Anais do Congresso Brasileiro de Patologia das Construções
CBPAT2016

Abril de 2016
ISSN 2448-1459

AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO DE AGREGADOS SULFETADOS EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS

H. GOTO
Engenheiro Civil
Companhia Paranaense de Energia (Copel)
Mestrando (UFPR)
Paraná, Brasil
hudson.goto@copel.com

M.H.F. MEDEIROS
Professor
Universidade Federal do Paraná (UFPR)
Paraná, Brasil
medeiros.ufpr@gmail.com

I.C. OLIVEIRA
Engenheiro Civil
Companhia Paranaense de Energia (Copel)
Paraná, Brasil
isabela.oliveira@copel.com

RESUMO

Obras de grande porte, como barragens de concreto de usinas hidrelétricas, comumente utilizam agregados extraídos de maciços rochosos próximos aos locais de implantação, os quais, em alguns casos, podem conter compostos deletérios ao concreto, como os minerais sulfetados, que possuem enxofre (S) em sua composição. Os agregados sulfetados no interior do concreto, ao iniciarem o processo de oxidação na presença de água e oxigênio, liberam íons sulfatos (SO_4^{2-}) que reagem com a portlandita e o aluminato tricálcico presentes na pasta de cimento Portland, formando produtos expansivos como a gipsita e a etringita, provocando fissuras e expansões no concreto e redução no pH. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o processo de oxidação e o potencial deletério de três amostras de agregados de diferentes granulometrias contendo o mineral pirita (FeS_2) em sua composição: amostra 1 (areia), amostra 2 (brita 0) e amostra 3 (brita 2). Os agregados estudados são diabásios provenientes de uma pedreira próxima à região do rio Tibagi no Paraná. As amostras foram analisadas em dois grupos distintos e imersas em dois tipos de solução: água destilada (pH≈7,0) e solução de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) (pH≈12,5), sendo submetidas à oxigenação constante de 100mbar por um período de 30 dias. Durante o ensaio foram realizadas medições periódicas do pH e do potencial elétrico das soluções. Ao final do ensaio, foi analisado o comportamento dos agregados sulfetados de acordo com as diferentes granulometrias e a influência da imersão em soluções neutras e alcalinas sob condição de oxigenação constante.

Palavras-chave: agregados sulfetados, ataque interno por sulfatos, reações de oxidação.

ABSTRACT

Large-sized buildings, such as concrete dams of hydroelectric power plants, generally use aggregates extracted from rock mass next to implantation site, which, in some cases, may contain deleterious compounds to concrete, such as sulfide minerals, that contain sulfur (S) in your composition. The sulfide aggregates inside the concrete, as started the process of oxidation in the presence of water and oxygen, release sulphate ions (SO_4^{2-}) that react with portlandite and tricalcium aluminate in the Portland cement paste, forming expansive products such as gypsum and ettringite, causing cracks and expansion in concrete and pH reduction. Thus, the present paper aims to evaluate the process of oxidation and the deleterious potential of three aggregate samples of different granulometry containing the pyrite mineral (FeS_2) in your composition: sample 1 (sand), sample 2 (coarse aggregate 0) and sample 3 (coarse aggregate 2). The aggregates studied are diabase from a rock quarry next to Tibagi river region in Parana State, Brazil. The samples were analysed in two distinct groups and immersed in two types of solution: distilled water (pH≈7,0) and calcium hydroxide solution ($Ca(OH)_2$) (pH≈12,5), submitted to 100mbar constant oxygen for a 30 days period. During the test, periodic measures of pH and electrical potential of the solutions were performed. At the end of the test, the behavior of the sulfide aggregates were analysed according to the different granulometry and the influence of neutral and alkaline solutions under constant oxygenation.

Key-words: sulfide aggregates, internal sulfate attack, oxidation reactions.

1. INTRODUÇÃO

O emprego de agregados para a confecção de concretos é prática comum no setor da construção civil, sendo considerado um dos insumos minerais mais consumidos no mundo. Sua utilização tem influência nas propriedades do concreto, e sob o ponto de vista econômico, reduz consideravelmente os custos de produção.

Para a construção de obras de grande porte, como barragens de concreto de usinas hidrelétricas, o consumo de agregados é bastante elevado, devido aos altos volumes de concreto empregados, como na construção da barragem da Usina Hidrelétrica Governador José Richa (Salto Caxias), onde foram produzidos aproximadamente 912.000 m³ de concreto compactado a rolo e consumidos cerca de 1.150.000 ton de agregados de diversas faixas granulometrias [1].

Desta forma, por motivos logísticos e econômicos, a utilização de agregados selecionados provenientes de locais afastados destes empreendimentos torna-se inviável, sendo sua extração efetuada em pedreiras localizadas próximas às obras [2, 3, 4].

Na maioria dos casos os agregados extraídos destas pedreiras são considerados adequados para a confecção de concretos, porém, a presença de certos minerais em sua composição pode causar danos quando em contato com os produtos de hidratação do cimento Portland, como é o caso dos minerais sulfetados, como a pirita, que possuem enxofre em sua composição. Os produtos das reações de oxidação da pirita reagem com os compósitos do cimento Portland e dão origem ao ataque interno por sulfatos, causando expansão e fissuração da pasta.

A pirita (FeS_2) é um dos minerais sulfetados mais encontrados em rochas, apresentando estrutura cúbica, composta por 46,6% de Fe (ferro) e 53,4% de S (enxofre), variando de cor amarelo dourada à amarelo latão polido, também conhecida popularmente como “ouro de tolo”. Pode ser encontrada em rochas sedimentares, metamórficas, ígneas (como os diabásios) e em leitos de carvão mineral. Possui dureza entre 6 e 6,5, alterando-se para íons sulfatos (SO_4^{2-}) durante o seu processo de oxidação [5[6].

O surgimento de manchas marrons de ferrugem em maciços rochosos e a formação de película branca aderida aos agregados são características da formação de compostos como o hidróxido de ferro e os sulfatos de ferro hidratados, produtos gerados pela oxidação da pirita [5].

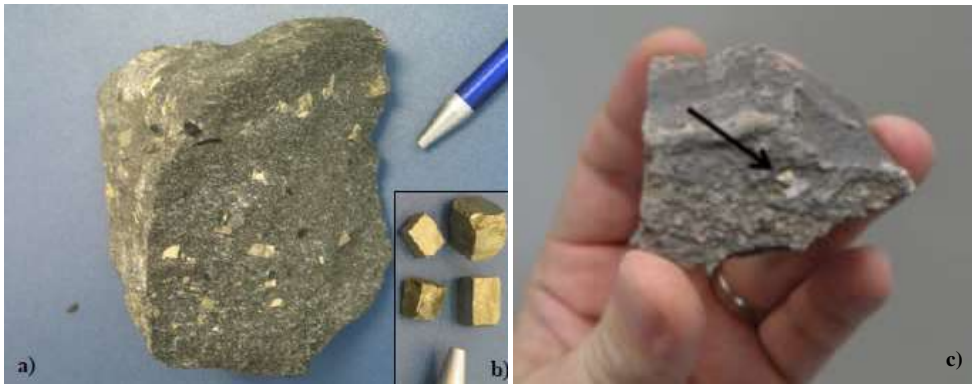

Figura 1 – Maciço rochoso contendo sulfetos na forma de pirita (detalhe a e b)) [7]. Agregado de pedreira da região próxima ao rio Tibagi no Paraná (detalhe c) [8].

Alguns casos têm sido relatados sobre a ocorrência do ataque interno por sulfatos em barragens de concreto. Na Espanha, após comportamentos anômalos detectados pelos sistemas de instrumentação das barragens de concreto de Torán, Graus e Tavascán, constatou-se a presença de minerais sulfetados nos agregados [9], causando fissuras superficiais e deslocamentos estruturais. Ainda na Espanha, outros casos [6] foram registrados nas barragens de Paso Nuevo e Rumedo, sendo que todos encontram-se na mesma formação geológica. No Brasil, pode-se citar a barragem do Rio Descoberto, executada em concreto massa com emprego de agregados contendo pirita, resultando em pontos de vazamento no paramento de jusante da barragem e no interior da galeria, poucos anos após o enchimento do reservatório [7].

A pirita, na presença de água (umidade) e oxigênio, oxida-se tendo como agente oxidante inicial o oxigênio (O_2) dissolvido na água, produzindo íons ferrosos (Fe^{2+}), sulfatos (Eq. 1) e íons férricos (Fe^{3+}) (Eq. 2). Os íons férricos liberados tornam a oxidar a pirita, agindo como fortes catalisadores das novas reações, sendo reduzidos a íons ferrosos, liberando novamente íons sulfatos, mantendo, assim, um ciclo de reações até o consumo de todo mineral (Eq. 3). Esta última reação gera mais hidrogênio (H^+), aumentando a acidez do sistema [10, 11]:

$$FeS_2 + 7/2\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$Fe^{2+} + 1/4\ O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2\ H_2O \quad \text{(Eq. 2)}$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad \text{(Eq. 3)}$$

Do ponto de vista de equilíbrio das reações, considera-se que o hidróxido de ferro ($Fe(OH)_3$) formado (Eq. 4) é o produto predominante da oxidação dos sulfetos quando ocorrem em meios alcalinos (pH>7,0), como no interior dos concretos [2, 12]:

$$4Fe^{2+} + 10H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H^+ \quad \text{(Eq. 4)}$$

O hidróxido de ferro pode causar uma variação volumétrica de 3,05 cm³ por mol de sulfeto, considerada pequena em relação aos volumes gerados pela gipsita, monossulfoaluminato ou etringita na matriz cimentícia [2]. Outros compostos relevantes ainda podem ser formados, como a goetita ($FeOOH$), por desidratação do hidróxido de ferro, a hematita (Fe_2O_3) e a melanterita ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) [2, 12].

No processo de alteração dos sulfetos, alguns fatores podem contribuir para o seu desenvolvimento e aceleração, como: concentração de oxigênio, temperatura e umidade, pH, área específica das partículas, teor de ferro, presença de bactérias e morfologia [3, 6, 12].

A alcalinidade do meio é o fator predominante para determinar qual será o agente oxidante [5]. Para Casanova *et al.* (1997) [12], nenhum sulfeto mantém-se estável para valores de pH acima de 10, sendo que, para valores de pH entre 7,5 e 8,5, sua taxa de reação não depende da alcalinidade do meio, mas sim, da disponibilidade de oxigênio e do tamanho do grão.

Em ambientes com valores de pH abaixo de 4,0, o íon férrico é o principal responsável pelo início das reações, enquanto em meios alcalinos, como no concreto, onde o pH situa-se entre 12,5 e 13,5, o principal agente oxidante é o oxigênio [6]. Mesmo em condições alcalinas, como no interior dos concretos, as reações de oxidação da pirita tendem a tornar o meio mais ácido devido à liberação de íons hidrogênio na solução [2].

A evolução das reações expansivas é determinada pela mudança na área superficial dos reagentes, dependendo, assim, do tamanho original dos grãos dos sulfetos no agregado [2]. Em pesquisa desenvolvida por Casanova *et al.* (1997) [12], constatou-se que a velocidade de evolução das reações, tanto de oxidação do mineral quanto de formação de etringita no concreto, é maior para grãos de sulfetos de 100 µm em relação à grãos de 200 µm. Estudos realizados com agregados sulfetados [6] constataram que a reação de oxidação dos sulfetos de ferro é influenciada pela dimensão dos agregados, de acordo com a sua faixa granulométrica, observando maiores diferenças quando há variação de faixas de 4-5mm para 40-50mm.

Assim, o primeiro mecanismo de expansão no interior dos concretos tem início com as reações de oxidação da pirita, formando principalmente hidróxido de ferro. No segundo momento, com a liberação de íons sulfatos das reações de alteração deste sulfeto e sua combinação com os compósitos do cimento, tem-se o ataque interno por sulfatos propriamente dito.

Os íons sulfatos e hidrogênio resultantes da oxidação da pirita, dissolvidos na solução aquosa dos poros do concreto, reagirão com seus componentes, principalmente o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$ ou CH) e o aluminato tricálcico ($CaO \cdot Al_2O_3 12H_2O$ ou C_3A), formando novos produtos expansivos, como a gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ou $C\bar{S}H_2$) (Eq. 5), o monossulfoaluminato ($CaO \cdot Al_2O_3 CaSO_4 \cdot 18H_2O$ ou $C_4A\bar{S}H_{12}$) (Eq. 6) e a etringita ($CaO \cdot Al_2O_3 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ou $C_6A\bar{S}_3H_{32}$) (Eq. 7) [2]:

$$CH + \bar{S} + 2H \rightarrow C\bar{S}H_2 \quad \text{(Eq. 5)}$$

$$CH + C_3A + \bar{S} + 11H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} \quad \text{(Eq. 6)}$$

$$3CH + C_3A + 3\bar{S} + 29H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \quad \text{(Eq. 7)}$$

Como em qualquer processo de cristalização, estes produtos terão sua formação iniciada em vazios, poros e fissuras existentes na pasta de cimento. Se a degradação continuar, os volumes gerados podem causar tensões excessivas e microfissurações [10]. Os volumes de sólidos gerados para a gipsita, o monossulfoaluminato e a etringita são respectivamente 41,63, 182,89 e 172,19 cm³/mol de sulfato, sendo, portanto, mais nocivos do que os produtos gerados na oxidação da pirita [2].

Os sintomas que evidenciam um concreto contaminado por um mineral sulfetado são: manchas de ferrugem, fissuras mapeadas, desagregação e intumescimento dos poros, película branca sobre os agregados, eflorescências brancas e, eventualmente, deslocamentos estruturais [5].

Sobre os requisitos normatizados para os agregados a serem utilizados na produção de concretos de cimento Portland, a NBR 7211/2009 recomenda, no item 5.3.2, que o teor de sulfatos não deve exceder o limite de 0,1% em relação à massa de agregado. Ainda de acordo com a NBR 7211/2009, os agregados que excederem este limite podem ser utilizados no concreto somente quando o teor total, proveniente dos outros materiais constituintes do concreto, não excederem o valor de 0,2%, ou que seja comprovado o emprego do cimento Portland resistente a sulfatos [13].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Os agregados utilizados são diabásios provenientes de uma pedreira localizada na cidade de Telêmaco Borba, próxima à região do trecho médio do rio Tibagi, no Paraná. Este material também foi estudado em trabalhos correlatos, visando sua utilização para a construção de obras de grande porte, como barragens de concreto [4, 14].

Por meio de microscopia ótica de luz transmitida, foram realizadas as análises petrográficas em lâminas finas a partir de amostras dos agregados, obtendo-se o percentual semiquantitativo, enquanto que por microscopia ótica com uso de luz refletida foram identificados os minerais opacos, principalmente os sulfetos [4].

Os ensaios semi quantitativos de fluorescência de raios X (FRX) foram realizados em espectômetro PANalytical Axios Max, em pastilhas de pó prensados [14].

A água utilizada é proveniente da rede de abastecimento da cidade de Curitiba e destilada em destilador tipo Pilsen com caldeira para pré-aquecimento, ebulição e posterior condensação, sendo utilizada em temperatura ambiente (24±2)°C.

Para a preparação das soluções alcalinas, foi utilizado hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) p.a. conforme dados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do hidróxido de cálcio p.a.

	Dosagem	Metais Pesados	Insolúveis em HCl	Cloretos	Ferros	Compostos sulfurados	Magnésio a sais alcalinos
(%)	Mín 96%	Máx. 0,003%	Máx. 0,03%	Máx. 0,03%	Máx. 0,05%	Máx. 0,1%	Máx. 1,0%

2.2 METODOLOGIA

Os agregados contaminados foram separados por peneiramento em 3 granulometrias diferentes: amostra 01 (37,5mm<Ø<19mm), amostra 02 (9,5mm<Ø<6,3mm) e amostra 03 (4,75mm<Ø<2,36mm). As amostras foram pesadas, totalizando aproximadamente 610g de material por faixa granulométrica. Antes da utilização, os agregados foram lavados em água corrente da rede de distribuição para retirada de pó e matéria orgânica excedente, sendo secos em temperatura ambiente do laboratório de (24±2)°C.

Após o preparo dos agregados para o ensaio de oxidação dos sulfetos, as amostras foram separadas em dois conjuntos com as 3 granulometrias citadas e colocados individualmente em béqueres de vidro. Posteriormente, um conjunto teve seus recipientes preenchidos com água destilada, buscando manter um ambiente de pH neutro (≈7,0), enquanto o outro conjunto foi preenchido com uma solução alcalina de água destilada e hidróxido de cálcio p.a., em concentração de 20g/L, homogeneizado manualmente com bastão de vidro. O motivo de usar uma série com a solução aquosa de hidróxido de cálcio é que isso proporciona um meio com elevado pH, característico do ambiente interno do concreto, ou seja, um ambiente mais próximo das condições de serviço em que estes agregados ficam em condições reais.

Na sequência, as amostras de agregados imersas nas soluções foram submetidas a um fluxo de ar constante por meio de um compressor de ar com pressão de 100mbar, conectado aos béqueres por mangueiras de silicone de Ø 4,0mm e difusores de ar (ver Figura 2), por um período de 30 dias sem interrupção. Durante este período, leituras periódicas de pH, potencial elétrico (Eh) e temperatura da solução foram realizadas para verificação do comportamento das reações, utilizando um pHmetro com compensação automática de temperatura da MS Tecnopon. Antes de cada leitura, a vidraria e o eletrodo do pHmetro utilizados eram limpos com água destilada e secos com papel. Para evitar desvios nas leituras, amostras de 30ml de cada solução foram separadas em novos béqueres imediatamente antes das medições para estabilização do oxigênio dissolvido. Ao final dos procedimentos, as amostras eram colocadas novamente na solução com os agregados.

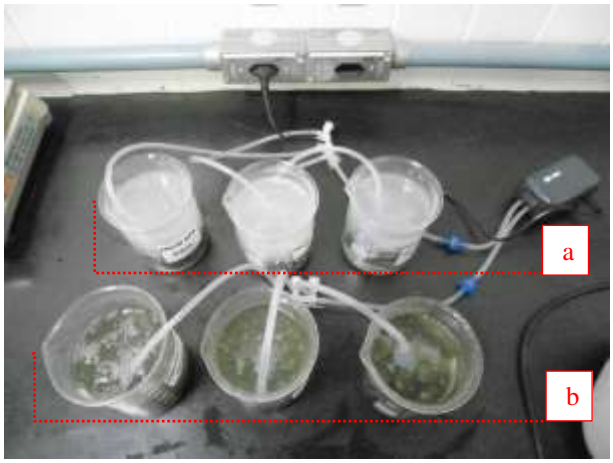

Figura 2 – Montagem do sistema de ensaio com os agregados de diferentes granulometrias imersos em solução alcalina (a) e neutra (b)

Devido às condições de temperatura do laboratório de aproximadamente (24±2)°C e umidade relativa de (70±5)%, houve a necessidade de complementação das soluções com água destilada, para que as reações de oxidação não fossem interrompidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise petrográfica por microscopia ótica de luz transmitida realizada nos agregados contaminados da pedreira em estudo mostrou uma maior quantidade de andesina/labradorita (plagioclásios) e augita (piroxênios) em sua composição, sendo portanto rochas de natureza ígnea, classificadas como diabásio.

Tabela 2 – Análise petrográfica do diabásio [4]

	Características	
Tipo da amostra	Cor	Cinza escuro
	Estrutura	Maciça
Composição Mineralógica	Andesina/Labradorita $(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$ ((%)	55 a 60
	Augita $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$ (%)	30 a 35
	Minerais opacos (%)	5
	Apatita $(Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$ (%)	< 1
	Feldspato alcalino (%)	< 1
	Argilomineral (%)	1 a 2
	Quartzo microgranular (%)	< 1
Classificação da rocha	Tipo de rocha	Ígnea
	Nome	Microgabro - diabásio
Reatividade potencial álcali-agregado	Potencial reativo	Potencialmente reativo

Por meio da análise qualitativa por microscopia ótica de luz refletida, constatou-se a maior presença de alguns sulfetos como: pirita (FeS_2), calcopirita ($CuFeS_2$), pirrotita ($Fe_{(1-x)}S$) e esfarelita (ZnS). Pela análise quantitativa, foram detectados teores de sulfetos inferiores a 0,5%, com baixa taxa de alteração [4].
Os resultados da FRX demonstraram uma maior quantidade de óxidos de silício e ferro, e teor de 0,30% de óxidos de enxofre.

Tabela *3* – Análise por fluorescência de raios X (FRX) [14]

Amostra	SiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	TiO_2 (%)	MgO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	P_2O_5 (%)	SO_3 (%)	P.F. (%)
Agregado	47,10	18,30	13,00	9,10	3,20	2,80	2,50	1,50	0,80	0,30	0,81

De acordo com a separação dos agregados nas duas soluções para o desenvolvimento do ensaio de oxidação, as amostras foram divididas em série "a" (soluções alcalinas) e série "b" (soluções neutras), em ordem decrescente de faixa granulométrica, conforme Tabela 4:

Tabela 4 – Amostras utilizadas para realização do ensaio

Amostra	Ø (mm)	Solução	Massa (g)
A01a	19mm < Ø < 37,5mm	água destilada + hidróxido de cálcio	307,32
A02a	6,3mm < Ø < 9,5mm	água destilada + hidróxido de cálcio	304,65
A03a	2,36mm < Ø < 4,75mm	água destilada + hidróxido de cálcio	305,70
A01b	19mm < Ø < 37,5mm	água destilada	302,82
A02b	6,3mm < Ø < 9,5mm	água destilada	303,49
A03b	2,36mm < Ø < 4,75mm	água destilada	303,05

O objetivo do trabalho foi de avaliar o comportamento de um agregado contaminado com sulfetos em diferentes granulometrias em ambiente úmido (presença de água) e oxigenado (difusão de O_2). Sendo assim, as Figuras 3 e 4 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos a partir das leituras de pH e potencial elétrico durante o período de 30 dias com oxigenação constante.

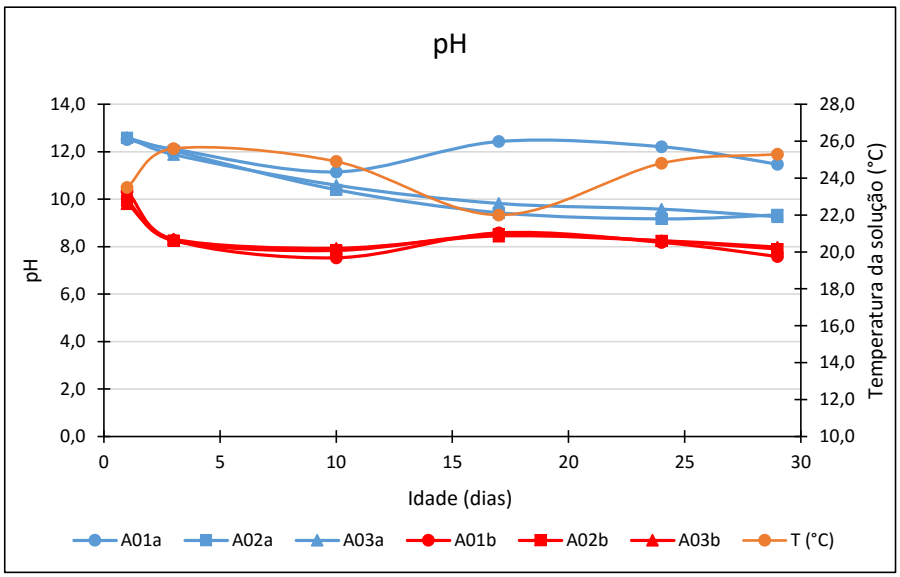

Figura 3 – Valores de pH para as diferentes amostras e soluções

A predominância de andesina/labradorita e augita na composição mineralógica dos agregados pode ter retardado a redução dos valores de pH ao longo do ensaio para as soluções neutras (A01b, A02b e A03b). A presença de alguns silicatos em rochas, como os feldspatos e piroxênios podem contribuir para a neutralização da acidez do sistema, mantendo a alcalinidade elevada [15]. O mesmo comportamento também foi verificado por [14] ao realizar ensaios de pH NAG com os agregados utilizados neste trabalho. Isso explica o fato de que os recipientes preenchidos com água destilada atingiram no início do ensaio um pH igual a 10, indicando que algum componente do agregado dissolve imediatamente na água, elevando o pH.

Abril de 2016
ISSN 2448-1459

Durante as reações de oxidação dos sulfetos, ocorre a liberação de hidrogênio para o meio em solução, provocando a redução do pH. Isto mostrou-se mais visível na solução alcalina (A01a, A02a e A03a), onde a alta alcalinidade inicial (pH>12,5) e a instabilidade dos sulfetos para valores de pH≈10 contribuiram para evidenciar sensíveis reduções na concentração de hidrogênio ao longo do ensaio.

O comportamento do pH das soluções demonstrou uma redução para as menores faixas granulométricas em soluções alcalinas (A01a, A02a e A03a). Isto confirma que em ambientes alcalinos (pH>7), a taxa de reação de oxidação dos minerais sulfetados possui uma maior relação com a quantidade de oxigênio dissolvido disponível para agir como agente oxidante [2]. Para valores de pH acima de 10, a relação com a alcalinidade do meio é maior, onde os sulfetos tornam-se instáveis, diferente do que ocorre quando os valores de pH aproximam-se de 7,0, aumentando sua relação com o oxigênio dissolvido. Quando a solução possui alta alcalinidade (12,5<pH<13,7), a velocidade de oxidação é aumentada [12], o que pode ter contribuído na fase inicial das reações para os agregados de maior área específica (A02a e A03a).

Para as amostras em solução neutra de água destilada (A01b, A02b e A03b), houve uma redução inicial dos valores de pH, tendendo a sua constância nas idades subsequentes. Os baixos teores de sulfetos encontrados nos diabásios [4, 14] podem não ter contribuído suficientemente para alterar o pH das soluções durante o período de ensaio, mantendo uma baixa concentração de hidrogênio em volume. Outro fator que pode ter influenciado é a baixa taxa de oxigênio dissolvido ou a sua pouca uniformidade pela solução, sendo que para faixas de pH entre 7,5 e 8,5 há uma maior dependência do oxigênio disponível.

A variabilidade de concentração de sulfetos nos agregados também pode ter interferido no seu comportamento durante o ensaio. Em um mesmo maciço pode-se ter diferentes pontos com teores variados destes minerais, não havendo, assim, uniformidade nos resultados obtidos, o que pode comprometer a correta decisão sobre a sua utilização para a confecção de concretos.

Em relação aos valores de potencial elétrico, ambas as soluções apresentaram valores negativos ao longo de todo o ensaio.

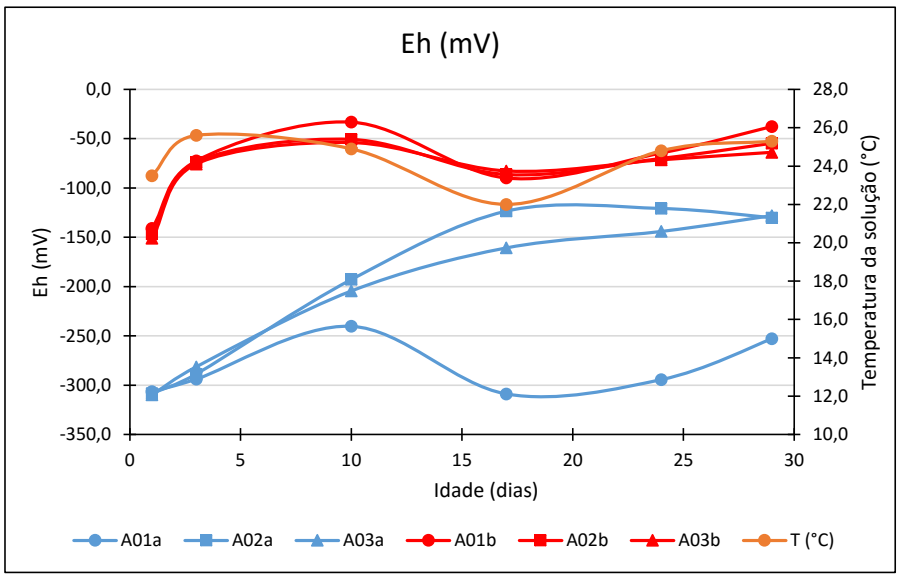

Figura 4 – Valores de potencial elétrico para as diferentes amostras e soluções

Mesmo com uma baixa concentração de sulfetos nas amostras, para algumas faixas granulométricas verificou-se a formação inicial de ferrugem sobre a superfície dos agregados, principalmente os de menores diâmetros (9,5mm<Ø<6,3mm e 4,75mm<Ø<2,36mm). Isto ocorreu tanto para as soluções alcalinas como para as neutras (Figura 5). Já para os agregados maiores (37,5mm<Ø<19mm), não houve alteração superficial, confirmando a maior reatividade de agregados com maior área específica durante as reações de oxidação.



Figura 5 – Agregado em processo inicial de oxidação

4. CONCLUSÕES

Agregados que contém minerais sulfetados em sua composição, como por exemplo a pirita, oxidam-se em presença de umidade (água) e oxigênio. Dependendo do pH da solução em que estes agregados estão inseridos, seu comportamento pode ser variado. Em soluções mais alcalinas, com pH>10, como por exemplo nos concretos (pH≈12,5), a taxa de oxidação dos sulfetos dependerá mais da própria alcalinidade do meio. Durante as reações, com a liberação de hidrogênio, o pH tende a diminuir, momento no qual o teor de oxigênio dissolvido passa a ser mais significante.

Em relação à variação granulométrica dos agregados, verificou-se que em meio alcalino esta foi mais influente para as reações de oxidação em relação aos agregados em solução neutra, não sendo observado o mesmo comportamento, independentemente da granulometria.

A formação inicial de manchas marrons superficiais sobre os agregados de menor granulometria confirma que a presença do oxigênio dissolvido, tanto em solução alcalina como em solução neutra, provoca um aumento nas taxas de oxidação dos sulfetos. No caso da solução neutra, a presença de feldspatos e piroxênios pode ter contribuído para a neutralização da acidez do sistema, porém não evitando a oxidação dos minerais sulfetados.

As análises petrográficas realizadas [4] podem ser consideradas normais para agregados de diabásio, porém, pela análise por microscopia ótica de luz refletida, constatou-se a presença de alguns sulfetos como a pirita. Em pesquisa realizada por [14] com o agregado proveniente do mesmo maciço rochoso, o material apresentou teores de pirita da ordem de 1% à 3%, sendo relatados casos com teores de até 10% em outros trabalhos e provenientes de outras jazidas [7].

Devido aos baixos teores de sulfetos das amostras, a taxa de oxigênio dissolvido nas soluções pode não ter sido suficiente para iniciar os processos de oxidação nos agregados que estavam contaminados. A utilização de outro tipo de solução, como por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com correção para pH alcalino, pode fornecer dados mais precisos, uma vez que o oxigênio presente pode ser quantificado.

Portanto, pode-se concluir que a presença de minerais sulfetados, como a pirita, em agregados utilizados para a confecção de concretos, principalmente para a execução de obras de grande porte como barragens, deve ser criteriosamente estudada. Por meio de novas pesquisas, deve-se determinar valores para os teores mínimos de sulfetos aceitáveis para utilização como agregado da construção civil, pois dependendo da sua concentração e o meio em que este se encontra, sua influência pode não ser deletéria às estruturas de concreto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à infraestrutura e ao apoio em recursos humanos e financiamento à COPEL GeT projeto P&D 6491-0301/2013, à ANEEL, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) aos Institutos LACTEC e a Universidade Federal do Paraná – PPGECC/UFPR.

6. REFERÊNCIAS

[1] KREMPEL, A.F.; OLIVEIRA, L.F.P; PEREIRA, M.A.C. Controle de qualidade da compactação do CCR na barragem da U.H. de Salto Caxias. **XXII Seminário Nacional de Grandes Barragens**. São Paulo, 1997.
[2] CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation - I. Reaction system and rate model. **Cement and concrete research**, v.26, n.7, p.993-998, 1996.
[3] GOMIDES, M.J.; HASPARYK, N.P.; ANDRADE, M.A.S.; BITTENCOURT, R.M. Investigação de agregados contendo sulfetos para utilização em estruturas de concreto. **XXVI Seminário nacional de grandes barragens**. Goiânia, 2005.
[4] OLIVEIRA, I.C. **Análise de dados para elaboração de diretrizes visando à detecção de sulfetos e sulfatos na composição do CCR**. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.
[5] HASPARYK, N.P.; MUNIZ, F.C.; ARMELIN, J.L.; NASCIMENTO, J.F.F.; SANTOS, M.C.; BITTENCOURT, R.M.; ANDRADE, W.P.; CARASEK, H.; CASCUDO, O.; MINICUCCI, L.A. Contribuição ao estudo da influência de sulfetos presentes no agregado nas propriedades e durabilidade do concreto. In: 44° Congresso Brasileiro do Concreto. **Anais**. Belo Horizonte. IBRACON, 2002.
[6] OLIVEIRA, I. **Reacción sulfática interna en presas de hormigón: cinética del comportamiento**. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona. 2011.
[7] GOMIDES, M.J. **Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto**. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Porto Alegre. 2009.
[8] CAPRARO, A.P.B. **Mudanças nas propriedades microestruturais e mecânicas de pastas, argamassas e concretos dosados com diferentes teores de contaminação por sulfetos.** 2015. Exame de qualificação para obtenção do titulo de Mestre – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná.
[9] ARAÚJO, G.S.; CHINCHÓN, S.; AGUADO, A. Evaluation of the behavior of concrete gravity dams suffering from internal sufalte attack. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**. Volume 1, N. 1, p.84-112, 2008
[10] CHINCHÓN-PAYÁ, S; AGUADO, A.; CHINCHÓN, S. A comparative investigation of the degradation of pyrite and pyrrhotite under simulated laboratory conditions. **Engineering Geology**, n. 127, p. 75-80, Dez 2011.
[11] CZEREWKO, M.A.; CRIPPS, J.C.; REID, J.M.; DUFFELL, C.G. Sulfur species in geological materials – sources and quantification. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 657-671, 2003.
[12] 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.
[13] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7211 – **Agregados para concreto: especificação**. Rio de Janeiro, 2009.
[14] PEREIRA, E. **Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades**. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.
[15] LIMA, A.L.C. **A influência da presença de sulfetos na implantação da UHE Irapé – Vale do Jequitinhonha – Minas Gerais.** Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Geotécnica. Universidade Federal de Ouro Preto). Ouro Preto. 2009.