

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ESTRUTURAS

**Estudos para o Desenvolvimento de uma Metodologia de
Definição de Teores Deletérios de Enxofre em Concretos e
Argamassas de Barragens**

Ana Paula Borges Marcelino

2015

M314e Marcelino, Ana Paula.
Estudos para o desenvolvimento de uma metodologia de definição de teores deletérios de enxofre em concretos e argamassas de barragens [manuscrito] / Ana Paula Marcelino. – 2015.
xviii, 83 f., enc.: il.

Orientador: José Márcio Calixto.
Coorientadora: Adriana G. Gumieri.

Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 75-83.

Bibliografia: f. 71-74.

1. Engenharia de estruturas - Teses. 2. Agregados (Materiais de construção) - Teses. 3. Concreto - Teses. 4. Barragens e açudes - Teses. 5. Argamassa. I. Calixto, José Márcio Fonseca, 1957-. II. Gumieri, Adriana Guerra. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU:624(043)

Estudos para o Desenvolvimento de uma Metodologia de Definição de Teores Deletérios de Enxofre em Concretos e Argamassas de Barragens

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Estruturas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de “Mestre em Engenharia de Estruturas”.

Orientador: Prof. Dr. José Márcio Calixto
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Adriana G. Gumieri

Belo Horizonte

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ESTRUTURAS

Estudos para o Desenvolvimento de uma Metodologia de Definição de Teores Deletérios de Enxofre em Concretos e Argamassas de Barragens

Ana Paula Borges Marcelino

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Estruturas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de “Mestre em Engenharia de Estruturas”.

Comissão avaliadora:

Prof. Dr. José Márcio Calixto
DEES-UFMG –(Orientador)

Prof.^a Dra. Adriana Guerra Gumieri
DEMC-UFMG –(Coorientadora)

Eng.^a Dra. Cláudia Lima Caldeira
DEMET-UFMG

Prof.^a Dra. Maria de Jesus Gomides
IFG – Departamento de Construção Civil

Belo Horizonte, 11 de Setembro de 2015

*Dedico este trabalho a
minha família e a todos
que contribuíram para a
sua realização.*

AGRADECIMENTOS

Aos Professores José Márcio Calixto e Adriana Gumieri pela excelente orientação e por todo suporte durante minha pesquisa.

À engenheira Maria Cecília Novaes Firmo Ferreira pelas valiosas contribuições.

À engenheira Cláudia Lima Caldeira e à física Maria Sylvia Dantas (Sica) do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade (INCT-ACQUA) pela importante participação no desenvolvimento e entendimento dos processos químicos.

Aos técnicos Geraldo Evaristo, Afonso Silva, Alberto Lúcio, Ilda Batista, Ederson (Dedé), Ricardo Barbosa, Patrícia Freitas e Guilhermina Oliveira pela ajuda prestada durante toda a pesquisa.

À ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica pelo incentivo em pesquisas.

À CEMIG Gerações e Transmissões SA pelo apoio técnico e financeiro e em especial aos engenheiros Marcos Vinício e Cheiviston Silva bem como aos geólogos Ana Luísa Cosso e Romildo Moreira.

À Companhia Nacional de Cimento pelo fornecimento de material para a pesquisa.

Aos departamentos de Engenharia de Estruturas (DEES), Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET), de Engenharia de Materiais de Construção (DEMC), Engenharia de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) e Engenharia de Minas (DEMIN) da Escola de Engenharia da UFMG e ao Centro de Microscopia da UFMG pela disponibilidade de equipamentos e mão de obra para preparação de amostras e realização de ensaios.

Às secretárias do departamento de Engenharia de Estruturas Maria Inês e Patrícia pela presteza e atenção.

II

Aos colegas Peter Ludvig, Tarcizo Cruz, Anna Luíza Costa e Lucas Grilo pelo auxílio nas diversas etapas de minha dissertação.

À minha família que sempre me apoiou em minhas iniciativas e desafios.

RESUMO

É bem conhecido que as características dos agregados podem interferir intensamente no comportamento do concreto, especialmente quando sulfetos estão presentes nos agregados. A falta de consenso para o valor limite do teor desses compostos de enxofre deletérios em estruturas de concreto de barragens tem motivado várias investigações em todo o mundo. Dentro deste cenário, este trabalho apresenta um estudo para o desenvolvimento de uma metodologia para a definição da concentração de compostos de enxofre em concreto para nortear pesquisas futuras de valores limites a serem utilizados em usinas hidrelétricas. Para o estudo, foram utilizadas amostras de rochas da área de usina hidrelétrica do Irapé, em Minas Gerais (Brasil). Esta usina foi construída em um sítio geológico onde a rocha apresentava níveis de sulfeto de pelo menos 3%. Estas amostras de rochas foram moídas e depois utilizadas como agregados em argamassas submetidas a três diferentes condições de exposição: temperatura de $23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de 95 a 100%; solução de hidróxido de cálcio diluída em água mantida em duas temperaturas diferentes: temperatura ambiente e $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. A expansão e a resistência à tração das argamassas, bem como os teores de compostos de enxofre, predominantes nas rochas (pirita e pirrotita), foram os principais parâmetros utilizados para avaliação do comportamento dessas ao longo do tempo. As quantidades de sulfetos foram obtidas a partir de um processo de lixiviação do material (agregado ou argamassa) com solução de ácido clorídrico para dissolução da pirrotita, o que permitiu a identificação das quantidades de pirita, sulfeto esse não dissolvido pelo ácido clorídrico. A quantidade de pirrotita foi obtida pela diferença entre o valor inicial de enxofre da amostra e o valor após essa lixiviação. Como resultado desse estudo, observou-se que a quantidade de pirita se manteve praticamente constante ao longo do tempo nas três situações de exposição o que indica que limites de enxofre em agregados devem ser estipulados de acordo com o tipo de sulfeto de ferro presente e não unicamente pela quantidade total de enxofre.

Palavras-chave: Agregados Sulfetados, Concreto, Comportamento, Barragens

ABSTRACT

It is well known that aggregate characteristics can intensively interfere in concrete behavior especially when sulfides are presented in the aggregates. The lack of consensus to content limit value of these deleterious sulfur compounds in concrete structures for dams has motivated several investigations worldwide. Within this scenario, this work presents a study for the development of a methodology to target sulfur component levels in concretes, which will may lead to set maximum values to be used in hydroelectric dams. For the study, rock samples from the Irapé hydropower plant area in Minas Gerais (Brazil) were used. This plant was built in a geological site where the rock presented sulfide levels of at least 3%. These rock samples were first grinded and then used as aggregates in mortars which were subjected to three different exposed conditions: temperature of $23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ and relative humidity of 95 to 100%; calcium hydroxide solution diluted in water kept at two different temperatures: room temperature and $50^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. The expansion values and splitting tensile strength of the mortars as well as the sulfur compound contents, predominant on the rocks (pyrite and pyrrhotite), were the main parameters used for mortar behavior evaluation over time. The amounts of sulfides were obtained from a leaching process of the material (aggregate and mortar). Hydrochloric acid solution was used to dissolve pyrrhotite, which allowed the quantification of remaining pyrite content. The amount of pyrrhotite was determined by the difference between the initial amount of sulfur and the amount of the sample after this leaching procedure. The results obtained showed that the pyrite content remained practically constant over the period of time independently of the three exposure situations, This fact suggests that sulfur limits in aggregate should be prescribed according to the type of this iron sulfide, not only the total quantity of sulfur.

Keywords: Sulfide Aggregates, Concrete, Behavior, Dams

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	XII
1. Introdução.....	1
1.1 Considerações Gerais	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Objetivo Geral	2
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Justificativa.....	3
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Considerações gerais.....	5
2.2 Concreto - Microestrutura	6
2.3 Ataque de Sulfatos	8
2.4 Concreto com Agregados Sulfetados	10
2.4.1 Sulfetos.....	10
2.4.2 Agregados Sulfetados.....	13
2.4.3 Concreto com Agregados Sulfetados – Ataque de Sulfatos.....	16
2.4.4 Expansão no Concreto.....	20
2.4.5 Estruturas Produzidas com Agregado Sulfetado – Estudos de Casos	27
3. Programa Experimental.....	32

3.1	Caracterização dos Materiais Constituintes	32
3.1.1	Agregados	32
3.1.2	Cimento	44
3.1.3	Água	45
3.2	Estudo das argamassas	45
3.2.1	Composição	45
3.2.2	Ensaio no estado fresco	45
3.2.3	Moldagem e cura dos corpos de prova	46
3.2.4	Condições de Exposição	47
3.2.5	Ensaio no estado endurecido	48
4.	Apresentação e Análise de Resultados	54
4.1	Caracterização dos Materiais	54
4.1.1	Agregado	54
4.1.2	Cimento	57
4.1.3	Água	57
4.2	Estudo das Argamassas	57
4.2.1	Expansão	57
4.2.2	Resistência das argamassas	59
4.2.3	Microestrutura	61
5.	Conclusões e Sugestões	68
5.1	Conclusões e contribuições	69
5.2	Sugestões para estudos futuros	70
6.	Referências	71
	Anexo	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Imagens da microestrutura dos concretos (180 dias). (Fonte: Dhole et al 2011)	9
Figura 2.2- Difratoograma do agregado (DRX).	15
Figura 2.3- Resultado dos ensaios de MEV e ERX do agregado.	16
Figura 2.4- Micrografia de agregados dentro do concreto, dando indícios de deterioração e oxidação.....	16
Figura 2.5- Etringita (agulhas) e monosulfoaluminato (placas) preenchendo os poros do concreto	18
Figura 2.6- Modelo teórico de evolução do fenômeno de expansão.	22
Figura 2.7- Evolução da expansão dos corpos de prova.....	24
Figura 2.8- Micrografia de uma amostra de argamassa mantida a 40°C na solução de Ca(OH)_2	26
Figura 2.9- Fissuras e manchas na parede da comporta da barragem de Tavascán.	28
Figura 2.10- Deslocamento estrutural na barragem de Graus.	28
Figura 2.11- Residência em Perranporth (Inglaterra) deteriorada pela presença de sulfeto no agregado, hoje demolida (BROMLEY, 2002).	29
Figura 2.12- Vazamento à jusante da barragem do Rio Descoberto	29
Figura 2.13- Etringita na cavidade do poro.	31

VIII

Figura 3.1- Testemunhos de sondagem - Janela de acesso de escavação dos extravasores - UHE de Irapé.	33
Figura 3.2- (a) Britador primário de mandíbula. (b) Moinho de rolo.	37
Figura 3.3- Britador secundário de mandíbula.....	37
Figura 3.4- (a) Material antes da moagem. (b) Material após passagem pelo britador primário. (c) Material após passagem pelo britador secundário.	38
Figura 3.5- Produto final da britagem.	39
Figura 3.6- Distribuição granulométrica do agregado utilizada nas argamassas.....	40
Figura 3.7 - Detalhe do espectrômetro RAMAN utilizado.	42
Figura 3.8 - (a) Amostras de agregado para o ensaio de combustão direta (b) Equipamento LECO utilizado.	42
Figura 3.9 - Dissolução da pirrotita do agregado em ácido clorídrico.....	43
Figura 3.10 - Ensaio de consistência da argamassa no estado fresco conforme a norma NBR 7215(ABNT, 1997).....	46
Figura 3.11 - Moldagem dos corpos de prova	46
Figura 3.12 – Pino de aço instalado no corpo de prova.	47
Figura 3.13 - Equipamento utilizado para medida da expansão (a) barra padrão (b) corpo de prova prismático.....	48
Figura 3.14 – Local de realização das medições de expansão.	49
Figura 3.15 - Ensaio de resistência à compressão.....	51

Figura 3.16 - Ensaio de resistência à tração por compressão diametral (a) máquina de ensaio (b) aparato utilizado no ensaio.....	51
Figura 3.17 - Corte dos corpos de prova para os ensaios de microestrutura	52
Figura 3.18 - Microscópio eletrônico JEOL modelo JSM - 6360LV	53
Figura 4.1 – Espectro de pirrotita padrão.	54
Figura 4.2 – Espectros de pirrotita encontradas em diferentes localizações numa mesma amostra do agregado da UHE de Irapé.	55
Figura 4.3 – Espectro de pirita padrão.....	55
Figura 4.4 – Espectro de pirita do agregado da UHE de Irapé.....	56
Figura 4.5 – Relação expansão versus tempo das argamassas nas três diferentes condições de exposição	58
Figura 4.6 – Corpos de prova prismáticos das condições de exposição (a) câmara úmida – idade 327 dias (b) tanque de solução de Ca(OH)_2 temperatura ambiente – idade 320 dias (c) tanque de solução de Ca(OH)_2 50°C – idade 313 dias.	59
Figura 4.7 – Aspecto do corpo de prova após ensaio de resistência à tração.....	61
Figura 4.8 – Micrografia de amostra de argamassa mantida na solução de Ca(OH)_2 a 50°C \pm 2°C com idade de exposição de 245 dias (a) ampliação de 350 vezes (b) ampliação de 2.500 vezes.	66
Figura 4.9 – Micrografia de amostra de argamassa mantida na câmara úmida com idade de exposição de 315 dias (a) ampliação de 300 vezes (b) ampliação de 410 vezes (c) ampliação de 8.000 vezes (d) ampliação de 50.000 vezes.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Formação dos produtos de hidratação do C_3A (CASANOVA et al, 1997 adaptado).....	8
Tabela 2.2 - Teores máximos de compostos de enxofre nos agregados para uso em concreto.	14
Tabela 2.3 - Valores de expansão primária e secundária do concreto(Adaptação de Casanova et al,1996).....	21
Tabela 2.4 - Estruturas deterioradas devido ao uso de agregados sulfetados.	27
Tabela 3.3 - Granulometria requerida pela NBR 15577-4 (2008)	36
Tabela 3.4 - Resultado da britagem	38
Tabela 3.5 - Distribuição granulométrica final do agregado.	39
Tabela 3.6 – Caracterização físico-química do cimento CP V – ARI utilizado comparativamente aos critérios da NBR 5733:1991.....	44
Tabela 4.1 - Resistência à compressão das argamassas	60
Tabela 4.2 - Resistência à tração das argamassas.	60
Tabela 4.3 - Teor de compostos de enxofre – Câmara úmida.....	62
Tabela 4.4 - Teor de compostos de enxofre – Solução de $Ca(OH)_2$ em temperatura ambiente.	62
Tabela 4.5 - Teor de compostos de enxofre – Solução de $Ca(OH)_2$ na temperatura de $50 \pm 2^\circ C$	62

Tabela 4.6 - Teor de compostos de enxofre da solução de Ca(OH)_2 na temperatura ambiente.	63
Tabela 4.7 - Teor de compostos de enxofre da solução de Ca(OH)_2 na temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$	63
Tabela 4.8 - Teor de compostos de enxofre do sólido depositado no fundo do tanque com solução de Ca(OH)_2 na temperatura ambiente.	63
Tabela 4.9 - Teor de compostos de enxofre do sólido depositado no fundo do tanque com solução de Ca(OH)_2 na temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$	63

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACI American Concrete Institute

Al_2O_3 Óxido de alumínio

ASTM American Society for Testing and Materials

c_{ag} consumo de agregado

c_c consumo de cimento

$c_{\text{H}_2\text{O}}$ consumo de água

C_2S Silicato dicálcico

C_3A Aluminato tricálcico

C_3S Silicato tricálcico

C_4AFe Ferroaluminato tetracálcico

CaCO_3 Calcita

Ca(OH)_2 Hidróxido de cálcio

CaO Óxido de cálcio

CAESB Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal

CEMIG Companhia Energética de Minas Gerais

COPASA Companhia de Saneamento de Minas Gerais

CP-III Cimento Portland III

CP-V Cimento Portland V

C-S-H Silicato de cálcio hidratado

DRX Difração de raios X

ERX Espectômetro de raios X

Fe Ferro

Fe(OH)₃ Hidróxido de ferro

FeO(OH) Goetita

FeS Pirrotita (sulfeto de ferro)

FeS₂ Pirita (dissulfeto de ferro)

FeSO₄ Sulfato Ferroso

FRX Fluorescência de raios X

H₂SO₄ Ácido sulfúrico

HCl Ácido clorídrico

HNO₃ Ácido nítrico

L₀ Comprimento inicial

LNEC Laboratório Nacional de Engenharia Civil de Portugal

XIV

L_t Comprimento ao fim do tempo t de exposição

m_{argm} Massa total da argamassa

MEV Microscopia eletrônica de varredura

mol Unidade para a grandeza quantidade de matéria ou substância

NBR Norma Brasileira

NM Norma Mercosul

MPa MegaPascal

O Oxigênio

PbS Galena

pH Grandeza que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução aquosa

P&D Projeto de pesquisa e desenvolvimento

S Enxofre

S_{ag} Teor inicial de enxofre no agregado

S_{argm} Teor teórico inicial de enxofre na argamassa

S_c Teor inicial de enxofre no cimento

S_{H_2O} Teor inicial de enxofre na água

SR Sondagem Rotativa

SO_3 Trióxido de enxofre

SO₄ Sulfato

UHE Usina Hidroelétrica

ZnS Esfarelita

μm Micrometro

°C Grau Celsius

% Porcentagem

ε Deformação específica

1

INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

O ataque de sulfatos ao concreto é um fenômeno patológico que vem sendo investigado desde a década de 20. Os efeitos deletérios relacionados a esse tipo de ataque químico são normalmente a expansão, a qual provoca fissuras consideráveis, e a redução progressiva de resistência e rigidez do concreto, além de aspectos estéticos como a eflorescência. Tais fatores reduzem a vida útil das estruturas, podendo até ocasionar a completa deterioração destas (GOMIDES, 2001).

As fontes mais comuns de ataque de sulfato no concreto são águas naturais, água do mar e de esgoto ou ainda em função do contato do concreto com maciços sulfetados. Porém, em alguns casos, o sulfato é incorporado na própria composição do concreto, sendo esse considerado como fonte interna. Agregados contendo compostos de enxofre, normalmente na forma de sulfetos, podem ser fontes deletérias internas de ataque de sulfatos no concreto (CASANOVA et al., 1996).

Em grandes barragens, normalmente localizadas em áreas remotas, esse problema pode vir à tona, pois, na maioria das vezes, as rochas sulfetadas são o único tipo de agregado disponível nessas áreas (CASANOVA et al, 1996).

Dos estudos sobre a utilização de agregados sulfetados em concretos, destacam-se principalmente pesquisas realizadas na Espanha. Agregados contendo sulfetos de ferro foram utilizados nas barragens de Graus e Tavascán, na Espanha, em 1992, e em prédios em Maresme, também na Espanha, em 1970. Chinchón et al.(1995), Ayora et al. (1998) e Araújo et al. (2008) relataram graves problemas de degradação do concreto em todas as estruturas citadas principalmente relativos à forte fissuração. Para estudar este fenômeno patológico, os referidos autores realizaram ensaios microscópicos com amostras retiradas in loco para encontrar

compostos diferentes daqueles normalmente encontrados na hidratação do cimento, os quais seriam decorrentes do processo de alteração provocado pelos sulfetos e sulfatos.

Devido ao aparecimento dessas patologias, existe, por parte da comunidade técnica, grande resistência na utilização de agregados contendo sulfetos e as poucas normas que tratam do assunto são extremamente conservadoras. Por outro lado, acredita-se que nem todo agregado contendo sulfeto deva ser descartado e que esse comportamento possa estar gerando passivos ambientais e econômicos desnecessários. Dessa forma, os efeitos da oxidação de sulfetos de ferro (contidos em agregados) na durabilidade do concreto vêm sendo estudados, principalmente os mecanismos da formação de etringita e gipsita. Nesse sentido devem ser analisados os efeitos específicos da oxidação de cada tipo de sulfeto de ferro, pirita (FeS_2) e pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), os quais estão disponíveis em maior concentração, nos maciços rochosos (GOMIDES, 2009). A diferença entre o comportamento desses sulfetos pode ser considerada como um ponto importante para nortear a utilização de agregados sulfetados.

No Brasil, a preocupação com o uso de agregados sulfetados é relativamente recente, e somente durante a fase de implantação da Usina Hidrelétrica de Irapé, em Minas Gerais, onde foram encontradas rochas com altos teores de sulfetos, com o predomínio dos provenientes da pirrotita, é que começaram a surgir estudos sobre o assunto. Tais estudos foram conduzidos pela CEMIG Geração e Transmissão S.A., a quem pertence a UHE bem como pelo CCI – Consórcio Construtor Irapé formado pela Construtora Andrade Gutierrez, Construtora Norberto Odebrecht, Hochtief International do Brasil, Ivaí Engenharia de Obras e Voith Siemens Hydro Power Generation e pelo Consórcio Leme-Intertechne responsável pela elaboração do Projeto Básico, em parceria com universidades.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Neste cenário, o objetivo dessa pesquisa é realizar estudos que auxiliem no desenvolvimento de uma metodologia para avaliação de teores deletérios de compostos de enxofre em concretos e argamassas de barragens de usinas e centrais hidrelétricas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliação química dos teores de sulfato, sulfeto e enxofre total dos materiais constituintes dos concretos (agregados sulfetados devidamente selecionados e cimentos);
- Avaliação química dos teores de sulfato, sulfeto e enxofre total dos concretos/argamassas fabricados com agregado sulfetado quando submetidos a diferentes condições de exposição ao longo do tempo;
- Avaliação da resistência mecânica, expansão e microestrutura dos concretos/argamassas fabricados com agregado sulfetado quando submetidos a diferentes condições de exposição ao longo do tempo;
- Análise da correlação dos resultados da resistência mecânica, expansão e microestrutura com os teores de sulfato, sulfeto e enxofre total;

1.3 Justificativa

A construção de barragens de concreto para aproveitamento hidrelétrico demanda um elevado volume de material devido ao grande porte que apresenta. Questões econômicas praticamente obrigam a utilização das rochas dos arredores da obra para os agregados do concreto, sendo necessário um estudo prévio dos mesmos para a sua possível incorporação.

É sabido que as características dos agregados interferem fortemente nas propriedades do concreto, podendo muitas vezes conter compostos deletérios ao mesmo, como é o caso dos sulfetos e sulfatos.

A Usina Hidrelétrica de Irapé foi implantada em um sítio geológico onde a rocha apresenta em sua composição teores de sulfetos de pelo menos 3% (CEMIG, 2007). Estudos preliminares de viabilização do empreendimento mostraram a incompatibilidade das rochas contendo sulfetos com os componentes resultantes da hidratação do cimento, vetando o uso desses agregados na construção da usina. Definiu-se, portanto, a utilização de agregados produzidos nas pedreiras de Olhos d'água e Córrego Bonito, localizadas a aproximadamente seis quilômetros do empreendimento. Nessas pedreiras os teores de sulfetos não ultrapassavam 0,5%.

A maioria das normas que tratam do assunto não diferencia a origem do enxofre ao determinar um valor limite para o mesmo. Uma exceção é a norma europeia EN12620:2008, a qual preconiza que, caso seja detectada pirrotita no agregado, o valor máximo de enxofre não deve ultrapassar 0,1%. Esse valor é 10 vezes menor que o usualmente aceito para agregados contendo sulfetos de ferro. De acordo com Chinchón-Payá et al. (2012) esses valores são considerados exagerados por muitos engenheiros e podem ter causado o descarte desnecessário de agregados que seriam adequados na confecção de concretos.

Neste sentido um questionamento ainda persiste: será que um teor de enxofre nos agregados maior que o utilizado em Irapé, que satisfizesse os critérios econômicos e ambientais, também atenderia os requisitos técnicos (resistência e durabilidade) do concreto?

A escolha dos agregados sulfetados de Irapé para o desenvolvimento desta pesquisa está associada exatamente ao interesse do meio técnico no maior entendimento do comportamento dessas rochas quando incorporadas no concreto. A relevância deste trabalho está em determinar os teores de sulfeto presentes nos agregados para os quais ocorrerão as deteriorações do concreto por ataque por sulfatos, para que possibilite em trabalhos futuros a criação de curvas de calibração. Com o incremento da pesquisa e dos conhecimentos sobre o assunto, poderão ser mais bem avaliadas as alternativas de aplicação desses agregados, auxiliando nos estudos de implantação das usinas hidrelétricas e/ou outras estruturas sujeitas a esse ataque químico.

Neste âmbito, estudar os diversos teores que possam comprometer o desempenho das estruturas de concreto contribui para a adoção de medidas preventivas e corretivas nas etapas de implantação e manutenção das obras civis.

2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Considerações gerais

O concreto vem sendo utilizado em larga escala no mercado internacional, e é atualmente o material de construção mais usado no mundo. Por outro lado, a demanda pelo estudo da durabilidade e dos métodos de degradação das estruturas de concreto é crescente, dada a sua importância dos pontos de vista ambiental e econômico.

Em geral, os estudos sobre durabilidade das estruturas de concreto levam em consideração aspectos relativos aos seus materiais constituintes e os teores incorporados, às condições de execução e uso, e ao ambiente no qual estão inseridas (LIMA, 2011). Tal estudo tem evoluído consideravelmente ao longo dos anos graças ao maior conhecimento dos mecanismos de transporte de líquidos e gases através dos poros (MEDEIROS et al., 2011), modo como atuam os agentes agressivos no concreto.

Os mecanismos de deterioração das estruturas de concreto são inúmeros, estando os mais importantes descritos nas normas NBR 6118 (ABNT, 2014) e NBR 12655 (ABNT, 2015). Esses podem ser divididos em mecanismos de deterioração da estrutura propriamente dita, de deterioração relativa à armadura (ativas e/ou passivas), e de deterioração relativa ao concreto (MEDEIROS et al., 2011). O ataque por sulfatos pertence ao último grupo citado, degradando diretamente o concreto, ainda que a expansão causada pelo fenômeno possa provocar fissurações e facilitar também a corrosão das armaduras.

2.2 Concreto - Microestrutura

Os mecanismos de hidratação do cimento são extremamente complexos e serão aqui abordados de maneira geral, não sendo essa a prioridade do trabalho. Objetiva-se com isso, especificamente, o perfeito entendimento do mecanismo de deterioração pelo ataque de sulfatos.

O concreto é um material composto por três componentes principais: cimento Portland, água e agregados. Além desses materiais, atualmente é muito comum o uso de adições minerais e aditivos químicos. A função básica dos cimentos em mistura com a água é aglomerar os agregados e ligá-los pela formação de produtos hidratados, com o desenvolvimento de resistência mecânica (CINCOTTO, 2011).

O cimento Portland comum é composto predominantemente de clínquer, e possui uma pequena porcentagem de sulfato de cálcio (gipsita). Os cimentos compostos, mais utilizados nos dias de hoje, tem adição ou substituição parcial do clínquer por fíler calcário, escória de alto forno ou materiais pozolânicos. O clínquer, principal componente do cimento, por sua vez, é polifásico, e tem seus principais componentes listados a seguir, que regem o comportamento do cimento hidratado:

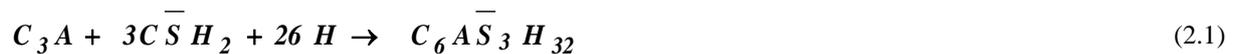
- $C_3S - 3C_aO \cdot S_iO_2$ – Silicato tricálcico (alita);
- $C_2S - 2C_aO \cdot S_iO_2$ – Silicato dicálcico (belita);
- $C_3A - 3C_aO \cdot A_{l_2}O_3$ – Aluminato tricálcico; e
- $C_4AF - 4C_aO \cdot A_{l_2}O_3 \cdot F_{e_2}O_3$ – Ferroaluminato tetracálcico.

Resumidamente, a hidratação do C_3S e do C_2S origina silicatos de cálcio hidratados (que possuem composição química muito variada e são representados genericamente por C-S-H) e hidróxido de cálcio (portlandita). O C-S-H é o responsável pelas propriedades de resistência mecânica do cimento, e ocupa aproximadamente 50% a 60% do volume de sólidos da pasta. Já a portlandita ocupa cerca de 20 a 25% do volume (PAULON e KIRCHHEIM, 2011) e mantém o pH básico do material cimentício; porém, por ser extremamente solúvel, pode afetar negativamente a durabilidade do mesmo.

Os aluminatos atuam na pega do cimento, reagindo rapidamente com a água e promovendo o enrijecimento do material. A gipsita ($C_a SO_4 \cdot 2H_2O$) é adicionada ao clínquer no processo de produção do cimento exatamente para retardar o tempo da pega. Nas primeiras idades, a gipsita retarda a reação de hidratação dos aluminatos, aumentando o tempo trabalhável do material.

A nomenclatura dos componentes químicos do cimento e dos produtos gerados na hidratação deste costuma ser muito extensa. Por isso, é usual a utilização das seguintes denominações para facilitar a escrita das equações de hidratação: $C = C_a O$, $A = Al_2O_3$, $\bar{S} = SO_3$, $H = H_2O$ (TAYLOR, 1997). Desta forma a gipsita é, por exemplo, representada por $C\bar{S}H_2$.

De maneira geral com a reação da gipsita, do aluminato de cálcio e da água forma-se o trissulfoaluminato de cálcio, conhecido como etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$). Com o passar do tempo e desenvolvimento das reações de hidratação, não havendo mais sulfato para ser consumido, o aluminato restante que se dissolve transforma parte da etringita na forma mais estável, o monossulfoaluminato de cálcio ($C_4A\bar{S}H_{12}$) (CINCOTTO, 2011). Essas reações citadas estão explicitadas nas Equações (2.1) e (2.2), respectivamente, apresentadas por Taylor (1997).



A formação de um ou outro produto, de acordo com as equações (2.1) e (2.2), é controlada essencialmente pela proporção gipsita/ C_3A (ou outro sulfato/ C_3A) de um dado sistema. A etringita só se torna um produto de hidratação estável quando há muito sulfato disponível, ou seja, alta relação gipsita/ C_3A . Caso o cimento apresente baixa relação gipsita/ C_3A (pouco sulfato e/ou alto teor de C_3A), a etringita torna-se instável e transforma-se em monossulfoaluminato (CASANOVA et al., 1997). A Tabela 2.1 mostra a formação dos produtos de hidratação para diferentes valores da relação gipsita/ C_3A .

Tabela 2.1 - Formação dos produtos de hidratação do C_3A (CASANOVA et al, 1997 adaptado)

$\bar{C} S H_2 / C_3 A$	Produtos de hidratação formados
3,0	Etringita
3,0 - 1,0	Etringita + Monosulfoaluminato
1,0	Monosulfoaluminato
0	Aluminato de cálcio hidratado

A etringita citada até o momento, a qual é formada nas primeiras horas de hidratação (proveniente da reação da gipsita contida no cimento) é chamada de etringita primária, que, apesar de ser um produto expansivo, não é prejudicial ao concreto, pois a mistura no estado fresco apresenta capacidade de absorver as movimentações (PRISZKULNIK, 2011; CINCOTTO, 2011). Essa nomenclatura será aqui adotada para distingui-la da etringita formada devido aos ataques de sulfato, a qual será chamada de etringita secundária, ou tardia.

Mehta e Monteiro (2008) afirmam que se a fase dominante formada após o processo de hidratação for o monossulfatoaluminato, o material será vulnerável ao ataque de sulfatos, pois esses compostos tendem a transformar-se em etringita tardia nas idades mais avançadas. Caso a etringita se apresente como fase dominante, logo após a hidratação, o concreto tende a apresentar boa resistência ao ataque de sulfatos (DHOLE et al., 2011).

2.3 Ataque de Sulfatos

O ataque de sulfatos é um processo complexo, geralmente envolvendo uma sequência de reações químicas diferentes que dependem de vários parâmetros, entre eles a composição do cimento, da natureza dos agregados, dos aditivos e de fatores ambientais (CASANOVA et al., 1997).

O ataque acontece quando os concretos, depois de endurecidos, são expostos a íons sulfato provenientes de fontes externas ou até mesmo internas. De modo geral, os íons sulfato reagem com o monossulfoaluminato hidratado e a portlandita presentes na estrutura da pasta, formando a etringita tardia, produto extremamente expansivo (PRISZKULNIK, 2011). Nessa fase o concreto já não apresenta boa capacidade de deformação, e, conseqüentemente, a expansão provoca fissuração na massa endurecida e degradação do material. As reações químicas do ataque de sulfatos serão explicitadas posteriormente (item 2.4.3), dando ênfase às reações causadas pelos compostos de enxofre liberados com a oxidação de sulfetos provenientes dos agregados.

O ataque de sulfatos se manifesta nas estruturas de concreto por meio principalmente de fissuras mapeadas, decorrentes da formação de produtos expansivos, manchas e eflorescências em suas superfícies. Esse fenômeno patológico pode provocar também a diminuição progressiva da resistência, perda de massa e desagregação do concreto em virtude da perda de coesão dos produtos de hidratação do cimento. Além disso, especificamente em barragens, pode provocar deslocamentos estruturais (CASANOVA et al., 1997; HASPARYK et al., 2005; PRISZKULNIK, 2011).

Para verificar a vulnerabilidade ao ataque de sulfatos, Dhole et al., (2011) ensaiaram concretos com alto teor de cálcio expostos a uma solução de sulfato de sódio, conforme a norma americana ASTM C1012/C1012M-10, (ASTM, 2010). Os corpos de prova apresentaram forte fissuração e grandes expansões, levando a degradação severa em apenas 100 dias e desintegração total antes de 180 dias, impossibilitando mais ensaios a partir desta data. A Figura 2.1 mostra imagens microestruturais dos concretos, juntamente com as análises químicas dos cristais destacados, onde foram identificados depósitos de monossulfatoaluminato e numerosos depósitos de etringita bem formada, aos quais os autores atribuíram às expansões da massa.

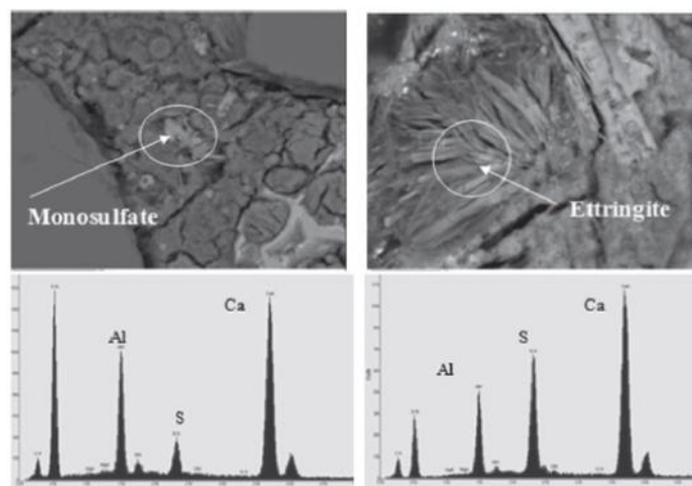


Figura 2.1- Imagens da microestrutura dos concretos (180 dias). (Fonte: Dhole et al 2011)

Algumas normas como a NBR 12655 (ABNT, 2015), o ACI 318-11 (ACI, 2011) e o ACI 201.2R-08 (ACI, 2008) apresentam requisitos para a dosagem de concretos expostos ao ataque de sulfato com vistas à durabilidade das estruturas, considerando o ambiente em que essas estão inseridas, e classificando-as conforme o grau de exposição aos sulfatos.

De fato, as fontes mais comuns de íons sulfato são externas, tais como águas naturais, água do mar e de esgoto. Porém, em alguns casos, o sulfato é incorporado na própria composição do concreto, além do teor inicial incorporado na fabricação do cimento. Agregados contendo sulfetos podem ser fontes deletérias internas de ataque de sulfatos no concreto (CASANOVA et al., 1996).

2.4 Concreto com Agregados Sulfetados

As rochas podem constituir os elementos nos quais são construídas as obras de engenharia como barragens, ou ainda os materiais usados na sua construção, como os agregados para concreto. Para a utilização adequada das rochas na construção civil, é de grande importância o conhecimento básico desses materiais: o que são, sua constituição, e, principalmente, como isso influencia nas propriedades físicas e mecânicas do próprio agregado, assim como do concreto. Cada rocha tem suas próprias características, inerentes à natureza geológica do corpo rochoso, as quais condicionam suas propriedades e orientam seu uso na construção civil (FRASCÁ, 2010).

Algumas substâncias contidas nas rochas podem ser nocivas ao concreto, como é o caso dos sulfetos, tanto quando incorporadas ao concreto na forma de agregados, como a partir do contato superficial direto. Tais impurezas podem provocar alterações na hidratação do cimento, surgimento de eflorescência e provocar expansões (SBRIGHI NETO, 2011): por isso, devem ser cuidadosamente estudadas.

2.4.1 Sulfetos

Os sulfetos são compostos inorgânicos de enxofre, formados pela combinação do enxofre (S) com um elemento metálico, e estão distribuídos pela crosta terrestre nas formas de pirita (FeS_2), pirrotita ($Fe_{1-x}S$), galena (PbS), esfarelita (ZnS), entre outros.

Essa variedade de sulfetos presentes nas rochas não é pequena, o que dificulta evitar o emprego de agregados contendo sulfetos na preparação de concretos, principalmente em locais onde a disponibilidade de outro material seja inexistente ou economicamente inviável. Esse fato é mais importante ainda no caso de barragens, em função da localização das mesmas bem como a grande quantidade de agregados necessária para suas construções (HASPARYK et al., 2005).

O oxigênio e os íons de ferro são os principais agentes oxidantes da pirita e da pirrotita, sendo que, em níveis de pH maiores do que 4 o oxigênio é o oxidante primário dos compostos de enxofre. Por isso, o oxigênio é considerado o oxidante primário dos sulfetos presentes no concreto, dada a alcalinidade desse material. Sob certas circunstâncias, o ferro pode funcionar como catalisador do processo de oxidação (ARAÚJO et al., 2008).

Os sulfetos de ferro, quando expostos a oxigênio e umidade, oxidam-se dando origem a novos compostos químicos, como o ácido sulfúrico, o hidróxido de ferro e o sulfato de ferro (ARAÚJO et al., 2008). Os produtos resultantes dependem fundamentalmente da quantidade de água e oxigênio presentes. Já a velocidade da reação depende de vários outros fatores como o teor de enxofre, a área superficial, tamanho e forma das partículas de sulfeto presentes, a temperatura e o pH do meio, a permeabilidade do maciço rochoso e a ação de micro-organismos específicos (CASANOVA et al., 1996; AYORA et al., 1998; ARAÚJO et al., 2008).

De acordo com Casanova et al. (1996), a taxa de oxidação dos sulfetos é dependente do pH do meio nos valores entre 4,5 e 6,5 e independente quando menor que 3,5. Outros pesquisadores sugerem que a taxa também seja independente do pH nos valores entre 7,5 e 8,5 (neutro), sendo que neste intervalo esta depende somente da área superficial, que por sua vez depende do tamanho dos grãos, e do equilíbrio entre a decomposição dos produtos oxidados e a absorção de oxigênio na superfície sulfetada (Nicholson et al, 1988 apud Casanova et al., 1996). Além disso, Casanova et al. (1997) sugerem que a velocidade de oxidação seja muito aumentada em ambientes fortemente alcalinos ($12,5 < \text{pH} < 13,7$), aumentando em uma taxa de 50 vezes a cada 1,2 unidades de pH.

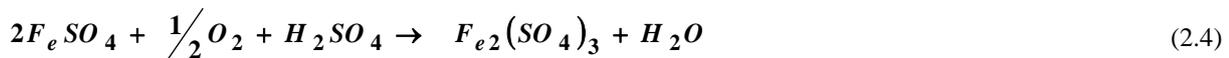
O tipo e origem das rochas também têm papel importante no desenvolvimento das reações dos sulfetos ao longo do tempo: enquanto os expansivos sulfatos de ferro, característicos de ambientes mais ácidos, se formam em xistos pretos, a capacidade de neutralização do pH da dissolução da calcita (CaCO_3) em calcários previne a formação de tais materiais agressivos nessas rochas, formando somente hidróxidos de ferro (CHINCHÓN et al., 1995). De acordo com Blowes et al (2003) apud Lima (2009), é necessário que o teor de carbonato no substrato seja maior que o de sulfeto para garantir o controle dos níveis de pH próximos à neutralidade.

As reações de alterações dos referidos sulfetos são extremamente complexas, e apresentam, de acordo com alguns autores (AYORA et al., 1998; CHINCHÓN et al., 1995; (CASANOVA et al., 1996; GOMIDES et al., 2007; LIMA, 2009), pequenas divergências na estequiometria das equações, dependendo principalmente do meio em que se insere, oxidantes disponíveis e valores de pH. Gomides et al. (2007) apresentam as reações mais comuns de oxidação da pirita, reproduzidas a seguir. Equações similares podem ser escritas também para a pirrotita.

Na presença de água e oxigênio, a pirita oxida formando sulfato ferroso e ácido sulfúrico, como mostra a Equação (2.3).



Ainda na presença de oxigênio, o sulfato ferroso pode reagir com o ácido sulfúrico resultando em sulfato férrico, como representado na Equação (2.4).



O sulfato férrico, que é um forte agente oxidante, pode reagir de novo com a pirita em seu estado inicial para formar mais sulfato ferroso e liberar enxofre, de acordo com a Equação (2.5).



Na presença de água e oxigênio, o enxofre liberado pode rapidamente converter-se em ácido sulfúrico, como na Equação (2.6).



De maneira geral, quando na presença de grandes quantidades de água e oxigênio, a oxidação das piritas resulta em hidróxido de ferro e ácido sulfúrico, que se dissocia quase que completamente em íons (H^+) e (SO_4^{-2}), como pode ser visto na Equação (2.7), considerada pela maioria dos autores como a equação global de oxidação das piritas.



Casanova et al. (1997) afirmam que a oxidação das pirritas e pirrotitas pode gerar ainda a hematita (Fe_2O_3) e hidróxido de ferro na forma de goetita ($FeO(OH)$). Mas, em um estudo termodinâmico, os autores chegaram à conclusão de que a fase predominante em pH alcalino (>7) é mesmo o hidróxido de ferro ($Fe(OH)_3$), como sugere a Equação (2.7).

Algumas vezes, a presença de cátions de elementos metálicos (Zn, Cu, Pb, Sn, As e Sb) pode estabilizar a estrutura das pirritas, tornando-as não reativas (MIDGLEY, 1958 apud LIMA, 2009). Para verificar se a pirrita é reativa ou não, basta imergir uma amostra em solução saturada de $Ca(OH)_2$. Se a pirrita for reativa, em 5 minutos forma-se um precipitado de coloração esverdeada $Fe(SO_4)$ (LIMA, 2009).

2.4.2 Agregados Sulfetados

Nos primeiros estudos acerca do concreto de cimento Portland, acreditava-se que o agregado tinha apenas a função de preenchimento de volume e conseqüente redução do custo final do concreto, considerado como componente inerte na mistura. Com o passar do tempo, porém, verificou-se que muitas das propriedades do concreto são diretamente influenciadas pelas características dos agregados, tais como: forma, tamanho, textura, distribuição granulométrica, absorção de água, resistência mecânica e substâncias deletérias presentes (SBRIGHI NETO, 2011).

Como já comentado, as substâncias deletérias presentes no agregado afetam fortemente as propriedades do concreto em que é incorporado. Dentre as principais substâncias nocivas ao concreto presentes nos agregados estão as impurezas de origem orgânica, torrões de argila, material pulverulento, minerais álcali-reativos, resíduos industriais e impurezas salinas, tais como cloretos, sulfatos e sulfetos (SBRIGHI NETO, 2011).

Dessa forma, agregados contendo teores significantes de sulfeto não são considerados adequados para a incorporação em concreto.

O teor máximo de sulfetos em agregados para uso em concreto é controverso; porém, este limite quase nunca ultrapassa 1% (HASPARYK et al., 2005). O relatório P&D 122 da CEMIG (2007) apresenta algumas recomendações, de diferentes órgãos e autores, de teores máximos de compostos de enxofre que podem estar presentes no concreto; estes valores constam da Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Teores máximos de compostos de enxofre nos agregados para uso em concreto.
(Fonte: CEMIG, 2007)

Autor / Órgão	Teor máximo de S	Composto de S
Assembléia Geral Alemã para Estudo de Jazidas (1960)	1% da massa do agregado	Sulfato
Comitê Internacional de Grandes Barragens (1965)	0,5% da massa de agregado graúdo	Sulfeto + Sulfato
Regulamento Português do Betão (1971)	Em relação à massa de cimento: 0,2% - concreto com adição pozolânica 0,5% - concreto simples 0,2% - concreto armado 0,05% - concreto protendido	Sulfeto
British Standard n° 1047 para agregados de escória	0,7% da massa do agregado	Sulfato
AFNOR P 18-542 (1994)	0,4% da massa do agregado	Enxofre total
	0,15% da massa do agregado	Sulfato
Hageman e Roosarr (1995)	1% da massa do agregado	Sulfeto (pirita)

Atualmente, diversas metodologias para a identificação e quantificação do teor de sulfeto nas rochas são utilizadas. Hasparyk et al. (2005) estudaram várias dessas metodologias e chegaram à conclusão de que nem todas são adequadas para tal fim: em alguns métodos podem ocorrer perdas significativas, algumas vezes totais, do enxofre que está sendo medido, na maioria das vezes na forma de gás.

Em uma análise da literatura, as metodologias mais utilizadas para a identificação e quantificação dos teores de enxofre nas rochas e/ou agregados, com melhor avaliação entre os especialistas, estão a difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica por luz refletida e a análise química através da utilização de um equipamento de combustão com detecção por infravermelho.

Araújo et al. (2008) fizeram a análise das rochas sulfetadas utilizadas na produção dos agregados para a barragem de Tórán usando alguns dos procedimentos de ensaio citados. Inicialmente, foi usada a difração de raios-X nas rochas para a identificação dos compostos presentes na amostra. O difratograma da Figura 2.22 indica a presença de sulfetos na forma de pirita e pirrotita.

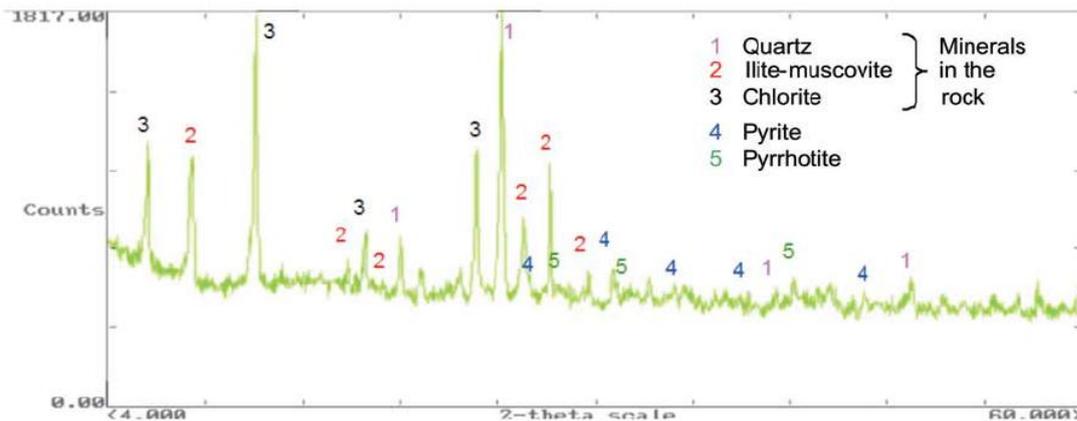


Figura 2.2- Difratograma do agregado (DRX).
(Fonte: Araújo et al, 2008)

Em seguida, foram feitos ensaios nos minerais contendo sulfeto utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com o espectrômetro de raios-X (ERX). A Figura 2.3 mostra o resultado desses ensaios, onde a MEV fornece a imagem dos cristais, enquanto que o espectrômetro indica os elementos presentes no mesmo.

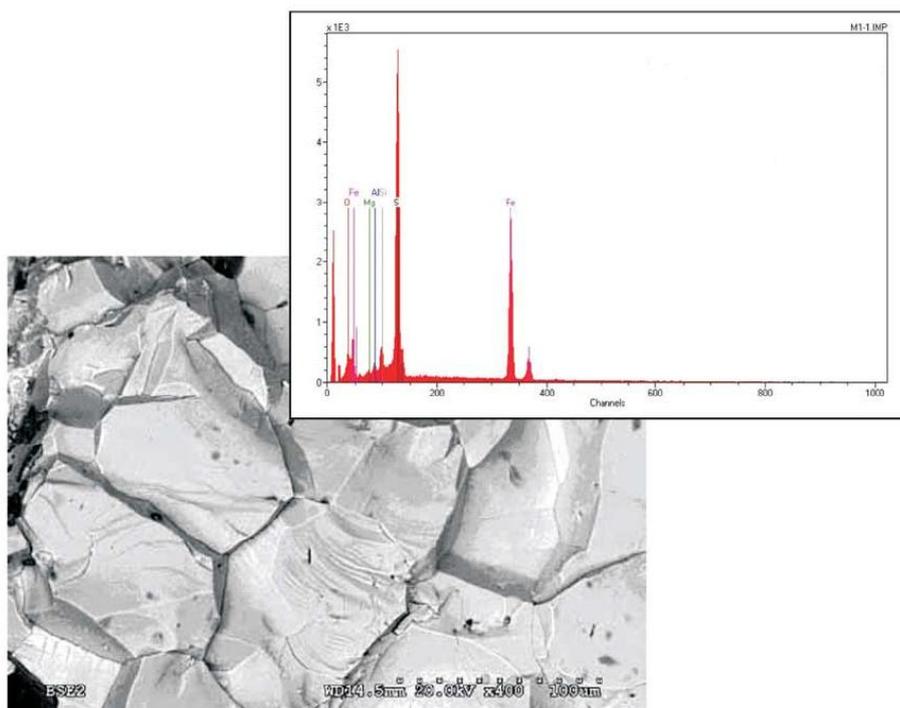


Figura 2.3- Resultado dos ensaios de MEV e ERX do agregado.
(Fonte: Araújo et al, 2008).

Gomides. (2009) utilizou a microscopia ótica por luz refletida para fazer uma análise quantitativa e qualitativa dos agregados “in natura” e de agregados extraídos do concreto. Com esse método, foi possível quantificar o teor total de sulfetos presente, assim como os teores de cada tipo (pirita, pirrotita, etc.). Além disso, em uma análise qualitativa, investigaram-se as alterações mineralógicas dos agregados ao longo do tempo. Destaca-se, nos resultados apresentados nessa pesquisa, a velocidade de alteração da pirrotita, a qual já se encontrava em processo de oxidação após ter permanecido apenas 28 dias dentro do concreto, confirmando sua alta reatividade.

Nesse mesmo estudo, imagens obtidas por meio do MEV (Figura 2.4) mostram agregados dentro da massa de concreto com 2 anos de idade. A maioria dos corpos-de-prova já apresentava avançado estado de alteração, com aspecto frágil, corroído, com intensa fissuração e fragmentação (Figura 2.4a). Além disso, foi possível identificar compostos em forma de esferas (Figura 2.4b), resultantes do processo de oxidação dos sulfetos, na superfície dos agregados fragmentados, cuja microanálise determinou a presença principalmente dos elementos ferro (Fe^{2+}) e oxigênio (O), sendo sugestivo da goetita ($FeO(OH)$) (GOMIDES 2009).

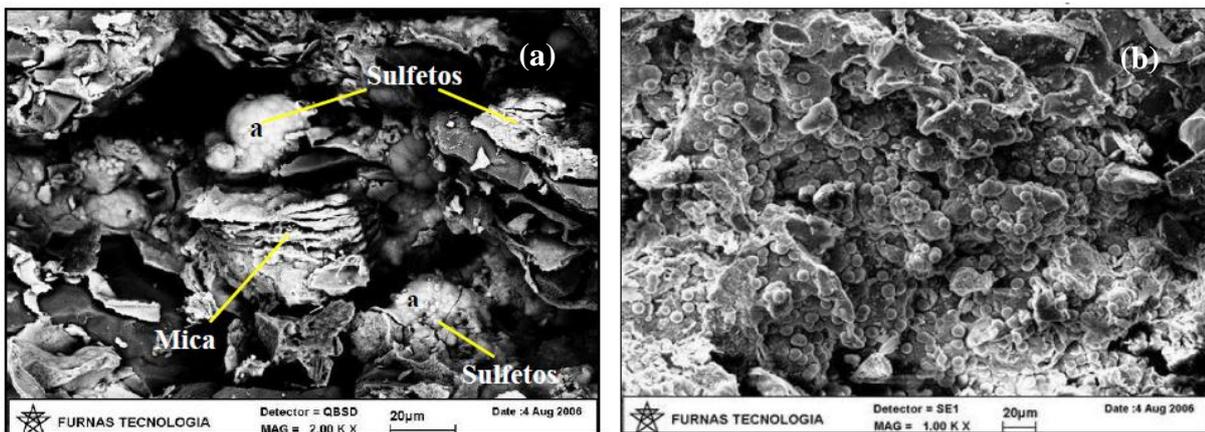


Figura 2.4- Micrografia de agregados dentro do concreto, dando indícios de deterioração e oxidação
(Fonte: GOMIDES, 2009).

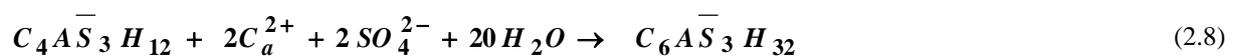
2.4.3 Concreto com Agregados Sulfetados – Ataque de Sulfatos

A ação deletéria dos sulfetos presentes em agregados utilizados em concretos pode ser considerada uma particularidade do ataque de sulfatos. Os sulfetos oriundos do agregado ao

oxidarem liberam íons sulfatos deixando-os disponíveis na estrutura interna do concreto (HASPARYK et al., 2005).

Esses compostos liberados nas reações de oxidação dos sulfetos (produtos das equações de 2.3 a 2.7) podem reagir com o C_3A e/ou a portlandita presentes no cimento hidratado, ou ainda com os compostos de enxofre já existentes na massa de concreto endurecido, para formar produtos extremamente expansivos como o monosulfoaluminato de cálcio e/ou etringita.

No caso mais comum, concretos produzidos com cimentos de baixa relação sulfato/ C_3A (normalmente com teores de C_3A maiores que 5%) apresentarão a maior parte dos seus compostos de alumina na forma de monosulfoaluminato, como já foi explicado no item 2.2. Dessa forma, a reação predominante de ataque de sulfatos será conforme Equação (2.8), em que os íons sulfato reagem com o monosulfoaluminato presente na massa de concreto, em presença de íons de cálcio, formando a etringita tardia (TAYLOR, 1997).



Os íons sulfato da Equação (2.8), neste caso em estudo, foram fornecidos pela oxidação dos sulfetos presentes nos agregados. Já os íons de cálcio são provenientes da portlandita, e, depois do seu consumo total ou em função de pouca disponibilidade, pelo C-S-H, que é parcialmente descalcificado, sendo essa última reação dificultada pela baixa solubilidade do C-S-H em comparação à portlandita (TAYLOR, 1997). A partir do momento em que o C-S-H passa a ser consumido, o concreto sofre severa deterioração e perda de resistência, podendo chegar até a desintegração total do material.

Araújo et al. (2008) apresentam outras reações que podem ocorrer devido aos produtos de oxidação dos agregados. A Equação (2.9) mostra a reação do sulfato de ferro proveniente da oxidação dos sulfetos com a portlandita e água presentes no cimento, formando a gipsita e o hidróxido de ferro. Já a Equação (2.10) mostra o ácido sulfúrico (produto da oxidação) reagindo com a portlandita (do cimento hidratado) para a formação também de gipsita. Taylor (1997) afirma que as reações que formam a gipsita (Equações 2.9 e 2.10) ocorrem em um estágio posterior à reação da Equação (2.8), necessitando também da presença dos íons de cálcio.



A formação de gipsita, além de representar veios frágeis na massa de concreto, reduz o pH do sistema e provoca perda de rigidez e resistência, seguida por expansão e fissuração e, por fim, pela transformação do concreto em uma massa pastosa e não coesiva (MAGALHÃES, 2012).

Dependendo da disponibilidade de C_3A na pasta de cimento, esse pode reagir com a gipsita formada nas Equações (2.9) e (2.10), em presença de umidade, da mesma forma que nas horas iniciais de hidratação do cimento, formando a etringita e/ou monossulfato (equações 2.1 e 2.2). Dessa vez, porém, ao expandir, a etringita impõe esforços de tração no concreto já endurecido resultando em fissuração e deterioração do material em função de sua pequena resistência à tração.

Gomides (2009) apresenta imagens desses produtos, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura em corpos de prova de concreto. A Figura 2.5a mostra a imagem do poro de concreto preenchido pelos novos compostos formados no ataque dos sulfatos. Visto mais de perto na Figura 2.5b, é possível visualizar cristais agulhados e placas, identificados como etringita e monossulfoaluminato de cálcio, respectivamente.

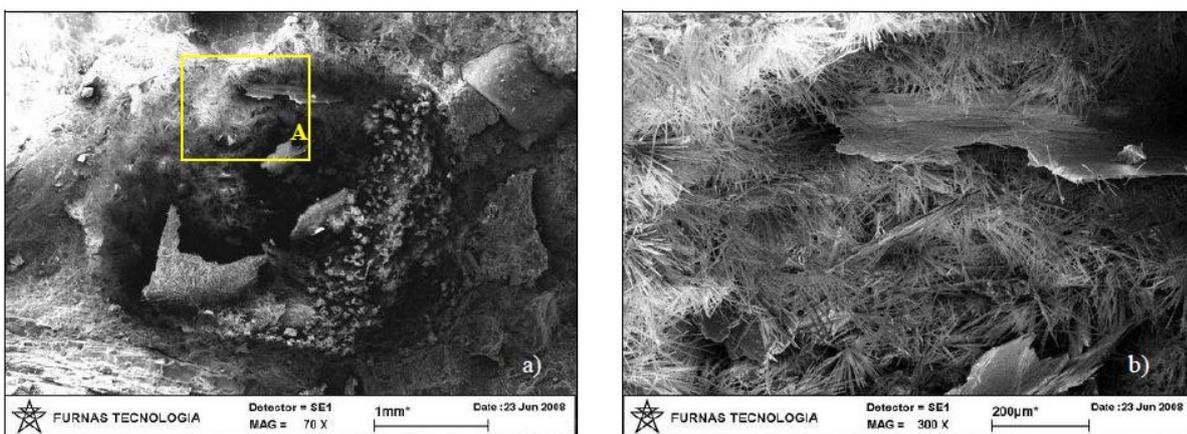


Figura 2.5- Etringita (agulhas) e monossulfoaluminato (placas) preenchendo os poros do concreto (Fonte: GOMIDES, 2009).

Casanova et al. (1996) afirmam que a ocorrência de uma ou outra reação (Equações 2.8, 2.9, 2.10, 2.1 e 2.2), para a formação dos três produtos finais do ataque, é influenciada pelo pH do meio. Quando o pH é menor do que 10,5, a gipsita é normalmente o produto final das reações, enquanto que no pH entre 10,5 e 11,5 há a formação da etringita, e em pH acima de 11,5 forma-

se monossulfatoaluminato de cálcio. De acordo com esses autores, a gipsita é o principal produto formado nas reações tardias pelo ataque de sulfatos. Apesar da alcalinidade do concreto, nas áreas imediatamente afetadas pelas reações de oxidação dos sulfetos o ambiente tende a ser mais ácido devido à liberação de íons de hidrogênio.

Sabe-se que quanto maior o teor de portlandita e C_3A disponíveis no concreto, maior será a vulnerabilidade do material ao ataque, pois a portlandita é extremamente solúvel e serve como fonte dos íons de cálcio necessários para as referidas reações, e o C_3A é extremamente reativo na presença de cálcio e íons sulfato. (DHOLE et al., 2011).

A velocidade de ataque de sulfatos proveniente de agregados sulfetados é controlada pela composição, forma e tamanho dos agregados, pela cinética das reações de oxidação dos sulfetos, pela composição do cimento e pela dosagem do concreto (CASANOVA et al., 1997). Quando a contribuição de sulfato do ambiente externo for nula, ou mínima, podendo ser ignorada, a taxa de deterioração do concreto devido aos ataques será controlada essencialmente pela velocidade de oxidação dos sulfetos presentes nos agregados, sendo essa considerada como a taxa limite de alteração, visto que as reações pelo ataque de sulfatos são bem mais rápidas uma vez liberados os íons sulfato necessários às mesmas (CASANOVA et al., 1996; AYORA et al., 1998).

Como já foi comentado anteriormente, o progresso das reações de oxidação dos sulfetos depende da difusão de oxigênio pela camada de óxido (hidróxido) formada ao redor do grão de sulfeto e da subsequente mudança da sua área superficial. Dentro do concreto, as reações dependerão também da disponibilidade dos agentes oxidantes, que é específico para cada tipo de concreto, dependendo de vários parâmetros como o teor de oxigênio na água, e principalmente, da difusibilidade de água e oxigênio pelos poros do concreto e dos agregados (CASANOVA et al., 1996).

No caso específico de barragens, Araújo et al. (2008) afirmam que a posição da barragem é o principal determinante da extensão das reações de oxidação, já que esse fator é o que dita a disponibilidade de agentes oxidantes. Desta forma, a parte da estrutura que fica submersa na maior parte do tempo tem menos ocorrência de reações por ter menos disponibilidade de oxigênio. Por outro lado, a parte da barragem em contato com o ar necessita somente da umidade do ambiente ou da água da chuva para que as reações ocorram. Além disso, dependendo da

orientação da barragem, essa parte também é exposta a temperaturas maiores, acelerando ainda mais as reações. Como consequência, a barragem tende a se mover para a face em contato com o oxigênio, em que as reações são mais expressivas, causando um desalinhamento na mesma. É importante frisar ainda que a expansão será maior na superfície, diminuindo ao adentrar na barragem, também devido a menor disponibilidade de oxigênio.

Para as barragens de Graus e Tascán na Espanha, Araújo et al. (2008) utilizaram um modelo matemático que permite estimar o desalinhamento das mesmas devido ao ataque de sulfatos: os valores calculados foram bem próximos dos medidos *in loco* devido à movimentação horizontal do maciço das barragens.

2.4.4 Expansão no Concreto

A maioria dos minerais identificados como produtos finais do processo de alteração provocado pela oxidação dos sulfetos dentro da massa de concreto, e posterior ataque de sulfatos, tem volumes relativamente maiores do que seus precursores, e, conseqüentemente, suas formações provocam um fenômeno de expansão (CASANOVA et al., 1996).

A oxidação dos sulfetos dentro da massa de concreto causa uma mudança de volume devido à formação de produtos expansivos, e será aqui tratada como expansão primária do concreto devido ao ataque dos agregados sulfetados.

Caso haja a formação de sulfato ferroso ($FeSO_4$), como mostram as Equações (2.3) e (2.5), a expansão é significativa. Esse produto, porém, não é comum de ser formado dentro do concreto, devido às condições do meio. O hidróxido de ferro ($Fe(OH)_3$) é o principal produto expansivo da oxidação de sulfetos em meios alcalinos como o concreto, (vide equação 2.7), e causa uma expansão muito pequena por mol de sulfeto, conforme a Tabela 2.3 (CASANOVA et al., 1996).

De acordo com Casanova et al. (1996), íons de sulfato e de hidrogênio liberados irão reagir com os componentes da pasta de cimento (especialmente aluminato tricálcico (C_3A) e/ou portlandita) formando uma expansão adicional. Essa expansão causada pelo ataque dos sulfatos, com os compostos hidratados do cimento, será aqui tratada como expansão secundária do concreto devido ao ataque de agregados sulfetados, sendo que essa é considerada muito mais significativa quando comparada à primária.

Casanova et al. (1996) sugerem valores aproximados de expansão por mol de sulfato para cada produto formado por essas reações: gipsita, monossulfato e etringita (Equações 2.1, 2.2, 2.8, 2.9 e 2.10). A Tabela 2.3 fornece esses valores, assim como os valores de expansão primária já comentada.

Tabela 2.3 - Valores de expansão primária e secundária do concreto (Adaptação de Casanova et al, 1996).

Produto formado		Expansão (cm ³)
Expansão primária (por mol de sulfato)	FeSO ₄	187 a 210
	Fe(OH) ₃	3 a 6
Expansão secundária (por mol de sulfato)	Gipsita	41
	Monossulfato	183
	Etringita	172

Em estudos experimentais, Casanova et al. (1997) afirmam que a expansão primária do concreto, devido aos produtos gerados pela oxidação dos sulfetos, é de apenas 13% aproximadamente da expansão secundária provocada pelo ataque de sulfatos, a qual é considerada muito mais deletéria ao concreto por esse motivo.

Em barragens, essa expansão é caracterizada por fissuras mapeadas, deslocamentos estruturais e quebra de elementos móveis (ARAÚJO et al., 2008).

Casanova et al. (1996) criaram um modelo químico que permite avaliar teoricamente o efeito da oxidação dos sulfetos presentes nos agregados na evolução do fenômeno de expansão do concreto devido ao ataque de sulfatos. O modelo não leva em consideração a porosidade ou como os sulfetos estão dispostos nas rochas, a intenção é prever o potencial deletério máximo para uma certa quantidade de sulfetos presente nos agregados, assim como a velocidade esperada para que esse fenômeno ocorra. A Figura 2.6 mostra a curva que representa a evolução da expansão com o tempo, e as setas indicam a tendência ao se aumentar os diâmetros dos grãos. É importante observar que a expansão se estabiliza em um dado tempo, pois, depois que todo o material reativo é consumido, as reações de oxidação, e conseqüentemente as expansões, cessam.

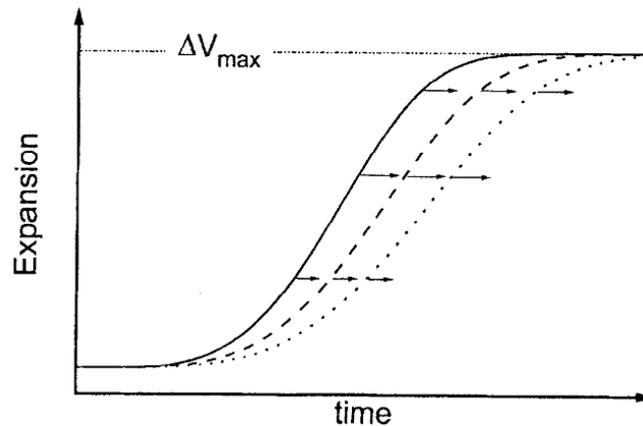


Figura 2.6- Modelo teórico de evolução do fenômeno de expansão.
(CASANOVA et al, 1996)

Em estudos nas barragens de Graus e Tavascán, na Espanha, os mesmos autores realizaram ensaios de expansão ao longo do tempo. Os resultados dos ensaios foram muito próximos da aproximação do método, validando, assim, o modelo teórico. O valor da expansão máxima, primária e secundária, encontrado pelos autores depois de 30 anos da construção das barragens foi de 0,65 %, o que de acordo com os mesmos equivale de 15 a 20 vezes a deformação causada pela retração do concreto (CASANOVA et al., 1997).

Casanova et al (1997) criaram também um modelo para estimar a dimensão do ataque de sulfatos devido à oxidação de sulfetos, calculando o diâmetro ao redor do agregado sulfetado em que ocorre a degradação do concreto. O modelo foi aplicado em um concreto com agregados contendo pirrotita, e o cálculo do diâmetro de ataque de agregados de 5 a 25 mm foi entre 0,1 e 0,6 mm, em excelente acordo com os diâmetros observados em análises microscópicas em corpos de prova de concretos com 30 anos de serviço.

Gomides (2009) realizou ensaios de expansão com corpos de prova prismáticos de concretos de acordo com a norma americana ASTM C-1293:2001. Os concretos foram produzidos com agregados contendo 3,89 % de sulfetos, dos quais 3,4 % correspondiam à pirrotita, e diferentes tipos de cimento. Foram realizados também ensaios para investigação da resistência à compressão, do módulo de elasticidade e da expansão além de investigações visuais nas superfícies externas dos concretos.

Nesse estudo, Gomides (2009) evidenciou que o processo de oxidação desencadeia o surgimento de manifestações patológicas ao longo do tempo que afetam as características dos concretos provocando expansões, 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 ensaios de compressão apresentaram crescimento da resistência de forma gradativa e acentuada ao longo do tempo. Concluiu-se que tal comportamento foi resultado da formação dos produtos deletérios (etringita e gipsita) provenientes dos ataques internos por sulfatos. Esses produtos promoveram a colmatação dos poros vazios contidos na matriz do concreto contribuindo assim para o aumento da resistência à compressão. Com base nesse resultados Gomides (2009) afirma que 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 pode gerar uma falsa interpretação de bom desempenho do concreto. Nesse cenário a autora sugere que essa investigação seja feita através de outros ensaios de resistência como, por exemplo, a resistência à tração por compressão diametral.

Quanto ao módulo de elasticidade, a referida pesquisa obteve resultados atípicos os quais revelaram que o processo de oxidação dos sulfetos interferiu, de forma intrínseca, porém também variada, sobre essa propriedade ao longo do tempo. Provavelmente esse comportamento se deva à heterogeneidade do fenômeno de oxidação.

Gomides (2009) ainda constatou que quanto maior a concentração de sulfetos, mais intensos e expressivos foram os níveis de deterioração observados nos concretos investigados. Em todos os casos, as expansões apresentaram um crescimento gradativo e de forma acentuada ao longo de 5 anos, de acordo com a Figura 2.7, chegando a valores acima de 0,04% nas idades mais avançadas.

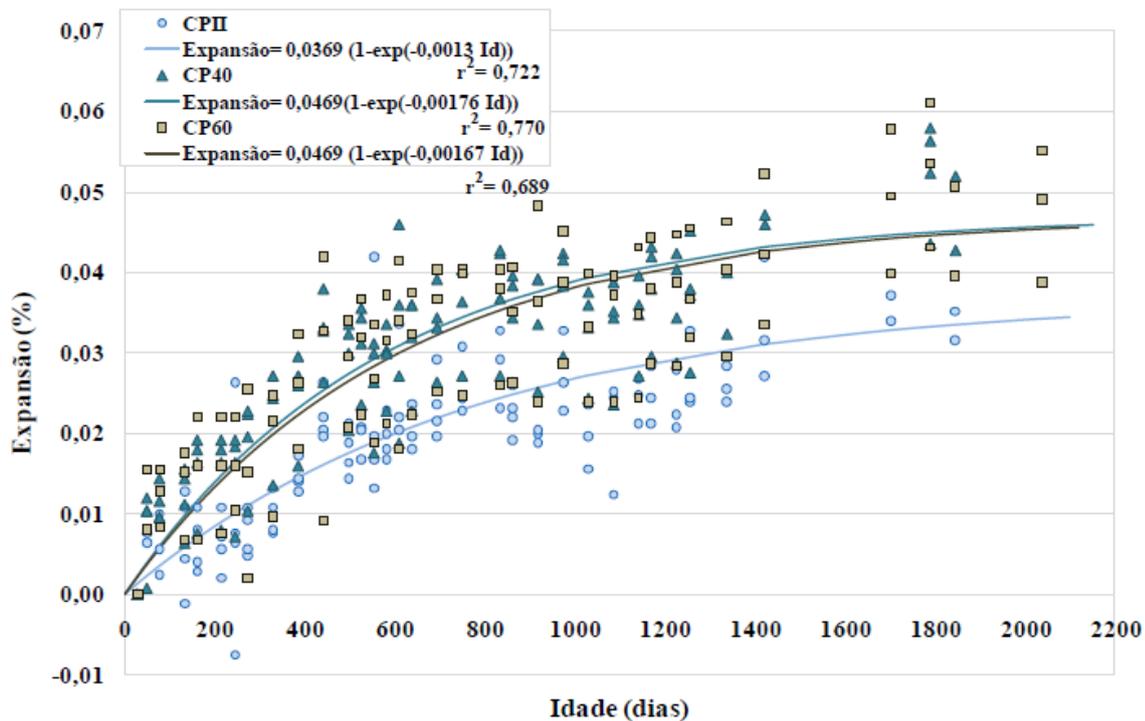


Figura 2.7- Evolução da expansão dos corpos de prova
(GOMIDES, 2009)

Faquineli (2010) analisou o comportamento de concretos e argamassas fabricados com agregados contendo compostos de enxofre. Os agregados utilizados foram extraídos de testemunhos de sondagens realizadas no maciço rochoso da área de implantação da Usina Hidrelétrica de Irapé. Agregados de referência também foram empregados para efeito de comparação.

A argamassa utilizada tinha traço 1:5 (cimento:areia) e relação água/cimento igual a 1. O cimento utilizado foi o Portland CP-III e a areia foi obtida após moagem dos testemunhos de sondagem utilizando-se apenas o material retido na peneira 300 μ m de abertura.

A dosagem dos concretos teve como ponto de partida as composições utilizadas nas estruturas de concreto da usina hidrelétrica de Irapé. Esses traços tinham como características básicas um consumo de cimento da ordem de 400 kg/m³ e uma relação água/cimento de 0,45. Em função destes parâmetros básicos e das demais características dos agregados, elaborou-se dois traços, ambos para concreto bombeável, nas seguintes proporções em peso: 1:0,33:2,34:1,96 (cimento: fíler calcítico: areia de gnaiss: brita de gnaiss) e 1:0,50:1,97:2,08 (cimento: fíler calcítico: areia com xisto sulfetado: brita com xisto sulfetado). O fíler calcítico foi utilizado em função do elevado teor de finos contido nos agregados e para manter o consumo de cimento e a relação

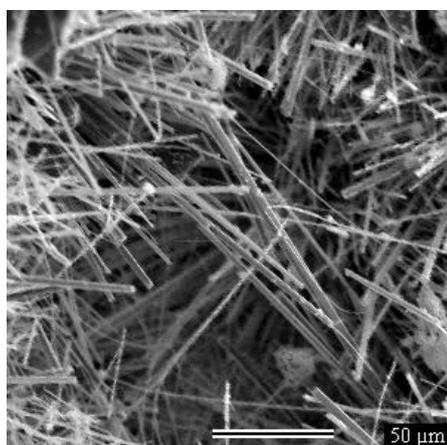
água/cimento nos valores pré-estabelecidos. Para garantir a trabalhabilidade necessária empregou-se o aditivo plastificante Viscocrete 3535, nas proporções de 3,28 e 4,1 litros/m³ para os concretos com gnaíse e xisto sulfetado respectivamente (FAQUINELI, 2010).

Corpos de prova de concreto e argamassa foram expostos a uma solução de hidróxido de cálcio diluído em água mantida em duas temperaturas distintas: temperatura ambiente e 40°C. A avaliação do desempenho estrutural foi feita por meio de medidas de expansão ao longo do tempo, de acordo com a Especificação LNEC E 251 (1985), e da resistência à compressão e à tração por compressão diametral. Microscopia eletrônica de varredura e determinação química do teor de enxofre total foram realizadas a fim de se obterem informações complementares sobre a microestrutura dos concretos e argamassas. As idades máximas ensaiadas foram de 320 dias para o concreto e 442 dias para as argamassas. Com base nas análises dos resultados, chegou-se às seguintes conclusões:

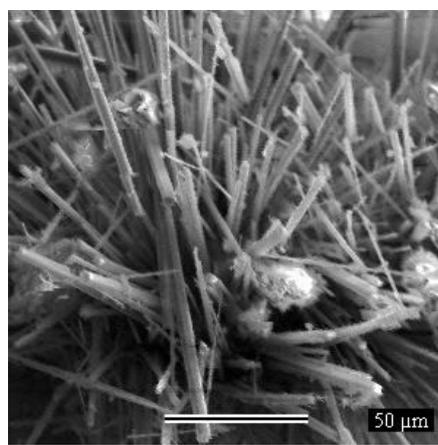
- A associação de meios alcalinos e altas temperaturas mostrou ser influente na resistência a compressão de concretos fabricados com agregados contendo sulfeto. Esta resistência não variou significativamente em corpos de prova mantidos em câmara úmida, com valores próximos a 40 MPa, conforme esperado. No entanto, os concretos submetidos à solução de hidróxido de cálcio apresentaram aumentos de resistência sendo este ganho ainda maior na temperatura de 40°C. Os corpos de prova mantidos na solução a 40°C chegaram a valores médios de 52 MPa de resistência e as amostras expostas ao hidróxido de cálcio e a temperatura ambiente alcançaram aproximadamente 48 MPa.
- O ambiente de exposição mostrou-se propício para o aumento do teor de enxofre em concretos. A imersão na solução de hidróxido de cálcio proporcionou um acréscimo de 4% no teor de enxofre total para um mesmo período de exposição. A realização de ensaios durante um período maior de tempo de exposição poderá explicitar mais este efeito.
- O tamanho dos agregados de xisto-sulfetado utilizados na composição das misturas também influenciou os resultados. Nas argamassas houve aporte de enxofre total de aproximadamente 16,5% em relação ao valor teórico e formação de acículas de etringita, mas sem expansão significativa. Nos concretos, nos quais foram utilizados agregados maiores, não houve acréscimo no teor de enxofre total e nem surgimento de bastões de etringita; porém

ocorreram valores de expansão três vezes maiores que o limite preconizado pela especificação E 251 (1985) do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) de Portugal.

- A temperatura da solução de hidróxido de cálcio foi também um fator influente nos resultados. Observou-se nos concretos, mantidos nesta solução a 40°C, um aumento da resistência à compressão e da deformação de expansão em relação às amostras mantidas na temperatura ambiente. Nas argamassas ocorreu o mesmo com respeito às deformações de expansão.
- O sulfeto, em temperatura mais elevada, foi mais reativo no que diz respeito à expansão; porém esta expansão não pode ser relacionada apenas à formação dos sulfoaluminatos. O concreto, fabricado com o agregado xisto-sulfetado e mantido a 40°C, apresentou a maior expansão; porém a determinação química do teor de enxofre total e a microscopia eletrônica de varredura não revelaram formação de etringita.
- Os resultados da microestrutura das argamassas contendo agregado de xisto-sulfetado revelam um aporte, da ordem de 16,5%, no teor de enxofre total em relação ao valor teórico calculado. As micrografias por sua vez mostram uma quantidade expressiva acículas de etringita, como mostra a Figura 2.8. As deformações de expansão nas barras, porém, não revelaram valores significantes ($< 5 \times 10^{-4}$). Existe, portanto, uma discrepância entre estes resultados. Um fator que pode explicar esta discrepância é o elevado valor da relação água/cimento (igual a 1) utilizado na composição das argamassas.



(a) Ampliação de 500 x



(b) Ampliação de 600 x

Figura 2.8- Micrografia de uma amostra de argamassa mantida a 40°C na solução de Ca(OH)_2 (FAQUINELI, 2010)

• No caso do concreto, os resultados do ensaio de expansão revelaram valores significativos quando da exposição em solução de hidróxido de cálcio mantida na temperatura de 40°C. A análise da microestrutura, por outro lado, não revelou aumento no teor de enxofre total e nem a presença de acículas de etringita. As micrografias mostram microfissuração da matriz sugerindo a existência de algum processo expansivo o qual poderia explicar os valores de deformação de expansão medidos.

2.4.5 Estruturas Produzidas com Agregado Sulfetado – Estudos de Casos

Em geral, os estudos acerca dos efeitos da utilização de agregados sulfetados em concretos, encontrados na literatura são estudos de casos de estruturas com patologias decorrentes do uso dos mesmos. Na Tabela 2.4, foram agrupadas algumas dessas estruturas, nas quais foram utilizados agregados contendo diversos teores de sulfetos. Estas apresentaram severas deteriorações, também descritas na tabela, sendo necessário, em alguns casos, até sua demolição.

Tabela 2.4 - Estruturas deterioradas devido ao uso de agregados sulfetados.

Estrutura (local)	Teor de sulfeto no agregado (tipo)	Deterioração do concreto	Referência
Barragens de Graus e Tascán (Espanha)	0,8% (Pirrotita)	Degradação do concreto, fissuração, deslocamentos estruturais	AYORA et al., 1998
Edifícios (Maresme - Espanha)	(Pirrotita + Pirita) Pedreira Mont Palau	Degradação do concreto, fissuração	AYORA et al., 1998
Edificações (Inglaterra)	Até 2% (Pirita)	Fissuração, perda de massa (reboco), necessidade de demolir	BROMLEY, 2002
Barragem do Rio Descoberto (Brasil)	Baixos teores (Pirita)	Vazamentos, planos de percolação, fissuras	CORRÊA et al., 2003 SOARES et al., 2003
Barragem de Torán (Espanha)	2% (Pirrotita + Pirita)	Fissuras mapeadas, mudanças de coloração da superfície, deslocamentos estruturais	ARAÚJO et al., 2008
Ponte de Barcelona a Mataró (Espanha)	Não informado	Intensa deterioração nos pilares - necessidade de demolir	VAZQUEZ, 1997 apud GOMIDES, 2009

A título de ilustração, foram agrupadas neste trabalho também algumas imagens das deteriorações citadas na tabela. A Figura 2.9 ilustra a deterioração mais típica do ataque de

sulfatos, que é a fissuração mapeada, normalmente acompanhada por manchas da superfície, encontrada nas paredes das comportas da barragem de Tavascán (Espanha).



Figura 2.9- Fissuras e manchas na parede da comporta da barragem de Tavascán. (ARAÚJO, 2008 apud GOMIDES 2009)

A Figura 2.10 mostra um deslocamento estrutural causado pela expansão do concreto na barragem de Graus na Espanha. O deslocamento observado foi medido pela estrutura metálica, apresentando aproximadamente 8 cm na horizontal (Figura 2.10a), e 3 cm na vertical (Figura 2.10b).



Figura 2.10- Deslocamento estrutural na barragem de Graus. (ARAÚJO, 2008 apud GOMIDES 2009).

A Figura 2.11 apresenta uma edificação residencial na Inglaterra apresentando também fissuras, dessa vez acompanhando a argamassa de rejunte da alvenaria. Foram observadas perda de massa e deslocamentos do reboco, além de deterioração dos elementos da estrutura. Após laudo técnico, a edificação teve de ser demolida (BROMLEY, 2002).



Figura 2.11- Residência em Perranporth (Inglaterra) deteriorada pela presença de sulfeto no agregado, hoje demolida (BROMLEY, 2002).

A Figura 2.12 ilustra o único registro encontrado na literatura de estrutura produzida com agregados sulfetados no Brasil. A Barragem do Rio Descoberto, em Brasília, apresentou vazamentos logo após a sua construção, os quais foram aumentando ao longo do tempo com o aparecimento de fissuras mais largas e orientadas, carreando material do corpo da barragem. Após diversas intervenções e tentativas de recuperação, a CAESB (Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal) investigou melhor as causas dos problemas e as fissuras foram diagnosticadas como consequência do processo de expansão causado pelo uso de agregados sulfetados. A barragem foi então recuperada com a construção de uma parede diafragma dentro do maciço (CORRÊA et al., 2003; SOARES et al., 2003).



Figura 2.12- Vazamento à jusante da barragem do Rio Descoberto (SOARES et al, 2003).

Gomides (2009) afirma que a falta de registros de obras no Brasil, principalmente em barragens, com esse tipo de patologia deve-se ao desconhecimento técnico do efeito deletério dos agregados sulfetados. De acordo com a autora, em 2009, havia pesquisas em desenvolvimento no

Departamento de Apoio e Controle Técnico de Furnas onde se tem constatado em testemunhos de concreto, extraídos de barragens construídas no Brasil, a presença de agregados contendo sulfetos já oxidados ou em fase de alteração.

As barragens de Graus e Tavascán, construídas em 1992 na Espanha, foram as mais profundamente estudadas e relatadas na literatura mundial. Um grupo de pesquisa da Universitat Politècnica de Catalunya foi contratado pela companhia elétrica proprietária das barragens para investigar os motivos das deteriorações encontradas, gerando publicações importantes acerca dos efeitos do uso dos agregados sulfetados.

Nesses estudos, corpos de prova de concreto foram extraídos das estruturas deterioradas de ambas as barragens para análise minuciosa da microestrutura, identificando os produtos das reações de ataque de sulfatos, já explicitadas nos itens anteriores deste trabalho. Em ensaios de microscopia eletrônica de varredura, foram identificados cristais agulhados preenchendo cavidades e fissuras na pasta de cimento, indicando a formação de etringita tardia, formada no processo de alteração. Cristais de gipsita também foram encontrados na forma de agulhas, sendo que esses formam um agregado radial. Além da identificação visual, análises químicas confirmaram o cálcio e o enxofre como constituintes desses cristais (AYORA et al., 1998).

Da barragem de Torán, também na Espanha, foram retiradas amostras de concreto, as quais foram ensaiadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura acoplada a um espectrômetro de raios-X (MEV-ERX). Nas imagens, foi possível detectar cristais em forma de agulha nos poros do concreto e na interface pasta-agregado, os quais foram identificados como etringita tardia, como também fissuras na pasta (Figura 2.13).

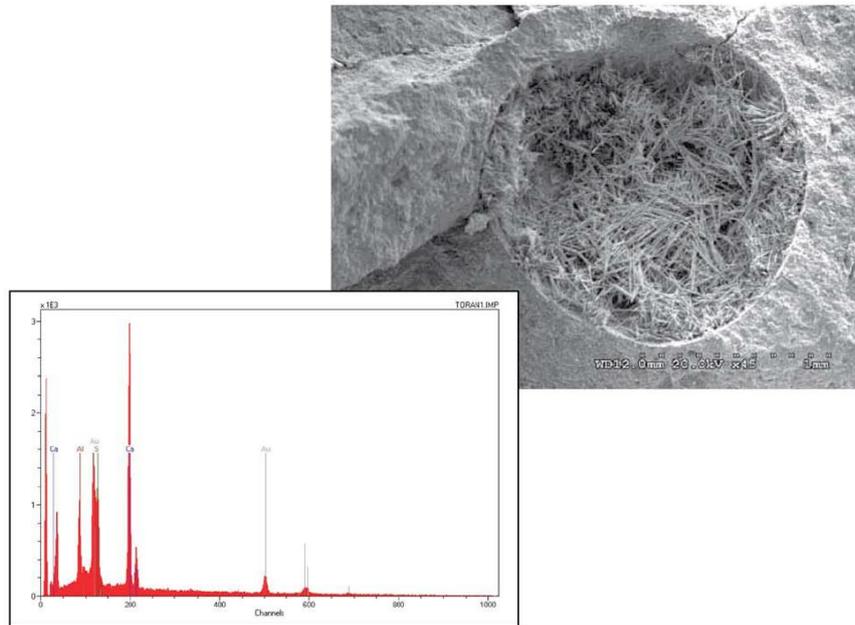


Figura 2.13- Etringita na cavidade do poro.
(ARAÚJO et al 2008).

3

PROGRAMA EXPERIMENTAL

Como explicitado no objetivo, a proposta desse trabalho é a realização de estudos para o desenvolvimento de uma metodologia que possibilite o acompanhamento do efeito causado por agregados sulfetados em concretos e argamassas de usinas hidrelétricas.

No caso de concretos, argamassas e pastas de cimento, a resolução de problemas e questões relacionadas aos materiais e matérias-primas envolve o acesso à estrutura em vários níveis. Nesta pesquisa foi utilizada uma abordagem que levasse em conta dois critérios: objetividade na escolha dos parâmetros relevantes para o problema e multiplicidade na obtenção dos resultados. A objetividade visa minimizar o volume de trabalho experimental. Por outro lado, em um material tão complexo como argamassas e concretos, não é aconselhável tirar conclusões a partir da aplicação de uma única técnica experimental de caracterização e, por isso, foram utilizadas técnicas alternativas, com boa reprodutibilidade que, de maneira independente, ajudassem a verificar os resultados.

Neste estudo foram utilizados agregados contendo sulfetos de ferro e/ou associações de sulfetos. As amostras de agregado foram extraídas de testemunhos de sondagem do maciço rochoso, predominantemente xisto, da área de implantação da UHE de Irapé, situada em Minas Gerais. Esta usina foi construída em um sítio geológico onde a rocha apresentava níveis de sulfeto de pelo menos 3%, e, por isso não foi utilizada na produção dos concretos e argamassas da barragem.

3.1 Caracterização dos Materiais Constituintes

3.1.1 Agregados

Os agregados foram obtidos a partir de amostras de rocha sulfetada oriundas de testemunhos de sondagem do complexo UHE de Irapé. Estes testemunhos estavam armazenados em caixas

plásticas guardadas na janela de acesso de escavação dos extravasores da usina, conforme mostra Figura 3.1.



Figura 3.1- Testemunhos de sondagem - Janela de acesso de escavação dos extravasores - UHE de Irapé.

O maciço rochoso de onde foram retirados os testemunhos de sondagem do complexo UHE de Irapé é caracterizado estruturalmente pela xistosidade que evolui para uma foliação milonítica, com padrão anastomosado em locais de maior deformação. Esses xistos da formação Chapada Acauã possuem uma característica singular, e que norteou os conceitos do projeto, representada pela presença de sulfetos de ferro, (pirrotita e pirita) e eventualmente sulfetos de cobre e ferro (calcopirita) e de zinco (esfalerita) disseminados na matriz rochosa, com clara predominância de pirrotita sobre os demais sulfetos. Estes minerais ocorrem principalmente na forma de delgados níveis orientados segundo a foliação da rocha, exibindo granulação fina, bem como associados a veios de quartzo centimétricos a métricos, quando assumem formas relativamente euédricas e granulação mais grosseira (CEMIG, 2007).

Os critérios para escolha dos testemunhos de sondagem foram o teor de enxofre médio de 2%, baseado no trabalho de Lima (2009), que determinou o teor de enxofre de testemunhos de vários furos de sondagem da UHE de Irapé em diversas profundidades conforme Tabela 3.1. A Figura 3.2 apresenta a localização desses furos de sondagem de onde as amostras dos testemunhos selecionados foram retiradas. Os testemunhos dos furos de sondagens utilizados na pesquisa de Lima (2009) não estavam disponíveis e dessa forma foram coletadas amostras com profundidades próximas às que apresentavam valores de enxofre entre 1 e 3% bem como um bom grau de conservação dos testemunhos (Figura 3.3). As respectivas quantidades coletadas estão mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.1- Análise químicas para Cu, Fe e S

Amostra (profundidade)	Cu (% em peso)	Fe (% em peso)	S (% em peso)
SR-101 (18,48 m)	< 0,01	6,25	1,89
SR-101 (23,26 m)	< 0,01	4,85	1,48
SR-102 (19,61 m)	< 0,01	5,06	2,76
SR-102 (25,34 m)	0,01	6,23	3,11
SR-103 (1,67 m)	0,01	4,71	3,08
SR-103 (6,65 m)	0,01	7,62	4,05
SR-103 (12,31 m)	< 0,01	4,37	2,35
SR-103 (19,10 m)	< 0,01	1,78	0,58
SR-105 (23,83 m)	< 0,01	5,41	1,71
SR-105 (28,19 m)	< 0,01	4,21	1,29
SR-108 (46,28 m)	< 0,01	3,12	1,3
SR-108 (51,23 m)	< 0,01	3,04	1,41
SR-108 (56,00 m)	< 0,01	3,52	1,36
SR-108 (63,08 m)	< 0,01	3,15	1,58
SR-108 (67,91 m)	0,01	4,21	2,32
SR-108 (74,02 m)	< 0,01	4,17	1,97
SR-108 (78,93 m)	< 0,01	4,32	1,91
SR-108 (84,76 m)	0,01	3,42	1,78
SR-108 (90,12 m)	0,01	3,88	1,66
SR-108 (95,00 m)	< 0,01	4,68	2,49
SR-108 (100,47 m)	0,01	3,49	0,46
SR-108 (105,69 m)	0,01	4,75	2,12
SR-108 (111,51 m)	< 0,01	3,22	1,1
SR-108 (117,35 m)	< 0,01	5,74	0,67
SR-108 (122,98 m)	< 0,01	4,26	1,11
SR-108 (128,32 m)	< 0,01	8,81	3,62
SR-108 (134,18 m)	< 0,01	5,7	0,88
SR-108 (139,46 m)	< 0,01	4,37	0,55
SR-108 (144,45 m)	< 0,01	3,82	1,24
SR-108 (151,66 m)	0,01	5,13	2,08
SR-108 (156,80 m)	< 0,01	7,09	2,25
SR-108 (162,57 m)	0,01	8,7	3,99
SR-108 (167,62 m)	< 0,01	4,12	1,17
SR-109 (9,00 m)	< 0,01	4,33	2,37
SR-109 (18,18 m)	0,01	5,21	2,77
SR-110 (64,20 m)	0,01	4,99	2,39
SR-110 (73,62 m)	0,01	25,7	12,8
SR-110 (83,71 m)	< 0,01	3,31	1,01
SR-110 (96,31m)	< 0,01	2,78	0,84
SR-111 (50,57 m)	< 0,01	3,03	1,39
SR-111 (56,29 m)	< 0,01	2,81	1,81
SR-111 (61,80 m)	< 0,01	5,06	2,8
SR-111 (67,26 m)	< 0,01	5,12	2,91
SR-111 (73,31 m)	< 0,01	3,26	1,73
SR-111 (78,36 m)	< 0,01	3,35	1,65
SR-111 (84,21 m)	< 0,01	1,96	0,81
SR-111 (91,68 m)	< 0,01	2,63	1,18
SR-112 (39,48 m)	< 0,01	3,19	1,64
SR-112 (49,48 m)	< 0,01	5,64	3,05
SR-113 (13,96 m)	< 0,01	4,92	2,51

(Fonte: Lima, 2009)

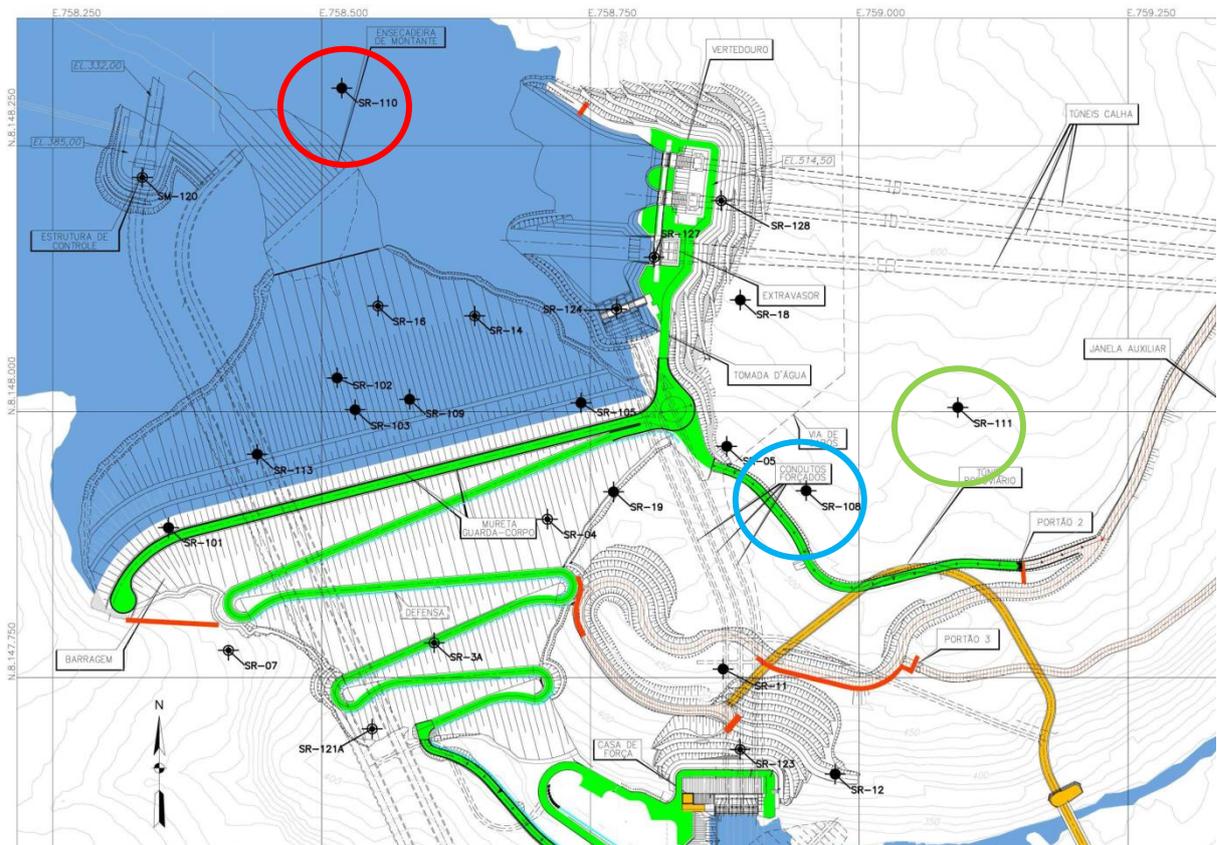


Figura 3.2– Localização dos furos de sondagem de onde foram retiradas as amostras (Fonte: Lima 2009)



Figura 3.3 - Estado de conservação dos testemunhos de sondagem do complexo da UHE de Irapé.

Tabela 3.2- Identificação dos testemunhos de sondagem coletados

Furo de Sondagem	Profundidade (m)	Peso do material coletado (kg)
SR-108	155,76 – 159,19	22,81
SR-108	159,19 -162,84	24,06
SR-108	162,84 – 166,61	24,16
SR-108	166,61 – 170,31	24,45
SR-108	170,31 – 171,21	5,85
SR-110	51,78 – 55,44	23,23
SR-110	55,45 – 59,06	23,42
SR-110	59,06 – 62,69	23,47
SR-110	80,96 – 84,66	24,01
SR-111	56,98 – 60,66	15,26
SR-111	60,66 – 64,31	23,05
SR-111	64,31 – 68,08	23,62
SR-111	68,08 – 71,76	19,93
TOTAL (kg)		277,32

O testemunho de sondagem SR-108 foi retirado da região próxima aos condutos forçados e está marcado por um círculo azul na figura 3.2. Já o SR-110 foi retirado do maciço onde hoje se encontra a parte inundada da barragem e pode ser localizado na mesma figura pelo círculo vermelho. O círculo verde localiza o furo SR-111 na figura 3.2.

• Granulometria

O primeiro passo da caracterização foi determinar a granulometria a ser utilizada do agregado obtido a partir da moagem dos testemunhos de sondagem. A princípio buscou-se usar as dimensões e proporções estabelecidas na NBR 15577- 4 (ABNT, 2008) intitulada: Agregados – Reatividade álcali-agregado Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. A Tabela 3.1 apresenta a granulometria prescrita pela referida norma. No laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, o material foi inicialmente moído em um britador primário de mandíbula e logo em seguida passado em um moinho de rolo, como mostra a Figura 3.2.

Tabela 3.1 - Granulometria requerida pela NBR 15577-4 (2008)

Abertura da malha na peneira passante (mm)	Abertura da malha na peneira retida (mm)	Percentual de material retido (%)
4,8	2,4	10
2,4	1,2	25
1,2	0,6	25
0,6	0,3	25
0,3	0,15	15



Figura 3.2- (a) Britador primário de mandíbula. (b) Moinho de rolo.

Após uma primeira moagem, o material não apresentou rendimento satisfatório para a porcentagem retida entre as peneiras de 0,6 e 0,15mm. Mesmo quando moído novamente a quantidade de finos (passantes em 0,15mm) mostrou-se muito maior que o necessário. Para tentar contornar esse problema resolveu-se utilizar outro tipo de britador secundário (de mandíbula – Figura 3.3), visto que esse tende a diminuir a produção de finos. Apesar de uma pequena redução na produção de finos o resultado continuou mostrando-se insatisfatório (Figura 3.4).



Figura 3.3- Britador secundário de mandíbula.

Em função desses resultados insatisfatórios, optou-se por fazer uma moagem para determinar a distribuição granulométrica real do material. Uma amostra contendo aproximadamente 100kg de material foi triturada inicialmente no britador primário de mandíbula com dimensões de 36 mm

aberto e 20 mm fechado; posteriormente esse material passou pelo britador secundário, também de mandíbula, com dimensões de 20 mm aberto e 10 mm fechado. A cada vez que o material era passado no britador secundário o mesmo era peneirado no conjunto de peneiras com abertura da malha de 6,3; 4,8; 2,4; 1,2; 0,6; 0,3; 0,15 e 0,10 mm. Todo o material retido na peneira 6,3 mm retornava ao britador secundário, repetindo-se esse procedimento até que a porcentagem retida na peneira 6,3 mm fosse menor que 10 % da amostra inicial. O resultado final desse procedimento de britagem está apresentado na Tabela 3.2 e mostrado na Figura 3.5.

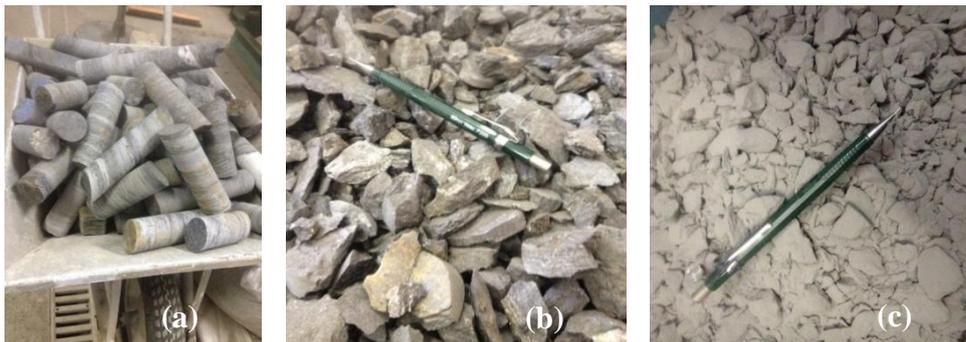


Figura 3.4- (a) Material antes da moagem. (b) Material após passagem pelo britador primário. (c) Material após passagem pelo britador secundário.

Tabela 3.2 - Resultado da britagem

Quantidade inicial (kg)		100,23
PENEIRA (mm)	RETIDO (kg)	Percentual
6,3	7,5	7,5%
4,8	28,45	28,4%
2,4	20,1	20,1%
1,2	14,1	14,1%
0,6	7	7,0%
0,3	3,45	3,4%
0,15	3,95	3,9%
0,1	2,7	2,7%
<0,10	8,65	8,6%
Total	95,9	95,7 %
Perda	4,33	4,3 %



Figura 3.5- Produto final da britagem.

A perda do material ocorreu em função das repetidas etapas do processo. Observou-se que após a britagem o agregado apresentou forma lamelar (Figura 3.4) em função das características da rocha xisto (rocha estratificada), gerando camadas que originam a forma do agregado. Essa característica poderia interferir tanto na trabalhabilidade quanto nas propriedades e durabilidade das argamassas e concretos.

Visando utilizar a maioria do material britado e ter uma boa trabalhabilidade do concreto e da argamassa durante a moldagem dos corpos de prova, diversos ensaios de consistência foram realizados com diferentes composições de agregados. O melhor resultado foi encontrado com 80 % de agregados retidos entre peneiras de 4,8 a 0,6 mm e os restantes, 20 %, consistiam em material retido na peneira de abertura de 0,3 mm. A distribuição granulométrica utilizada na moldagem dos corpos de prova de argamassa está na Tabela 3.3 e ilustrada na Figura 3.6.

Tabela 3.3 - Distribuição granulométrica final do agregado.

Abertura da peneira	Porcentagem retida final obtida no peneiramento	Porcentagem retida utilizada nas argamassas
(mm)	(%)	(%)
6.3	7.5	----
4.8	28.4	26,9
2.4	20.1	26,4
1.2	14.1	17,4
0.6	7.0	9,3
0.30	3.4	3,9
0.15	3.4	4,4
0.10	2.7	2,7
< 0.10	8.6	9,0



Figura 3.6- Distribuição granulométrica do agregado utilizada nas argamassas.

• Massa específica e absorção do agregado

A massa específica do agregado foi determinada de acordo com a NBR NM 52 - Agregado miúdo - determinação da massa específica pelo frasco de Chapman (ABNT, 2009). O valor encontrado foi igual a $2,81 \text{ g/cm}^3$, um pouco maior que a do gnaíse que é de $2,6 \text{ g/cm}^2$. Para o teor de absorção do agregado empregou-se a norma NBR NM 30 – Agregado miúdo – Determinação da absorção de água (ABNT, 2001). O valor medido foi igual a 1,67 %.

• Microestrutura

A análise da microestrutura dos agregados teve por objetivo avaliar qualitativamente e quantitativamente a presença de sulfetos de ferro, mais especificamente pirita e de pirrotita.

Para a verificação qualitativa da presença de pirita e pirrotita foram realizados ensaios de espectroscopia RAMAN (NASDALA et al., 2001). O espectro Raman fornece informações sobre os modos de vibração de um material. O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico de luz: o fóton incidente perde ou ganha energia para o material no processo de espalhamento, tendo o fóton espalhado energia inferior ou superior à energia do fóton incidente. As diferenças de energia entre luz incidente e espalhada são relacionadas às propriedades vibracionais de cada material (JORIO et al., 2011). Átomos numa estrutura cristalina vibram em frequências da ordem de 1012 a 1014 Hz (o que corresponde a uma faixa de 50 a 4000 cm^{-1}). Uma pequena parte de luz irradiada sobre um mineral interage com estas vibrações de modo que essas vibrações são intensificadas. Fónons (quantum de energia dum modo de vibração dos núcleos atômicos num material com temperatura acima de zero Kelvin) desta luz RAMAN irradiada perdem uma fração

de sua energia que pode ser detectada em seu espectro. Consequentemente as bandas são deslocadas em relação à frequência de excitação. Esses deslocamentos de banda correspondem às frequências de vibração dos átomos e de seus compostos gerando determinados padrões de espectro. A comparação com esses padrões permite identificar qualitativamente a presença de átomos e de seus compostos. A capacidade de fazer análises não destrutivas sobre as áreas microscópicas de diversos minerais tem feito da espectroscopia confocal de laser RAMAN uma técnica cada vez mais utilizada (NASDALA et al., 2001). Sua aplicação abrange praticamente todos os tipos de amostras e tem sido utilizada principalmente nos casos onde análises com microsonda ou com espectroscopia de raios-X não proporcionam bons resultados. Outra grande vantagem deste método é que nenhuma preparação especial da amostra é necessária. Em função de todos estes aspectos, a espectroscopia RAMAN foi escolhida na avaliação qualitativa da presença de pirita e pirrotita. Nos ensaios, foi utilizado o espectrômetro RAMAN modelo LABRAM HR 800 fabricado pela empresa Jobin Yvon Horiba acoplado a um microscópio ótico Olympus modelo BX 41 (Figura 3.7).

A análise por espectroscopia micro-Raman foi realizada no Laboratório de Espectrometria Raman do Departamento de Metalurgia e de Materiais da UFMG no equipamento Horiba Jobin Yvon LABRAM-HR 800, equipado com laser HeNe, 20 mW de potência, acoplado ao microscópio Olympus BX41 (objetiva de 100x). A detecção é feita por CCD (charge couple device), resfriada a nitrogênio líquido. A resolução é de aproximadamente 2 cm^{-1} . Para calibração foi usado uma amostra de silício, que apresenta linha intensa Raman em $520,5 \text{ cm}^{-1}$. De modo a reduzir a relação sinal/ruído, um mínimo de 8 varreduras eram sempre registradas. Estas amostras foram distribuídas uniformemente e ligeiramente prensadas com espátula sob uma lâmina de vidro. Os testes foram realizados utilizando baixas energias do laser (0,1mW) para evitar a transformação de fases pelo aquecimento local da amostra na presença de oxigênio.

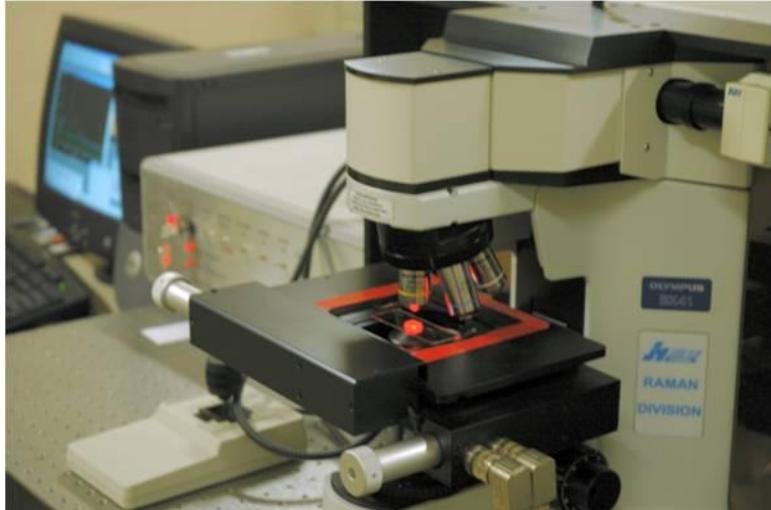


Figura 3.7 - Detalhe do espectrômetro RAMAN utilizado.

Para a determinação quantitativa dos teores de pirita e pirrotita, uma fração da amostra de agregado (contendo a granulometria da Tabela 3.3) foi triturada até um tamanho de grão menor ou igual a 0,15 mm. Uma parte dessa amostra triturada foi empregada na avaliação do teor inicial de enxofre total. Este teor foi determinado por meio de combustão direta (com detecção por infravermelho) usando um equipamento analisador de carbono e enxofre da marca LECO modelo SC 632, no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Metalurgia e de Materiais da UFMG como mostra a Figura 3.8.



Figura 3.8 - (a) Amostras de agregado para o ensaio de combustão direta (b) Equipamento LECO utilizado.

Para a avaliação dos teores de pirrotita e pirita, foram utilizados dois processos de lixiviação (LORENZEN, 1995). Para a dissolução e lixiviação da pirrotita, um grama da amostra de agregado triturado foi misturada a 100 ml de solução de ácido clorídrico (HCl) na proporção 1:1 em um frasco erlenmeyer e agitada durante uma hora na temperatura de 60°C. Em seguida, o material era pesado e colocado em um funil contendo um papel de filtro para drenagem da

solução, como mostra a Figura 3.9. O material era então lavado com água destilada para retirada do restante do HCl e em seguida seco em estufa a 40°C durante 24 horas. A massa do conjunto amostra e filtro era novamente medida. Uma parte desse material seco era então submetida ao ensaio de combustão direta (LECO) para determinação do teor de enxofre total, o qual corresponde ao teor de pirita. O valor encontrado do teor de pirita é correspondente à massa remanescente da lixiviação; por isso esse teor é primeiramente convertido em massa que então é transformada no teor de pirita da amostra original não lixiviada. A diferença entre o teor de enxofre inicial total e o teor de pirita corresponde ao teor de pirrotita.

É importante ressaltar que diversos testes de controle da dissolução da pasta de cimento foram realizados. Destes testes, observou-se que uma solução de HCl na proporção 1:20 era suficiente para a completa dissolução da mesma. Sendo assim, a solução de HCl 1:1 propicia a completa lixiviação da pasta e da pirrotita presentes nas amostras de argamassa analisadas.



Figura 3.9 - Dissolução da pirrotita do agregado em ácido clorídrico

Para se verificar a eficiência da metodologia, a pirita era então dissolvida e lixiviada. Para isso, um grama de material seco em estufa após a dissolução em solução de ácido clorídrico (HCl) era misturado com 100 ml de água régia (proporção de 75 ml de HCl com 25 ml de HNO₃) num erlenmeyer e agitado durante uma hora na temperatura de 60°C. Em seguida o material era filtrado e lavado com água destilada para retirada do restante da água régia e em seguida seco em estufa a 40°C durante 24 horas. Uma parte desse material seco era também submetida ao ensaio de combustão direta (LECO) para determinação do teor de enxofre residual, o qual resultou em valores bem próximos de zero validando, dessa forma, o método anterior.

3.1.2 Cimento

O cimento utilizado no estudo foi CP V-ARI (Alta Resistência Inicial - NBR 5733:1991) fornecido pela Companhia Nacional de Cimento. A caracterização físico-química do mesmo foi realizada pelo fabricante e seus valores estão apresentados na Tabela 3.6 bem como valores exigidos pela norma NBR 5733 (ABNT, 1991). O teor de enxofre total foi determinado por meio de combustão direta usando o equipamento LECO CS 632 do Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Metalurgia e de Materiais da UFMG.

Tabela 3.4 – Caracterização físico-química do cimento CP V – ARI utilizado comparativamente aos critérios da NBR 5733:1991.

Ensaaios Químicos				
ENSAIOS	METODOLOGIA	UNID.	RESULTADO	EXIGÊNCIAS
Resíduo Insolúvel - IR	ABNT NM 15/12	%	0,83	≤ 1,0
Perda ao Fogo - PF	ABNT NM 18/12	%	3,8	≤ 4,5
Óxido de Magnésio - MgO	ABNT NM 21/12	%	1,25	≤ 6,5
Trióxido de Enxofre - SO ₃	ABNT NM 16/12	%	2,65	≤ 4,5
Anidrido Carbônico - CO ₂	ABNT NM 20/12	%	2,53	≤ 3,0
Ensaaios Físicos				
ENSAIOS	METODOLOGIA	UNID.	RESULTADO	EXIGÊNCIAS
Área Específica (Blaine)	ABNT NM 76/98	cm ² /g	4.653	≥ 3.000
Massa Específica	ABNT NM 23/01	g/cm ³	3,06	não aplicável
Índice de finura - # 75 µm n° 200	ABNT NBR 11579/13	%	0,03	≤ 6,0
Resíduo na peneira #325	ABNT NBR 9202/85	%	0,41	não aplicável
Água de consistência normal	ABNT NM 43/03	%	31,5	não aplicável
Início de pega	ABNT NM 65/03	minutos	120	≥ 60
Fim de pega	ABNT NM 65/03	minutos	175	≤ 600
Expansibilidade à quente	ABNT NBR 11582/12	mm	0,00	≤ 5,0

Utilizou-se cimento CPV por não conter adições de escória ou pozolanas, não introduzindo assim mais uma variável. Além disso, esse cimento normalmente apresenta teores mais elevados de C₃S e C₃A o que contribui ainda mais para a ocorrência do ataque do sulfato.

3.1.3 Água

A água utilizada na fabricação das argamassas foi fornecida pela COPASA. O teor de SO_4 foi determinado por meio do ensaio de cromatografia de íons (APHA, 2012). Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Análises Instrumentais do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. A determinação dos ânions comuns em águas tais como o brometo, nitrato, nitrito, fosfato e sulfato, muitas vezes é desejável para se caracterizar a necessidade de tratamento específico para a mesma. Mais recentemente, a necessidade de medir a concentração de subprodutos de desinfecção, tais como cloratos e bromatos têm crescido bastante. Embora os métodos colorimétricos convencionais estejam disponíveis para a determinação individual de ânions, a cromatografia iônica fornece uma técnica rápida e segura para esta avaliação. Além disso, essa técnica dispensa o uso de reagentes tóxicos e permite uma distinção efetiva entre os óxi-íons de PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_2^- e NO_3^- .

3.2 Estudo das argamassas

3.2.1 Composição

A composição das argamassas seguiu as prescrições da norma NBR 15577 (ABNT, 2008): traço em massa 1:2,25 para cimento/agregado e relação água/cimento igual a 0,47. Porém, a granulometria do agregado utilizada foi conforme mostra a Tabela 3.5. O teor de cimento utilizado correspondeu a $645,8 \text{ kg/m}^3$. O agregado utilizado não foi saturado e a água de absorção não foi descontada.

3.2.2 Ensaio no estado fresco

A trabalhabilidade da argamassa com as proporções dos materiais no traço estabelecido foi avaliada por meio da determinação do índice de consistência normal conforme a norma NBR 7215 (ABNT, 1997). A Figura 3.10 ilustra o ensaio realizado. A argamassa apresentou boa trabalhabilidade com diâmetro de espalhamento igual a 265 mm. O ensaio foi realizado no Laboratório de Concreto do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da UFMG.



Figura 3.10 - Ensaio de consistência da argamassa no estado fresco conforme a norma NBR 7215(ABNT, 1997)

3.2.3 Moldagem e cura dos corpos de prova

Um total de 90 corpos de prova cilíndricos e 15 barras prismáticas foram moldados (Figura 3.11) conforme as normas NBR 5738 (ABNT, 2013) e NBR 15577 (ABNT, 2008), respectivamente. Os corpos de prova cilíndricos apresentam dimensões 50 x 100 mm e foram moldados para ensaios de resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral e análise da microestrutura. As barras prismáticas 25 x 25 x 300 mm foram moldados para análise da expansão e durante sua moldagem: um pino de aço inox era fixado em cada uma de suas extremidades (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Esse dispositivo permite um ncaixe adequado à ponteira do relógio medidor para avaliação mais precisa da expansão ao longo do tempo.



Figura 3.11 - Moldagem dos corpos de prova



Figura 3.12 – Pino de aço instalado no corpo de prova.

Por tratar-se de um grande número de corpos de prova, as moldagens foram feitas separadamente, em função da capacidade das argamassadeiras utilizadas. Os corpos de prova foram cobertos com placas de vidro (moldes cilíndricos) ou plástico (moldes prismáticos) para evitar a perda de umidade durante a cura que teve duração de 24 horas. Ao término da cura foram desmoldados e colocados nas condições de exposição que estão descritas no item 3.2.4.

3.2.4 Condições de Exposição

Imediatamente após serem retirados das fôrmas, os corpos de prova moldados foram expostos a três condições diferentes. A primeira, chamada de condição de referência, corresponde à câmara úmida com umidade relativa entre 95% e 100% e temperatura de aproximadamente $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. As outras condições de exposição foram a imersão dos corpos de prova numa solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), obtida a partir da diluição na proporção 30g de hidróxido de cálcio por litro de água. Essa solução foi colocada em dois tanques em temperaturas diferentes: temperatura ambiente e de $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Para cada condição de exposição foram utilizados 30 corpos de prova cilíndricos (50 x 100mm) e 5 barras prismáticas (25 x 25 x 300mm).

A escolha da situação de exposição em câmara úmida foi feita para simular o comportamento do concreto de barragens que ficam constantemente submersos ou em contato com alta umidade. A escolha pela imersão em solução de hidróxido de cálcio foi feita baseada na expectativa de formação de etringita secundária. Segundo MIN e MNGSHU (1994) apud LUZ (2005), se o

hidróxido de cálcio (CH) não estiver saturado na solução, a formação de etringita não resultará em expansão.

3.2.5 Ensaios no estado endurecido

• Expansão

A expansão das argamassas foi acompanhada por meio da medida do comprimento dos corpos de prova prismáticos em diversas idades, de acordo com a especificação LNEC E 251 (1985) do Laboratório Nacional de Engenharia Civil de Portugal com adaptações que serão explicadas no item 4.2.1. Um dia após a moldagem dos corpos de prova, realizou-se uma leitura do comprimento (denominando o comprimento inicial L_0) de cada uma das cinco barras moldadas para cada situação de exposição utilizando o equipamento apresentado na Figura 3.13. O comprimento básico de referência corresponde a uma barra padrão de alumínio (Figura 3.13a). Após a medida deste comprimento inicial, as barras foram submetidas às três condições distintas de exposição.

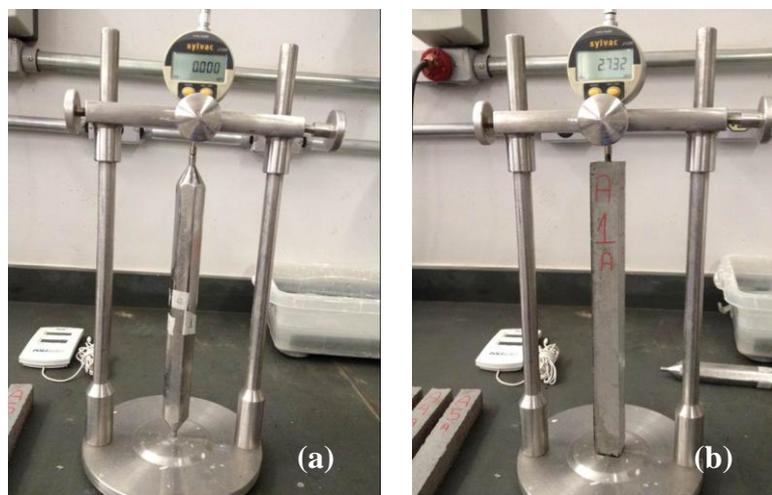


Figura 3.13 - Equipamento utilizado para medida da expansão (a) barra padrão (b) corpo de prova prismático.

Para minimizar algum efeito de retração que a alteração de umidade pudesse causar, as barras retiradas da câmara úmida eram envoltas em uma toalha muito molhada e colocadas em uma caixa plástica com tampa. Além disso, um umidificador de ar foi ligado ao lado do medidor de expansão para que a umidade ambiente se mantivesse alta e não houvesse retração das argamassas. As medidas de expansão foram realizadas dentro de uma capela de vidro (Figura 3.14) para evitar a perda de umidade. Para cada condição de exposição foram utilizadas 5 barras prismáticas.



Figura 3.14 – Local de realização das medições de expansão.

As barras de argamassa colocadas nas soluções de hidróxido de cálcio, tanto em temperatura ambiente quanto a 50°C , foram transportadas em caixa térmica tampada contendo um pouco da solução retirada do tanque de forma que ficassem submersas. Cada barra só era retirada da caixa no instante da medição e colocada de volta imediatamente após esta. Com esses cuidados, não foram observadas deformações de retração expressivas. Mesmo assim para eliminar alguma retração que a falta de umidade ambiente pudesse causar nas barras, as medidas de seus comprimentos também foram feitas num ambiente de umidade elevada devido à presença do umidificador de ar. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Análise experimental de Estruturas do Departamento de Engenharia de Estruturas da UFMG

Inicialmente os comprimentos das barras foram medidos semanalmente para avaliação da deformação de expansão. Depois de 60 dias de exposição, o intervalo de tempo entre as medidas foram maiores conforme tabelas de leitura de expansão mostradas no ANEXO.

A deformação de expansão de cada barra para cada idade foi avaliada pela seguinte equação:

$$\varepsilon = \frac{L_t - L_0}{L_0} \quad (3.1)$$

Onde:

L_t é o comprimento de cada barra ao fim dum certo tempo t de exposição, em mm;

L_0 é o comprimento inicial de cada barra, em mm; e

ε é a deformação específica da barra.

De acordo com a especificação LNEC E251 (1985), os agregados apresentam comportamento satisfatório quando ao final de um a dois meses de exposição em solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4), saturada com hidróxido de cálcio (30g/l) as deformações medidas não excedam 3×10^{-4} ou quando ao final de seis meses, essas deformações não ultrapassem 5×10^{-4} e as barras não apresentem fendilhamento.

• Resistência à compressão das argamassas

Para a obtenção de um valor de referência em cada condição de exposição, a resistência à compressão das argamassas foi avaliada conforme a norma NBR 7215(ABNT, 1997) na idade de 28 dias após a moldagem. Três corpos de prova foram utilizados para cada situação de exposição. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaio Especiais do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da UFMG. Para estes ensaios (Figura 3.15), utilizou-se uma prensa Pavitest modelo I-3022C com capacidade de 200 kN fabricada pela Contenco Indústria e Comércio. O ensaio foi conduzido sob controle de tensão com taxa igual a 0,8 MPa/segundo.



Figura 3.15 - Ensaio de resistência à compressão.

• Resistência à tração das argamassas

A avaliação da resistência à tração das argamassas para cada condição de exposição foi realizada com base na resistência à tração por compressão diametral NBR 7222 (ABNT, 2010). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Especiais do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da UFMG. Para cada idade avaliada e para cada condição de exposição foram empregados três corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 5 x 10 cm. A primeira idade correspondeu aos 28 dias após a moldagem. As demais idades foram selecionadas em função da deformação de expansão medida. Para estes ensaios, utilizou-se uma prensa INSTRON 5582 com capacidade de 100 kN (Figura 3.16). O ensaio foi conduzido sob controle de deslocamento com taxa igual a 0,25 mm/minuto.

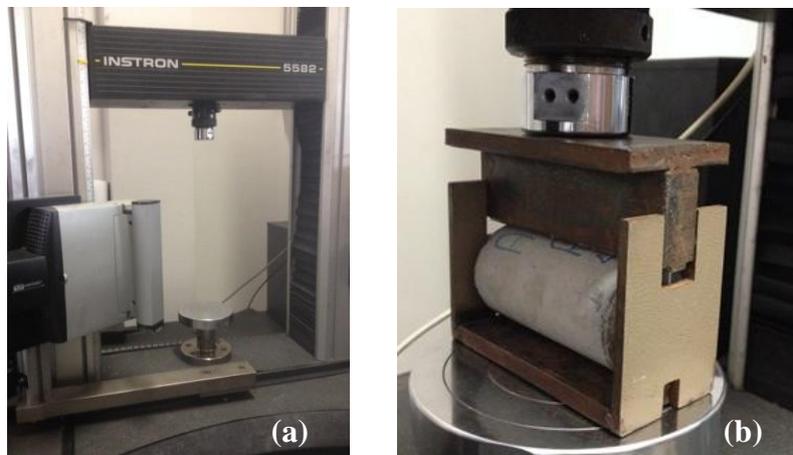


Figura 3.16 - Ensaio de resistência à tração por compressão diametral (a) máquina de ensaio (b) aparato utilizado no ensaio.

• Microestrutura

Para a análise da microestrutura das argamassas, três corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm foram moldados para cada uma das situações de exposição. Logo após a desforma, esses corpos de prova foram serrados de modo a se obter uma série de lâminas, conforme mostra a Figura 3.17. Estas lâminas foram colocadas de volta em cada condição de exposição de onde foram retiradas em determinadas datas para avaliação da microestrutura das argamassas. Os corpos de prova foram laminados no Laboratório de Tecnologia de Rochas do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.



Figura 3.17 - Corte dos corpos de prova para os ensaios de microestrutura

A análise da microestrutura das argamassas teve por objetivo avaliar, ao longo do tempo, os produtos de hidratação do cimento formados, a presença e o teor de pirita e de pirrotita, bem como os produtos expansivos formados a partir da oxidação desses sulfetos como monossulfato de alumínio de cálcio e/ou etringita.

Na avaliação da presença e dos teores de pirita e pirrotita foram utilizados os mesmos procedimentos empregados para a análise dos agregados. Uma pastilha de argamassa era moída e seca em estufa a 40°C por aproximadamente 24 horas para evaporação da água antes de se iniciar o processo de determinação dos teores de enxofre total, pirrotita e pirita. Para a dissolução e lixiviação utilizou-se a solução de ácido clorídrico 1:1 procurando-se garantir que toda pirrotita fosse dissolvida.

Para as argamassas expostas à solução de hidróxido de cálcio (30g/l), avaliações dos teores de enxofre na solução e no precipitado que se formou nesta solução também foram realizadas. Estas avaliações tinham como objetivo verificar a ocorrência de migração de compostos de enxofre das argamassas para a solução de hidróxido de cálcio. A cromatografia iônica foi utilizada para a determinação do teor de SO_4^{2-} na solução. O precipitado formado na solução do tanque foi seco em estufa a 40°C por aproximadamente 24 horas para eliminação da água antes da determinação do teor de enxofre por meio do ensaio de combustão direta utilizando o equipamento LECO.

Amostras das argamassas também foram analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons secundários no Centro de Microscopia da UFMG. Essa técnica forneceu imagens microscópicas da estrutura das argamassas, além de indicar a topografia existente no material. Através dela, foi possível identificar os materiais presentes, desde a morfologia da pasta até detalhes dos produtos formados pela hidratação do cimento, bem como a formação de produtos expansivos. Esses ensaios foram realizados no Centro de Microscopia da UFMG utilizando um microscópio eletrônico JEOL modelo JSM - 6360LV, acoplado a um espectrômetro por dispersão de energia (EDS – Energy Dispersive Spectrometry) para análise química qualitativa (Figura 3.18). As amostras de argamassa foram metalizadas com filme de carbono.



Figura 3.18 - Microscópio eletrônico JEOL modelo JSM - 6360LV

4

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

São apresentados e analisados neste item os resultados obtidos nesta pesquisa.

4.1 Caracterização dos Materiais

4.1.1 Agregado

A espectrometria Raman foi aplicada para caracterizar qualitativamente as amostras. As Figuras 4.1 a 4.4 apresentam os espectros padrão e os encontrados na espectroscopia RAMAN para a pirrotita e pirita. Os espectros encontrados nas amostras utilizadas nessa pesquisa se assemelham bastante aos espectros padrões referentes aos sulfetos analisados. Nesta análise de espectroscopia, observou-se uma ocorrência muito maior de pirrotita do que pirita, o que veio a ser confirmado nos ensaios de combustão direta.

O espectro da pirrotita tem como característica picos nas bandas espectrais 80 e 120 cm^{-1} e intensidade aproximadamente constante entre as bandas 220 e 300 cm^{-1} .

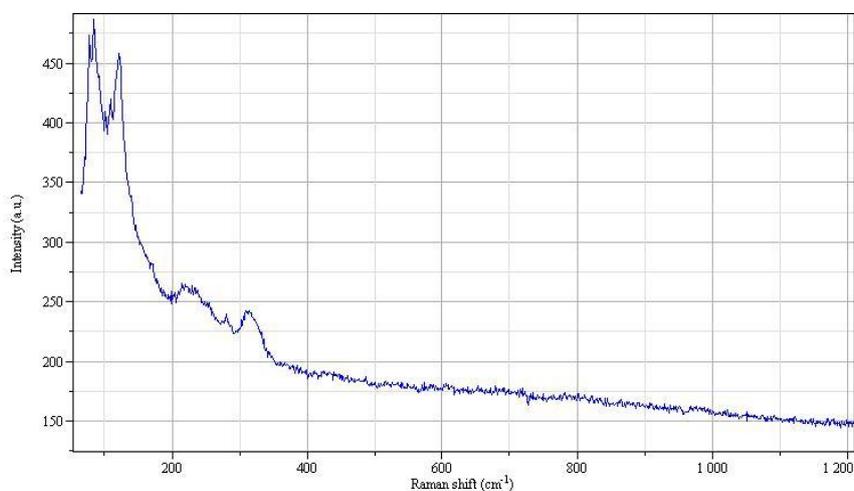


Figura 4.1 – Espectro de pirrotita padrão.

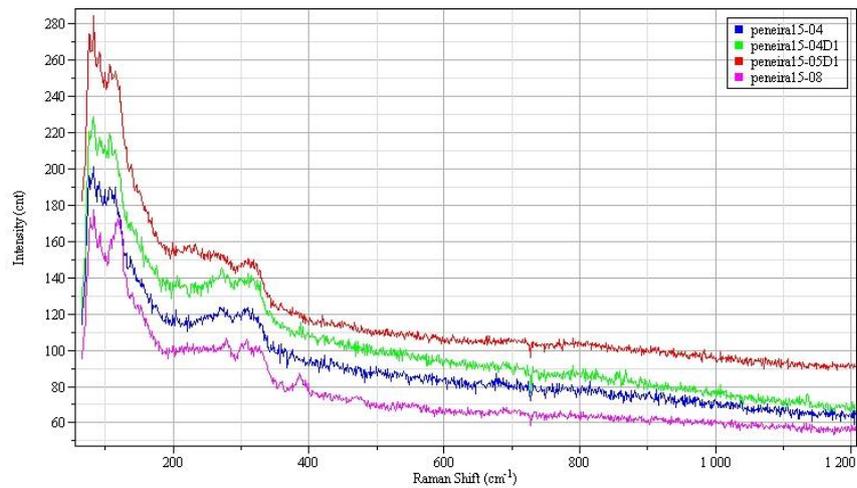


Figura 4.2 – Espectros de pirrotita encontradas em diferentes localizações numa mesma amostra do agregado da UHE de Irapé.

Os espectros encontrados nas amostras de rocha de Irapé, utilizadas nessa pesquisa, apresentaram picos entre 78 e 127 cm^{-1} e intensidade aproximadamente constante entre 196 e 300 cm^{-1} , assemelhando-se ao espectro padrão da pirrotita, comprovando a presença desse sulfeto na amostra.

O espectro da pirita é caracterizado pela presença de picos intensos e finos, típico de material bem cristalino (CALDEIRA et al., 2005). Esse sulfeto apresenta as suas principais bandas espectrais em 343, 379 e 430 cm^{-1} .

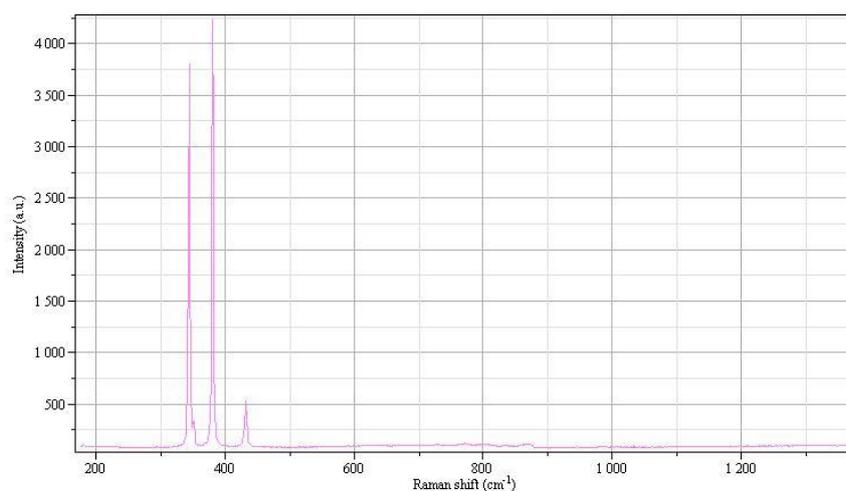


Figura 4.3 – Espectro de pirita padrão.

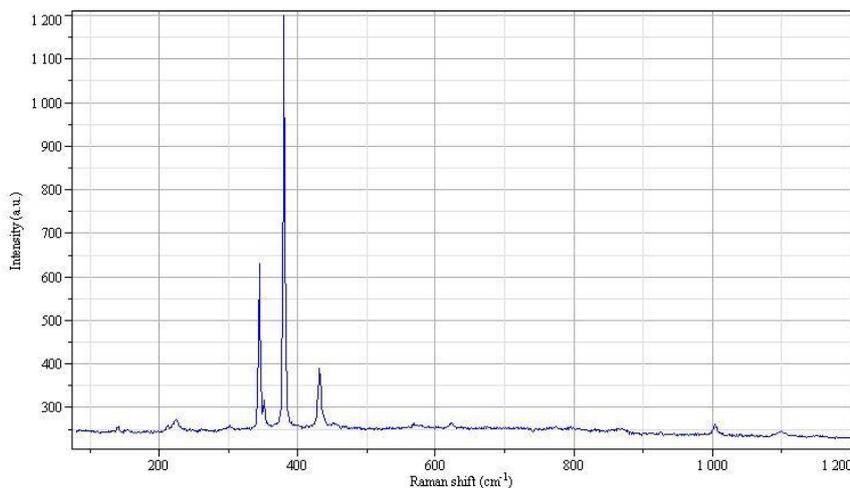


Figura 4.4 – Espectro de pirita do agregado da UHE de Irapé.

Os espectros encontrados apresentaram picos entre 352 e 440 cm^{-1} , assemelhando-se ao espectro padrão da pirita, o que comprova a presença do sulfeto na amostra.

A quantidade de enxofre do agregado foi investigada em uma amostra com granulometria formada pelas proporções de material retido em cada peneira utilizada na argamassa. Essa amostra foi moída até a obtenção de um pó de granulometria fina (aproximadamente 400 mesh), seca em estufa a 40°C por 24 horas e separada em quatro partes. Os resultados médios dos ensaios de combustão direta dos agregados realizados no LECO indicaram um teor total médio de enxofre igual a 2,02% para o agregado. Desse teor total médio 0,60% corresponde à pirita (material remanescente não dissolvido pelo ácido clorídrico) e o restante, ou seja, 1,42 %, correspondente à pirrotita. Verifica-se que os valores de porcentagem de sulfetos em relação à massa do agregado encontrados são maiores que quaisquer limites da Tabela 2.2 e que a quantidade de pirrotita é quatorze vezes maior que o estipulado pela norma europeia EN 12620:2008, a qual preconiza que, caso seja detectada pirrotita no agregado, o valor máximo de enxofre não deve ultrapassar 0,1%.

O relatório P&D 122 (CEMIG,2007) apresenta resultados de análises mineralógicas qualitativas e não quantitativas das fases pirita e pirrotita presentes no agregado de Irapé. Neste sentido, a metodologia utilizada neste estudo representa um avanço no sentido de separar os diferentes tipos de sulfeto de ferro. Outro ponto importante a ressaltar é a rapidez na quantificação do teor de enxofre por meio do ensaio de combustão direta.

4.1.2 Cimento

O resultado do teste de combustão direta realizada no LECO mostrou um teor de 1,07 % de enxofre total no cimento. Este valor foi condizente com o teor fornecido pelo fabricante do cimento, que nesse caso foi de 2,65% para o trióxido de enxofre (SO₃).

4.1.3 Água

A água da COPASA utilizada na fabricação das argamassas apresentou o teor médio de SO₄ igual a 25,7 mg/litro. Em função da relação molar para o SO₄, que estabelece que para cada 3mg/litro de SO₄ equivale a 1mg/litro de S, o teor de enxofre total foi calculado como sendo igual a 8,57mg/litro, ou seja 0,000857%.

4.2 Estudo das Argamassas

4.2.1 Expansão

A norma portuguesa LNEC E 251(1985) estipula limites de expansão para determinar se o comportamento do agregado, quanto à reatividade dos sulfatos, é adequado ou não na utilização em concretos. Esses limites são de 0,05 % de expansão ao final de seis meses de imersão de corpos de prova prismáticos (10 x10x 100 mm) de argamassas em solução de sulfato de sódio saturada de hidróxido de cálcio, ou de 0,03 % ao final de um a dois meses imersos na mesma solução.

Esses valores limites de expansão foram usados como referência na presente pesquisa, pois julgou-se que poderiam ser um ponto de partida. Porém, é válido ressaltar que as condições de moldagem e exposição das argamassas da norma portuguesa LNEC E 251 (1985) e as dessa pesquisa apresentam as seguintes diferenças:

- O agregado utilizado na argamassa da norma portuguesa deve possuir granulometria entre 600µm e 300µm, enquanto que o utilizado nessa pesquisa apresenta granulometria variada entre as peneiras 4,8mm e 0,10mm conforme Tabela 3.3;
- A relação água cimento da norma portuguesa é igual a 1 e o traço igual a 1:5, enquanto que na presente pesquisa foram utilizados relação água cimento igual a 0,47 e traço igual a 1:2,25 conforme NBR 15577 (ABNT, 2008);

- Com o objetivo de avaliar unicamente os efeitos causados pelo aporte interno de enxofre na argamassa, a solução de imersão utilizada nessa pesquisa contém apenas água e hidróxido de cálcio, diferentemente da solução utilizada pela norma portuguesa que proporciona um aporte de enxofre externo (solução saturada de sulfato de sódio).

Os valores médios das deformações de expansão das barras foram medidos até a idade de exposição de 327 dias para a condição de referência (câmara úmida), 320 dias para a condição de exposição do tanque contendo solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a temperatura ambiente e 313 dias para a condição de exposição do tanque contendo solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 50°C . Esses valores estão apresentados na Figura 4.5.

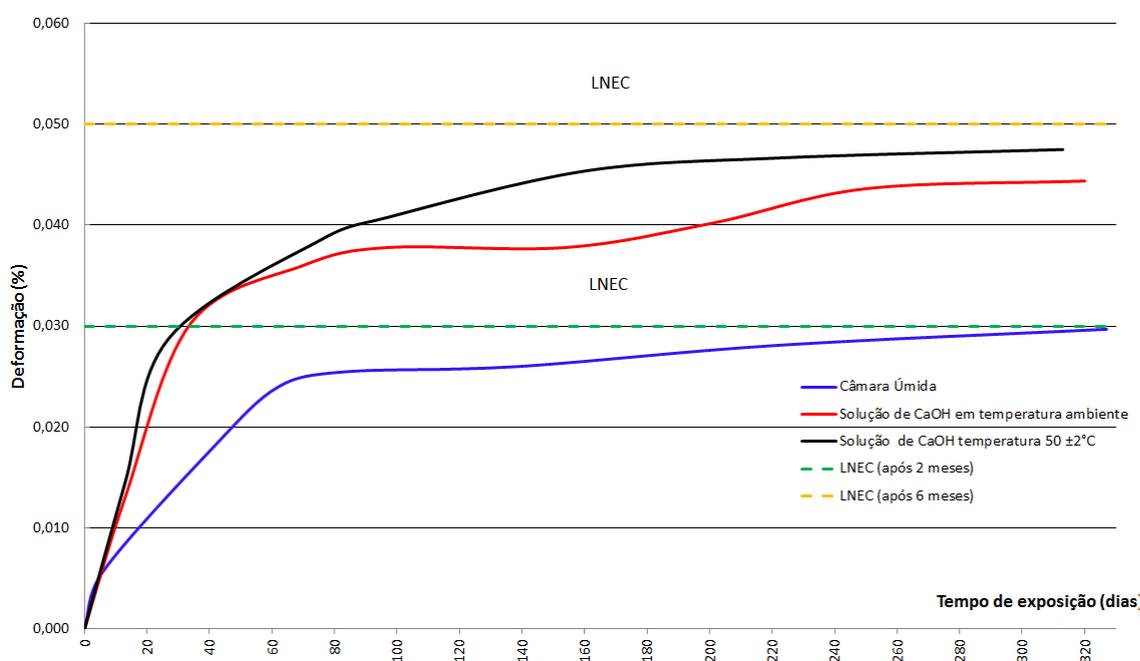


Figura 4.5 – Relação expansão versus tempo das argamassas nas três diferentes condições de exposição

A análise dessas deformações indica que as barras de referência (expostas em câmara úmida), até 328 dias de exposição não atingiram o valor de 0,03 % de deformação de expansão, porém encontram-se próximas desse valor. Para as argamassas submetidas à solução de hidróxido de cálcio, tanto em temperatura ambiente quanto a 50°C , as deformações de expansão superaram esse valor após 30 dias de exposição; no entanto, nenhuma fissuração foi observada nas barras independentemente da condição de exposição (Figura 4.6). Observou-se também que após 10 meses de experimento não foi ultrapassado o valor de 0,05 % em nenhum caso de exposição e que nenhuma barra apresentou deterioração aparente.

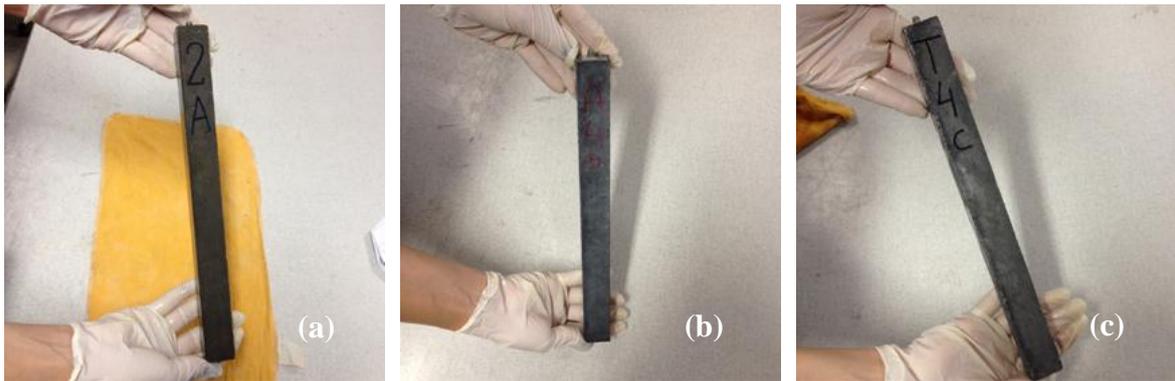


Figura 4.6 – Corpos de prova prismáticos das condições de exposição (a) câmara úmida – idade 327 dias (b) tanque de solução de Ca(OH)_2 temperatura ambiente – idade 320 dias (c) tanque de solução de Ca(OH)_2 50°C – idade 313 dias.

É válido ressaltar que para a leitura das expansões dos corpos de prova imersos na solução a 50°C foi necessário um ajuste nos valores para não se levar em conta a expansão causada pela temperatura. Calculou-se a expansão causada pela temperatura conforme equação 4.1.

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T \quad (4.1)$$

onde:

ε - expansão

α – coeficiente de dilatação térmica do concreto = 10^{-5}

ΔT – Variação de temperatura = $(50^\circ\text{C} - 27^\circ\text{C}) = 23^\circ\text{C}$ em média

Dessa forma obteve-se uma expansão média de 0,023% causada pela temperatura a qual foi subtraída do resultado da leitura de expansão, para que somente a expansão provocada pelas reações dos sulfetos fosse considerada.

4.2.2 Resistência das argamassas

As Tabelas 4.1e 4.2 apresentam respectivamente os resultados de resistência à compressão e de resistência à tração das argamassas expostas às três condições de exposição. A Figura 4.7 apresenta um corpo de prova após a realização do ensaio de tração.

Tabela 4.1 - Resistência à compressão das argamassas

Condição de exposição	Tempo de exposição (dias)	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (MPa)
Câmara úmida	27	41,7	1,89
Solução de hidróxido de cálcio em temperatura ambiente	27	38,5	2,12
Solução de hidróxido de cálcio a $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$	27	41,9	0,66

Tabela 4.2 - Resistência à tração das argamassas.

Condição de exposição	Tempo de exposição (dias)	Resistência média à tração (MPa)	Desvio padrão (MPa)
Câmara úmida	27	3,67	0,64
	327	4,34	0,41
Solução de hidróxido de cálcio em temperatura ambiente	27	3,78	0,27
	63	3,50	0,37
	320	4,42	0,37
Solução de hidróxido de cálcio a $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$	27	4,43	0,32
	63	4,84	0,25
	313	4,31	0,63

Para a resistência à compressão, os resultados para a idade de 27 dias de exposição apresentaram valores similares, independentemente das diferentes condições desta exposição. Já para a resistência à tração depois de 27 dias de exposição, os resultados demonstraram que a temperatura afetou de modo significativo essa resistência à tração proporcionando um acréscimo de aproximadamente 21%. A presença de aquecimento externo no concreto durante o estágio inicial das reações de hidratação afeta não somente a taxa de hidratação, mas também as características e quantidade dos produtos formados destas reações. Esses efeitos podem interferir no aumento de resistência inicial à tração. Com o passar do tempo, esse efeito é minimizado, visto que o aumento do tempo de exposição na solução de hidróxido de cálcio a 50°C não provocou mudança significativa nessa resistência à tração diferentemente do que ocorreu com as resistências à tração das argamassas submetidas às outras situações de exposição.



Figura 4.7 – Aspecto do corpo de prova após ensaio de resistência à tração.

4.2.3 Microestrutura

Inicialmente foi realizada uma estimativa teórica do teor de enxofre total com base nas análises químicas dos materiais constituintes e na proporção destes materiais na composição das argamassas. Este teor foi calculado conforme equação (4.2).

$$S_{argm}(\%) = \frac{[(c_c \times S_c) + (c_{ag} \times S_{ag}) + (c_{H_2O} \times S_{H_2O})]}{m_{argm}} \quad (4.2)$$

Sendo:

c_c - consumo de cimento (g);

c_{ag} - consumo de agregado (g);

c_{H_2O} - consumo de água (g);

S_{argm} – Teor teórico inicial de enxofre na argamassa (%);

S_c – Teor inicial de enxofre no cimento (%);

S_{ag} – Teor inicial de enxofre no agregado (%);

S_{H_2O} – Teor inicial de enxofre na água (%);

m_{argm} - Massa total da argamassa (g).

Para uma massa total de 3.003g, os quantitativos usados na composição das argamassas foram: consumo de cimento = 807,33g; consumo de agregado = 1.816,5g; consumo de água = 379,4g. Com base nos teores de enxofre medidos nos materiais constituintes e nas quantidades empregadas desses materiais, o valor teórico inicial de enxofre na argamassa S_{argn} é igual a 1,51%, sendo o resultado muito próximo ao obtido no ensaio de combustão direta de 1,50%.

As lâminas de argamassa de cada situação de exposição foram trituradas, lixiviadas e analisadas no ensaio de combustão direta. Os resultados estão apresentados nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 para cada condição de exposição respectivamente. Análises adicionais foram feitas nas soluções dos tanques e no material sólido que se depositou no fundo de cada tanque. Esses resultados estão mostrados nas Tabelas 4.6 a 4.9.

Tabela 4.3 - Teor de compostos de enxofre – Câmara úmida.

Idade (dias)	Enxofre total (%)	Teor de enxofre proveniente da pasta de cimento (%)	Teor de enxofre proveniente da Pirita (%)	Teor de enxofre proveniente da Pirrotita (%)
0	1,50	0,29	0,39	0,82
27	1,49	0,29	0,37	0,83
79	1,48	0,29	0,33	0,82
327	1,05	0,29	0,33	0,43

Tabela 4.4 - Teor de compostos de enxofre – Solução de Ca(OH)_2 em temperatura ambiente.

Idade (dias)	Enxofre total (%)	Teor de enxofre proveniente da pasta de cimento (%)	Teor de enxofre proveniente da Pirita (%)	Teor de enxofre proveniente da Pirrotita (%)
0	1,50	0,29	0,39	0,82
27	1,52	0,29	0,43	0,80
90	1,58	0,29	0,43	0,86
320	1,27	0,29	0,42	0,61

Tabela 4.5 - Teor de compostos de enxofre – Solução de Ca(OH)_2 na temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

Idade (dias)	Enxofre total (%)	Teor de enxofre proveniente da pasta de cimento (%)	Teor de enxofre proveniente da Pirita (%)	Teor de enxofre proveniente da Pirrotita (%)
0	1,50	0,29	0,39	0,82
27	1,62	0,29	0,37	0,96
63	1,72	0,29	0,43	1,00
313	1,34	0,29	0,42	0,63

Tabela 4.6 - Teor de compostos de enxofre da solução de Ca(OH)_2 na temperatura ambiente.

Idade (dias)	Sulfato – SO_4 (mg/l)	Enxofre - S (mg/l)	Enxofre - S (%)
0	43,43	14,48	0,01
27	46,00	15,33	0,01
313	50,42	16,81	0,02

Tabela 4.7 - Teor de compostos de enxofre da solução de Ca(OH)_2 na temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

Idade (dias)	Sulfato – SO_4 (mg/l)	Enxofre - S (mg/l)	Enxofre - S (%)
0	44,33	14,78	0,01
27	61,60	20,53	0,02
335	85,97	28,66	0,03

Tabela 4.8 - Teor de compostos de enxofre do sólido depositado no fundo do tanque com solução de Ca(OH)_2 na temperatura ambiente.

Idade (dias)	Enxofre - S (%)
0	< 0,01
27	0,04
343	0,08

Tabela 4.9 - Teor de compostos de enxofre do sólido depositado no fundo do tanque com solução de Ca(OH)_2 na temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

Idade (dias)	Enxofre - S (%)
0	< 0,01
27	0,03
335	0,10

Como o cálculo de porcentagem de enxofre é feito em relação à massa total da argamassa, pode-se estimar a quantidade de enxofre proveniente da pasta de cimento a partir do teor de enxofre encontrado no cimento (1,07%) e da proporção deste (27%) na massa total da argamassa. Como a quantidade de enxofre na água é muito pequena a sua contribuição foi desconsiderada. Esse cálculo resultou em uma contribuição aproximada de 0,29% de enxofre proveniente da pasta.

Em primeiro lugar, os resultados do teor inicial de enxofre total (1,5%) das argamassas medido no ensaio de combustão direta foram muito próximos do valor teórico calculado (1,51%) com base nos teores de enxofre medidos nos materiais constituintes e nas quantidades empregadas desses materiais nas argamassas. A análise dos valores apresentados nas tabelas 4.3 a 4.5 revela que a solução de hidróxido de cálcio e a temperatura alteram ligeiramente a cinética das reações de oxidação dos sulfetos de ferro e que o tempo é fator fundamental.

Outra observação importante é com relação à quantidade de pirita obtida após a lixiviação. Os valores de porcentagem de enxofre são calculados em relação à massa total e dessa forma os seguintes cálculos podem ser feitos:

$$\text{Massa de enxofre proveniente da água} = 379,4\text{g} \times 0,000857\% \approx 0$$

$$\text{Massa de enxofre proveniente do cimento} = 807,33\text{g} \times 1,07\% = 8,64\text{g}$$

$$\text{Massa de enxofre proveniente do agregado} = 1816,5\text{g} \times 2,02\% = 36,69\text{g}$$

Massa total de enxofre na argamassa = $8,64 + 36,69 = 45,33\text{g}$, o que corresponde a 1,51% da massa total da argamassa.

Analisando os valores acima, sabe-se que dos 2,02% de enxofre do agregado 0,60% é proveniente da pirita, ou seja, 30% de todo o enxofre do agregado é pirita. Constatou-se, então, que a porcentagem de enxofre proveniente da pirrotita é bem maior que a da pirita confirmando os resultados obtidos no relatório P&D 122 (CEMIG, 2007).

O valor esperado de enxofre proveniente da pirita na argamassa seria de $36,69\text{g} \times 30\% = 11,01\text{g}$, o que equivale a 0,37% da massa total da argamassa. Esse resultado é muito próximo dos valores medidos conforme mostram as tabelas 4.3 a 4.5, e se mantém praticamente constante ao longo do tempo de exposição.

Observa-se que nas últimas idades, o teor total de enxofre é menor em todos os casos. Essa redução se deu em função da lixiviação do enxofre que migrou para a solução no fundo dos tanques ou para o material depositado no fundo ou para o ar. Esse fato pode ser verificado pelo aporte de enxofre total observado na solução e no material depositado no fundo dos tanques nas idades acima de 300 dias. No caso da câmara úmida, acredita-se que a migração do enxofre se deu para o meio ambiente.

Na análise microscópica das argamassas foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificação da formação de etringita. Foram utilizadas amostras oriundas de fragmentos de ensaio de compressão diametral objetivando-se preservar ao máximo os produtos de expansão.

Os cristais de etringita apresentam várias morfologias dependendo das condições em que são formados, porém todas elas com estrutura interna semelhante. Dentre os principais fatores

condicionantes da morfologia das etringitas estão o pH do sistema e o espaço disponível para sua cristalização.

Sistemas com alta concentração de íons hidroxila podem apresentar etringitas como 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. Esses tipos de cristais de etringita são geralmente encontrados, em grandes quantidades, nos concretos severamente atacados, sendo considerados responsáveis pela expansão que causa a degradação (GOMIDES, 2009).

Por outro lado, a etringita formada em meio no qual a concentração de íons hidroxila é baixa pode ser caracterizada por grandes cristais alongados e delgados, com comprimentos entre 10 μm e 100 μm e diversas espessuras. Esses cristais não costumam causar expansão, podendo até promover um acréscimo de resistência no concreto (GOMIDES, 2009).

Em se tratando do mecanismo de expansão decorrente da formação de etringita, foi constatado, em pesquisa experimental, por Deng e Tang (1994) 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. Esses autores observaram ainda que o mecanismo de expansão depende principalmente da distribuição dos cristais na pasta de cimento. Quando os cristais são formados próximos às partículas, pode ocorrer expansão. Mas, se sua formação acontece próxima a vazios ou dentro de poros com baixa concentração de íons hidroxilas, pode resultar em pouca ou nenhuma expansão.

Na figura 4.8 observa-se uma deposição densa de etringita numa cavidade de argamassa; porém não aparenta se tratar de poros. Nas amostras mantidas em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ percebeu-se que a formação da etringita não se deu de forma homogênea, ou seja, não ocorreu em toda a amostra e sim em áreas localizadas demonstrando que na maior parte da amostra não ocorreu a aglomeração de cristais de etringita. Para melhor compreensão, a área ampliada na imagem está marcada por um quadro vermelho.

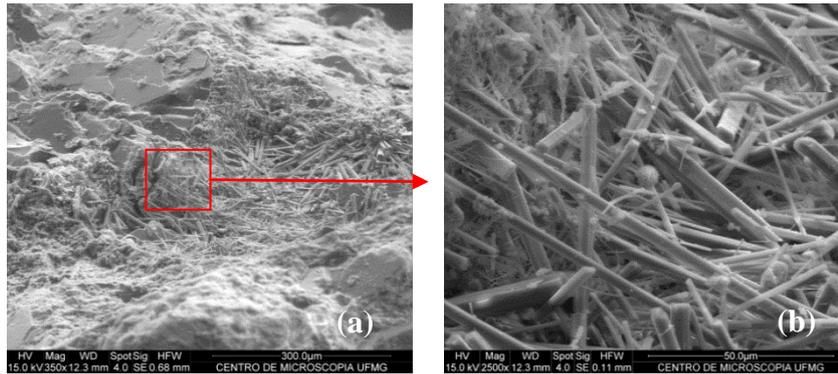


Figura 4.8 – Micrografia de amostra de argamassa mantida na solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ com idade de exposição de 245 dias (a) ampliação de 350 vezes (b) ampliação de 2.500 vezes.

Nas argamassas mantidas na câmara úmida (figura 4.9), foram observadas etringitas depositadas nos poros das argamassas mantidas em câmara úmida, mas provavelmente a quantidade formada ainda não foi suficiente para causar danos estruturais nos corpos de prova. Notou-se uma concentração maior de etringita nas amostras mantidas na câmara úmida do que nas amostras mantidas nas soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para melhor compreensão, as áreas ampliadas das imagens estão marcadas por quadros vermelhos.

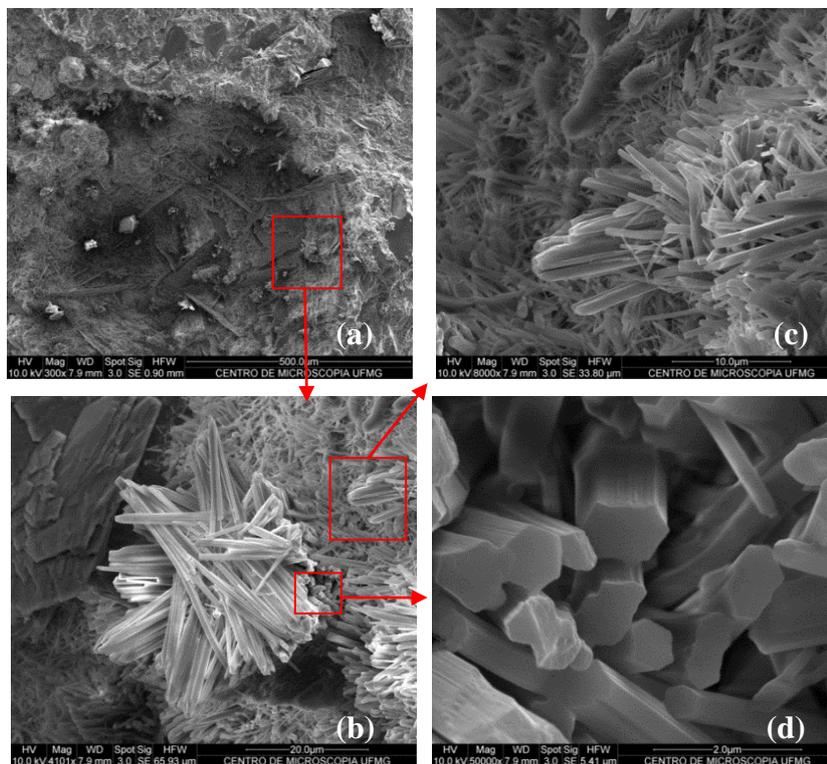


Figura 4.9 – Micrografia de amostra de argamassa mantida na câmara úmida com idade de exposição de 315 dias (a) ampliação de 300 vezes (b) ampliação de 410 vezes (c) ampliação de 8.000 vezes (d) ampliação de 50.000 vezes.

Comparando-se as imagens da figura 4.9 com os resultados dos ensaios de expansão percebe-se que as amostras da câmara úmida apresentaram grande quantidade de etringita formada apesar

das menores expansões em relação às argamassas da solução e as amostras do tanque a 50°C tiveram uma formação de etringita modesta mesmo apresentando maiores expansões. Nesse cenário percebe-se que a presença de oxigênio é fator preponderante na formação de etringita. Segundo Rodrigues *et al.* (2015), uma umidade de 100% ou perto de 100% podem não contribuir para a expansão, pois a reação de oxidação se torna muito lenta uma vez que a quantidade de difusão de oxigênio é insuficiente para acelerar a oxidação do sulfeto de ferro dos minerais.

5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O principal objetivo do estudo foi analisar o comportamento de argamassas fabricadas com agregados contendo compostos de enxofre monitorando a variação de porcentagem de enxofre nessas argamassas, a origem desse enxofre e o comportamento mecânico da argamassa. Os agregados utilizados foram extraídos de testemunhos de sondagens realizadas no maciço rochoso da área de implantação da Usina Hidrelétrica de Irapé.

Os corpos de prova de argamassa foram expostos a três condições de exposição distintas, câmara úmida a temperatura ambiente, solução de Ca(OH)_2 a temperatura ambiente e solução de Ca(OH)_2 a 50°C . A avaliação do desempenho estrutural foi realizada por meio de medidas de expansão ao longo do tempo, de acordo com a Especificação LNEC E 251 (1985) e da resistência à tração por compressão diametral. Foi verificada a resistência à compressão apenas a 27 dias de exposição para comparação de resistência inicial entre cada situação. Esta escolha se deu em função dos resultados apresentados por Faquineli (2010) que concluiu que a resistência à compressão de argamassas fabricadas com agregados sulfetados submetidos à câmara úmida não apresentam variação significativa na sua resistência à compressão e que as submetidas à solução de Ca(OH)_2 apresentam aumento da resistência à compressão. Este aumento pode ser considerado um efeito positivo e por isso optou-se por não acompanhar a evolução da resistência à compressão uma vez que a presente pesquisa investiga os efeitos deletérios nas argamassas e concretos fabricados com agregados contendo enxofre.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação química do teor total de enxofre por ensaio de combustão direta (LECO) foram realizados a fim de se obterem informações sobre a microestrutura das argamassas bem como a formação de produtos como a etringita.

5.1 Conclusões e contribuições

As contribuições e conclusões descritas neste capítulo estão intimamente ligadas às características das argamassas estudadas bem como nos resultados e análises apresentados no capítulo 4.

A principal contribuição deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia de lixiviação para dissolução de pirrotita em agregados e argamassas, garantindo a quantificação pelo processo de combustão direta de outros compostos restantes de enxofre (neste caso pirita) tanto em agregados quanto em argamassas após a dissolução da pirrotita. Outros pontos dessa pesquisa também se mostraram relevantes para a continuidade do estudo, como a determinação da granulometria mais adequada ao material de Irapé juntamente com a definição do traço; a possibilidade de acompanhamento ao longo do tempo da variação na quantidade de enxofre relativa a cada sulfeto (pirita e pirrotita) presentes na argamassa.

Os ambientes de exposição mostraram-se propícios à oxidação dos sulfetos. As argamassas expostas à câmara úmida apresentaram uma redução maior na quantidade de enxofre total que as argamassas imersas em soluções de Ca(OH)_2 . Por outro lado, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram uma maior formação de etringita nas argamassas submetidas à câmara úmida do que as imersas em solução. Essas diferenças revelam que o oxigênio é fator importante nesse processo.

Um aporte de enxofre das argamassas para o meio ocorreu nos casos de exposição na solução de Ca(OH)_2 , visto que os teores de enxofre nas soluções dos tanques e no pó acumulado no fundo desses aumentaram ao longo do tempo.

As argamassas imersas em solução de Ca(OH)_2 apresentaram expansões maiores que as expostas em câmara úmida. Porém, naquelas amostras a microscopia eletrônica de varredura revelou menor ocorrência de etringita. Essa discrepância pode ser devida à área de estudo muito pequena das amostras utilizadas na análise de microscopia. Em estudos futuros recomenda-se a análise de uma maior área das amostras.

A quantidade de pirita nas argamassas ao longo do tempo de exposição manteve-se praticamente constante nas três situações de exposição. Este resultado indica que os limites de enxofre em

agregados devem ser estipulados de acordo com o tipo de sulfeto de ferro presente no agregado, conforme preconiza a norma europeia EN12620:2008, a qual determina que caso seja detectada pirrotita no agregado, o valor máximo de enxofre não deve ultrapassar 0,1%.

5.2 Sugestões para estudos futuros

Para pesquisas futuras que sigam a mesma linha, sugere-se primeiramente a realização de ciclagens das argamassas para que haja aporte de oxigênio, ou seja, retiradas sistemáticas dessas amostras de dentro da solução para que passem por um período de secagem a temperatura ambiente e depois retornem para a solução. Esse tipo de exposição é comum aos concretos de barragens devido à oscilação dos níveis de água do reservatório.

A realização de ensaios mecânicos e avaliação da microestrutura após um período maior que 350 dias também são fatores a serem considerados.

6

REFERÊNCIAS

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI), ACI 201.2R-08: *Guide to Durable Concrete*, 2008.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI), ACI 318-11: *Bulding Code Requirements for Structural Concrete and Commentary*, Michigan, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), ASTM C1012/C1012M-10 *Standard Test Method for Lenght Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to Sulfate Solution*, West Conshohocken, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT),. NBR 7215: *Determinação da resistência à compressão*, Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT),. NBR NM 30 – Agregado miúdo – *Determinação da absorção de água*, Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT),. NBR 15577-4: *Agregados - Reatividade álcali-agregado Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado*, Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT),. NBR NM 52: *Agregado miúdo - determinação da massa específica (pelo frasco de Chapman)*, Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT),. NBR 7222: *Concreto e argamassa - determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova*, Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT),. NBR 5733: *Cimento Portland de alta resistência inicial* Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT),. NBR 5738: *Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova*, Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT),. NBR 6118: *Projeto de estruturas de concreto - Procedimento*, Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT),. NBR 12655: *Concreto de cimento Portland - Preparo, controle e aceitação - Procedimento*, Rio de Janeiro, 2015.

APHA., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22a edição, Washington DC, 2012.

ARAÚJO, G. S.; CHINCHÓN, J. S.; AGUADO, A. *Evaluation of the behavior of concrete gravity dams suffering from internal sulfate attack Comportamiento de presas de gravedad de hormigón*. Revista Ibracon de estruturas e materiais, v. 1, n. 1, p. 1–3, 2008.

AYORA, C., et al. *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.

BROMLEY, A., *A compendium of concrete aggregates used in Southwest England*, Petrolab, 2002. Disponível em:
<http://www.petrolab.co.uk/pdf/A%20compendium%20of%20concrete%20aggregates%20used%20in%20SW%20England_web.pdf> Acesso em: 16/12/2013.

CALDEIRA, C. L., et al., *Identificação de oxi-hidróxidos de ferro através de espectrometria micro-raman XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minério*. Natal-RN, ENTMME, 2005.

CASANOVA, I.; AGUADO, A.; AGULLÓ, L., *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.; 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.

CEMIG GERAÇÃO E TRANSMISSÃO S.A., UHE Irapé - P&D 122 - *Investigação do comportamento do concreto e da calda de cimento em contato com rocha sulfetada*, Relatório Final, Belo Horizonte, 2007.

CHINCHÓN, J. S. et al., *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-PAYÁ, S.; AGUADO, A.; CHINCHÓN, S., *A comparative investigation of the degradation of pyrite and pyrrhotite under simulated laboratory conditions*. Engineering Geology, v. 127, p. 75–80, 2012.

CINCOTTO, M. A., *Reações de Hidratação e Pozolânicas*. In: ISAIA, G. C. (Ed.). . *Concreto: Ciência e Tecnologia*, Vol 1. São Paulo: Ibracon, 2011.

COMMITTEE EUROPEAN OF NORMALIZATION, EN 12620 - *Aggregates for concrete*, Brussels , 2008.

CORRÊA, N. L. A. et al., *Recuperação da Barragem do Rio Descoberto*, PINI WEB, , 2003.

DENG, M.; TANG, M., *Formation and expansion of ettringite crystals*. Cement and Concrete Research, v.24, n.1, p. 119–126, 1994.

DHOLE, R. et al., *Sulfate resistance of mortar mixtures of high-calcium fly ashes and other pozzolans*. ACI Materials Journal, v. 108, n. 6, p. 645–654, 2011.

FAQUINELI, C. R., *Estudo da Reatividade de Agregados Contendo Sulfetos em Concretos e Argamassas*, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Estruturas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

FRASCÁ, M. H. B., *Rocha como Material de Construção*. In: ISAIA, G. C. (Ed.). . Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais Vol.1. São Paulo: IBRACON, 2010.

GOMIDES, M. D. J., *Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GOMIDES, M. DE J. *Ataque por sulfatos ao concreto compactado com rolo*, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia Civil, Universidade de Goiás, Goiânia, 2001.

GOMIDES, M. DE J. et al., *Investigação da Influência de Agregados Contendo Sulfetos Sobre as Propriedades Macroestruturais de Concretos* Investigation of the Influence of Aggregates Containing Sulfides on Macrostructural Properties of Concrete Introdução A motivação para investigar. 52º Congresso Brasileiro do Concreto. Fortaleza, IBRACON, n. 1, p. 1–16, 2010.

GOMIDES, M. J. et al., *Study of Aggregates with Sulphides in Cement Composites* Estudo de Agregados contendo Sulfetos em Compósitos de Cimento Revista IBRACON de Materiais. v. 3, n. 1, p. 29–38, 2007.

HASPARYK, N. P. et al., *Metodologias Empregadas na Investigação do Teor de Sulfetos, Florianópolis*, CITENEL - Anais do III Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica, , 2005.

JORIO, A.; DANTAS, M. S; PIMENTA, M., *A espectrometria raman*, Notas de Aula, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL (LNEC), E 251. Especificação E 251: Inertes para argamassas e betões - Ensaio de reactividade com os sulfatos em presença de hidróxido de cálcio, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1985.

LIMA, A. L. C., *Influência da Presença de Sulfetos na Implantação da UHE Irapé - Vale do Jequitinhonha* - Minas Gerais. p. 229, 2009.

LIMA, M. G., *Ações do Meio Ambiente sobre as Estruturas de Concreto*. In: ISAIA, G. C. (Ed.). . Concreto: Ciência e Tecnologia, Vol 1. São Paulo: Ibracon, 2011.

LORENZEN, L., *Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment*. Minerals Engineering, v. 8, n. 3, p. 247–256, 1995.

LUZ, C. A., *Comportamento do cimento sulfo- aluminoso (csa) e da cinza pesada (czp) no tratamento de resíduos : fosfogesso e loda* Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MAGALHÃES, A. G., *Durabilidade, Patologia e Recuperação das Construções de Concreto Armado*, Notas de Aula, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

MEDEIROS, M. H. F.; ANDRADE, J. J. O.; HELENE, P., *Durabilidade e Vida Útil das Estruturas de Concreto*. In: ISAIA, G. C. (Ed.). . *Concreto: Ciência e Tecnologia*, Vol 1. São Paulo: IBRACON, 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M., *Concreto: microestrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: IBRACON, 2008.

NASDALA, L. et al., *Laser Raman micro-Spectroscopy in Mineralogical Research*. The Americas Microscopy and analysis, 2001.

NETO, C. S., *Agregados Naturais, Britados e Artificiais para Concreto*. In: ISAIA, G. C (Ed.). . *Concreto: Ciência e Tecnologia*, Vol 1. São Paulo: IBRACON, 2011.

PAULON, V.; KIRCHHEIM, A. P., *Nanoestrutura e Microestrutura do Concreto Endurecido*. In: (Ed.). . *Concreto: Ciência e Tecnologia*, Vol 1. São Paulo: IBRACON, 2011.

PRISZKULNIK, S., *Ações Físicas e Químicas de Degradação do Concreto*. In: ISAIA, G. C (Ed.). . *Concreto: Ciência e Tecnologia*, Vol 2. São Paulo: [s.n.].

RODRIGUES, A. et al., *A new accelerated mortar bar test to asses the potencial deleterious effect of sulfide-bearing aggregate in concrete*. *Cement and Concrete Research*, 73, p. 96–110, 2015.

SOARES, A. M. et al., *Rio Descoberto Dam: Water Suplly System for Brasília City - Brazil - rehabilitation and Performance* Montreal, Canada, Anais do 21st Congress des Grands Barrages, Commission Internationale des Grands Barrages, , 2003.

TAYLOR, H. F. W., *Cement Chemistry*. London: Thomas Telford, 1997.

ANEXO

LEITURAS DE EXPANSÃO DAS BARRAS DE REFERÊNCIA (R)- CÂMARA ÚMIDA

COMPRIMENTO BARRA DE REFERÊNCIA = 295mm

DATA DA MOLDAGEM 19/08/2014

DATA	20/ago	26/ago	30/set	21/out	11/nov	05/jan	30/mar	13/jul
IDADE (dias)	1	7	42	63	84	139	223	328
TEMPO DE EXPOSIÇÃO	0	6	41	62	83	138	222	327
TEMPERATURA AMBIENTE °C	22,6	22,9	27,2	25,8	24,3	28,4	26,0	20,0
UMIDADE DO AR (%)	50,0	54,0	53,0	53,0	63,0	85,0	80,0	93,0
1A	1,884	1,897	1,948	1,957	1,973	1,956	1,973	1,981
1B	1,893	1,900	1,959	1,964	1,977	1,963	1,978	1,986
1C	1,896	1,900	1,953	1,960	1,979	1,959	1,974	1,981
1D	1,912	1,897	1,951	1,958	1,986	1,958	1,975	1,983
MÉDIA R1	1,896	1,899	1,953	1,960	1,979	1,959	1,975	1,983
COMPRIMENTO (mm)	296,896	296,899	296,953	296,960	296,979	296,959	296,975	296,983
EXPANSÃO (%)	0,000	0,001	0,019	0,021	0,028	0,021	0,027	0,029
2A	2,574	2,585	2,629	2,635	2,644	2,643	2,653	2,661
2B	2,571	2,581	2,626	2,631	2,640	2,638	2,649	2,656
2C	2,572	2,583	2,629	2,633	2,644	2,641	2,653	2,657
2D	2,571	2,583	2,624	2,629	2,640	2,639	2,650	2,659
MÉDIA R2	2,572	2,583	2,627	2,632	2,642	2,640	2,651	2,658
COMPRIMENTO (mm)	297,572	297,583	297,627	297,632	297,642	297,640	297,651	297,658
EXPANSÃO (%)	0,000	0,004	0,018	0,020	0,024	0,023	0,027	0,029
3A	2,424	2,446	2,490	2,492	2,505	2,497	2,512	2,519
3B	2,427	2,448	2,488	2,494	2,509	2,496	2,510	2,516
3C	2,426	2,444	2,482	2,486	2,506	2,493	2,508	2,516
3D	2,429	2,444	2,485	2,488	2,502	2,493	2,510	2,515
MÉDIA R3	2,427	2,446	2,486	2,490	2,506	2,495	2,510	2,517
COMPRIMENTO (mm)	297,427	297,446	297,486	297,490	297,506	297,495	297,510	297,517
EXPANSÃO (%)	0,000	0,006	0,020	0,021	0,027	0,023	0,028	0,030
4A	2,016	2,044	2,079	2,073	2,083	2,078	2,094	2,097
4B	2,033	2,051	2,085	2,081	2,089	2,082	2,094	2,100
4C	2,019	2,043	2,083	2,081	2,089	2,082	2,096	2,102
4D	2,027	2,049	2,088	2,086	2,097	2,085	2,099	2,102
MÉDIA R4	2,024	2,047	2,084	2,080	2,090	2,082	2,096	2,100
COMPRIMENTO (mm)	297,024	297,047	297,084	297,080	297,090	297,082	297,096	297,100
EXPANSÃO (%)	0,000	0,008	0,020	0,019	0,022	0,020	0,024	0,026
5A	1,033	1,064	1,103	1,110	1,123	1,116	1,127	1,136
5B	1,034	1,064	1,101	1,110	1,120	1,117	1,128	1,133
5D	1,039	1,069	1,110	1,117	1,131	1,123	1,132	1,141
5D	1,040	1,068	1,112	1,119	1,135	1,124	1,134	1,142
MÉDIA R5	1,037	1,066	1,107	1,114	1,127	1,120	1,130	1,138
COMPRIMENTO (mm)	296,037	296,066	296,107	296,114	296,127	296,120	296,130	296,138
EXPANSÃO (%)	0,000	0,010	0,024	0,026	0,031	0,028	0,032	0,034
IDADE (dias)	1	7	42	63	84	139	223	328
MÉDIA EXPANSÃO (%)	0,000	0,006	0,020	0,022	0,026	0,023	0,027	0,030

**LEITURAS DE EXPANSÃO DAS BARRAS EM SOLUÇÃO DE CAL A
TEMPERATURA AMBIENTE (A)**

COMPRIMENTO BARRA DE REFERÊNCIA = 295mm

DATA DA MOLDAGEM 26/08/2014

DATA	27/ago	09/set	30/set	05/nov	02/dez	28/jan	16/mar	04/mai	13/jul
IDADE (dias)	1	14	35	71	98	155	202	251	321
TEMPO DE EXPOSIÇÃO	0	13	34	70	97	154	201	250	320
TEMPERATURA AMBIENTE °C	24,0	22,2	27,2	27,4	23,7	25,2	26,5	22,0	20,0
UMIDADE DO AR (%)	53,0	51,0	53,0	70,0	81,0	83,0	90,0	91,0	96,0
1A	2,731	2,774	2,821	2,835	2,840	2,843	2,851	2,864	2,862
1B	2,715	2,757	2,806	2,814	2,822	2,826	2,831	2,842	2,843
1C	2,714	2,762	2,805	2,815	2,820	2,825	2,831	2,844	2,844
1D	2,699	2,740	2,797	2,804	2,810	2,817	2,820	2,832	2,838
MÉDIA R1	2,715	2,758	2,807	2,817	2,823	2,828	2,833	2,846	2,847
COMPRIMENTO (mm)	297,715	297,758	297,807	297,817	297,823	297,828	297,833	297,846	297,847
EXPANSÃO (%)	0,000	0,015	0,031	0,034	0,036	0,038	0,040	0,044	0,044
2A	0,451	0,491	0,543	0,544	0,546	0,549	0,559	0,572	0,571
2B	0,453	0,490	0,539	0,545	0,548	0,550	0,561	0,573	0,571
2C	0,445	0,483	0,536	0,537	0,540	0,541	0,552	0,565	0,563
2D	0,464	0,500	0,549	0,549	0,550	0,552	0,563	0,575	0,575
MÉDIA R2	0,453	0,491	0,542	0,544	0,546	0,548	0,559	0,571	0,570
COMPRIMENTO (mm)	295,453	295,491	295,542	295,544	295,546	295,548	295,559	295,571	295,570
EXPANSÃO (%)	0,000	0,013	0,030	0,031	0,031	0,032	0,036	0,040	0,040
3A	-0,448	-0,418	-0,372	-0,370	-0,362	-0,358	-0,355	-0,342	-0,334
3B	-0,441	-0,412	-0,365	-0,363	-0,357	-0,353	-0,350	-0,336	-0,332
3C	-0,450	-0,423	-0,378	-0,375	-0,369	-0,365	-0,361	-0,346	-0,337
3D	-0,443	-0,417	-0,368	-0,368	-0,361	-0,356	-0,352	-0,339	-0,334
MÉDIA R3	-0,446	-0,418	-0,371	-0,369	-0,362	-0,358	-0,355	-0,341	-0,334
COMPRIMENTO (mm)	294,555	294,583	294,629	294,631	294,638	294,642	294,646	294,659	294,666
EXPANSÃO (%)	0,000	0,010	0,025	0,026	0,028	0,030	0,031	0,036	0,038
4A	3,767	3,808	3,854	3,860	3,864	3,868	3,877	3,886	3,887
4B	3,764	3,805	3,850	3,854	3,859	3,863	3,875	3,885	3,885
4C	3,768	3,805	3,853	3,857	3,863	3,868	3,878	3,889	3,888
4D	3,770	3,807	3,857	3,861	3,865	3,871	3,881	3,891	3,891
MÉDIA R4	3,767	3,806	3,854	3,858	3,863	3,868	3,878	3,888	3,888
COMPRIMENTO (mm)	298,767	298,806	298,854	298,858	298,863	298,868	298,878	298,888	298,888
EXPANSÃO (%)	0,000	0,013	0,029	0,030	0,032	0,034	0,037	0,040	0,040
5A	2,501	2,544	2,589	2,599	2,604	2,607	2,613	2,624	2,625
5B	2,500	2,542	2,589	2,596	2,605	2,609	2,614	2,625	2,625
5D	2,498	2,537	2,587	2,592	2,598	2,602	2,608	2,622	2,620
5D	2,505	2,542	2,589	2,595	2,601	2,607	2,614	2,626	2,626
MÉDIA R5	2,501	2,541	2,589	2,596	2,602	2,606	2,612	2,624	2,624
COMPRIMENTO (mm)	297,501	297,541	297,589	297,596	297,602	297,606	297,612	297,624	297,624
EXPANSÃO (%)	0,000	0,014	0,029	0,032	0,034	0,035	0,037	0,041	0,041
IDADE (dias)	1	14	35	71	98	155	202	251	321
MÉDIA EXPANSÃO (%)	0,000	0,013	0,029	0,031	0,032	0,034	0,036	0,040	0,041

LEITURAS DE EXPANSÃO DAS BARRAS EM SOLUÇÃO DE CAL A
TEMPERATURA 50°C (T)

COMPRIMENTO BARRA DE REFERÊNCIA = 295mm

DATA DA MOLDAGEM 02/09/2014

DATA	03/set	16/set	30/set	18/nov	09/dez	10/fev	13/abr	13/jul
IDADE (dias)	1	14	28	77	98	161	223	314
TEMPO DE EXPOSIÇÃO	0	13	27	76	97	160	222	313
TEMPERATURA TANQUE °C	24,0	47,0	47,0	52,5	49,0	48,5	48,0	47,0
UMIDADE DO AR (%)	51,0	50,0	53,0	52,0	95,0	96,0	98,0	96,0
3A	4,320	4,510	4,479	4,516	4,507	4,520	4,520	4,527
3B	4,320	4,494	4,480	4,514	4,508	4,521	4,521	4,528
3C	4,322	4,478	4,481	4,517	4,510	4,521	4,521	4,530
3D	4,322	4,471	4,482	4,518	4,510	4,520	4,521	4,528
MÉDIA R3	4,321	4,488	4,481	4,516	4,509	4,521	4,521	4,528
COMPRIMENTO (mm)	299,321	299,488	299,481	299,516	299,509	299,521	299,521	299,528
EXPANSÃO ΔT (%)	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023
EXPANSÃO (%)	0,000	0,033	0,030	0,042	0,040	0,044	0,044	0,046
4A	2,044	2,151	2,203	2,228	2,227	2,237	2,259	2,261
4B	2,046	2,150	2,206	2,232	2,230	2,242	2,264	2,266
4C	2,045	2,146	2,204	2,230	2,230	2,241	2,261	2,265
4D	2,047	2,148	2,207	2,232	2,232	2,242	2,261	2,264
MÉDIA R4	2,046	2,149	2,205	2,231	2,230	2,241	2,261	2,264
COMPRIMENTO (mm)	297,046	297,149	297,205	297,231	297,230	297,241	297,261	297,264
EXPANSÃO ΔT (%)	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023
EXPANSÃO (%)	0,000	0,012	0,031	0,039	0,039	0,043	0,050	0,051
5A	2,513	2,612	2,670	2,699	2,701	2,711	2,716	2,723
5B	2,519	2,614	2,675	2,703	2,706	2,718	2,726	2,728
5D	2,520	2,616	2,675	2,705	2,709	2,723	2,726	2,730
5D	2,520	2,611	2,676	2,707	2,712	2,726	2,732	2,732
MÉDIA R5	2,518	2,613	2,674	2,704	2,707	2,720	2,725	2,728
COMPRIMENTO (mm)	297,518	297,613	297,674	297,704	297,707	297,720	297,725	297,728
EXPANSÃO ΔT (%)	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023
EXPANSÃO (%)	0,000	0,009	0,029	0,039	0,041	0,045	0,047	0,048
IDADE (dias)	1	14	28	77	98	161	223	314
MÉDIA EXPANSÃO (%)	0,000	0,018	0,030	0,040	0,040	0,044	0,047	0,048

Nota: Os corpos de prova 1 e 2 apresentaram defeitos de concretagem e por isso não foram utilizados para medidas de expansão.

LEITURAS QUANTIDADE DE ENXOFRE AGREGADO

AMOSTRA	DATA	n° LECO	% S total
AGREGADO	08/05/14	203	1,75
AGREGADO	20/11/14	911	2,12
AGREGADO	12/01/15	1296	1,95
AGREGADO	12/01/15	1297	2,01
AGREGADO	12/01/15	1298	2,00
AGREGADO	10/02/15	1	1,86
AGREGADO	30/03/15	688	2,06
AGREGADO	30/03/15	689	2,19
AGREGADO	30/03/15	690	2,27
AGREGADO			2,02
			0,16

LEITURAS QUANTIDADE DE ENXOFRE ARGAMASSADE REFERÊNCIA (R)- CÂMARA ÚMIDA

AMOSTRA	DATA	n° LECO	% S total
R28	23/09/14	860	1,51
R28	20/11/14	912	1,72
R28	10/02/15	276	1,46
R28	12/01/15	1299	1,52
R28	12/01/15	1300	1,50
R28	10/02/15	277	1,49
R28	12/01/15	1301	1,49
R28	10/02/15	358	1,49
R28	10/02/15	359	1,42
R 28 dias			1,49
			0,03
R80	20/11/14	1101	1,16
R80	12/01/15	1302	1,39
R80	12/01/15	1303	1,45
R80	12/01/15	1304	1,49
R 80 dias			1,44
			0,05
R325	21/07/15	1232	1,21
R325	21/07/15	1232	1,21
R325	21/07/15	1233	1,23
R325	21/07/15	1233	1,21
R325	21/07/15	1234	1,29
R325	21/07/15	1234	1,33
R 325 dias			1,05
			0,51

**LEITURAS QUANTIDADE DE ENXOFRE ARGAMASSA EM SOLUÇÃO DE CAL A
TEMPERATURA AMBIENTE (A)**

AMOSTRA	DATA	n° LECO	% S total
A28	10/02/15	278	1,54
A28	12/01/15	1304	1,54
A28	12/01/15	1306	1,48
A28	12/01/15	1307	1,55
A28	10/02/15	360	1,40
A28	10/02/15	361	1,45
A28			1,49
			0,06
A64	20/11/14	1076	1,69
A64	10/02/15	279	1,74
A64	12/01/15	1308	1,58
A64	12/01/15	1309	1,58
A64	12/01/15	13010	1,59
A64			1,58
			0,07
A91	12/01/15	1311	1,57
A91	12/01/15	1312	1,56
A91	12/01/15	1313	1,62
A91			1,58
			0,03
A317	21/07/15	1235	1,32
A317	21/07/15	1235	1,26
A317	21/07/15	1236	1,26
A317	21/07/15	1236	1,15
A317	21/07/15	1237	1,40
A317	21/07/15	1237	1,25
A317			1,27
			0,08

**LEITURAS QUANTIDADE DE ENXOFRE ARGAMASSA EM SOLUÇÃO DE CAL A
TEMPERATURA 50°C (T)**

AMOSTRA	DATA	n° LECO	% S total
T28	10/02/15	280	1,69
T28	12/01/15	1314	1,57
T28	12/01/15	1315	1,59
T28	12/01/15	1316	1,71
T28	10/02/15	362	1,50
T28	10/02/15	363	1,53
T28			1,60
			0,08
T64	10/02/15	281	1,82
T64	12/01/15	1317	1,66
T64	12/01/15	1318	1,66
T64	12/01/15	1319	1,74
T64			1,72
			0,08
T84	12/01/15	1320	1,79
T84	12/01/15	1321	1,80
T84	12/01/15	1322	1,79
T84	10/02/15	364	1,84
T84	10/02/15	365	1,81
T84			1,81
			0,02
T311	21/07/15	1238	1,32
T311	21/07/15	1238	1,37
T311	21/07/15	1239	1,44
T311	21/07/15	1239	1,4
T311	21/07/15	1240	1,20
T311	21/07/15	1240	1,28
T28			1,34
			0,09

LEITURAS QUANTIDADE DE ENXOFRE AGREGADO LIXIVIADO COM SOLUÇÃO DE HCL 1:1

AMOSTRA	DATA DA LIXIVIAÇÃO	N° LECO	TIPO LIXIVIAÇÃO	MASSA INICIAL (g)	MASSA FILTRO (g)	MASSA SECA APÓS LIX + FILTRO (g)	MASSA SECA APÓS LIX(g)	MASSA DISSOLVIDA (g) (PIRROTITA)	% MASSA DISSOLVIDA (g)	% ENXOFRE PIRITA - LECO NA AMOSTRA LIXIVIADA	ENXOFRE PIRITA EM MASSA (g) NA AMOSTRA LIXIVIADA	% ENXOFRE PIRITA - AJUSTADO PARA MASSA NÃO LIXIVIADA
AGREGADO	01/10/2014	921	SIMPLES	1,800	1,064	2,839	1,775	0,025	1,39	0,51	0,0091	0,50
AGREGADO-A	11/12/2014	1270	SIMPLES	2,005	1,072	2,770	1,698	0,307	15,31	0,42	0,0071	0,36
AGREGADO-B	11/12/2014	1271	SIMPLES	2,010	1,094	2,807	1,713	0,297	14,78	0,46	0,0079	0,39
AGREGADO a	05/08/2015	1504	SIMPLES	1,003	1,090	1,990	0,900	0,103	10,27	0,62	0,0056	0,56
AGREGADO a	05/08/2015	1504	SIMPLES	1,003	1,090	1,990	0,900	0,103	10,27	0,55	0,0050	0,49
AGREGADO b	05/08/2015	1505	SIMPLES	1,008	1,008	1,920	0,912	0,096	9,52	0,59	0,0054	0,53
AGREGADO b	05/08/2015	1505	SIMPLES	1,008	1,008	1,920	0,912	0,096	9,52	0,62	0,0057	0,56
AGREGADO c	05/08/2015	1506	SIMPLES	1,002	1,013	1,917	0,904	0,098	9,78	0,69	0,0062	0,62
AGREGADO c	05/08/2015	1506	SIMPLES	1,002	1,013	1,917	0,904	0,098	9,78	0,62	0,0056	0,56
AGREGADO d	05/08/2015	1507	SIMPLES	1,008	1,026	1,930	0,904	0,104	10,32	0,75	0,0068	0,67
AGREGADO d	05/08/2015	1507	SIMPLES	1,008	1,026	1,930	0,904	0,104	10,32	0,64	0,0058	0,57
AGREGADO 1270	05/08/2015	1510	SIMPLES	2,005	1,072	2,770	1,698	0,307	15,31	0,23	0,0039	0,19
AGREGADO 1270	05/08/2015	1510	SIMPLES	2,005	1,072	2,770	1,698	0,307	15,31	0,22	0,0037	0,19
AGREGADO 1271	05/08/2015	1511	SIMPLES	2,010	1,094	2,807	1,713	0,297	14,78	0,17	0,0029	0,14
AGREGADO 1271	05/08/2015	1511	SIMPLES	2,010	1,094	2,807	1,713	0,297	14,78	0,17	0,0029	0,14

LEITURAS QUANTIDADE DE ARGAMASSA DE REFERÊNCIA EXPOSTA A CÂMARA ÚMIDA (R) LIXIVIADA COM SOLUÇÃO DE HCL 1:1

N° LECO	TIPO LIXIVIAÇÃO	MASSA INICIAL (g)	MASSA FILTRO (g)	MASSA SECA APÓS LIX + FILTRO (g)	MASSA SECA APÓS LIX(g)	MASSA DISSOLVIDA (g) (PIRROTITA)	% MASSA DISSOLVIDA (g)	% ENXOFRE PIRITA - LECO NA AMOSTRA LIXIVIADA	ENXOFRE PIRITA EM MASSA (g) NA AMOSTRA LIXIVIADA	% ENXOFRE PIRITA - AJUSTADO PARA MASSA NÃO LIXIVIADA
922	SIMPLES	1,055	1,064	1,738	0,674	0,381	36,11	0,51	0,0034	0,33
1108	SIMPLES	2,005	1,034	2,241	1,207	0,798	39,80	0,62	0,0075	0,37
1109	DUPLA	2,004	1,058	2,263	1,205	0,799	39,87	0,46	0,0055	0,28
1110	DUPLA	2,013	1,067	2,303	1,236	0,777	38,60	0,53	0,0066	0,33
1272	SIMPLES	2,004	1,087	2,230	1,143	0,861	42,96	0,76	0,0087	0,43
1273	SIMPLES	2,000	1,071	2,271	1,200	0,800	40,00	0,83	0,0100	0,50
1274	SIMPLES	2,005	1,078	2,160	1,082	0,923	46,03	0,63	0,0068	0,34
1275	SIMPLES	2,001	1,122	2,117	0,995	1,006	50,27	0,66	0,0066	0,33
1257	SIMPLES	1,039	1,036	1,660	0,624	0,415	39,94	0,47	0,0029	0,28
1257	SIMPLES	1,039	1,036	1,660	0,624	0,415	39,94	0,48	0,0030	0,29
1258	SIMPLES	1,012	1,041	1,676	0,635	0,377	37,25	0,55	0,0035	0,35
1258	SIMPLES	1,012	1,041	1,676	0,635	0,377	37,25	0,59	0,0037	0,37
1259	SIMPLES	1,005	1,060	1,675	0,615	0,390	38,81	0,56	0,0034	0,34
1259	SIMPLES	1,005	1,060	1,675	0,615	0,390	38,81	0,56	0,0034	0,34

**LEITURAS QUANTIDADE DE ARGAMASSA EM SOLUÇÃO DE CAL A
TEMPERATURA AMBIENTE (A) LIXIVIADA COM SOLUÇÃO DE HCL 1:1**

N° LECO	TIPO LIXIVIAÇÃO	MASSA INICIAL (g)	MASSA FILTRO (g)	MASSA SECA APÓS LIX + FILTRO (g)	MASSA SECA APÓS LIX(g)	MASSA DISSOLVIDA (g) (PIRROTITA)	% MASSA DISSOLVIDA (g)	% ENXOFRE PIRITA - LECO NA AMOSTRA LIXIVIADA	ENXOFRE PIRITA EM MASSA (g) NA AMOSTRA LIXIVIADA	% ENXOFRE PIRITA - AJUSTADO PARA MASSA NÃO LIXIVIADA
923	SIMPLES	1,014	1,064	1,670	0,606	0,408	40,24	0,73	0,0044	0,44
1276	SIMPLES	2,001	1,071	2,129	1,058	0,943	47,13	0,79	0,0084	0,42
1277	SIMPLES	2,005	1,059	2,190	1,131	0,874	43,59	0,77	0,0087	0,43
1105	SIMPLES	2,009	1,010	2,259	1,249	0,760	37,83	0,56	0,0070	0,35
1106	DUPLA	2,033	1,043	2,232	1,189	0,844	41,52	0,50	0,0059	0,29
1107	DUPLA	2,012	1,047	2,205	1,158	0,854	42,45	0,55	0,0064	0,32
1278	SIMPLES	2,000	1,066	2,039	0,973	1,027	51,35	0,90	0,0088	0,44
1279	SIMPLES	2,005	1,066	2,117	1,051	0,954	47,58	0,80	0,0084	0,42
1280	SIMPLES	2,005	1,075	2,033	0,958	1,047	52,22	0,93	0,0089	0,44
1281	SIMPLES	2,001	1,103	2,048	0,945	1,056	52,77	0,89	0,0084	0,42
1260	SIMPLES	1,007	1,040	1,629	0,589	0,418	41,51	0,65	0,0038	0,38
1260	SIMPLES	1,007	1,040	1,629	0,589	0,418	41,51	0,65	0,0038	0,38
1261	SIMPLES	1,004	1,067	1,636	0,569	0,435	43,33	0,59	0,0034	0,33
1261	SIMPLES	1,004	1,067	1,636	0,569	0,435	43,33	0,67	0,0038	0,38
1262	SIMPLES	1,002	1,070	1,650	0,580	0,422	42,12	0,69	0,0040	0,40
1262	SIMPLES	1,002	1,070	1,650	0,580	0,422	42,12	0,56	0,0032	0,32

**LEITURAS QUANTIDADE DE ARGAMASSA EM SOLUÇÃO DE CAL A
TEMPERATURA 50°C (T) LIXIVIADA COM SOLUÇÃO DE HCL 1:1**

AMOSTRA	DATA DA LIXIVIAÇÃO	N° LECO	TIPO LIXIVIAÇÃO	MASSA INICIAL (g)	MASSA FILTRO (g)	MASSA SECA APÓS LIX + FILTRO (g)	MASSA SECA APÓS LIX(g)	MASSA DISSOLVIDA (g) (PIRROTITA)	% MASSA DISSOLVIDA (g)	% ENXOFRE PIRITA - LECO NA AMOSTRA LIXIVIADA	ENXOFRE PIRITA EM MASSA (g) NA AMOSTRA LIXIVIADA	% ENXOFRE PIRITA - AJUSTADO PARA MASSA NÃO LIXIVIADA
T28	01/10/2014	924	SIMPLES	1,041	1,064	1,665	0,601	0,440	42,27	0,69	0,0041	0,40
T28-A	11/12/2014	1282	SIMPLES	2,000	1,037	2,048	1,011	0,989	49,45	0,82	0,0083	0,41
T28-B	11/12/2014	1283	SIMPLES	2,007	1,105	1,763	0,658	1,349	67,21	0,86	0,0057	0,28
T28-L-A	27/01/2015	366	SIMPLES	2,039	1,062	2,276	1,214	0,825	40,46	0,70	0,0085	0,42
T28-L-B	27/01/2015	367	SIMPLES	2,246	1,106	2,495	1,389	0,857	38,16	0,56	0,0078	0,35
T64-1	07/11/2014	1102	SIMPLES	2,051	1,048	2,263	1,215	0,836	40,76	0,62	0,0075	0,37
T64-2	07/11/2014	1103	DUPLA	2,029	1,072	2,206	1,134	0,895	44,11	0,58	0,0066	0,32
T64-3	07/11/2014	1104	DUPLA	2,013	1,074	2,216	1,142	0,871	43,27	0,58	0,0066	0,33
T64-A	11/12/2014	1284	SIMPLES	2,005	1,056	1,937	0,881	1,124	56,06	1,06	0,0093	0,47
T64-B	11/12/2014	1285	SIMPLES	2,000	1,066	2,143	1,077	0,923	46,15	1,21	0,0130	0,65
T84-A	11/12/2014	1286	SIMPLES	2,002	1,101	2,214	1,113	0,889	44,41	1,34	0,0149	0,74
T84-B	11/12/2014	1287	SIMPLES	2,007	1,086	1,988	0,902	1,105	55,06	1,18	0,0106	0,53
T84-L-A	27/01/2015	368	SIMPLES	2,21	1,124	2,427	1,303	0,907	41,04	1,01	0,0132	0,60
T84-L-B	27/01/2015	369	SIMPLES	2,242	1,086	2,353	1,267	0,975	43,49	0,82	0,0104	0,46
T84-A-LL	27/01/2015	370	SIMPLES	0,607	1,029	1,606	0,577	0,030	4,94	0,86	0,0050	0,82
T84-AA	23/03/2015	699	SIMPLES	1,011	1,041	1,634	0,593	0,418	41,35	1,26	0,0075	0,74
T84-AB	23/03/2015	699	SIMPLES	1,011	1,041	1,634	0,593	0,418	41,35	1,20	0,0071	0,70
T84-BA	23/03/2015	700	SIMPLES	1,015	1,029	1,645	0,616	0,399	39,31	0,91	0,0056	0,55
T84-BB	23/03/2015	700	SIMPLES	1,015	1,029	1,645	0,616	0,399	39,31	0,87	0,0054	0,53
T84-CA	23/03/2015	701	SIMPLES	1,024	1,054	1,653	0,599	0,425	41,50	1,00	0,0060	0,58
T84-CB	23/03/2015	701	SIMPLES	1,024	1,054	1,653	0,599	0,425	41,50	0,96	0,0058	0,56
T311-A	14/07/2015	1263	SIMPLES	1,017	1,032	1,625	0,593	0,424	41,69	0,91	0,0054	0,53
T311-A	14/07/2015	1263	SIMPLES	1,017	1,032	1,625	0,593	0,424	41,69	0,66	0,0039	0,38
T311-B	14/07/2015	1264	SIMPLES	1,002	1,06	1,651	0,591	0,411	41,02	0,87	0,0051	0,51
T311-B	14/07/2015	1264	SIMPLES	1,002	1,06	1,651	0,591	0,411	41,02	0,66	0,0039	0,39
T311-C	14/07/2015	1265	SIMPLES	1,004	1,026	1,599	0,573	0,431	42,93	0,52	0,0030	0,30
T311-C	14/07/2015	1265	SIMPLES	1,004	1,026	1,599	0,573	0,431	42,93	0,75	0,0043	0,43