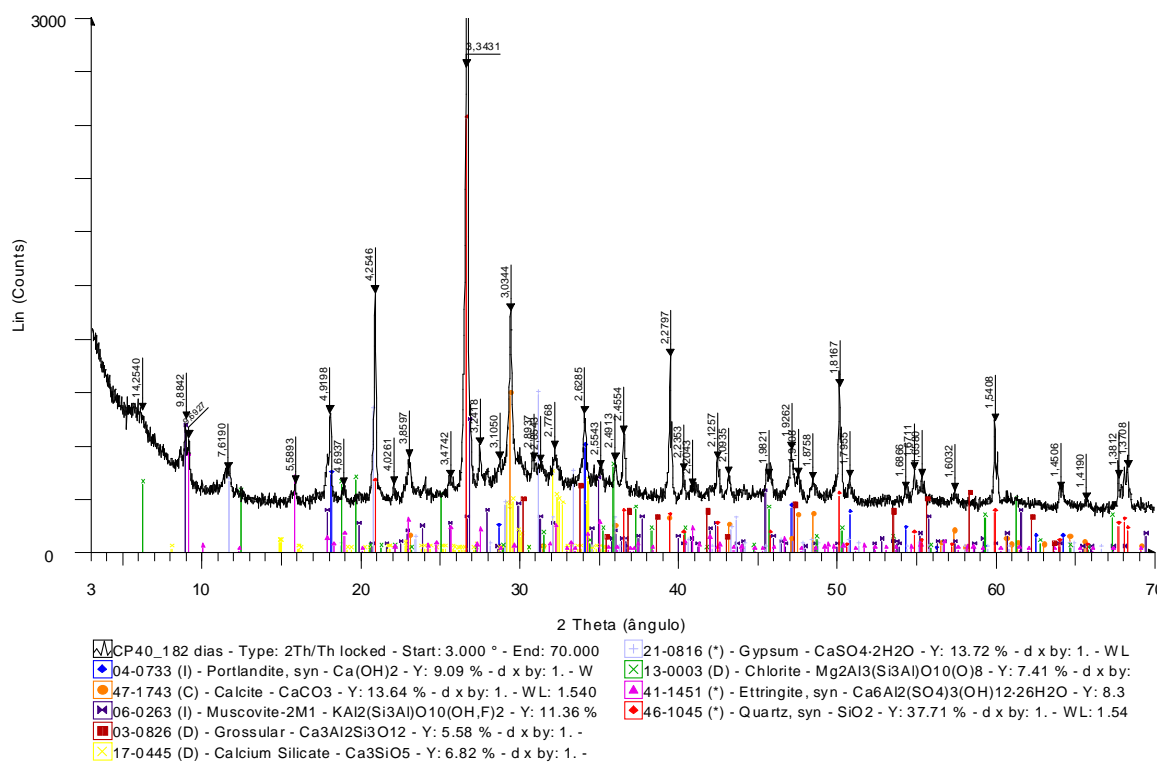
Difratograma de raios X do concreto CPII, com 1095 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 1



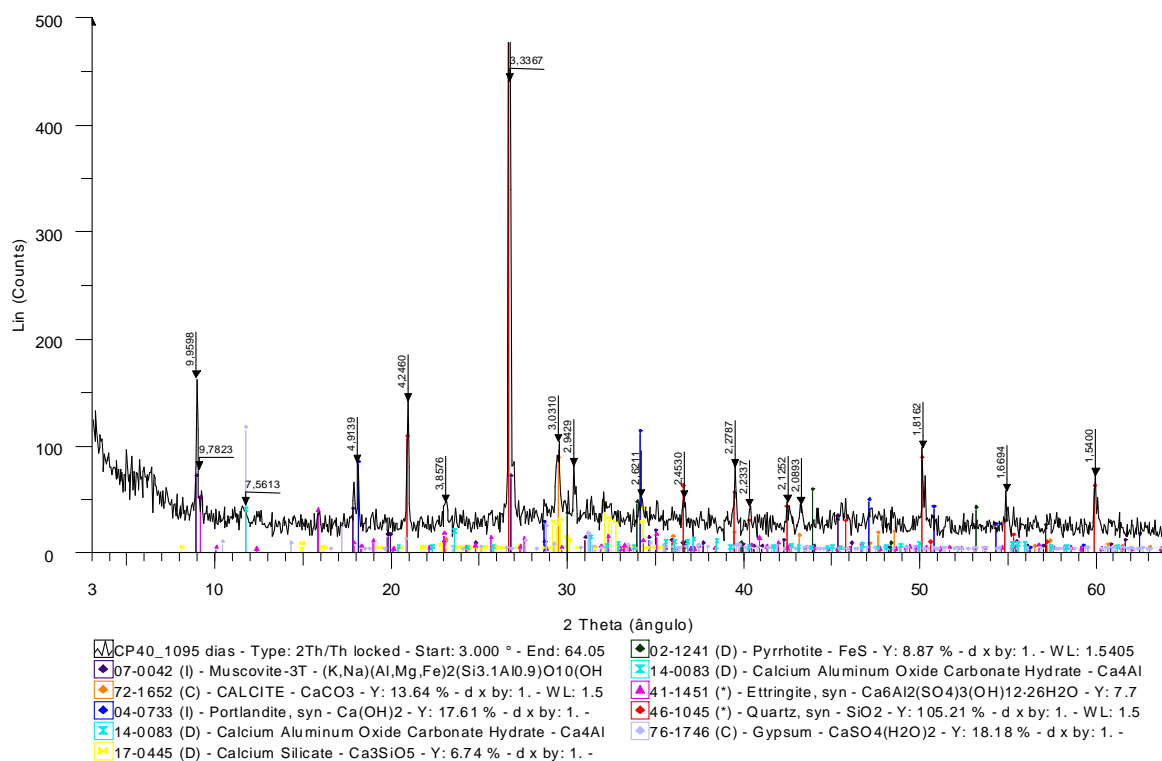
Difratograma de raios X do concreto CP40, com 28 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 1



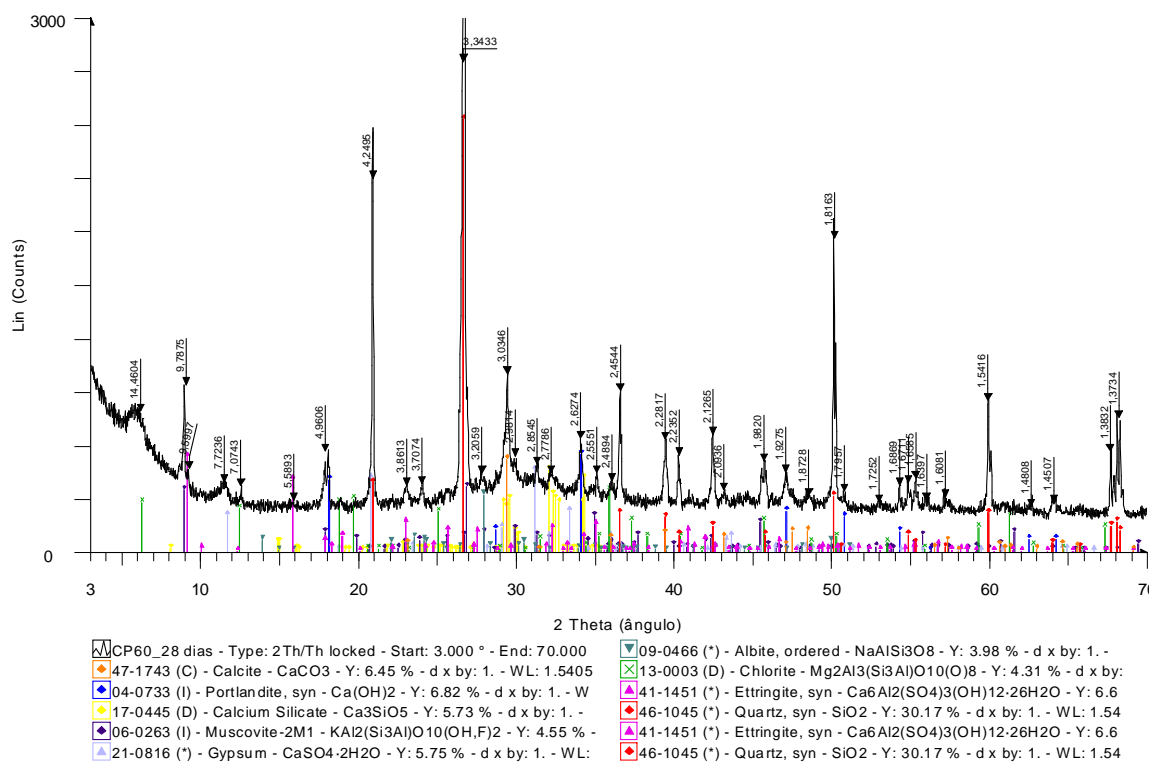
Difratograma de raios X do concreto CP40, com 90 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 1



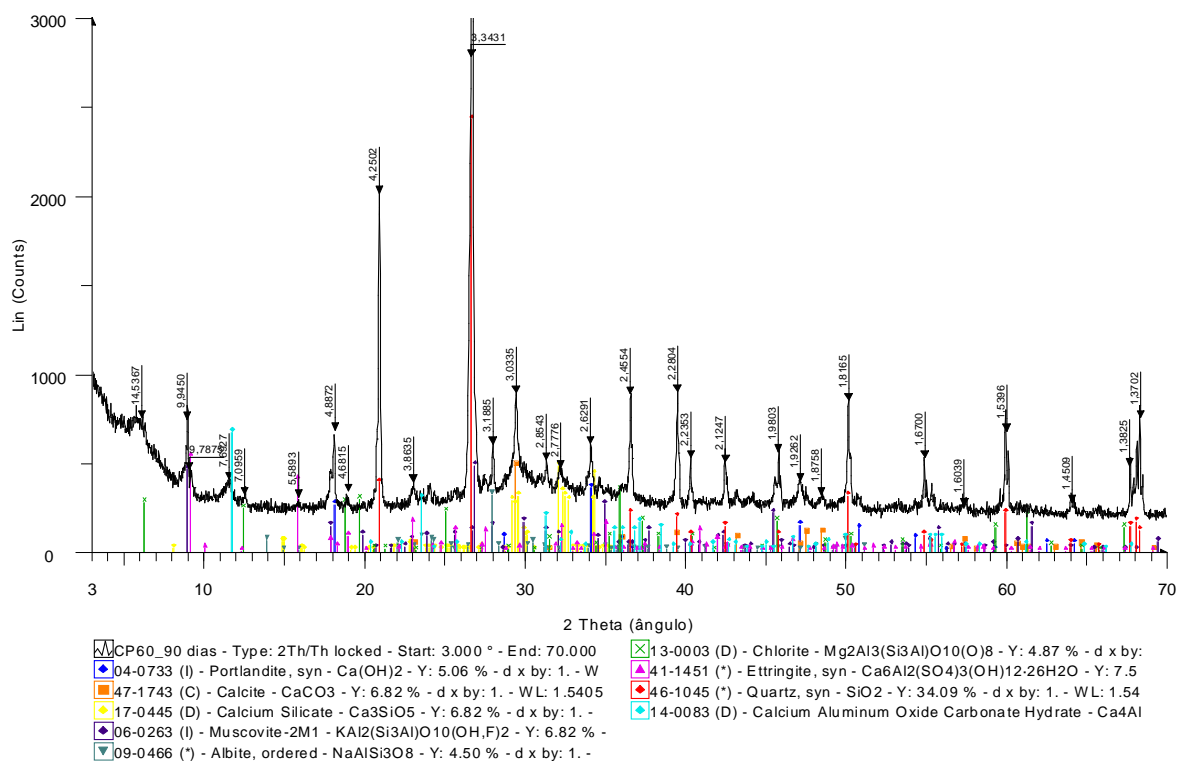
Difratograma de raios X do concreto CP40, com 182 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 1



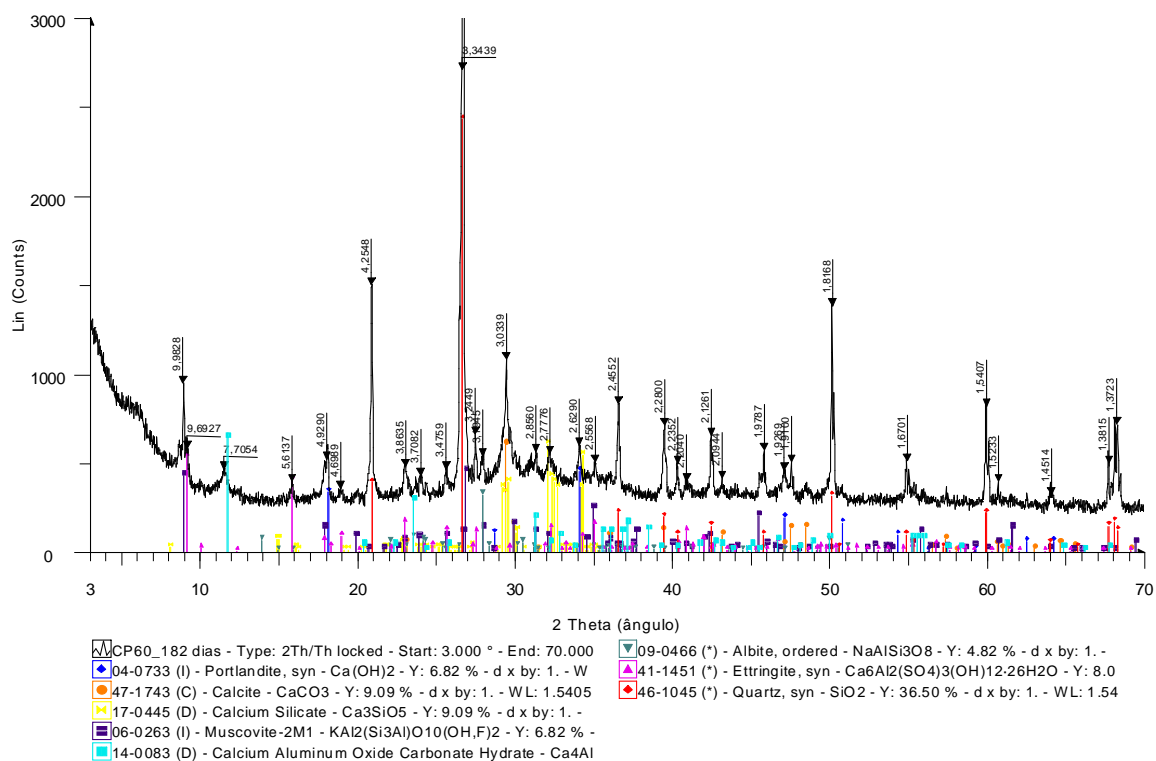
Difratograma de raios X do concreto CP40, com 1095 dias de idade, exposto à câmara úmida
 – *Etapa 1*



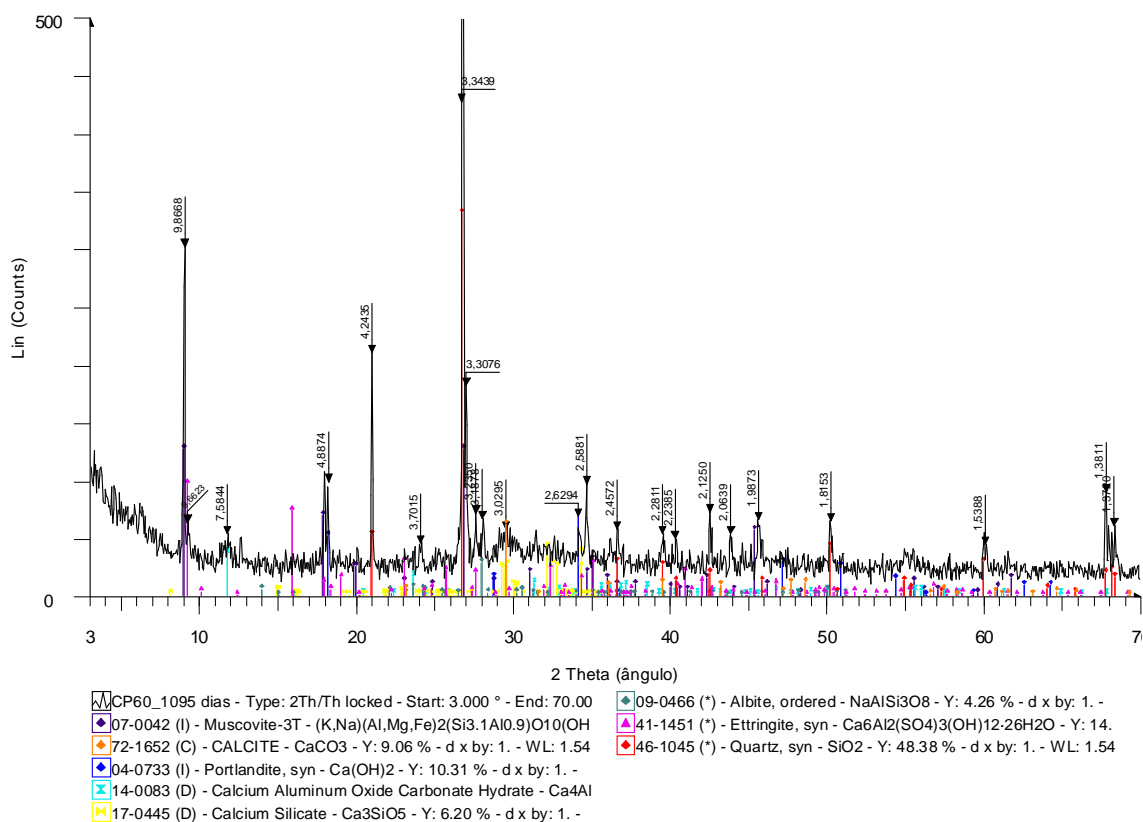
Difratograma de raios X do concreto CP60, com 28 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 1



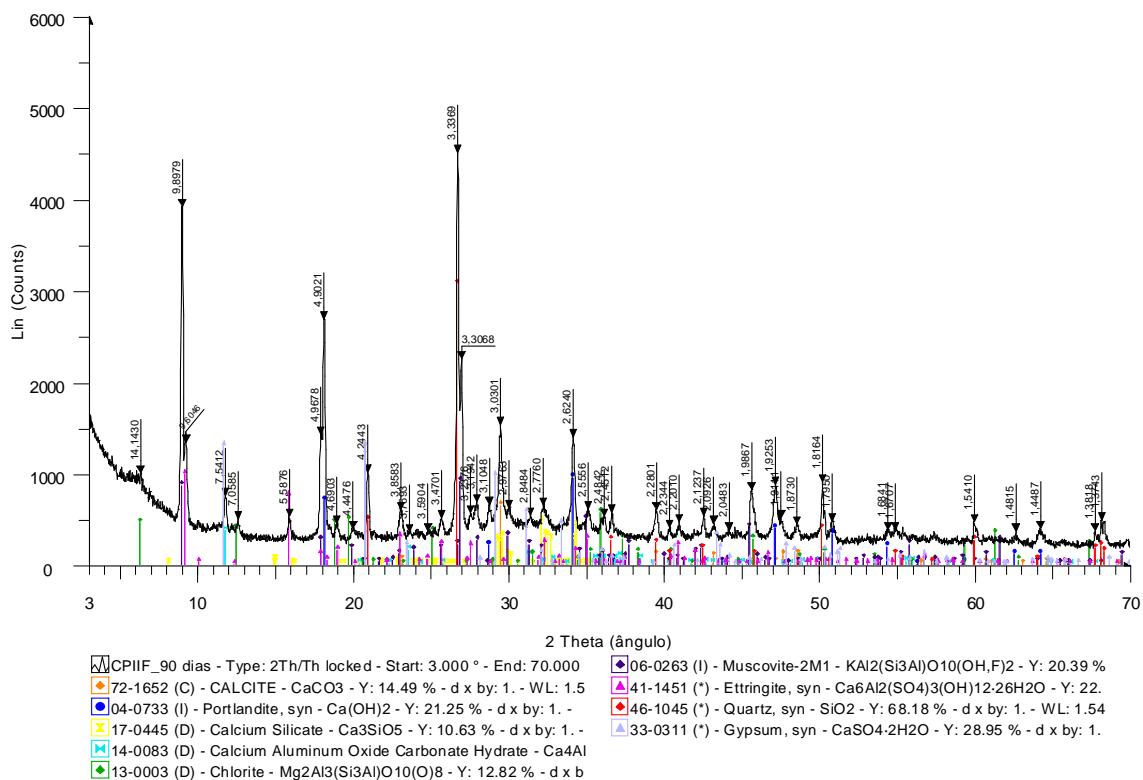
Difratograma de raios X do concreto CP60, com 90 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 1



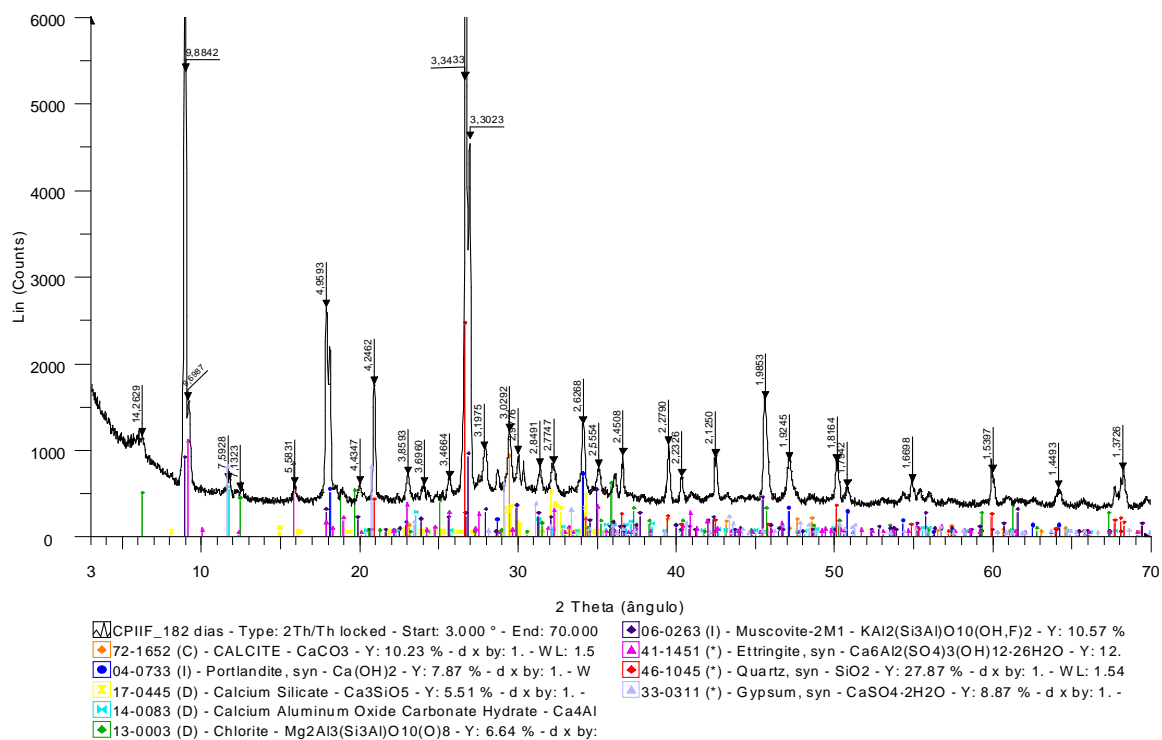
Difratograma de raios X do concreto CP60, com 182 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 1



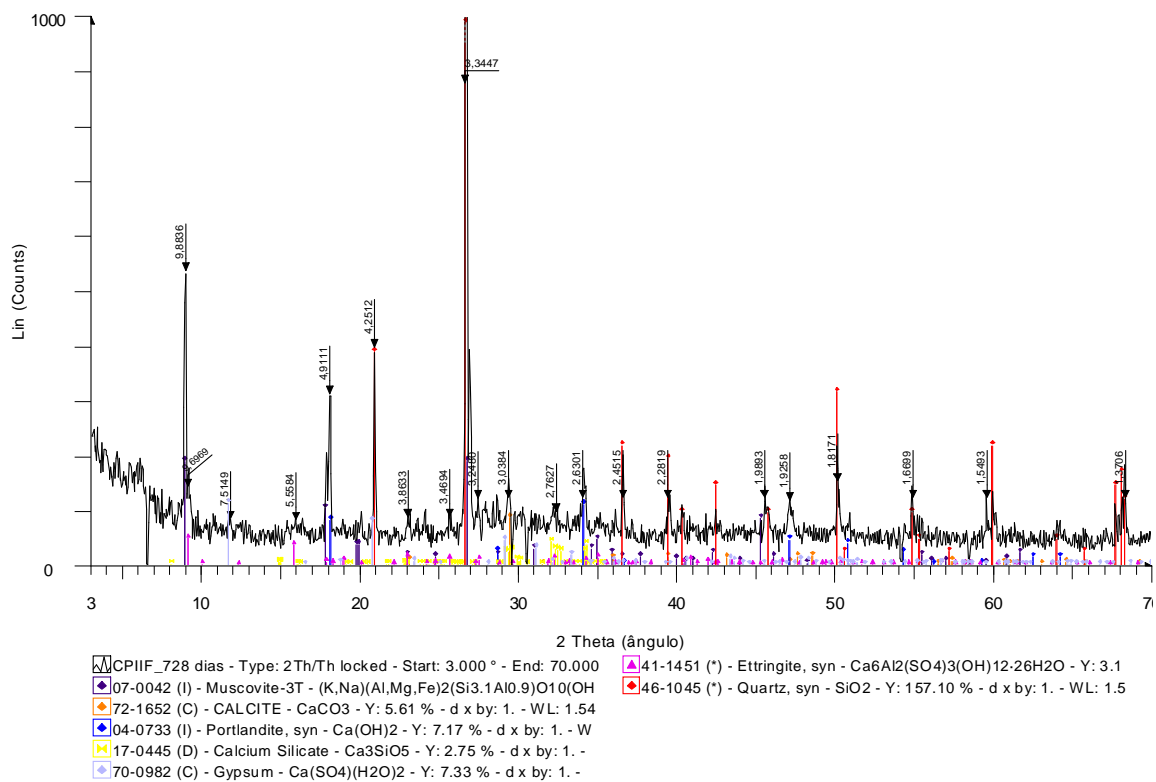
Difratograma de raios X do concreto CP60, com 1095 dias de idade, exposto à câmara úmida
 – *Etapa 1*



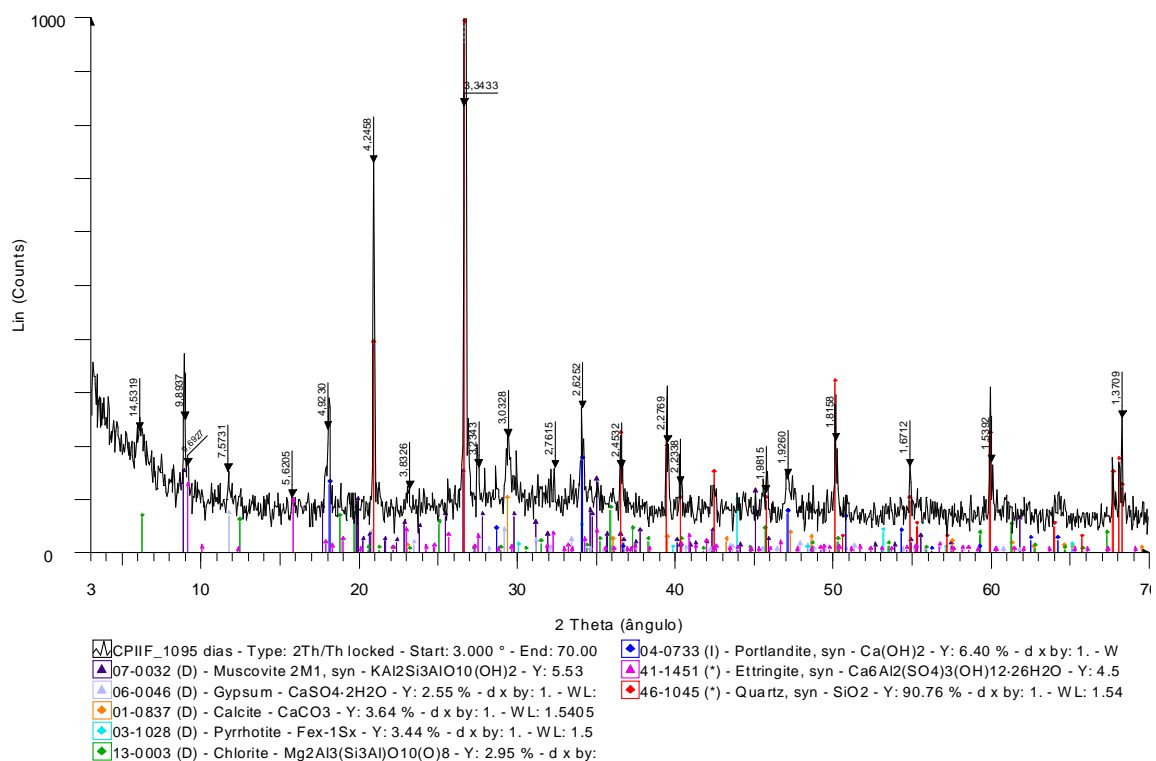
Difratograma de raios X do concreto CPIIF, com 90 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 2



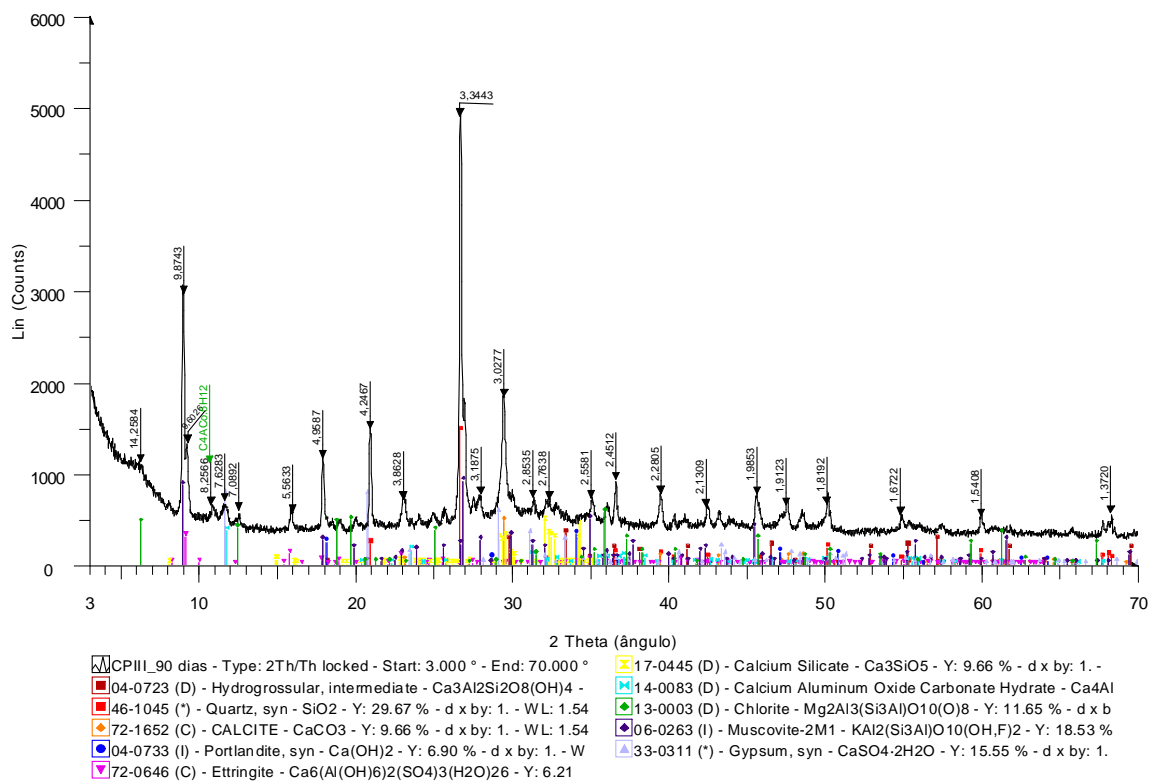
Difratograma de raios X do concreto CPIIF, com 182 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 2



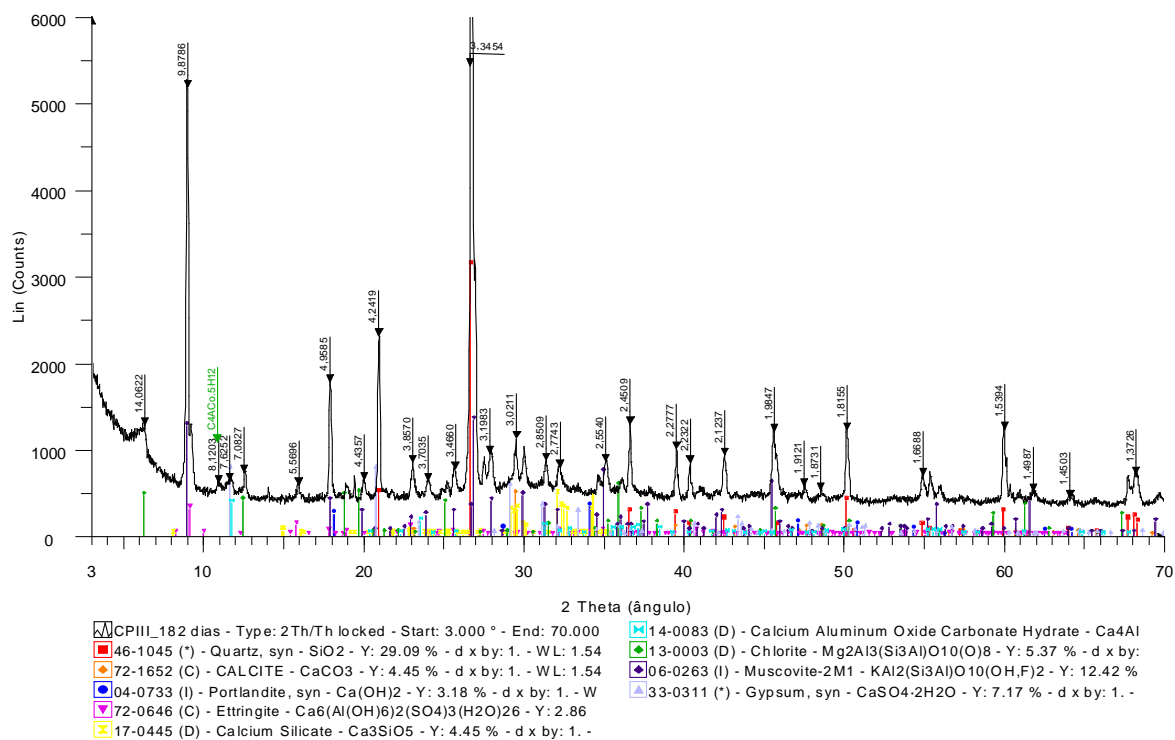
Difratograma de raios X do concreto CPIIF, com 728 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 2



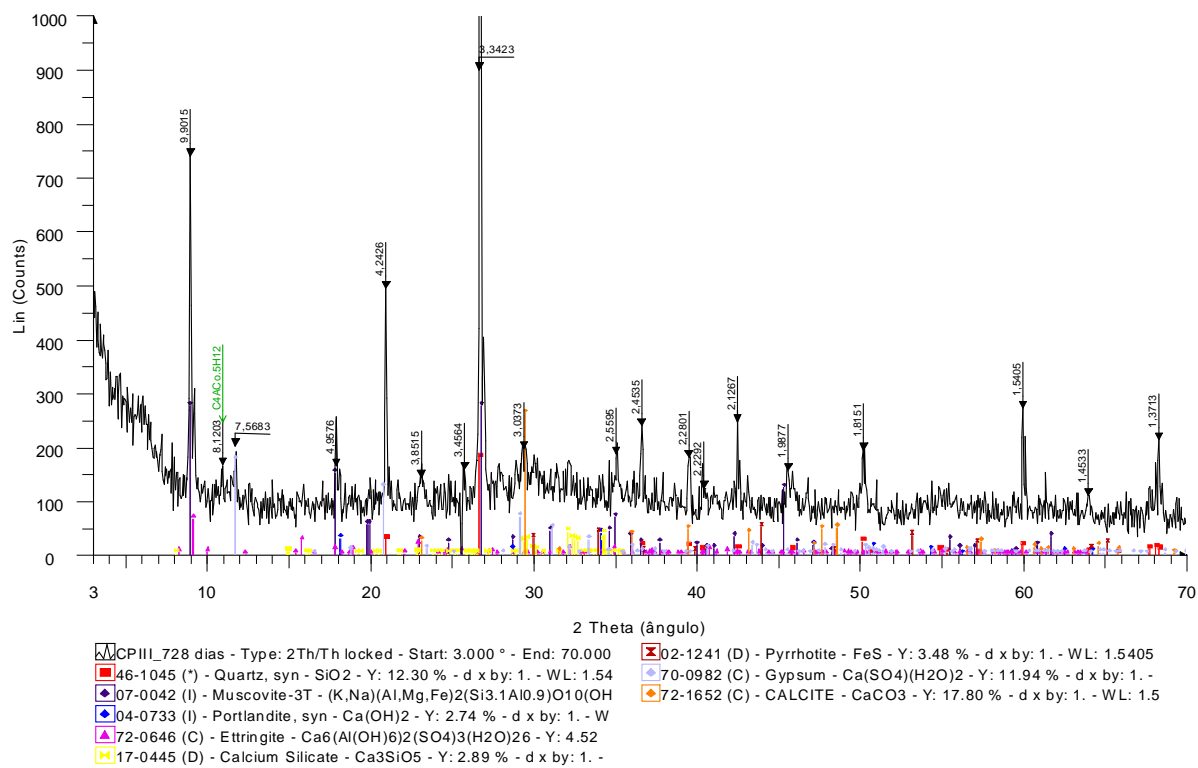
Difratograma de raios X do concreto CPIIF, com 1095 dias de idade, exposto à câmara úmida
 – *Etapa 2*



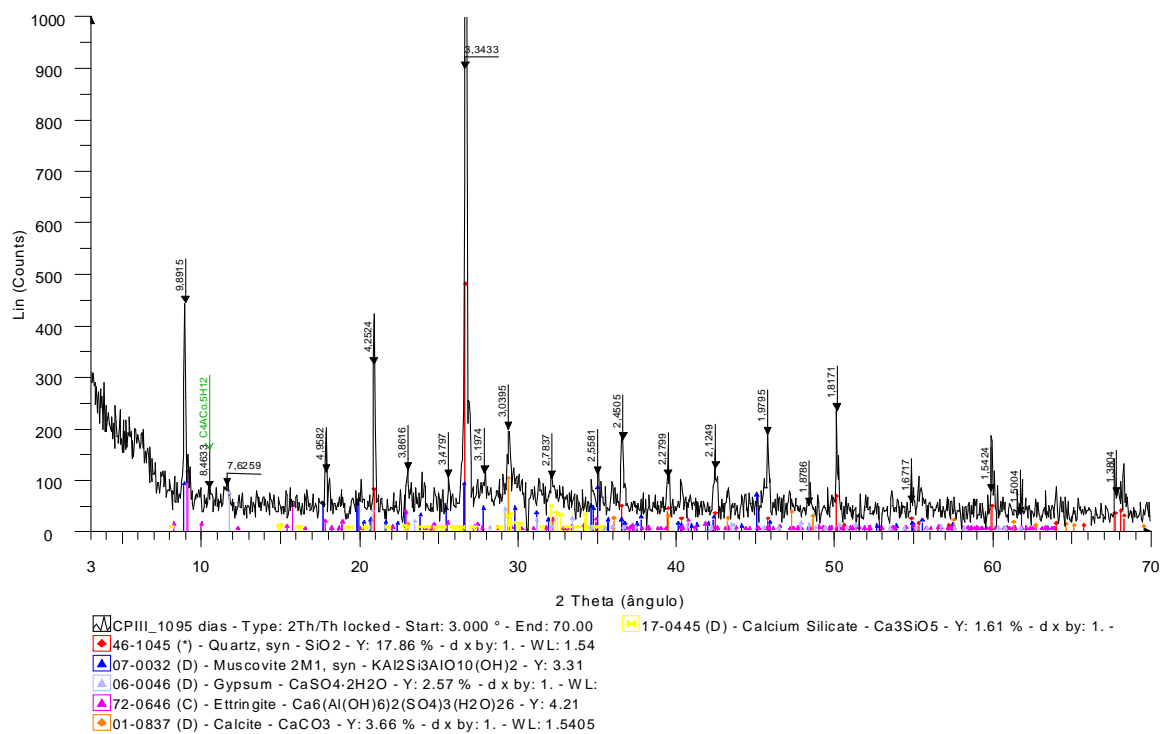
Difratograma de raios X do concreto C-III, com 90 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 2



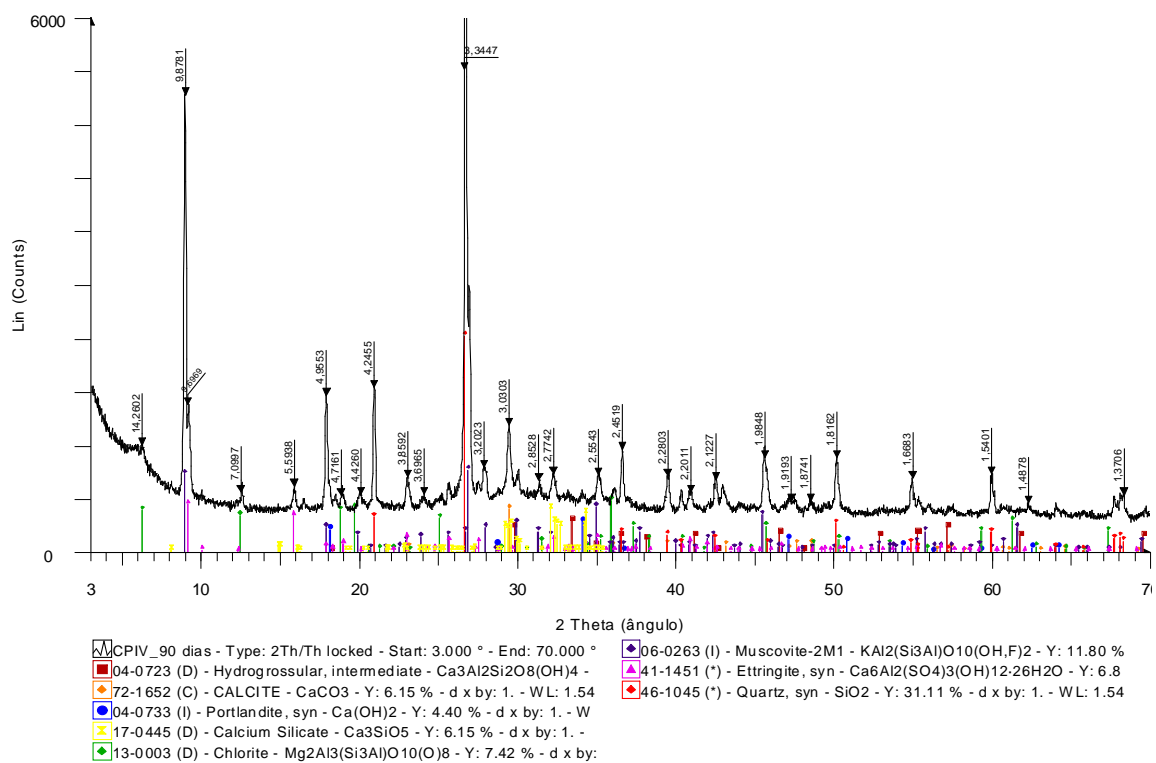
Difratograma de raios X do concreto C-III, com 182 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 2



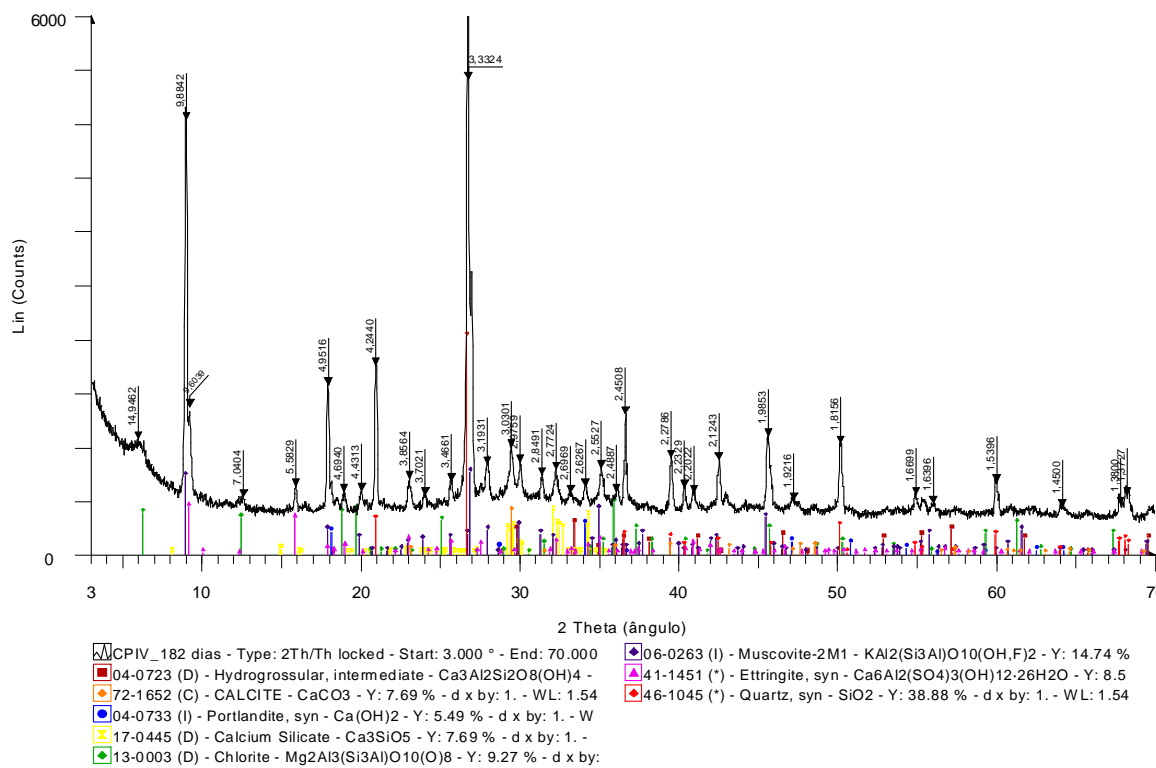
Difratograma de raios X do concreto C-III, com 728 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 2



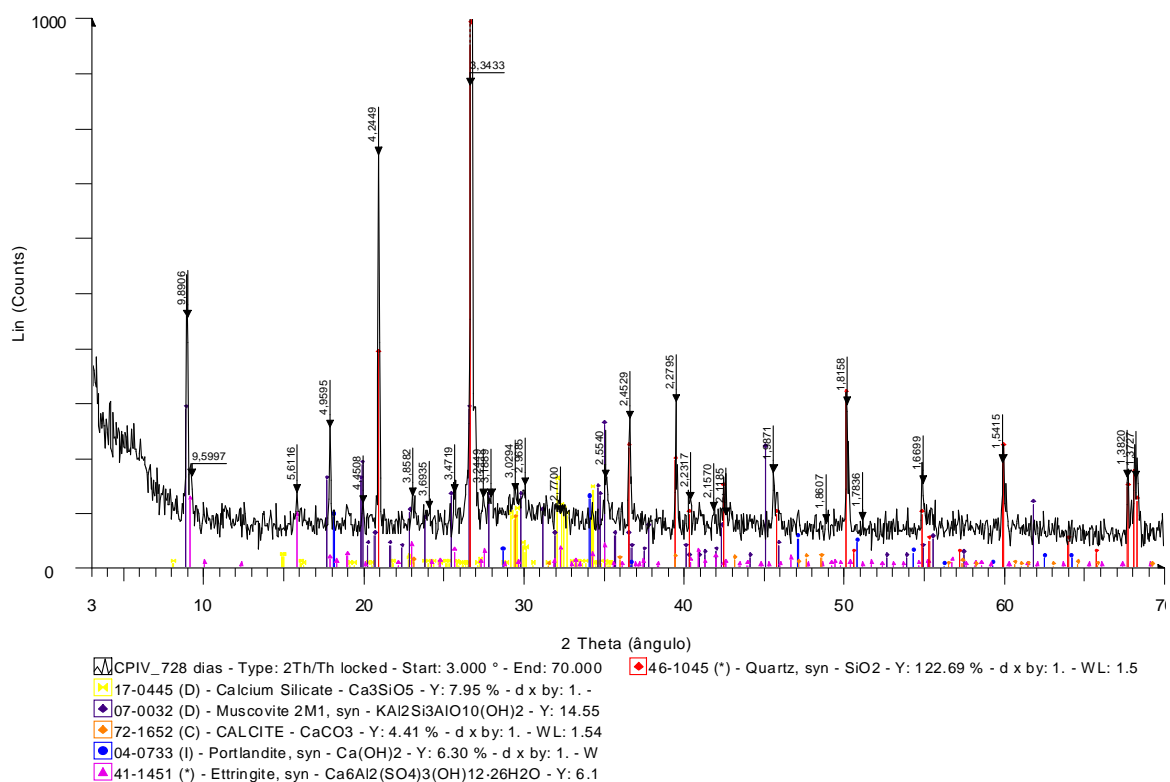
Difratograma de raios X do concreto CPIII, com 1095 dias de idade, exposto à câmara úmida
 – *Etapa 2*



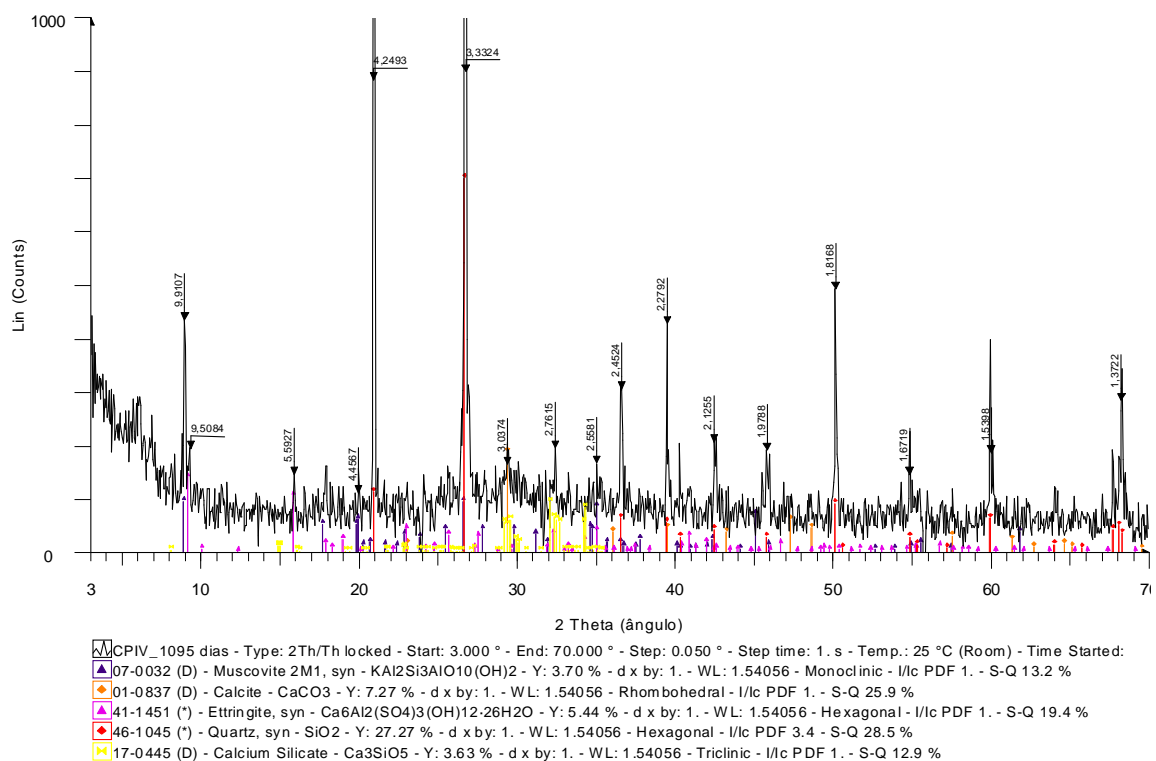
Difratograma de raios X do concreto CPIV, com 90 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 2



Difratograma de raios X do concreto CPIV, com 182 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 2



Difratograma de raios X do concreto CPIV, com 728 dias de idade, exposto à câmara úmida –
Etapa 2



Difratograma de raios X do concreto CPIV, com 1095 dias de idade, exposto à câmara úmida
 – *Etapa 2*

APÊNDICE J – TABELA DE DISTRIBUIÇÃO F

v2*	Grau de liberdade do numerador (fatores) v1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	25	30	40	60	120	∞
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88	243,90	245,95	248,02	249,26	250,10	251,14	252,20	253,25	254,32
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,46	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,63	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,52	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,83	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,40	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,11	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,89	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,73	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,60	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,50	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,41	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,34	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,28	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,23	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,18	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,14	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,07	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,02	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,00	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,97	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,94	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,92	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,89	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,88	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,78	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,69	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,60	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,51	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

* Grau de liberdade do resíduo (erro)

Tabela H - Distribuição de Fisher - valores de F tabelado (F_{tab}) para $\alpha = 0,05$.

**APÊNDICE L – RESULTADO DO MÉTODO DE ENSAIO PARA MEDIR
A ALTERAÇÃO LINEAR DOS CORPOS-DE-PROVA PRISMÁTICOS
DE CONCRETO**

<i>Leituras de Comprimento e Expansões dos Corpos-de-prova Prismático de Concreto</i>									
Idade (dias)	CP II-F-32								
	Etapa 1								
	CPII								
	CP 01		CP 02		CP 03		CP 04		E _m (%)
	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	
28	3,872	0,000	3,282	0,000	3,345	0,000	4,275	0,000	0,000
49	3,856	0,006	3,266	0,006	3,329	0,006	4,262	0,008	0,007
77	3,818	0,010	3,224	0,008	3,274	0,002	4,219	0,006	0,007
133	3,815	0,013	3,222	0,004	3,272	-0,001	4,232	0,011	0,007
161	3,840	0,011	3,233	0,004	3,295	0,003	4,238	0,008	0,006
214	3,828	0,011	3,229	0,007	3,280	0,002	4,218	0,006	0,006
245	3,851	0,008	3,308	0,026	3,285	-0,008	4,248	0,006	0,008
273	3,828	0,011	3,223	0,005	3,288	0,006	4,226	0,009	0,008
329	3,842	0,013	3,238	0,008	3,303	0,008	4,240	0,011	0,010
385	3,820	0,017	3,212	0,013	3,278	0,014	4,209	0,014	0,015
441	3,855	0,022	3,249	0,026	3,297	0,020	4,225	0,020	0,022
497	3,813	0,021	3,207	0,014	3,275	0,016	4,211	0,019	0,018
525	3,974	0,023	3,369	0,017	3,434	0,021	4,366	0,020	0,020
553	3,968	0,020	3,362	0,013	3,498	0,042	4,367	0,017	0,023
581	3,975	0,023	3,369	0,017	3,436	0,018	4,371	0,020	0,019
609	3,995	0,034	3,407	0,034	3,437	0,020	4,371	0,022	0,027
637	3,973	0,024	3,368	0,018	3,437	0,020	4,373	0,022	0,021
693	3,978	0,029	3,366	0,020	3,434	0,022	4,369	0,024	0,023
749	3,982	0,031	3,376	0,024	3,434	0,023	4,368	0,024	0,026
833	3,988	0,033	3,382	0,026	3,439	0,023	4,384	0,029	0,028
861	3,968	0,026	3,362	0,019	3,433	0,022	4,367	0,023	0,023
917	3,966	0,024	3,362	0,019	3,432	0,020	4,363	0,020	0,021
973	3,982	0,033	3,367	0,023	*	*	4,369	0,026	0,027
1029	3,963	0,024	3,353	0,016	*	*	4,355	0,020	0,020
1085	4,041	0,024	3,421	0,012	*	*	4,446	0,025	0,021
1141	4,031	0,027	3,427	0,021	*	*	4,429	0,025	0,024
1169	4,026	0,028	3,418	0,021	*	*	4,419	0,024	0,025
1225	4,032	0,028	3,425	0,021	*	*	4,422	0,022	0,024
1255	4,027	0,033	3,415	0,024	*	*	4,412	0,024	0,027
1337	4,026	0,026	3,432	0,024	*	*	4,423	0,028	0,026
1421	4,029	0,032	3,428	0,027	*	*	4,453	0,042	0,034
1701	4,047	0,040	3,442	0,034	*	*	4,443	0,037	0,037
1788	4,041	0,042	3,435	0,036	*	*	4,438	0,040	0,039
1844	4,042	0,042	3,430	0,035	*	*	4,416	0,032	0,036
2038	3,823	0,040	3,216	0,032	*	*	4,220	0,037	0,036

L_i = comprimento do corpo-de-prova prismático na idade de ensaio, em mm;

E_i = expansão individual do corpo-de-prova prismático, em percentagem;

E_m = expansão média percentual.

Nota: * corpo-de-prova sem leitura ou com leituras incoerentes devido a problemas adversos, não sendo possível calcular a expansão nestas idades definidas para o ensaio.

<i>Leituras de Comprimento e Expansões dos Corpos-de-prova Prismático de Concreto</i>									
Idade (dias)	CP II-F-32 + 40% EAF								
	Etapa 1								
	CP40								
	CP 09		CP 10		CP 11		CP 12		E _m (%)
	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	
28	4,002	0,000	3,489	0,000	4,450	0,000	4,189	0,000	0,000
49	3,972	0,001	3,487	0,012	4,444	0,010	4,183	0,010	0,008
77	3,961	0,012	3,457	0,014	4,406	0,010	4,145	0,010	0,011
133	3,951	0,006	3,460	0,014	4,423	0,016	4,152	0,011	0,012
161	3,965	0,008	3,474	0,016	4,440	0,018	4,182	0,019	0,015
214	3,949	0,008	3,457	0,016	4,423	0,018	4,165	0,019	0,015
245	3,979	0,007	3,489	0,016	4,453	0,018	4,195	0,019	0,015
273	3,957	0,010	3,467	0,020	4,436	0,022	4,176	0,023	0,019
329	3,957	0,014	3,466	0,024	4,433	0,025	4,178	0,027	0,022
385	3,940	0,016	3,452	0,026	4,416	0,027	4,161	0,030	0,025
441	3,944	0,026	3,460	0,033	4,398	0,038	4,115	0,033	0,033
497	3,942	0,020	3,453	0,030	4,420	0,032	4,162	0,034	0,029
525	4,104	0,024	3,611	0,031	4,580	0,034	4,322	0,036	0,031
553	4,096	0,018	3,605	0,026	4,575	0,030	4,316	0,031	0,026
581	4,106	0,023	3,614	0,030	4,581	0,034	4,311	0,030	0,029
609	4,110	0,027	3,618	0,036	4,538	0,019	4,345	0,046	0,032
637	4,102	0,023	3,612	0,032	4,583	0,036	4,322	0,036	0,032
693	4,103	0,026	3,610	0,034	4,568	0,033	4,322	0,039	0,033
749	4,102	0,027	3,612	0,036	4,584	0,040	4,323	0,040	0,036
833	4,107	0,027	3,618	0,037	4,593	0,042	4,333	0,043	0,037
861	4,102	0,026	3,609	0,034	4,583	0,040	4,319	0,038	0,035
917	4,102	0,025	3,610	0,034	4,585	0,039	4,324	0,039	0,034
973	4,107	0,030	3,616	0,038	4,587	0,042	4,324	0,042	0,038
1029	4,094	0,024	3,603	0,033	4,575	0,038	4,310	0,036	0,033
1085	4,168	0,024	3,682	0,034	4,655	0,039	4,385	0,035	0,032
1141	4,162	0,027	3,668	0,035	4,641	0,040	4,371	0,036	0,034
1169	4,156	0,030	3,664	0,038	4,638	0,043	4,374	0,042	0,038
1225	4,165	0,029	3,666	0,034	4,647	0,042	4,381	0,040	0,036
1255	4,143	0,028	3,668	0,045	4,624	0,037	4,365	0,038	0,037
1337	4,159	0,032	3,665	0,040	4,638	0,046	4,374	0,045	0,041
1421	4,169	0,038	3,665	0,041	4,638	0,047	4,374	0,046	0,043
1701	4,177	0,041	3,688	0,050	4,664	0,057	4,401	0,057	0,051
1788	4,173	0,044	3,682	0,052	4,658	0,058	4,393	0,056	0,052
1844	4,177	0,043	3,691	0,052	4,657	0,056	4,383	0,053	0,051
2038	3,959	0,041	3,465	0,050	4,427	0,053	4,163	0,051	0,049

L_i = comprimento do corpo-de-prova prismático na idade de ensaio, em mm;

E_i = expansão individual do corpo-de-prova prismático, em percentagem;

E_m = expansão média percentual.

<i>Leituras de Comprimento e Expansões dos Corpos-de-prova Prismático de Concreto</i>									
Idade (dias)	CP II-F-32 + 60% EAF								
	Etapa 1								
	CP60								
	CP 17		CP 18		CP 19		CP 20		E _m (%)
	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	
28	4,756	0,000	3,617	0,000	*	*	3,938	0,000	0,000
49	4,744	0,008	3,624	0,016	*	*	3,926	0,008	0,011
77	4,718	0,016	3,591	0,013	*	*	3,889	0,008	0,012
133	4,706	0,007	3,595	0,018	*	*	3,909	0,015	0,013
161	4,719	0,007	3,618	0,022	*	*	3,926	0,016	0,015
214	4,702	0,008	3,599	0,022	*	*	3,905	0,016	0,015
245	4,737	0,010	3,629	0,022	*	*	3,936	0,016	0,016
273	4,711	0,002	3,620	0,026	*	*	3,916	0,015	0,014
329	4,716	0,010	3,615	0,025	*	*	3,925	0,022	0,019
385	4,697	0,018	3,594	0,032	*	*	3,902	0,026	0,026
441	4,648	0,009	3,571	0,042	*	*	3,881	0,033	0,028
497	4,698	0,021	3,592	0,034	*	*	3,901	0,030	0,028
525	4,857	0,022	3,755	0,037	*	*	4,064	0,032	0,030
553	4,852	0,019	3,749	0,034	*	*	4,055	0,027	0,026
581	4,857	0,021	3,753	0,037	*	*	4,062	0,032	0,030
609	4,840	0,018	3,766	0,042	*	*	4,063	0,034	0,031
637	4,855	0,022	3,754	0,038	*	*	4,062	0,032	0,031
693	4,854	0,025	3,753	0,040	*	*	4,065	0,037	0,034
749	4,850	0,025	3,750	0,040	*	*	4,070	0,040	0,035
833	4,856	0,026	3,753	0,040	*	*	4,068	0,038	0,035
861	4,856	0,026	3,753	0,041	*	*	4,060	0,035	0,034
917	4,853	0,024	3,775	0,048	*	*	4,066	0,036	0,036
973	4,859	0,029	3,761	0,045	*	*	4,066	0,039	0,038
1029	4,847	0,024	3,748	0,040	*	*	4,052	0,033	0,032
1085	4,910	0,024	3,810	0,040	*	*	4,135	0,037	0,034
1141	4,907	0,024	3,815	0,043	*	*	4,115	0,035	0,034
1169	4,907	0,029	3,807	0,044	*	*	4,112	0,038	0,037
1225	4,916	0,028	3,818	0,045	*	*	4,124	0,039	0,037
1255	4,905	0,032	3,802	0,046	*	*	4,111	0,037	0,038
1337	4,905	0,030	3,808	0,046	*	*	4,114	0,040	0,039
1421	4,911	0,034	3,812	0,052	*	*	4,115	0,042	0,043
1701	4,929	0,040	3,835	0,058	*	*	4,135	0,050	0,049
1788	4,926	0,043	3,832	0,061	*	*	4,134	0,053	0,053
1844	4,923	0,040	3,810	0,051	*	*	4,130	0,051	0,047
2038	*	*	3,596	0,055	*	*	3,900	0,049	0,052

L_i = comprimento do corpo-de-prova prismático na idade de ensaio, em mm;

E_i = expansão individual do corpo-de-prova prismático, em percentagem;

E_m = expansão média percentual.

Nota: * corpo-de-prova sem leitura ou com leituras incoerentes devido a problemas adversos, não sendo possível calcular a expansão nestas idades definidas para o ensaio.

<i>Leituras de Comprimento e Expansões dos Corpos-de-prova Prismático de Concreto</i>									
Idade (dias)	CP II-F-32								
	Etapa 2								
	CPIIF								
	CP 01		CP02		CP 03		CP 04		E_m (%)
	L_i (mm)	E_i (%)	L_i (mm)	E_i (%)	L_i (mm)	E_i (%)	L_i (mm)	E_i (%)	
38	*	*	*	*	4,363	0,000	5,551	0,000	0,000
45	*	*	*	*	4,347	-0,003	5,547	-0,003	-0,003
52	*	*	*	*	4,385	-0,001	5,569	-0,002	-0,002
73	*	*	*	*	4,376	0,007	5,539	0,014	0,010
80	*	*	*	*	4,273	-0,001	5,562	-0,024	-0,013
101	*	*	*	*	4,438	0,000	5,622	-0,003	-0,001
108	*	*	*	*	4,325	0,000	5,504	-0,003	-0,001
129	*	*	*	*	4,322	0,004	5,506	0,002	0,003
136	*	*	*	*	4,495	0,004	5,675	0,001	0,003
157	*	*	*	*	4,488	0,004	5,668	0,000	0,002
164	*	*	*	*	4,490	0,004	5,672	0,002	0,003
185	*	*	*	*	4,496	0,006	5,677	0,005	0,006
199	*	*	*	*	4,498	0,007	5,671	0,002	0,004
213	*	*	*	*	4,491	0,005	5,679	0,004	0,005
226	*	*	*	*	4,489	0,005	5,679	0,006	0,006
241	*	*	*	*	4,489	0,004	5,671	0,002	0,003
254	*	*	*	*	4,495	0,007	5,676	0,004	0,005
269	*	*	*	*	4,495	0,007	5,667	0,001	0,004
283	*	*	*	*	4,491	0,007	5,669	0,003	0,005
297	*	*	*	*	4,486	0,006	5,668	0,003	0,005
311	*	*	*	*	4,491	0,005	5,669	0,002	0,004
325	*	*	*	*	4,492	0,010	5,679	0,009	0,009
339	*	*	*	*	4,487	0,006	5,666	0,002	0,004
353	*	*	*	*	4,485	0,006	5,665	0,003	0,005
381	*	*	*	*	4,486	0,004	5,674	0,004	0,004
409	*	*	*	*	4,495	0,007	5,672	0,003	0,005
437	*	*	*	*	4,489	0,006	5,676	0,006	0,006
465	*	*	*	*	4,485	0,006	5,674	0,006	0,006
493	*	*	*	*	4,484	0,005	5,677	0,006	0,006
522	*	*	*	*	4,490	0,008	5,675	0,007	0,007
549	*	*	*	*	4,490	0,008	5,668	0,005	0,007
577	*	*	*	*	4,491	0,010	5,668	0,005	0,007
605	*	*	*	*	4,491	0,010	5,673	0,008	0,009
633	*	*	*	*	4,492	0,011	5,668	0,007	0,009
661	*	*	*	*	4,490	0,010	5,675	0,009	0,009
689	*	*	*	*	4,548	0,008	5,711	-0,001	0,003
717	*	*	*	*	4,543	0,003	5,709	-0,005	-0,001
773	*	*	*	*	4,553	0,012	5,718	0,004	0,008
829	*	*	*	*	4,550	0,012	5,715	0,003	0,007
870	*	*	*	*	4,535	0,014	5,700	0,005	0,009
983	*	*	*	*	4,505	-0,001	5,723	0,009	0,004
1039	*	*	*	*	4,550	0,016	5,714	0,007	0,012
1403	*	*	*	*	4,609	0,040	5,731	0,017	0,028
1459	*	*	*	*	4,572	0,027	5,747	0,022	0,025
1653	*	*	*	*	4,354	0,023	5,547	0,026	0,024

L_i = comprimento do corpo-de-prova prismático na idade de ensaio, em mm;

E_i = expansão individual do corpo-de-prova prismático, em percentagem;

E_m = expansão média percentual.

Nota: * corpo-de-prova sem leitura ou com leituras incoerentes devido a problemas adversos, não sendo possível calcular a expansão nestas idades definidas para o ensaio.

<i>Leituras de Comprimento e Expansões dos Corpos-de-prova Prismático de Concreto</i>									
Idade (dias)	CP III-40-RS								
	Etapa 2								
	CP III								
	CP 09		CP 10		CP 11		CP 12		E _m (%)
	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	
38	*	*	4,639	0,000	*	*	5,426	0,000	0,000
45	*	*	4,634	-0,001	*	*	5,294	-0,001	-0,001
52	*	*	4,666	0,000	*	*	5,447	-0,003	-0,002
73	*	*	4,592	0,018	*	*	5,701	0,018	0,018
80	*	*	4,558	-0,003	*	*	5,360	0,002	0,000
101	*	*	4,728	0,001	*	*	5,506	-0,004	-0,002
108	*	*	4,602	-0,002	*	*	5,391	-0,003	-0,002
129	*	*	4,609	0,004	*	*	5,386	0,001	0,003
136	*	*	4,767	0,002	*	*	5,553	0,000	0,001
157	*	*	4,761	0,001	*	*	5,552	0,001	0,001
164	*	*	4,764	0,001	*	*	5,549	0,000	0,001
185	*	*	4,768	0,003	*	*	5,557	0,003	0,003
199	*	*	4,764	0,000	*	*	5,562	0,003	0,002
213	*	*	4,766	0,003	*	*	5,551	0,000	0,002
226	*	*	4,760	0,002	*	*	5,551	0,002	0,002
241	*	*	4,756	0,000	*	*	5,548	0,000	0,000
254	*	*	4,761	0,002	*	*	5,552	0,002	0,002
269	*	*	4,765	0,003	*	*	5,548	0,001	0,002
283	*	*	4,759	0,003	*	*	5,549	0,002	0,003
297	*	*	4,753	0,002	*	*	5,543	0,002	0,002
311	*	*	4,759	0,001	*	*	5,550	0,002	0,001
325	*	*	4,759	0,005	*	*	5,548	0,005	0,005
339	*	*	4,755	0,002	*	*	5,546	0,002	0,002
353	*	*	4,756	0,004	*	*	5,545	0,003	0,003
381	*	*	4,755	0,001	*	*	5,543	0,000	0,000
409	*	*	4,755	0,001	*	*	5,550	0,002	0,002
437	*	*	4,755	0,001	*	*	5,548	0,002	0,002
465	*	*	4,747	0,000	*	*	5,542	0,002	0,001
493	*	*	4,749	0,000	*	*	5,546	0,002	0,001
522	*	*	4,754	0,003	*	*	5,550	0,003	0,003
549	*	*	4,748	0,001	*	*	5,547	0,004	0,003
605	*	*	4,748	0,002	*	*	5,548	0,005	0,004
633	*	*	4,744	0,002	*	*	5,546	0,006	0,004
661	*	*	4,748	0,003	*	*	5,543	0,005	0,004
689	*	*	4,805	0,000	*	*	5,599	0,001	0,001
717	*	*	4,789	-0,008	*	*	5,608	0,002	-0,003
773	*	*	4,803	0,002	*	*	5,616	0,009	0,006
829	*	*	4,802	0,005	*	*	5,610	0,011	0,008
870	*	*	4,801	0,003	*	*	5,604	0,011	0,007
983	*	*	4,796	0,003	*	*	5,610	0,011	-0,001
1039	*	*	4,798	0,005	*	*	5,613	0,014	0,000
1403	*	*	4,803	0,009	*	*	5,669	0,034	0,014
1459	*	*	4,805	0,012	*	*	5,634	0,023	0,006
1653	*	*	4,630	0,022	*	*	5,401	0,016	0,003

L_i = comprimento do corpo-de-prova prismático na idade de ensaio, em mm;

E_i = expansão individual do corpo-de-prova prismático, em percentagem;

E_m = expansão média percentual.

Nota: * corpo-de-prova sem leitura ou com leituras incoerentes devido a problemas adversos, não sendo possível calcular a expansão nestas idades definidas para o ensaio.

<i>Leituras de Comprimento e Expansões dos Corpos-de-prova Prismático de Concreto</i>									
Idade (dias)	CP IV-32								
	Etapa 2								
	CPIV								
	CP 17		CP 18		CP 19		CP 20		E _m (%)
	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	L _i (mm)	E _i (%)	
38	4,707	0,000	4,080	0,000	4,381	0,000	4,875	0,000	0,000
45	4,732	0,004	4,088	0,000	4,398	0,001	4,892	0,001	0,001
52	4,698	0,011	4,057	0,009	4,356	0,004	4,853	0,006	0,008
73	4,667	0,016	3,999	0,000	4,316	0,005	4,797	0,001	0,005
80	4,794	0,004	4,160	0,005	4,467	0,005	4,959	0,003	0,004
101	4,678	0,001	4,046	0,002	4,355	0,003	4,849	0,002	0,002
108	4,686	0,006	4,056	0,007	4,369	0,008	4,860	0,006	0,007
129	4,852	0,009	4,219	0,010	4,527	0,010	5,080	0,029	0,015
136	4,848	0,013	4,215	0,012	4,526	0,012	5,052	0,022	0,015
157	4,849	0,009	4,220	0,011	4,527	0,011	5,053	0,021	0,013
164	4,845	0,008	4,217	0,010	4,526	0,011	5,006	0,005	0,009
185	4,857	0,012	4,227	0,014	4,535	0,014	5,025	0,012	0,013
199	4,857	0,014	4,229	0,017	4,538	0,017	5,028	0,015	0,015
213	4,856	0,013	4,227	0,016	4,535	0,015	5,023	0,013	0,014
227	4,858	0,014	4,229	0,016	4,535	0,015	5,019	0,012	0,014
241	4,854	0,014	4,228	0,016	4,536	0,016	5,019	0,012	0,014
255	4,862	0,016	4,234	0,018	4,541	0,017	5,024	0,013	0,016
269	4,858	0,016	4,232	0,019	4,539	0,018	5,024	0,014	0,017
281	4,855	0,015	4,225	0,016	4,534	0,016	5,024	0,015	0,015
297	4,855	0,016	4,228	0,018	4,539	0,019	5,022	0,014	0,017
311	4,861	0,018	4,234	0,020	4,542	0,020	5,024	0,015	0,018
325	4,860	0,017	4,232	0,020	4,537	0,019	5,025	0,016	0,018
339	4,858	0,016	4,228	0,018	4,535	0,018	5,023	0,015	0,017
353	4,866	0,021	4,228	0,020	4,539	0,021	5,027	0,018	0,020
381	4,869	0,022	4,239	0,023	4,547	0,023	5,030	0,018	0,021
409	4,866	0,018	4,237	0,020	4,542	0,019	5,031	0,016	0,018
437	4,861	0,016	4,233	0,018	4,542	0,019	5,032	0,016	0,017
465	4,864	0,019	4,237	0,022	4,545	0,022	5,033	0,019	0,020
493	4,867	0,021	4,240	0,024	4,549	0,024	5,033	0,020	0,022
521	4,871	0,023	4,244	0,026	4,553	0,026	5,035	0,022	0,024
549	4,874	0,023	4,246	0,025	4,555	0,026	5,035	0,020	0,024
605	4,870	0,022	4,242	0,024	4,550	0,025	5,030	0,020	0,023
633	4,866	0,021	4,184	0,005	4,545	0,023	5,030	0,019	0,017
661	4,867	0,022	4,188	0,007	4,547	0,025	5,030	0,021	0,019
689	4,924	0,019	4,245	0,004	4,603	0,021	5,070	0,012	0,014
717	4,929	0,021	4,299	0,023	4,607	0,023	5,071	0,012	0,020
773	4,939	0,029	4,312	0,031	4,620	0,031	5,095	0,024	0,029
829	4,937	0,026	4,307	0,028	4,616	0,028	5,084	0,019	0,025
863	4,910	0,027	4,239	0,015	4,620	0,030	5,108	0,027	0,025
983	4,932	0,028	4,255	0,014	4,613	0,031	5,133	0,040	0,028
1039	4,928	0,028	4,259	0,016	4,617	0,033	5,131	0,039	0,029
1403	4,954	0,038	4,276	0,024	4,636	0,042	5,089	0,027	0,033
1459	4,944	0,036	4,280	0,025	4,632	0,041	5,117	0,038	0,035
1653	4,741	0,039	4,060	0,022	4,417	0,039	4,930	0,045	0,036

L_i = comprimento do corpo-de-prova prismático na idade de ensaio, em mm;

E_i = expansão individual do corpo-de-prova prismático, em percentagem;

E_m = expansão média percentual.

**APÊNDICE M – RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA DETERMINAR
AS PROPRIEDADES ELASTO- MECÂNICAS DOS CORPOS-DE-
PROVA CILÍNDRICOS DE CONCRETO**

<i>Etapa 1</i>			Resistência à Compressão (MPa)				
Concreto	Sigla	Nº do corpo-de-prova	Idade (dias)				
			28	91	182	510	1095
CP II-F-32	CP II	01	36,8	44,4	42,4	50,1	58,2
		02	35,0	37,8	44,4	52,7	59,0
		03	35,3	39,7	47,8	53,1	59,2
		04	33,5	41,7	49,1	51,5	50,2*
		Média (MPa)	35,2	40,9	45,9	51,9	58,8
		<i>Desvio padrão (MPa)</i>	<i>1,35</i>	<i>2,82</i>	<i>3,07</i>	<i>1,35</i>	<i>0,53</i>
		<i>Máximo (MPa)</i>	<i>36,80</i>	<i>44,40</i>	<i>49,10</i>	<i>53,10</i>	<i>59,20</i>
		<i>Mínimo (MPa)</i>	<i>33,50</i>	<i>37,80</i>	<i>42,40</i>	<i>50,10</i>	<i>58,20</i>
		<i>Coefficiente de variação</i>	<i>3,8%</i>	<i>6,9%</i>	<i>6,7%</i>	<i>2,6%</i>	<i>0,9%</i>
CP II-F-32 + 40% EAF	CP40	01	37,9	41,2	44,4	50,6	57,0
		02	37,9	39,7	42,7	51,9	53,4
		03	37,5	46,0	41,6	47,7	54,0
		04	35,4*	38,3	44,0	50,0	59,6
		Média (MPa)	37,8	41,3	43,2	50,1	56,0
		<i>Desvio padrão (MPa)</i>	<i>0,23</i>	<i>3,35</i>	<i>1,28</i>	<i>1,76</i>	<i>2,87</i>
		<i>Máximo (MPa)</i>	<i>37,90</i>	<i>46,00</i>	<i>44,40</i>	<i>51,90</i>	<i>59,60</i>
		<i>Mínimo (MPa)</i>	<i>37,50</i>	<i>38,30</i>	<i>41,60</i>	<i>47,70</i>	<i>53,40</i>
		<i>Coefficiente de variação</i>	<i>0,6%</i>	<i>8,1%</i>	<i>3,0%</i>	<i>3,5%</i>	<i>5,1%</i>
CP II-F-32 + 60% EAF	CP60	01	29,7	41,4	43,6	51,3	52,6
		02	30,6	40,6	40,3	44,1	52,8
		03	30,1	36,7	44,5	49,4	53,7
		04	30,8	36,1	43,5	50,2	45,0*
		Média (MPa)	30,3	38,7	43,0	48,8	53,0
		<i>Desvio padrão (MPa)</i>	<i>0,50</i>	<i>2,69</i>	<i>1,84</i>	<i>3,20</i>	<i>0,59</i>
		<i>Máximo (MPa)</i>	<i>30,80</i>	<i>41,40</i>	<i>44,50</i>	<i>51,30</i>	<i>53,70</i>
		<i>Mínimo (MPa)</i>	<i>29,70</i>	<i>36,10</i>	<i>40,30</i>	<i>44,10</i>	<i>52,6</i>
		<i>Coefficiente de variação</i>	<i>1,6%</i>	<i>6,9%</i>	<i>4,3%</i>	<i>6,6%</i>	<i>1,1%</i>

Nota: Os valores com asterisco (*) foram considerados espúrios, de acordo com o Teste de Dixon prescrito na norma americana ASTM E 178-02.

<i>Etapa 1</i>			Módulo de Elasticidade (GPa)				
Concreto	Sigla	Nº do corpo-de-prova	Idade (dias)				
			28	91	182	510	1095
CP II-F-32	CPH	01	29,1	31,8	39,9	31,4	34,9
		02	28,4	29,2	40,7	44,7	35,4
		03	28,8	29,8	41,2	34,1	32,3
		Média (GPa)	28,8	30,3	40,6	36,7	34,2
		<i>Desvio padrão (GPa)</i>	<i>0,35</i>	<i>1,36</i>	<i>0,66</i>	<i>7,03</i>	<i>1,66</i>
		<i>Máximo (GPa)</i>	<i>29,1</i>	<i>31,8</i>	<i>41,2</i>	<i>44,7</i>	<i>35,4</i>
		<i>Mínimo (GPa)</i>	<i>28,4</i>	<i>29,2</i>	<i>39,9</i>	<i>31,4</i>	<i>32,3</i>
		<i>Coefficiente de variação</i>	<i>1,2%</i>	<i>4,5%</i>	<i>1,6%</i>	<i>19,1%</i>	<i>4,9%</i>
CP II-F-32 + 40% EAF	CP40	01	25,8	33,6	39,5	42,0	36,4
		02	26,7	34,1	40,0	33,8	39,2
		03	26,2	32,9	40,2	33,1	40,4
		Média (GPa)	26,2	33,5	39,9	36,3	38,7
		<i>Desvio padrão (GPa)</i>	<i>0,45</i>	<i>0,60</i>	<i>0,36</i>	<i>4,95</i>	<i>2,05</i>
		<i>Máximo (GPa)</i>	<i>26,7</i>	<i>34,1</i>	<i>40,2</i>	<i>42,0</i>	<i>40,4</i>
		<i>Mínimo (GPa)</i>	<i>25,8</i>	<i>32,9</i>	<i>39,5</i>	<i>33,1</i>	<i>36,4</i>
		<i>Coefficiente de variação</i>	<i>1,7%</i>	<i>1,8%</i>	<i>0,9%</i>	<i>13,6%</i>	<i>5,3%</i>
CP II-F-32 + 60% EAF	CP60	01	25,9	32,4	39,5	29,3	36,3
		02	26,8	33,6	40,9	31,8	36,3
		03	27,2	30,9	41,2	29,6	40,4*
		Média (GPa)	26,6	32,3	40,5	30,2	36,3
		<i>Desvio padrão (GPa)</i>	<i>0,67</i>	<i>1,35</i>	<i>0,91</i>	<i>1,37</i>	<i>0,00</i>
		<i>Máximo (GPa)</i>	<i>27,2</i>	<i>33,6</i>	<i>41,2</i>	<i>31,8</i>	<i>3,63</i>
		<i>Mínimo (GPa)</i>	<i>25,9</i>	<i>30,9</i>	<i>39,5</i>	<i>29,3</i>	<i>36,3</i>
		<i>Coefficiente de variação</i>	<i>2,5%</i>	<i>4,2%</i>	<i>2,2%</i>	<i>4,5%</i>	<i>0,0%</i>

Nota: Os valores com asterisco (*) foram considerados espúrios, de acordo com o Teste de Dixon prescrito na norma americana ASTM E 178-02.

<i>Etapa 2</i>			Resistência à Compressão (MPa)					
Concreto	Sigla	Nº do corpo-de-prova	Idade (dias)					
			28	91	182	365	728	1095
CP II-F-32	CPIIF	01	32,4	29,7	38,9	35,9	37,2	40,8
		02	33,4	36,6	38,1	36,4	36,0	43,4
		03	33,6	36,8	40,4	36,9	37,7	43,5
		04	33,1	39,2	33,8	31,6*	29,4*	35,0
		Média (MPa)	33,1	35,6	37,8	36,4	37,0	40,7
		<i>Desvio padrão (MPa)</i>	<i>0,53</i>	<i>4,09</i>	<i>2,83</i>	<i>0,50</i>	<i>0,87</i>	<i>3,98</i>
		<i>Máximo (MPa)</i>	<i>33,6</i>	<i>39,2</i>	<i>40,4</i>	<i>36,90</i>	<i>37,70</i>	<i>43,50</i>
		<i>Mínimo (MPa)</i>	<i>32,4</i>	<i>29,7</i>	<i>33,8</i>	<i>35,90</i>	<i>36,00</i>	<i>35,00</i>
		<i>Coefficiente de variação</i>	<i>1,6%</i>	<i>11,5%</i>	<i>7,5%</i>	<i>1,4%</i>	<i>2,4%</i>	<i>9,8%</i>
CP III-40-RS	CPIII	01	33,4	38,3	40,2	34,3	44,6	43,5
		02	31,4	38,9	43,1	36,3	43,5	45,1
		03	30,2	39,9	41,0	37,8	42,6	45,5
		04	33,7	27,2*	40,2	41,3	-	30,0*
		Média (MPa)	32,2	39,0	41,1	37,4	43,6	44,7
		<i>Desvio padrão (MPa)</i>	<i>1,67</i>	<i>0,81</i>	<i>1,37</i>	<i>2,95</i>	<i>1,00</i>	<i>1,06</i>
		<i>Máximo (MPa)</i>	<i>33,7</i>	<i>39,9</i>	<i>43,1</i>	<i>41,30</i>	<i>44,6</i>	<i>45,5</i>
		<i>Mínimo (MPa)</i>	<i>30,2</i>	<i>38,3</i>	<i>40,2</i>	<i>34,30</i>	<i>42,6</i>	<i>43,5</i>
		<i>Coefficiente de variação</i>	<i>5,2%</i>	<i>2,1%</i>	<i>3,3%</i>	<i>7,9%</i>	<i>2,3%</i>	<i>2,4%</i>
CP IV-32	CPIV	01	32,1	38,5	39,0	36,6	37,9	38,3
		02	33,7	38,0	37,1	39,3	37,4	40,1
		03	33,3	39,3	38,4	40,9	30,3*	41,9
		04	33,6	27,2*	39,2	41,9	-	31,5
		Média (MPa)	33,2	38,6	38,4	39,7	37,7	38,0
		<i>Desvio padrão (MPa)</i>	<i>0,74</i>	<i>0,66</i>	<i>0,95</i>	<i>2,31</i>	<i>0,35</i>	<i>4,54</i>
		<i>Máximo (MPa)</i>	<i>33,7</i>	<i>39,3</i>	<i>39,2</i>	<i>41,9</i>	<i>37,9</i>	<i>41,9</i>
		<i>Mínimo (MPa)</i>	<i>32,1</i>	<i>38,0</i>	<i>37,1</i>	<i>36,6</i>	<i>37,4</i>	<i>31,5</i>
		<i>Coefficiente de variação</i>	<i>2,2%</i>	<i>1,7%</i>	<i>2,5%</i>	<i>5,8%</i>	<i>0,9%</i>	<i>12,0%</i>

Nota: Os valores com asterisco (*) foram considerados espúrios, de acordo com o Teste de Dixon prescrito na norma americana ASTM E 178-02.

<i>Etapa 2</i>			Módulo de Elasticidade (GPa)					
Concreto	Sigla	Nº do corpo-de-prova	Idade (dias)					
			28	91	182	365	728	1095
CP II-F-32	CPIIF	01	19,3	20,6	21,8	32,3	24,9	24,8
		02	19,5	21,0	21,4	32,7	23,6	25,4
		03	21,7	24,8	23,0	36,4	27,9	27,3
		Média (GPa)	20,2	22,1	22,1	33,8	25,5	25,8
		<i>Desvio padrão (GPa)</i>	<i>1,33</i>	<i>2,32</i>	<i>0,83</i>	<i>2,26</i>	<i>2,21</i>	<i>1,31</i>
		<i>Máximo (GPa)</i>	<i>21,7</i>	<i>24,8</i>	<i>23,0</i>	<i>36,40</i>	<i>27,9</i>	<i>27,3</i>
		<i>Mínimo (GPa)</i>	<i>19,3</i>	<i>20,6</i>	<i>21,4</i>	<i>32,30</i>	<i>23,6</i>	<i>24,8</i>
	<i>Coefficiente de variação</i>	<i>6,6%</i>	<i>10,5%</i>	<i>3,8%</i>	<i>6,69%</i>	<i>8,7%</i>	<i>5,1%</i>	
CP III-40-RS	CPIII	01	20,7	22,6	24,1	28,30	26,2	27,4
		02	18,8	24,0	24,9	28,90	23,1	28,3
		03	19,9	25,2	25,4	31,80	27,9	29,6
		Média (GPa)	19,8	23,9	24,8	29,7	25,7	28,4
		<i>Desvio padrão (GPa)</i>	<i>0,95</i>	<i>1,30</i>	<i>0,66</i>	<i>1,87</i>	<i>2,43</i>	<i>1,11</i>
		<i>Máximo (GPa)</i>	<i>20,7</i>	<i>25,2</i>	<i>25,4</i>	<i>31,80</i>	<i>27,9</i>	<i>29,6</i>
		<i>Mínimo (GPa)</i>	<i>18,8</i>	<i>22,6</i>	<i>24,1</i>	<i>28,30</i>	<i>23,1</i>	<i>27,4</i>
	<i>Coefficiente de variação</i>	<i>4,8%</i>	<i>5,4%</i>	<i>2,6%</i>	<i>6,31%</i>	<i>9,5%</i>	<i>3,9%</i>	
CP IV-32	CPIV	01	18,8	17,7	20,1	20,3	29,9	22,9
		02	18,6	19,3	19,6	21,3	24,7	23,2
		03	18,4	21,1	20,2	21,7	27,8	25,4
		Média (GPa)	18,6	19,4	20,0	21,1	27,5	23,8
		<i>Desvio padrão (GPa)</i>	<i>0,20</i>	<i>1,70</i>	<i>0,32</i>	<i>0,72</i>	<i>2,62</i>	<i>1,37</i>
		<i>Máximo (GPa)</i>	<i>18,8</i>	<i>21,1</i>	<i>20,2</i>	<i>21,70</i>	<i>29,9</i>	<i>25,4</i>
		<i>Mínimo (GPa)</i>	<i>18,4</i>	<i>17,7</i>	<i>19,6</i>	<i>20,30</i>	<i>24,7</i>	<i>22,9</i>
	<i>Coefficiente de variação</i>	<i>1,1%</i>	<i>8,8%</i>	<i>1,6%</i>	<i>3,42%</i>	<i>9,5%</i>	<i>5,7%</i>	