

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA POR
ÁCIDO ACÉTICO E SULFÚRICO

ALINE DE AZEVEDO DIAS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
DEZEMBRO – 2008

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA POR ÁCIDO ACÉTICO E SULFÚRICO

ALINE DE AZEVEDO DIAS

Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy
Ribeiro, como parte das exigências para a
obtenção de título de Mestre em
Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dylmar Penteado Dias

Co-orientador: Prof. Guilherme Chagas Cordeiro

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

DEZEMBRO – 2008

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA POR ÁCIDO ACÉTICO E SULFÚRICO

ALINE DE AZEVEDO DIAS

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção de título de Mestre em Engenharia Civil.

Aprovada em 09 de dezembro de 2008.

Comissão Examinadora:

Prof^a Mônica Batista Leite Lima (Doutora, Engenharia Civil) - UEFS

Prof. Sergio Luis González Garcia (Doutor, Ciência e Engenharia Civil) - UENF

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro (Doutor, Engenharia Civil) - UENF

Prof. Dylmar Penteado Dias (Doutor, Ciência dos Materiais) - UENF

Orientador

Agradecimentos

A Deus por estar sempre me ajudando e me guiando em todos os momentos e

por fazer possível a concretização de mais uma etapa na minha vida profissional.

Aos meus pais e irmãos pelo carinho, incentivo, apoio e paciência nos momentos difíceis no decorrer dessa caminhada.

Ao meu namorado pelo incentivo, pela disponibilidade em ajudar e por estar presente em minha vida.

Ao meu orientador Dylmar pela orientação e ajuda nas análises finais deste trabalho.

Ao meu co-orientador Guilherme por toda a atenção, o apoio, a dedicação durante a realização dos ensaios e a elaboração dessa dissertação e por estar sempre pronto a oferecer ajuda quando fosse preciso.

Aos professores, técnicos, funcionários e alunos do Laboratório de Engenharia Civil da UENF que de alguma forma contribuíram para a concretização desta pesquisa.

Ao técnico Noil pela ajuda e presteza na realização do ensaio de Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ao laboratório de Engenharia de Materiais pela disponibilidade do equipamento para a realização do ensaio de MEV.

Aos amigos, em especial a Juliana, que passou por todos os momentos difíceis comigo, no decorrer da elaboração de nossas dissertações de Mestrado e me ajudou em diversos momentos, dando apoio e estando sempre disposta a ajudar.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

Índice

| | |
|---|---|
| Lista de figuras..... | 4 |
| Lista de abreviatura e símbolos..... | 6 |
| Abreviaturas..... | 7 |
| AG Argamassa geopolimérica..... | 7 |
| AC Argamassa convencional..... | 7 |
| ATD Análise termodiferencial..... | 7 |
| ATG Análise termogravimétrica..... | 7 |
| CAD concretos de alto desempenho | 7 |
| CCG concretos de cimento geopolimérico..... | 7 |
| CG Cimento geopolimérico..... | 7 |
| CP II E-32 Cimento Portland composto com adição de escória de alto-forno, classe 32MPa. . | 7 |
| CP Cimento Portland..... | 7 |
| CV Coeficiente de variação..... | 7 |
| Distância interplanar..... | 7 |
| Diâmetro do corpo-de-prova..... | 7 |
| DRX Difração de raios X..... | 7 |
| MEV Microscopia eletrônica de varredura..... | 7 |
| nr Ordem de reflexão..... | 7 |
| Símbolos..... | 7 |
| δ Massa específica..... | 8 |
| π Pi..... | 8 |
| λ Comprimento de onda dos raios X incidentes..... | 8 |
| θ Ângulo de difração..... | 8 |
| Lista de siglas..... | 9 |
| ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas..... | 9 |
| ACI American Concrete Institute..... | 9 |
| ASTM American Society for Testing and Materials..... | 9 |
| CEB Comitê Euro-Internationale du Béton | 9 |
| COPPE Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia..... | 9 |

| | |
|--|----|
| LAMAV Laboratório de Materiais Avançados | 9 |
| LECIV Laboratório de Engenharia Civil..... | 9 |
| UENF Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro..... | 9 |
| Resumo..... | 10 |
| 1.2. Motivação..... | 13 |
| 1.3. Objetivos..... | 14 |
| 1.4. Justificativas..... | 14 |
| 1.5. Estrutura da dissertação..... | 15 |
| 2. CIMENTO GEOPOLIMÉRICO | 16 |
| 2.1 - Breve histórico..... | 16 |
| 2.2 – Obtenção e propriedades dos geopolímeros..... | 18 |
| 2.3 - Aplicações dos geopolímeros..... | 23 |
| 2.4 - Ativação alcalina..... | 24 |
| 3.1 - Generalidades..... | 26 |
| 3.2 - Ataque químico..... | 28 |
| 3.3 - Ataque por ácidos..... | 30 |
| 3.4 - Considerações finais..... | 46 |
| 4.1 - Materiais..... | 48 |
| 4.1.1 - Metacaulim..... | 48 |
| 4.1.2 - Ativador alcalino..... | 50 |
| 4.1.3 - Cimento Portland..... | 51 |
| 4.1.4 - Agregado miúdo..... | 51 |
| 4.1.5 - Água..... | 52 |
| 4.1.6 - Ácidos acético (CH ₃ COOH) e sulfúrico (H ₂ SO ₄)..... | 52 |
| 4.2 - Métodos..... | 52 |
| 4.2.1 - Procedimento de dosagem e produção das argamassas e pastas..... | 53 |
| 4.2.2 - Procedimento de ataque por ácidos..... | 57 |
| 4.2.3 - Ensaio de resistência à compressão axial..... | 59 |
| | 60 |
| 4.2.4 - Ensaio de absorção de água por imersão..... | 60 |
| 4.2.5 - Determinação da variação de massa..... | 63 |
| 4.2.6 - Ensaio de difração de raios X (DRX)..... | 63 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.7 - Ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 65 |
| 4.2.8 - Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)..... | 66 |
| 5.RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 67 |
| 5.1.Análise visual da degradação das argamassas..... | 68 |
| 5.1.1.Exposição ao ácido sulfúrico (5%)..... | 68 |
| 5.1.2.Exposição ao ácido acético (10%)..... | 68 |
| (a) (b) | 68 |
| 5.1.3.Exposição em água..... | 69 |
| 5.2.Compressão axial..... | 69 |
| 5.2.1.Variação da resistência à compressão axial..... | 70 |
| 5.3.Absorção de água por imersão..... | 75 |
| 5.3.1.Índice de vazios/Absorção..... | 76 |
| 5.3.1.1.Exposição em água (ciclagem)..... | 77 |
| 5.3.1.2.Água (imersão contínua)..... | 78 |
| 5.3.1.3.Ácido acético (ciclagem)..... | 79 |
| 5.3.1.4.Ácido acético (imersão contínua)..... | 80 |
| 5.3.1.5.Ácido sulfúrico (imersão contínua)..... | 81 |
| 5.3.2.Massa específica..... | 82 |
| 5.4.Variação de massa..... | 82 |
| | 83 |
| 5.5.Análise visual da degradação das pastas..... | 84 |
| 5.5.1.Ensaio de difração de raios X (DRX)..... | 87 |
| 5.5.2.Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 90 |
| 5.5.3.Análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)..... | 93 |
| 6.Considerações finais..... | 97 |
| 6.1.Conclusões..... | 97 |
| 6.2.Sugestões para trabalhos futuros..... | 98 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 99 |
| ANEXO A: ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)..... | 107 |

Lista de figuras

| | |
|---|---|
| Lista de figuras..... | 4 |
| Lista de abreviatura e símbolos..... | 6 |
| Abreviaturas..... | 7 |
| AG Argamassa geopolimérica..... | 7 |
| AC Argamassa convencional..... | 7 |
| ATD Análise termodiferencial..... | 7 |
| ATG Análise termogravimétrica..... | 7 |
| CAD concretos de alto desempenho | 7 |
| CCG concretos de cimento geopolimérico..... | 7 |
| CG Cimento geopolimérico..... | 7 |
| CP II E-32 Cimento Portland composto com adição de escória de alto-forno, classe 32MPa. . | 7 |
| CP Cimento Portland..... | 7 |
| CV Coeficiente de variação..... | 7 |
| Distância interplanar..... | 7 |
| Diâmetro do corpo-de-prova..... | 7 |
| DRX Difração de raios X..... | 7 |
| MEV Microscopia eletrônica de varredura..... | 7 |
| nr Ordem de reflexão..... | 7 |
| Símbolos..... | 7 |
| δ Massa específica..... | 8 |
| π Pi..... | 8 |
| λ Comprimento de onda dos raios X incidentes..... | 8 |
| θ Ângulo de difração..... | 8 |
| Lista de siglas..... | 9 |
| ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas..... | 9 |
| ACI American Concrete Institute..... | 9 |
| ASTM American Society for Testing and Materials..... | 9 |
| CEB Comitê Euro-Internationale du Béton | 9 |

| | |
|--|----|
| COPPE Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia..... | 9 |
| LAMAV Laboratório de Materiais Avançados | 9 |
| LECIV Laboratório de Engenharia Civil..... | 9 |
| UENF Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro..... | 9 |
| Resumo..... | 10 |
| 1.2. Motivação..... | 13 |
| 1.3. Objetivos..... | 14 |
| 1.4. Justificativas..... | 14 |
| 1.5. Estrutura da dissertação..... | 15 |
| 2. CIMENTO GEOPOLIMÉRICO | 16 |
| 2.1 - Breve histórico..... | 16 |
| 2.2 – Obtenção e propriedades dos geopolímeros..... | 18 |
| 2.3 - Aplicações dos geopolímeros..... | 23 |
| 2.4 - Ativação alcalina..... | 24 |
| 3.1 - Generalidades..... | 26 |
| 3.2 - Ataque químico..... | 28 |
| 3.3 - Ataque por ácidos..... | 30 |
| 3.4 - Considerações finais..... | 46 |
| 4.1 - Materiais..... | 48 |
| 4.1.1 - Metacaulim..... | 48 |
| 4.1.2 - Ativador alcalino..... | 50 |
| 4.1.3 - Cimento Portland..... | 51 |
| 4.1.4 - Agregado miúdo..... | 51 |
| 4.1.5 - Água..... | 52 |
| 4.1.6 - Ácidos acético (CH ₃ COOH) e sulfúrico (H ₂ SO ₄)..... | 52 |
| 4.2 - Métodos..... | 52 |
| 4.2.1 - Procedimento de dosagem e produção das argamassas e pastas..... | 53 |
| 4.2.2 - Procedimento de ataque por ácidos..... | 57 |
| 4.2.3 - Ensaio de resistência à compressão axial..... | 59 |
| | 60 |
| 4.2.4 - Ensaio de absorção de água por imersão..... | 60 |
| 4.2.5 - Determinação da variação de massa..... | 63 |

| | |
|---|----|
| 4.2.6 - Ensaio de difração de raios X (DRX)..... | 63 |
| 4.2.7 - Ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 65 |
| 4.2.8 - Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)..... | 66 |
| 5.RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 67 |
| 5.1.Análise visual da degradação das argamassas..... | 68 |
| 5.1.1.Exposição ao ácido sulfúrico (5%)..... | 68 |
| 5.1.2.Exposição ao ácido acético (10%)..... | 68 |
| (a) (b) | 68 |
| 5.1.3.Exposição em água..... | 69 |
| 5.2.Compressão axial..... | 69 |
| 5.2.1.Variação da resistência à compressão axial..... | 70 |
| 5.3.Absorção de água por imersão..... | 75 |
| 5.3.1.Índice de vazios/Absorção..... | 76 |
| 5.3.1.1.Exposição em água (ciclagem)..... | 77 |
| 5.3.1.2.Água (imersão contínua)..... | 78 |
| 5.3.1.3.Ácido acético (ciclagem)..... | 79 |
| 5.3.1.4.Ácido acético (imersão contínua)..... | 80 |
| 5.3.1.5.Ácido sulfúrico (imersão contínua)..... | 81 |
| 5.3.2.Massa específica..... | 82 |
| 5.4.Variação de massa..... | 82 |
| | 83 |
| 5.5.Análise visual da degradação das pastas..... | 84 |
| 5.5.1.Ensaio de difração de raios X (DRX)..... | 87 |
| 5.5.2.Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 90 |
| 5.5.3.Análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)..... | 93 |
| 6.Considerações finais..... | 97 |
| 6.1.Conclusões..... | 97 |
| 6.2.Sugestões para trabalhos futuros..... | 98 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 99 |

Lista de abreviatura e símbolos

Abreviaturas

| | |
|------------|---|
| AG | Argamassa geopolimérica |
| AC | Argamassa convencional |
| ATD | Análise termodiferencial |
| ATG | Análise termogravimétrica |
| CAD | concretos de alto desempenho |
| CCG | concretos de cimento geopolimérico |
| CG | Cimento geopolimérico |
| CP II E-32 | Cimento Portland composto com adição de escória de alto-forno, classe 32MPa |
| CP | Cimento Portland |
| CV | Coeficiente de variação |
| <i>d</i> | Distância interplanar |
| <i>D</i> | Diâmetro do corpo-de-prova |
| DRX | Difração de raios X |
| F_r | Carga de ruptura |
| <i>L</i> | Espessura do corpo-de-prova |
| I_v | Índice de vazios |
| m_i | Massa do corpo-de-prova saturado e imerso em água |
| m_t | Massa do corpo-de-prova saturado em água |
| m_s | Massa do corpo-de-prova seco |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| Na,K-PSS | Polisiloxossilato de sódio e potássio |
| n_r | Ordem de reflexão |
| PSS | Polisiloxossilato |
| S | Desvio-padrão |
| V | Variação da resistência em relação à resistência inicial |

Símbolos

| | |
|----------|------------------|
| δ | Massa específica |
|----------|------------------|

| | |
|------------|--|
| π | Pi |
| λ | Comprimento de onda dos raios X incidentes |
| θ | Ângulo de difração |
| δ_M | Massa específica média |

Lista de siglas

| | |
|-------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ACI | American Concrete Institute |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| CEB | Comitê Euro-Internationale du Betón |
| COPPE | Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia |
| IME | Instituto Militar de Engenharia |
| LAMAV | Laboratório de Materiais Avançados |
| LECIV | Laboratório de Engenharia Civil |
| UENF | Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro |

Resumo

O objetivo do presente trabalho consistiu na avaliação da durabilidade de argamassas geopoliméricas e convencionais por meio de ataque químico com ácidos sulfúrico e acético com 5% e 10% de concentração, respectivamente. O ataque foi feito com ciclagens a cada 10 dias em soluções de ácido acético e água e imersão contínua em soluções de ácido sulfúrico, ácido acético e em água. O programa experimental consistiu na determinação da resistência à compressão axial, absorção de água por imersão e acompanhamento da variação de massa, ensaios estes feitos em argamassas. Visando facilitar a caracterização microestrutural e química, foram feitos ensaios analíticos de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) em pastas geopoliméricas. Os resultados mostraram que o cimento geopolimérico não apresentou resistência mecânica superior ao cimento Portland devido ao metacaulim utilizado, que apresentou elevada cristalinidade. Em solução de ácido sulfúrico, a análise estatística da resistência à compressão axial mostrou que a argamassa geopolimérica não apresentou diferença significativa, em nenhum ciclo, em relação à argamassa convencional, já que para ambas as argamassas a brusca queda de resistência mecânica foi evidenciada pelo forte efeito desse ácido. Já em ciclagem em solução de ácido acético, a resistência à compressão da argamassa geopolimérica foi ligeiramente superior à argamassa convencional em todos os ciclos examinados.

ABSTRACT

The objective of this work consisted in the evaluation of durability of the geopolymer and cement based mortars submitted to the chemical attack with 5% and 10% concentration of the sulfuric and acetic acids, respectively. The attack was carried out by drying and immersion cycles during 10 days in solutions of acetic acid and water and continuous immersion in solutions of sulfuric acid, acetic acid and water. The experimental program consisted by mechanical tests of axial compression, water absorption by immersion and change in mass, which were made in mortars. The analytical tests for the chemical and microstructural characterization, performed in pastes, were: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the geopolymer cement was not more mechanically strength than the Portland cement, due the metakaolin, which presented high crystallinity. In sulfuric acid solution, the statistical analysis of the axial compression strengths showed that the geopolymeric mortar compared to conventional mortar was not significantly different in the cycles, because of reduction of the strength was evidenced by the strong effect of that acid. However, in acetic acid solution cycling the statistical analysis showed a higher axial compression strength of the geopolymeric mortar than the conventional mortar in all cycles.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com o CEB (1990) *apud* ISAIA (2005), o conceito de durabilidade do concreto refere-se a uma estrutura que deve ser projetada, construída e utilizada de tal forma que, sob condições ambientais esperadas ela mantenha sua segurança, funcionalidade e aparência aceitável durante um período de tempo, sem a necessidade de elevados custos de manutenção e reparo. Pesquisas realizadas em estruturas de concreto armado no Brasil (DAL MOLIN, 1988; ANDRADE, 1997) *apud* ISAIA (2005) mostraram que diversas obras vêm apresentando degradação precoce. A corrosão das armaduras é o fenômeno responsável por uma parcela importante dos danos, com índices de ocorrência variando entre 27 e 64%. Outras manifestações patológicas causadas por ataques químicos também vêm degradando as construções, como por exemplo, ataques por sulfatos e reação álcali-agregado (MEHTA E MONTEIRO, 1994).

Uma alternativa à degradação precoce de estruturas de concreto pode ser a utilização de concretos de cimentos geopoliméricos (CCG), que possuem propriedades físicas e mecânicas semelhantes aos concretos de alto desempenho (CAD). Os chamados geopolímeros ou polissialatos, terminologia adotada para abreviatura de poli-silicoaluminatos, foram descritos pela primeira vez em patentes pelo Prof. Joseph Davidovits, em 1981 (GEO-POL, 2007), onde foram apresentados vários exemplos de mistura de reagentes e processos de obtenção. Os polissialatos apresentam características particulares que revelam o seu grande potencial de aplicação como aglomerante em substituição ao cimento Portland. Segundo DAVIDOVITS (1994), trata-se de uma adaptação moderna dos processos de estabilização de solos caulíníticos ou lateríticos com cal feita pelos antigos Romanos e Egípcios na confecção de peças estruturais.

Com a variação das razões molares entre os seus principais óxidos reagentes, esse novo cimento polimérico inorgânico foi desenvolvido à base de filossilicatos naturais, de ultra-alta resistência inicial e curável à temperatura ambiente (GEO-POL, 2007). Os cimentos geopoliméricos são uma alternativa inovadora para obtenção de concretos de alto desempenho e de baixa agressividade ao meio ambiente, pois além de reduzir as emissões de CO₂ em até 6 vezes em relação ao cimento Portland, também utilizam materiais residuais (TORGAL *et al.*, 2005a).

Cabe ressaltar que o aquecimento global é um dos grandes desafios enfrentados pela humanidade nos dias atuais. As emissões de gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa, sendo o dióxido de carbono um dos gases que mais contribuem para esse aquecimento, com uma percentagem de 60% do total, devem ser minoradas para que se possa tentar diminuir as consequências desse processo já bastante evoluído. Esses gases são provenientes fundamentalmente do uso intensivo de combustíveis fósseis, do desmatamento e da indústria do cimento, que é responsável por cerca de 5% das emissões mundiais de CO₂ (TORGAL *et al.*, 2005a).

Durante a produção de 1 tonelada de cimento se produz igualmente 1 tonelada de CO₂. Atualmente, a indústria cimenteira produz cimentos com substituição parcial do clínquer por subprodutos de características pozolânicas, como escórias e cinzas volantes, de modo a reduzir o nível de emissões e o custo de produção. Logo, o cimento geopolimérico, de uma forma geral, apresenta vantagem de emitir menor quantidade de gases intensificadores do efeito estufa em relação ao cimento convencional (TORGAL *et al.*, 2005a).

1.2. MOTIVAÇÃO

Existem inúmeras pesquisas relacionadas com o emprego de cimento geopolimérico em diversos países, sendo que os maiores avanços científicos e tecnológicos alcançados até o momento ocorreram no Brasil (VIANA, 2002). Segundo grande parte das referências sobre este tema, os materiais obtidos por ativação alcalina (ou geopolimerização) são, em geral, mais resistentes mecanicamente, apresentam maior durabilidade e atingem estes graus de comportamento muito mais rapidamente que os materiais de cimento Portland (PINTO, 2004a). Contudo, ainda são incipientes os estudos de durabilidade deste tipo de material, sobretudo em ataques por ácidos, como são os casos propostos nesta pesquisa.

1.3. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é a caracterização de propriedades físicas, químicas e mecânicas de argamassas geopoliméricas expostas a ácidos. Destacam-se ainda os seguintes objetivos:

- estudo da durabilidade de argamassa geopolimérica e convencional (com cimento Portland) sob influência de ataques por ácidos;
- avaliação da resistência mecânica destas argamassas após ciclagem em solução de ácido acético, imersão contínua em solução de ácido sulfúrico, comparando-se as argamassas entre si e com a solução de referência (água);
- análise de pastas de cimento geopolimérico submetidas às soluções ácidas e à solução de água através de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG).

1.4. JUSTIFICATIVAS

Os estudos existentes sobre cimento geopolimérico mostram excelentes resultados (GEO-POL, 2007). É um material considerado de baixo impacto ambiental, contribuindo para o desenvolvimento ecológico (TORGAL *et al.*, 2005b). É nesse ponto que o cimento geopolimérico supera o cimento Portland, pois sua principal vantagem é a redução da emissão de CO₂ na fase de produção. Com um investimento similar e menor gasto de energia, pode-se produzir de 5 a 10 vezes mais cimento geopolimérico que a tecnologia do cimento Portland convencional, reduzindo ainda a emissão de CO₂ em torno de 80 a 90% (DAVIDOVITS, 1994).

Além das elevadas resistências iniciais, as principais propriedades do concreto de cimento geopolimérico, que superam os concretos convencionais, são: as resistências às altas temperaturas, ao choque térmico, à corrosão química e à abrasão (GEO-POL, 2007).

A durabilidade dos materiais cimentícios depende da maior ou menor exposição ao ataque químico de agentes agressivos, os quais estão presentes no meio ambiente (Mendonça, 2005).

A construção civil tem mostrado a necessidade de se desenvolver materiais cada vez mais resistentes, duráveis e, acima de tudo, que apresentem uma relação custo-benefício satisfatória.

1.5. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada da seguinte forma:

- capítulo 1: introdução. Aborda o problema da deterioração precoce das estruturas, as quais vêm apresentando manifestações patológicas devido à ação de ataques químicos. Além disso, apresenta a motivação, os objetivos e a justificativa para esse trabalho;
- capítulo 2: neste capítulo é apresentada a história do cimento geopolimérico, além do seu processo químico e suas aplicações;
- capítulo 3: dedicado à definição e como se dá a deterioração de estruturas, enfatizando o processo por ataques químicos, principalmente por meio de ácidos;
- capítulo 4: mostra o programa experimental, os materiais e os métodos de ensaio utilizados;
- capítulo 5: são apresentados e discutidos os resultados obtidos no programa experimental;
- capítulo 6: refere-se às conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2. CIMENTO GEOPOLIMÉRICO

2.1 - Breve histórico

O geopolímero é um polímero inorgânico obtido através da ativação alcalina de um aluminossilicato. Apesar de ser considerado um novo material, sua utilização parece ser bem antiga, havendo muitos indícios de que Romanos, Egípcios, Gregos e outros povos do Oriente Médio os teriam largamente utilizado (Figura 2.1). Os pesquisadores ucranianos Glukhovsky e Kryvenko têm trabalhado no desenvolvimento de cimentos álcalis-ativados desde a década de 50 (GEO-POL, 2007).

Durante a década de 70, muitos incêndios ocorridos na França levaram o governo a incentivar pesquisas nas áreas de química e de materiais. Na maioria desses incêndios, foi observado que as vítimas fatais não apenas sofriam queimaduras, como também se intoxicavam pelos gases emitidos durante a combustão dos materiais. Além disso, algumas estruturas antigas permaneciam intactas após os incêndios, enquanto outras modernas eram bastante atingidas. Devido a essa situação, Joseph Davidovits, químico francês, resolveu estudar essas estruturas antigas, assim como a composição e as propriedades químicas das construções do Egito antigo, com o objetivo de entender a origem da excelente durabilidade apresentada por essas estruturas (SOARES, 2006).



Figura 2.1 - Coliseu de Roma, onde teria sido usada argamassa geopolimérica no enchimento das paredes exteriores há aproximadamente 2000 anos (OSÓRIO, 2006).

A Tabela 2.1 apresenta uma resenha histórica da evolução do conhecimento relativa aos cimentos alcalinos ou ativados alcalinamente.

Tabela 2.1 - Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes acerca de cimentos obtidos por ativação alcalina e cimentos alcalinos (OSÓRIO, 2006).

| Autor | Ano | Descrição |
|------------------------|------------|--|
| Civilização Romana | Séc. I | Argamassas e concretos pozolânicos |
| Feret | 1939 | Cimentos com escórias |
| Purdon | 1940 | Combinações álcalis-escórias |
| Glukhovsky | 1959 | Bases teóricas e desenvolvimento de cimentos alcalinos |
| Glukhovsky | 1965 | Primeiros cimentos alcalinos |
| Davidovits | 1979 | Termo "Geopolímero" |
| Malinowski | 1979 | Caracterização de aquedutos milenares |
| Forss | 1983 | Cimento tipo F (Escórias - álcalis - superplastificante) |
| Langton e Roy | 1984 | Caracterização de materiais em edifícios milenares |
| Davidovits e Saw | 1985 | Patente do cimento "Pyrament" |
| Krivenko | 1986 | Sistemas $R_2O - RO - SiO_2 - H_2O$ |
| Malolepsy e Petri | 1986 | Ativação de escórias sintéticas |
| Malek <i>et al.</i> | 1986 | Cimentos de escórias com resíduos radioativos |
| Davidovits | 1987 | Comparação entre concretos correntes e concretos milenares |
| Deja e Malolepsy | 1989 | Resistência ao ataque de cloretos |
| Kaushal <i>et al.</i> | 1989 | Cura adiabática de aglomerantes alcalinos com resíduos nucleares |
| Roy e Langton | 1989 | Analogias dos concretos milenares |
| Majundar <i>et al.</i> | 1989 | Ativação de escórias - $C_{12}A_7$ |
| Talling e Brandstet | 1989 | Ativação alcalina de escórias |
| Wu <i>et al.</i> | 1990 | Ativação de cimentos de escórias |
| Roy <i>et al.</i> | 1991 | Pega rápida de cimentos ativados alcalinamente |
| Roy e Silsbee | 1992 | Revisão sobre cimentos ativados alcalinamente |
| Palomo e Glasser | 1992 | Metacaulim com CBC* |
| Roy e Malek | 1993 | Cimento de escórias |
| Glukhovsky | 1994 | Concretos milenares, modernos e futuros |
| Krivenko | 1994 | Cimentos alcalinos |
| Wang e Scrivener | 1995 | Microestrutura de escórias ativadas alcalinamente |

* *Chemically Bonded Ceramics* - CBC (Silva, 2000).

2.2 – Obtenção e propriedades dos geopolímeros

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização de matérias-primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos. O termo foi introduzido por Davidovits para representar polímeros minerais resultantes da geoquímica. O processo de polimerização envolve a reação química sob condições altamente alcalinas dos minerais Al-Si, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O. Por este motivo, a relação Si/Al é a principal variável no processo de geopolimerização. O controle deve ser feito por variações de temperatura, pressão e composição (razões molares) do geopolímero.

O termo polissialato foi introduzido para caracterizar a rede de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 que, ligados alternadamente e compartilhando todos os oxigênios dos vértices, constituem a matriz química dos geopolímeros. Sialato é a abreviatura de silico-oxo-aluminato (PINTO, 2004). Quando essa relação de Si/Al, no polissialato, é igual ou superior a 3,0, é possível obter um arranjo tridimensional com ligações cruzadas, irregular e de baixa mobilidade. O polímero mineral com essas relações atômicas é chamado polissiloxossialato, ou PSS, e pode ser utilizado como material aglomerante em concretos e argamassas considerados como de alto desempenho (PEREIRA *et al.*, 2006).

A composição química dos materiais do geopolímero é similar ao das zeólitas cristalinas, mas aqueles apresentam uma estrutura atômica amorfa. As zeólitas são agrupamentos de aluminossilicatos ou de alcalino-terrosos caracterizados por uma elevada superfície interna de contato e enorme capacidade de permutação de íons. Sua estrutura pode ser vista na Figura 2.2 (PINTO, 2004).

De acordo com Davidovits (1994), os geopolímeros são constituídos por uma malha tridimensional em que os átomos de silício se alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigênios, como mostra a Figura 2.3. Além disso, observam-se os três tipos básicos de estruturas geopoliméricas em função do monômero de repetição nas Figuras 2.4 a 2.6. A Figura 2.7 mostra a organização espacial correspondente a três estruturas geopoliméricas, sendo evidente as semelhanças com as zeólitas.

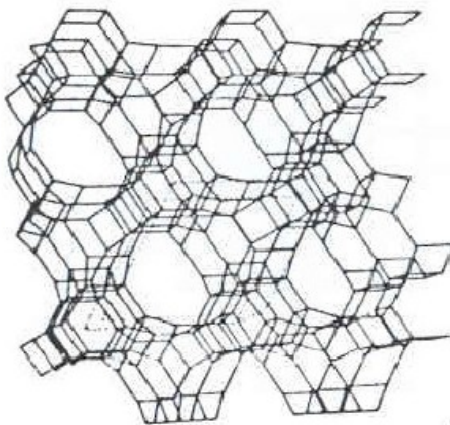


Figura 2.2 - Estrutura zeolítica típica (PINTO, 2004).

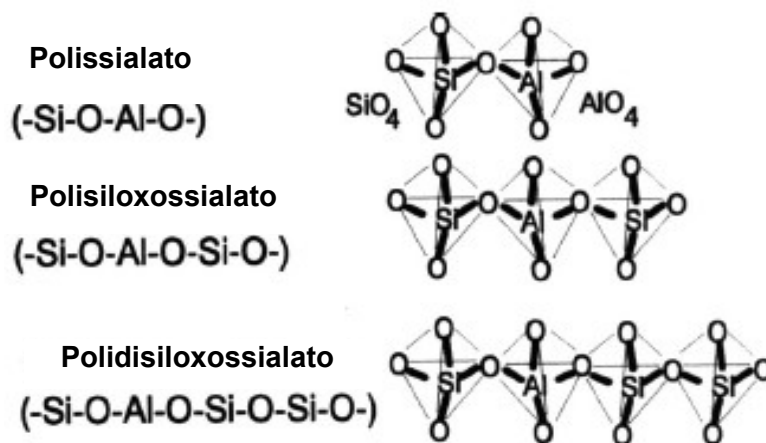


Figura 2.3 - Estrutura tridimensional dos geopolímeros (PINTO, 2004).

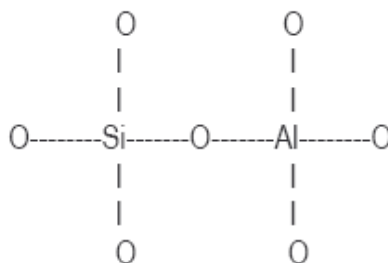


Figura 2.4 - Estrutura 1: Polissialato com [-Si-O-Al-O-] como unidade de repetição (PINTO, 2004).

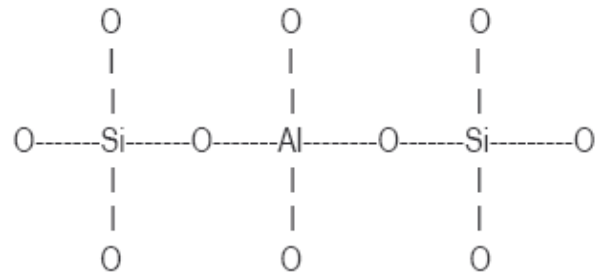


Figura 2.5 - Estrutura 2: Polissiloxossilato com [-Si-O-Al-O-Si-O-] como unidade de repetição (PINTO, 2004).

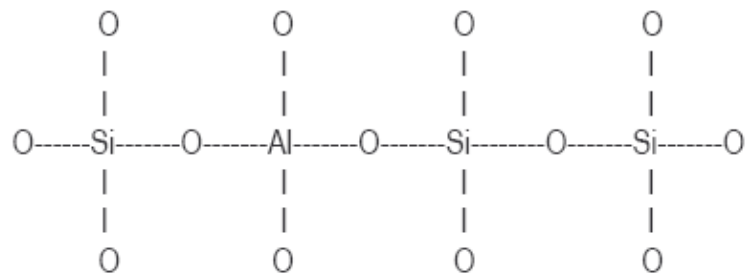


Figura 2.6 - Estrutura 3: Polidissiloxossilato em que [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O] é o grupo repetido (PINTO, 2004).

O processo de polimerização pode ser ativado por aplicação de calor, seguido de secagem. A reação química é rápida e a cura inicial requer um período entre 24 e 48 horas. As características físico-químicas dos geopolímeros garantem propriedades especiais, tais como: pega rápida, boa trabalhabilidade, coesão e acabamento superficial, que são observadas no estado fresco, associadas ao rápido desenvolvimento de resistência mecânica e dureza superficial. Outras propriedades de destaque são: resistência ao ataque químico, ao calor, à chama e elevada tenacidade à fratura quando reforçado por fibras (GEOL-POL, 2008).

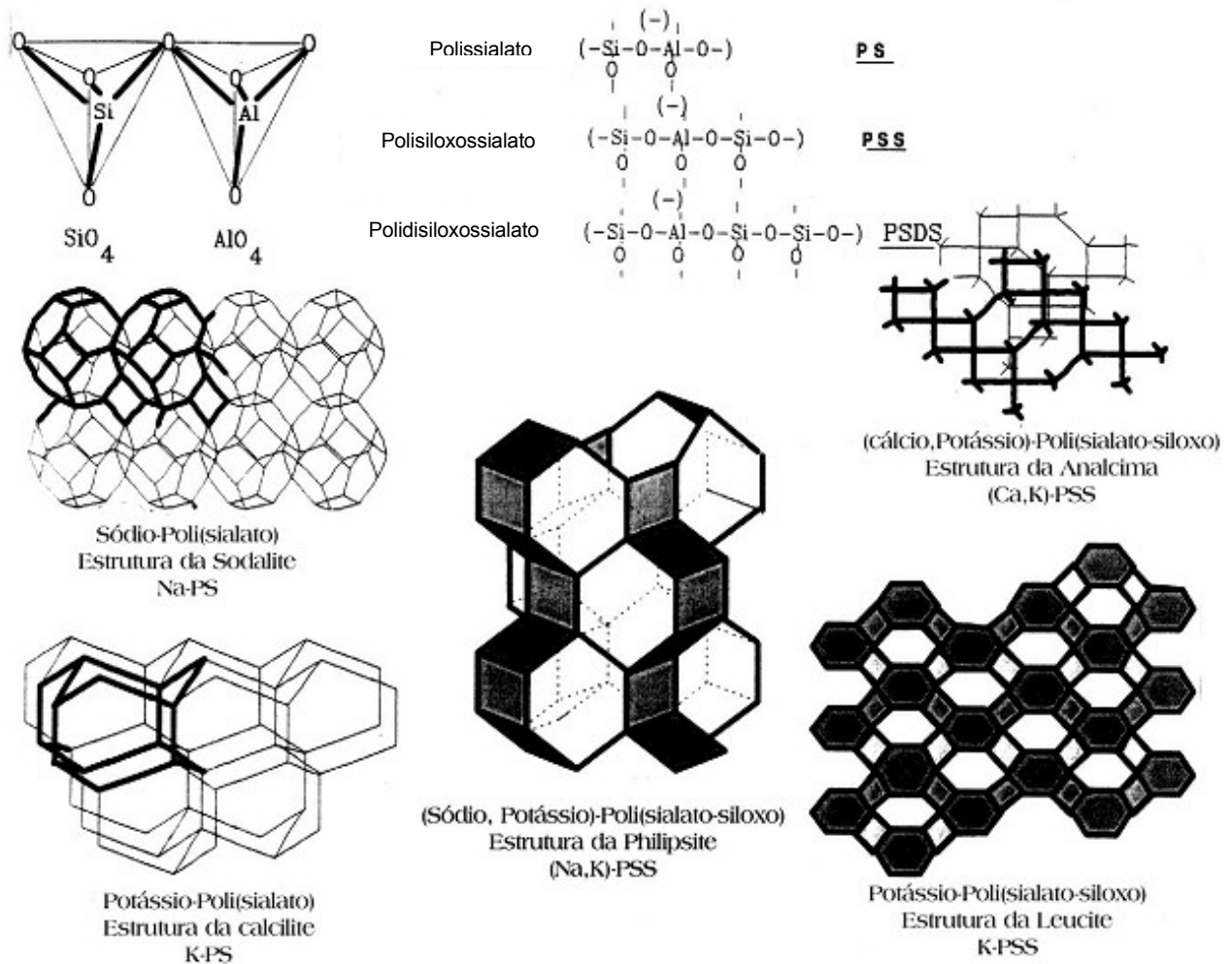


Figura 2.7 - Estrutura espacial dos geopolímeros (PINTO, 2004).

O cimento geopolimérico não é obtido pela fusão de calcário e argila como o cimento Portland, e sim formado pela reação química, em temperatura ambiente, entre resíduos e material virgem contendo quantidades suficientes de componentes reativos de alumina e sílica. Como não possuem cálcio na sua constituição, os geopolímeros não formam carbonato de cálcio. Se houver um excesso de íon alcalino (Na^+ ou K^+) por meio de uso excessivo de ativador, pode ocorrer a formação de eflorescências cristalinas de carbonato de sódio ou potássio na superfície dos materiais (Figura 2.8), ocasionando uma desagregação progressiva dos geopolímeros. Portanto, deve-se ter grande cuidado na dosagem do ativador para que a razão Al/Na ou Al/K não seja superior a 1,0 (OSÓRIO, 2006).

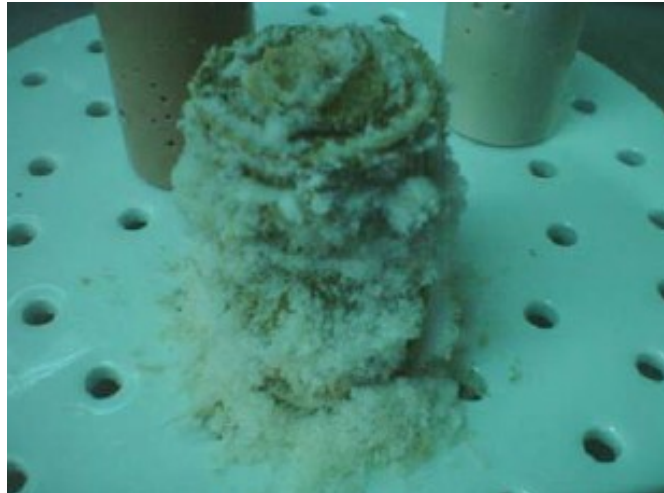


Figura 2.8 - Eflorescências de carbonato de sódio em ambiente com CO_2 (OSÓRIO, 2006).

Os materiais geopoliméricos diferem substancialmente de cimentos pozolânicos convencionais, uma vez que as reações químicas responsáveis pela integridade estrutural de ambos os materiais são totalmente diferentes. Os geopolímeros não apresentam a formação de hidratos, tais como C-S-H, para formação da matriz e obtenção de resistência mecânica. Na verdade, os geopolímeros utilizam a policondensação de sílica, precursores de alumina e certa quantidade de álcali para atingir determinada resistência mecânica (SILVA, 2000).

Uma breve comparação do processo químico de produção dos cimentos Portland e geopolimérico pode ser vista abaixo (SKAF, 2008).

- Cimento Portland: $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ são calcinados a 1450°C , resultando no clínquer, que após hidratação, forma C-S-H (silicato de cálcio hidratado) e CH (hidróxido de cálcio).
- Cimento geopolimérico: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ submetidos à temperatura entre 20 e 90°C e ativados por uma solução altamente alcalina, resultando na cadeia -Si-O-Al-O- que, após a policondensação, forma como produto uma cadeia polimérica tridimensional de aluminossilicato de baixa mobilidade.

Estudos realizados no Instituto Militar de Engenharia (IME) avaliaram a influência da adição de diferentes porcentagens de metacaulim na obtenção de pastas e argamassas geopoliméricas (LIMA *et al.*, 2005). A dissolução parcial do metacaulim, como também de outros aluminossilicatos em ambiente alcalino, formaram uma matriz amorfa de silicatos com partículas nanocristalinas dispersas, sendo que os detalhes desse processo ainda não foram completamente esclarecidos.

Resíduos industriais como a cinza volante (CV) e a escória granulada de alto-forno (EGAF) junto com argilominerais, que contêm quantidade suficiente de sílica e alumina reativas, têm sido utilizados como matéria-prima na síntese de geopolímeros (BIGNO, 2008).

Além desses estudos, a durabilidade dos concretos geopoliméricos é um dos temas de maior interesse junto aos pesquisadores, pois essa é precisamente uma das áreas em que este tipo de material parece apresentar maiores vantagens quando comparado com os materiais à base de cimento Portland. A grande maioria dos estudos, segundo OSÓRIO (2006), sobre a durabilidade de concretos geopoliméricos aponta no mesmo sentido:

- elevada resistência ao ataque de ácidos;
- elevada resistência ao ataque de sulfatos;
- inexistência de reação álcali-agregado;
- baixa retração.

2.3 - Aplicações dos geopolímeros

A tecnologia dos geopolímeros tem sido aplicada na fabricação de produtos similares aos que são produzidos com cimento Portland. Os geopolímeros podem ser utilizados para diversas aplicações, tais como: materiais refratários, materiais para aplicações balísticas, cimentos para ambientes agressivos, cimentos para reparos estruturais, pavimentação, cimentação de poços de petróleo, suportes catalíticos, contenção de resíduos tóxicos e radioativos, recuperação de solos contaminados e proteção contra vazamentos do núcleo de reatores nucleares (PINTO, 2004).

O tipo de aplicação dos geopolímeros será determinado por sua estrutura química, ou seja, pela razão molar Si/Al. Segundo DAVIDOVITS (1999) *apud* Soares (2006), as formas de aplicação dos geopolímeros baseiam-se na razão Si/Al, conforme mostra a Tabela 2.2. Além disso, como aplicações principais podem ser citadas: concretos de fundação (estacas, sapatas e todas as obras subterrâneas), bases de pavimentos, estruturas em contato com meios agressivos (em particular os marinhos), revestimentos de estruturas degradadas, muros de arrimo e, ainda, confinamento de materiais perigosos (metais pesados, produtos tóxicos *etc.*) que podem associar-se a essas intervenções.

Tabela 2.2 - Aplicações dos materiais geopoliméricos baseado na razão molar Si/Al (DAVIDOVITS, 1999, *apud* Soares, 2006).

| Relação Si:Al | Aplicações |
|---------------|--|
| 1,0 | Tijolos Cerâmicas Proteção contra fogo |
| 2,0 | Cimentos e concretos com baixo CO ₂ Retenção de resíduos tóxicos |
| 3,0 | Compósitos resistentes ao aquecimento (200 a 1000°C) Equipamentos de fundição |
| > 3,0 | Adesivos para indústria (200 a 600°C) Equipamentos para indústria aeronáutica |
| 20,0 - 35,0 | Fibras e compósitos resistentes ao fogo |

Uma das potenciais áreas de aplicação dos geopolímeros pode ser a que possui resíduos tóxicos, porque os geopolímeros têm um comportamento similar às zeólitas, as quais são conhecidas pela sua capacidade de absorver resíduos químicos tóxicos (DAVIDOVITS, 1988 *apud* WALLAH e RANGAN, 2006). De forma geral, os geopolímeros possuem dois campos de aplicação principais. O primeiro seria direcionado para a obtenção de materiais de baixo custo, sendo utilizado em grandes quantidades, como materiais de construção. Nesse caso, as matérias-primas podem ser: metacaulim, escórias granuladas, cinzas volantes e, em termos gerais, todos os aluminossilicatos que possuem razão molar Si/Al entre 1,0 e 3,0. O segundo campo de aplicação está associado a materiais mais sofisticados e, conseqüentemente, mais caros. Nesse tipo, a razão molar pode alcançar valores de até 35,0, podendo, inclusive, admitir-se a incorporação de fibras de vários tipos (amianto, carbono, vidros *etc.*). De acordo com DAVIDOVITS, esses materiais poderão substituir com vantagem os plásticos, certos metais e até produtos cerâmicos. Nesse tipo de atuação, o material básico é o metacaulim (PINTO, 2004).

2.4 - Ativação alcalina

A ativação alcalina é uma reação entre aluminossilicatos e substâncias do tipo alcalino ou alcalino-terroso. É um processo químico que permite transformar estruturas cristalinas, parcial ou totalmente amorfas e/ou metaestáveis, em compósitos cimentícios muito compactos. O uso de ativadores para estimular as propriedades pozolânicas dos materiais tem uma história longa (PINTO, 2004).

Os aluminossilicatos devem sofrer um tratamento térmico para se potencializar as propriedades reativas, devido à perda de água e à alteração da coordenação dos íons. Com isso, o material perde grande parte da sua estrutura cristalina, ficando praticamente amorfo, com elevada entropia, o que é favorável para a combinação química (PINTO, 2004).

As escórias (obtidas nos alto-fornos), as cinzas volantes (obtidas na queima de carvão mineral), as cinzas vulcânicas (com tratamento térmico natural) e o pó de telha ou tijolo (com passagem em fornos industriais de calcinação) são aluminossilicatos com grande potencial para a ativação alcalina, pois possuem uma história térmica (PINTO, 2004).

Na realidade, dois modelos diferentes de ativação alcalina podem ser criados, ambos correspondendo a duas condições bem diferentes. Um exemplo muito bem conhecido do primeiro modelo é representado pela ativação de escórias de alto-forno com uma solução alcalina fraca. O segundo modelo de ativação alcalina tem sido estudado muito menos do que o primeiro, apesar do fato de que algumas pesquisas sobre esse assunto já terem sido publicadas durante a década de 60. Um exemplo desse segundo modelo é a ativação alcalina do metacaulim (PALOMO *et al.*, 1998).

Entre os elementos que estabelecem uma semelhança entre o processo de formação da zeólita e a ativação alcalina do metacaulim pode-se mencionar: concentração dos elementos químicos, especialmente o $[\text{OH}^-]$ (fator crítico na síntese de ambos os tipos de material); temperatura e tempo de cura; tipo de elemento alcalino; composição química da matéria-prima, *etc.* Há duas diferenças principais entre os dois modelos de ativação alcalina: composição do material a ser ativado, essencialmente Si e Ca no primeiro modelo, e Si e Al no segundo modelo; e concentração do ativador, onde se utiliza uma baixa concentração no primeiro modelo e uma alta no segundo.

3. DETERIORAÇÃO DO CONCRETO DEVIDO AO ATAQUE POR ÁCIDOS

3.1 - Generalidades

A resistência à deterioração pode ser definida como a capacidade do material suportar as condições para as quais foi concebido, sem sofrer danos significativos ao longo de um determinado período (BRANDÃO, 1998). Em estruturas antigas, as seções transversais dos elementos eram, em geral, mais robustas. Nos dias atuais, existem inúmeros pesquisadores que realizam estudos a fim de se obter concretos com melhor desempenho, seja em termos de baixa permeabilidade e porosidade, seja em termos de maior ductilidade e resistência mecânica. A consequência direta do aumento da esbeltez dos elementos estruturais é o surgimento de problemas relacionados à durabilidade das estruturas e o inevitável comprometimento da qualidade. Com isso, pode-se concluir que as estruturas mais esbeltas são mais vulneráveis às influências ambientais, justificando, assim, o fato de construções antigas apresentarem bom desempenho e estética aceitáveis muitos anos após a execução, enquanto outras mais recentes demonstram sinais de degradação precoce (BRANDÃO, 1998).

Grande parte das obras se deteriora mesmo que tenham sido construídas de acordo com os requisitos de conformidade das práticas correntes, em prazos inferiores aos preconizados pelos projetos ou normas vigentes. De acordo com MEHTA e BURROWS (2001) *apud* ISAIA (2005), a causa fundamental dessa deterioração prematura é a busca crescente por resistências mais elevadas, o que ocasionou a violação das regras básicas da ciência dos materiais, que relaciona fissuração e durabilidade.

Segundo SOUZA e RIPPER (1998) *apud* MEDEIROS (2005), as causas de deterioração são decorrentes de falhas humanas durante as construções, ausência de manutenção no período de utilização ou de falhas naturais. Essas últimas estão divididas conforme é mostrado na Tabela 3.1. Os efeitos físicos são os principais efeitos de deterioração e podem ser diagnosticados por meio de trincas, fissuras, microfissuras, exsudação de água e desagregação da massa de concreto (MEDEIROS, 2005).

A porosidade é de grande importância na degradação do concreto, sendo o agente físico de controle da taxa de deterioração, representando uma característica diretamente relacionada à relação água/cimento, ao tipo e ao grau de hidratação do cimento. Os tipos de

poros são de grande importância na durabilidade do concreto (HELENE, 1993 *apud* MOREIRA, 2001). São classificados em: macroporos, poros capilares e microporos, dentre os quais os dois primeiros têm grande influência na durabilidade das estruturas, principalmente os capilares, que chegam a 2/3 do volume total de poros do concreto.

Tabela 3.1 - Causas naturais de deterioração do concreto (SOUZA e RIPPER, 1998 *apud* MEDEIROS, 2005).

| | | |
|-----------------|-------------------|---|
| Causas naturais | Causas próprias | Devido à porosidade do concreto |
| | Causas químicas | Reações internas do concreto |
| | | Expansão de constituintes do concreto |
| | | Ação de cloretos |
| | | Ataque de ácidos e sais |
| | | Presença de anidrido carbônico |
| | | Presença de água |
| | | Elevação da temperatura interna do concreto |
| | Causas físicas | Variação de temperatura |
| | | Insolação |
| | | Vento |
| | | Água |
| | Causas biológicas | Ataque de bactérias |

Deve-se considerar que, além do tamanho dos poros, a conectividade entre eles é de grande influência. Mesmo poros de elevado diâmetro só terão participação na penetração dos agentes agressivos na estrutura se estiverem conectados entre si, formando canais que permitam o acesso para os agentes agressivos. De acordo com o CEB-FIP *Model Code* 90 (1993), quase todos os mecanismos de deterioração desenvolvem-se no tempo, segundo um modelo simples de duas etapas de envelhecimento, conforme indicado na Figura 3.1. Pode-se observar a existência de duas fases distintas, denominadas fase de iniciação e fase de propagação.

Na chamada fase de iniciação não se pode visualizar sinais de deterioração nem perda significativa da resistência mecânica dos materiais ou da função da estrutura, mas a agressividade do ambiente consegue vencer algumas barreiras de proteção. Já na chamada fase de propagação ocorre uma evolução ativa da deterioração, em muitos casos, de forma bastante rápida, deixando-se perceber geralmente por sinais externos (BRANDÃO, 1998).

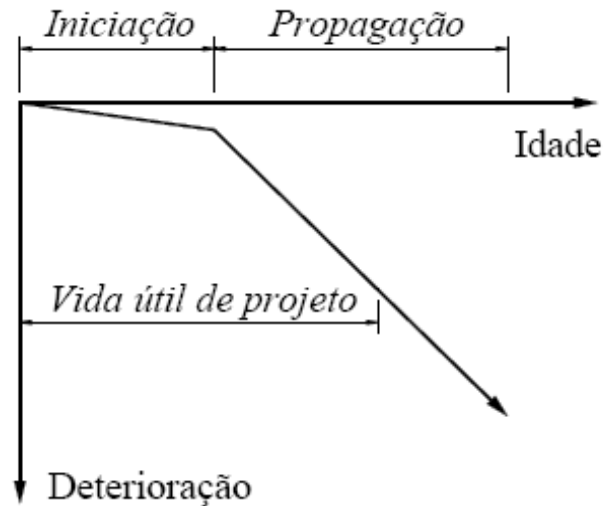


Figura 3.1 - Desenvolvimento da deterioração com o tempo (BRANDÃO, 1998).

As medidas de proteção disponíveis atuam no sentido de retardar a deterioração das estruturas e dos materiais, prolongando, tanto quanto possível, a fase de iniciação ou assegurando uma baixa velocidade na fase de propagação, se esta for atingida. Os fatores responsáveis pela redução da resistência do concreto (ou da pasta) à deterioração são: alta porosidade, permeabilidade e capacidade de absorção, tipo de cimento, cura insuficiente, ciclo de molhagem e secagem, altas temperaturas, *etc.*

3.2 - Ataque químico

A deterioração por ataque químico do concreto ocorre devido à interação dos constituintes da pasta do cimento com o ambiente externo. Em geral, os principais agentes agressivos ao concreto armado são os íons cloreto e o CO_2 . Porém, existem diversos casos registrados de ataque a concretos e argamassas devido à ação de chuvas ácidas, ao uso de produtos químicos em indústrias e à ação de bactérias (MOREIRA, 2005). A pasta hidratada de cimento Portland apresenta pH variando entre 12,5 e 13,5. Quando um meio com pH menor entra em contato com a pasta de cimento, este acaba desestabilizando os produtos finais de hidratação, mediante a redução da alcalinidade dos poros. Isto acarreta o aumento da porosidade, diminuindo a resistência, provocando fissuras e, conseqüentemente, lascamentos no concreto (MOREIRA, 2005).

A presença de sais como o cloreto, sais de alumínio, magnésio e sulfatos constitui um outro tipo de deterioração química, que em contato com a pasta de cimento reage com o hidróxido de cálcio (MOREIRA, 2005). O ataque provocado por microorganismos ocorre geralmente em ambientes contendo fungos e bactérias, que fixados à superfície do concreto utilizam o nitrogênio do ar para proliferar (NEVILLE, 1997 *apud* MOREIRA, 2005).

Na indústria petrolífera, segundo MIRANDA e GOLD (1996) *apud* MOREIRA *et al.* (2001), é observado o ataque por soluções ácidas, utilizadas na acidificação dos poços de petróleo para aumento da produção, sobre as áreas cimentadas. A ação de bactérias, neste caso, se dá pela transformação do enxofre, comum em matérias orgânicas, em substâncias altamente agressivas. Nas indústrias de laticínio, papel, fertilizantes e nas estações de tratamento de água e esgoto, o concreto é alvo de elevada agressividade, seja por parte de ácidos, como o láctico, na indústria de laticínios, o amônio, utilizado na fabricação de fertilizantes, de sulfatos, ou dos microorganismos presentes nas águas para o uso da população em geral (MOREIRA, 2001).

A resistência do concreto ao ataque químico é regida pela permeabilidade da pasta, a qual é função da porosidade capilar. Portanto, em uma pasta de estrutura porosa compacta o ataque se restringirá à superfície, enquanto que uma pasta porosa permitirá que a ação dos agentes agressivos ocorra em seu interior. De acordo com SCHIESSL (1987) *apud* MOREIRA *et al.* (2001), os poros capilares e os macroporos são os mais importantes para a durabilidade do concreto.

Outra característica importante na resistência do concreto ao ataque químico é a absorção capilar, a qual, segundo HELENE (1993), é uma das propriedades que regem o transporte dos íons no interior do concreto. Para casos em que os concretos estão sujeitos a ciclos de molhagem e secagem, por se tratar de transporte da água em vazios não saturados, a absorção capilar pode ter grande influência no transporte de água para o interior das estruturas. Para CAMARINI (1999) *apud* MOREIRA *et al.* (2001), a determinação da absorção da água é muito mais relevante no estudo da durabilidade do concreto que a permeabilidade, pois a taxa de penetração de água observada no ensaio de permeabilidade é de 10^{-12} m/s, enquanto no ensaio de absorção capilar este valor é da ordem de 10^{-6} m/s, ou seja, a velocidade apresentada pela absorção é bem superior a da permeabilidade. É válido ressaltar que a permeabilidade é a medida do fluxo de um líquido sob pressão em materiais

saturados, enquanto que a absorção capilar é a medida deste fluxo em materiais não saturados, o que normalmente ocorre com as estruturas de concreto.

3.3 - Ataque por ácidos

Em geral, concretos de cimento Portland não apresentam boa resistência aos ácidos, embora alguns ácidos mais fracos sejam tolerados, especialmente se a exposição for eventual (BRANDÃO, 1998). A deterioração do concreto por ácidos resulta, principalmente, de reações entre esses elementos e os compostos de cálcio do cimento endurecido - silicato, aluminato e hidróxido de cálcio -, os quais são convertidos a sais de cálcio. Soluções ácidas têm efeitos dissolventes sobre a pasta de cimento e nos agregados contendo carbonatos. Dentre eles destacam-se os ácidos minerais, os ácidos orgânicos e o ácido carbônico (ANDRADE, 1997).

Os ácidos minerais que atacam os cimentos, argamassas e concretos são, sobretudo, os ácidos clorídrico, sulfúrico, sulfuroso e sulfídrico. Esses atacam tanto mais fortemente o cimento quanto mais solúvel for o sal de cálcio a que der origem (ANDRADE, 1997). Uma das principais fontes de ataque de ácidos minerais são as águas residuais industriais, nas quais os ácidos minerais são freqüentemente encontrados sob a forma de sulfetos. Em esgotos domésticos, sob certas condições específicas, pode desenvolver-se o ácido sulfídrico (H_2S), devido à ação de determinadas bactérias sobre os compostos de enxofre e materiais orgânicos presentes no esgoto. O gás sulfídrico quando dissolvido em água reage com o cálcio do cimento hidratado, formando o sulfureto de cálcio, tornando rápida a corrosão por descalcificação (ANDRADE, 1997).

Deve-se considerar no estudo da agressividade dos ácidos não só o valor do pH, mas também a composição do ácido, isto é, sua parte aniônica. A ação de ácidos capazes de produzir danos significativos na pasta de cimento só se manifesta, na prática, para pH inferior a 6,5. Nenhum concreto resiste a soluções com pH menor ou igual a 3,0 por muito tempo. Nestes casos, torna-se necessária uma proteção especial (BRANDÃO, 1998).

O cimento e estruturas de concreto podem sofrer ataque de vários tipos de ácidos inorgânicos e orgânicos, incluindo os ácidos sulfúrico, nítrico, láctico, acético, entre outros. Entretanto, o ácido sulfúrico pode ser considerado como a causa mais comum de deterioração.

O ácido sulfúrico pode se formar a partir de gases sulfurosos provenientes da queima de combustíveis, a partir da oxidação do sulfeto de ferro (pirita), presente em determinados tipos de solos como, por exemplo, turfa e argila; ou em águas de poço; ou ainda pela ação de bactérias em algumas águas minerais com grandes concentrações de dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio ou ambos, ocorrendo um fenômeno semelhante ao que se dá nos esgotos (BRANDÃO, 1998).

Os ácidos orgânicos mais importantes que atacam o cimento são os contidos nos húmus ou na terra vegetal, os quais dissolvem o cálcio da pasta de cimento, formando sais. Os ácidos acético, láctico, oléico e esteárico são encontrados em muitos produtos comerciais e industriais, como o vinagre, leite, manteiga, entre outros. Esses ácidos são geralmente menos agressivos que os ácidos inorgânicos (ANDRADE, 1997). O ácido carbônico é a dissolução em H₂O do CO₂ presente na atmosfera, sendo resíduo de combustíveis fósseis, de queimadas, da respiração animal ou de algumas reações químicas envolvidas no processo de putrefação da matéria orgânica (ANDRADE, 1997).

De acordo com REPETTE (1997) *apud* MOREIRA *et al.* (2001), com relação ao ataque por ácidos, a permeabilidade do concreto, bem como a rede de poros interna, pode ser considerada de pouca importância na velocidade e intensidade dos danos, posto que a ação dos agentes agressivos destrói, em primeira instância, a intrincada rede de poros existente.

Em ambientes úmidos, CO₂, SO₂ e outros gases ácidos presentes na atmosfera podem atacar o concreto, dissolvendo e removendo parte do cimento endurecido. Águas provenientes de algumas minas e de indústrias também podem conter ou formar ácidos que atacam o concreto (ANDRADE, 1997).

Na maioria dos casos, o resultado das reações químicas é a formação de compostos de cálcio solúveis em água, os quais podem ser facilmente lixiviados, resultando em perda da capacidade de ligação entre os constituintes do concreto. Segundo BRANDÃO (1998), o pH isoladamente não é um bom indicador do potencial de ataque da solução ácida. A presença do CO₂ também tem influência sobre esse potencial de ataque. A evolução do ataque é influenciada, principalmente, pela solubilidade do sal produzido e pela velocidade com que este sal é dissolvido e lixiviado. Assim, a velocidade da degradação será maior em soluções correntes do que em soluções estagnadas.

A fim de minimizar o ataque por ácidos, utiliza-se pozolanas em substituição ao cimento Portland na fabricação de concretos e argamassas, pois estas fixam o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do cimento hidratado, que é normalmente o produto mais vulnerável ao ataque ácido, sendo, portanto, benéfica à durabilidade das estruturas (NEVILLE, 1997 *apud* MOREIRA, 2001). Um exemplo do emprego de pozolanas para a obtenção de um concreto com resistência ao ataque por ácido sulfúrico e outros gases ácidos está ilustrado na Figura 3.2. Neste caso, a Torre de Resfriamento Niederaussem, na Alemanha, foi construída em concreto com baixo consumo de cimento Portland (250 kg/m^3) em conjunto com 20% de cinza volante e 10% de sílica ativa, em relação à massa total de materiais cimentícios (CDU, 2008).



Figura 3.2 - Torre de Resfriamento Niederaussem (CDU, 2008).

Apesar de todo agente ácido exercer grande influência e dano sobre estruturas confeccionadas em concreto armado, é necessário quantificar e compreender esta interferência sobre a resistência à compressão do concreto, que é o parâmetro mais utilizado na avaliação do comportamento e adequação ao uso dos concretos. Em estudos feitos com agentes agressivos ácidos foi observado que estes agiram de forma diferenciada em relação à perda de massa e à redução de resistência à compressão (MOREIRA *et al.*, 2001).

As Figuras 3.3 a 3.5 mostram a perda de resistência de corpos-de-prova em soluções de ácido acético com diferentes tipos de cimento, variando a relação água/cimento (a/c). Com uma relação água/cimento igual a 0,40, o tipo de cimento que sofreu uma maior perda de resistência foi o CP V. Com relação água/cimento igual a 0,65, a maior perda de resistência foi a do cimento do tipo CA. Com a relação água/cimento igual a 0,85, a maior perda se deu com o cimento do tipo CP I S (MOREIRA *et al.*, 2001).

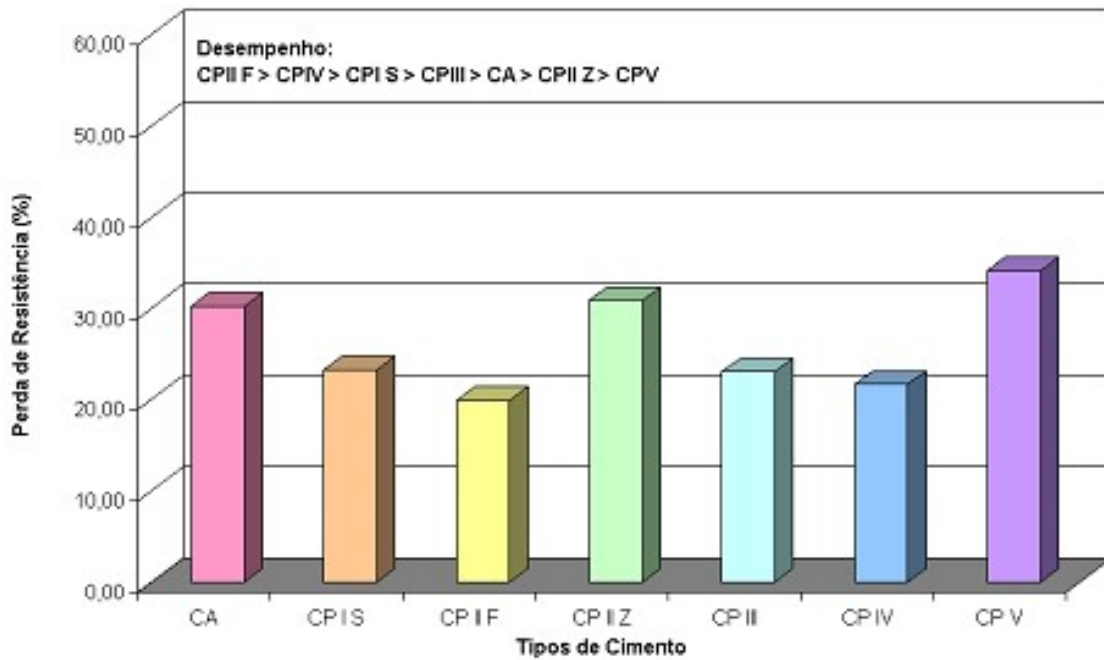


Figura 3.3 - Desempenho dos cimentos estudados frente à ação do ácido acético, para relação $a/c = 0,40$ (MOREIRA *et al.*, 2001).

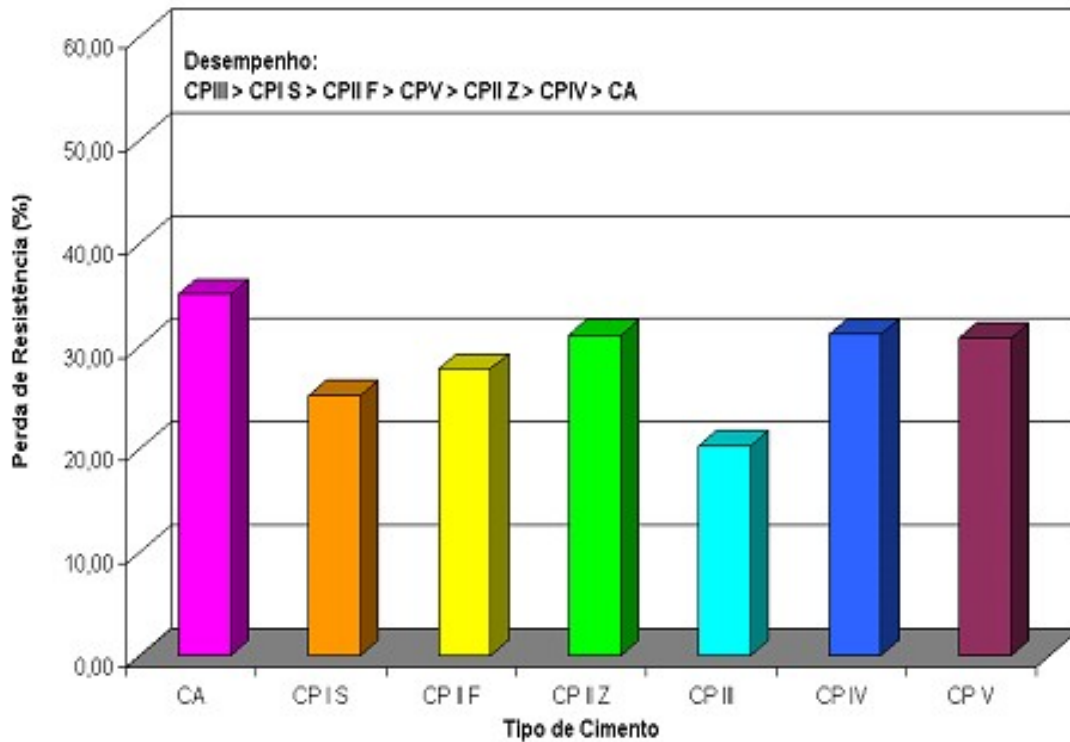


Figura 3.4 - Desempenho dos cimentos estudados frente à ação do ácido acético, para relação a/c = 0,65 (MOREIRA *et al.*, 2001).

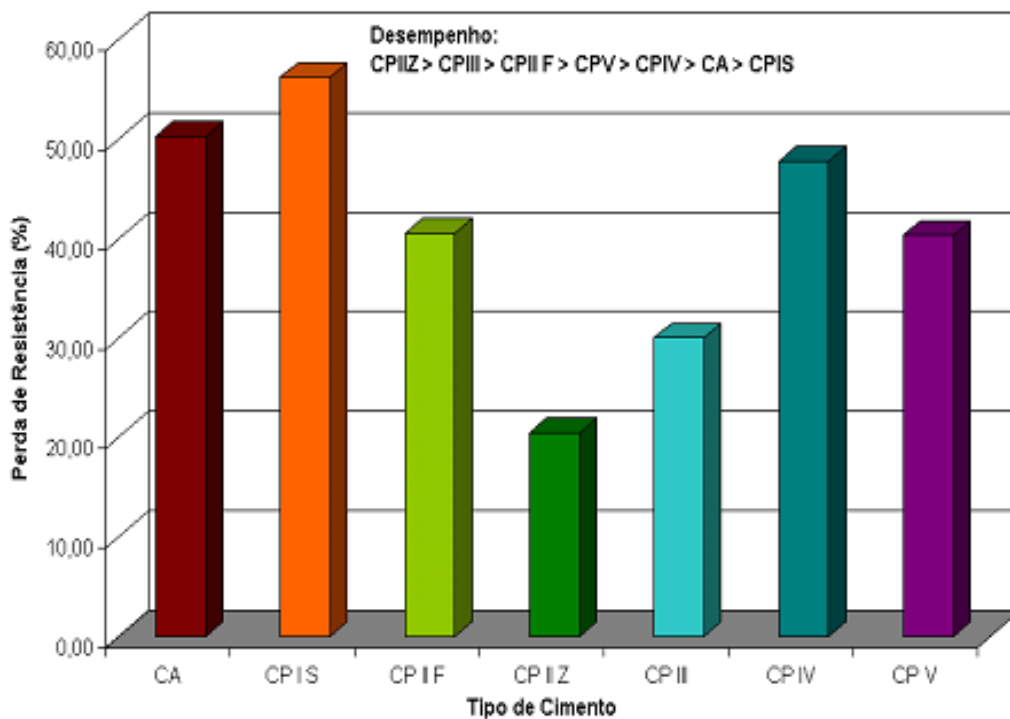


Figura 3.5 - Desempenho dos cimentos estudados frente à ação do ácido acético, para relação a/c = 0,85 (MOREIRA *et al.*, 2001).

As Figuras 3.6 a 3.8 mostram a perda de resistência de corpos-de-prova em soluções de ácido sulfúrico com diferentes tipos de cimento, variando a relação a/c . Com uma relação $a/c = 0,40$, o tipo de cimento que sofreu uma maior perda de resistência foi o CP II Z; com a relação $a/c = 0,65$, a maior perda de resistência também foi com o cimento do tipo CP II Z; e com a relação $a/c = 0,85$, a maior perda se deu com o cimento do tipo CP I S (MOREIRA *et al.*, 2001).

A análise dos resultados de MOREIRA *et al.* (2001) permite inferir que o pH das soluções ácidas não deve ser o único critério a ser considerado em relação à agressividade, pois nem sempre o agente de menor pH é o mais agressivo, como foi mostrado no ácido sulfúrico que, apesar de ter o menor pH, não foi o mais agressivo ao concreto. O ácido acético foi o que teve maior influência na resistência à compressão.

Esse estudo mostra que o contato com as soluções ácidas, acético e sulfúrico, pode ocasionar redução de resistência à compressão de até 65% nos corpos-de-prova, de acordo com o tipo de cimento, agente agressivo, consumo de cimento e relação água/cimento.

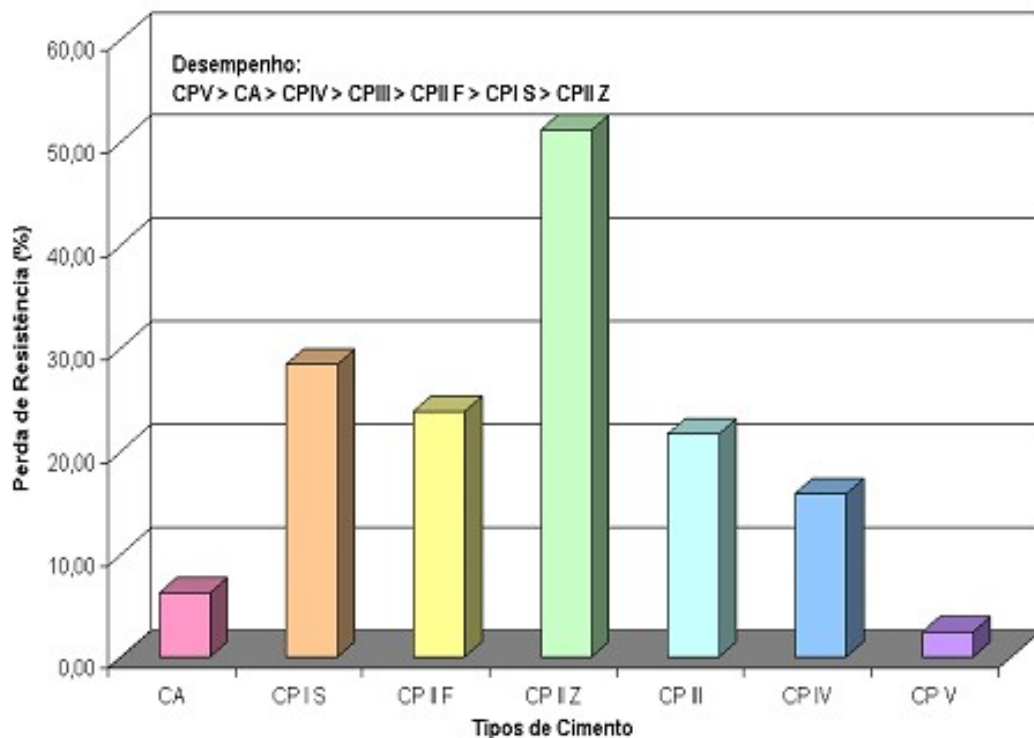


Figura 3.6 - Desempenho dos cimentos estudados frente à ação do ácido sulfúrico, para relação $a/c = 0,40$ (MOREIRA *et al.*, 2001).

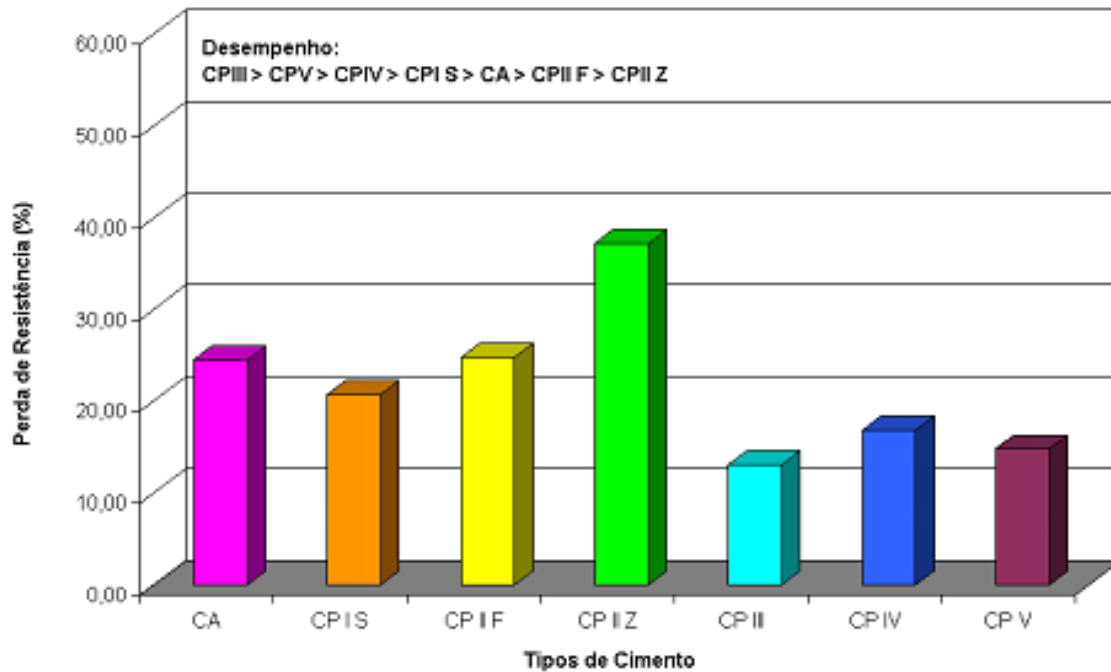


Figura 3.7 - Desempenho dos cimentos estudados frente à ação do ácido sulfúrico, para relação $a/c = 0,65$ (MOREIRA *et al.*, 2001).

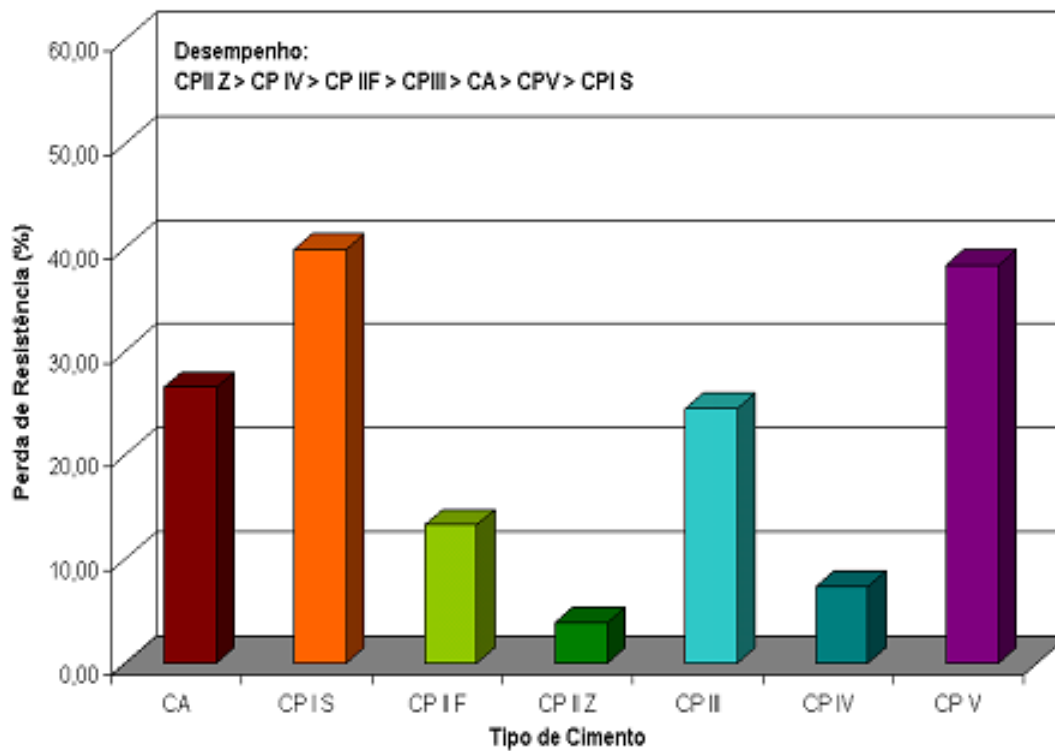


Figura 3.8 - Gráfico comparativo do desempenho dos cimentos estudados frente à ação do ácido sulfúrico, na relação $a/c = 0,85$ (MOREIRA *et al.*, 2001).

Um estudo foi realizado para avaliar o efeito da corrosão em pasta geopolimérica em soluções com concentrações relativamente baixas de ácido sulfúrico (pH igual a 2,0 e 3,0). Durante o processo de corrosão as modificações visuais foram monitoradas. Em concentração com pH igual a 2 não houve mudança na cor, ocorreu uma pequena expansão, surgimento de fissuras e houve uma dificuldade de se remover a camada corroída. Já com a concentração com pH igual a 3 não se teve modificação na cor e na aparência; a camada superficial era facilmente removível (ALLAHVERDI *et al.*, 2005). Para pH igual a 2, o primeiro passo do processo total de corrosão foi a reação entre íons e formação de fissuras de retração (Figura 3.9). Após essa etapa ocorreu a formação e deposição dos cristais de gesso secundário (Figura 3.10).

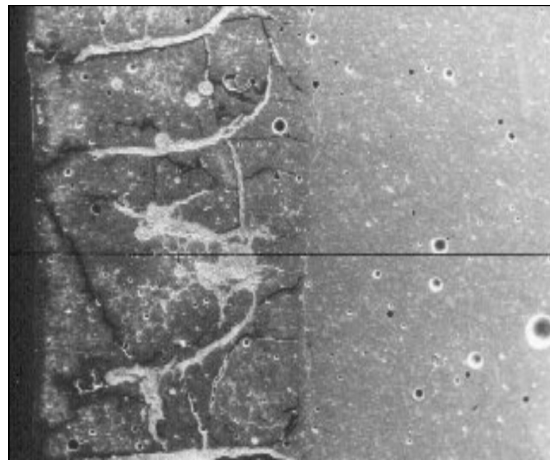


Figura 3.9 - Camada corroída de uma amostra da pasta geopolimérica após 60 dias de exposição ao ácido sulfúrico com pH = 2 (ALLAHVERDI *et al.*, 2005).

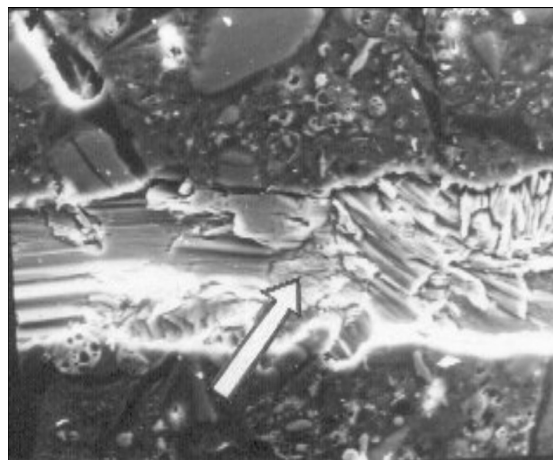


Figura 3.10 - Camada corroída de uma amostra da pasta geopolimérica após 60 dias de exposição ao ácido sulfúrico com pH = 2 (ALLAHVERDI *et al.*, 2005).

Com concentrações relativamente baixas de ácido sulfúrico, pH igual a 3, e para um tempo de exposição de 60 dias, as amostras não apresentaram deposição de gesso secundário, ao contrário das expectativas, o que confirmou um mecanismo de corrosão diferente do observado com concentração com pH igual a 2. (Figura 3.11).

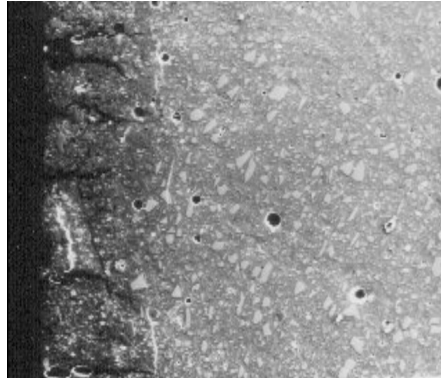


Figura 3.11 – Camada corroída de pasta geopolimérica após ataque por ácido sulfúrico com pH = 3 após 60 dias de exposição (ALLAHVERDI *et al.*, 2005).

Segundo PINTO (2004), o ataque ácido produz uma ação de neutralização do meio básico com redução imediata do pH, bem como a criação de condições locais de instabilidade nos silicatos e aluminatos cálcicos, que sofrem decomposição e alteração química. Reagindo com os ácidos, formam-se sais mais ou menos solúveis, sendo o processo de corrosão tanto mais forte quanto mais solúvel for o sal de cálcio que vier a formar-se. O processo de degradação de corpos-de-prova de cimento Portland (Figura 3.12) foi muito superior do que do cimento geopolimérico (Figura 3.13). Este praticamente não apresenta cálcio em sua composição.



Figura 3.12 - Corpo-de-prova de cimento Portland após ataque por de ácido sulfúrico (PINTO, 2004).



Figura 3.13 - Corpo-de-prova de cimento geopolimérico após ataque por ácido sulfúrico (PINTO, 2004).

As Figuras 3.14 e 3.15 mostram os efeitos de degradação em corpos-de-prova confeccionados com cimento geopolimérico e Portland, os quais sofreram ataques ácidos com 10% de concentração durante 30 dias. Pode-se observar a evidente fragilidade do cimento convencional após os ataques (PINTO, 2004).

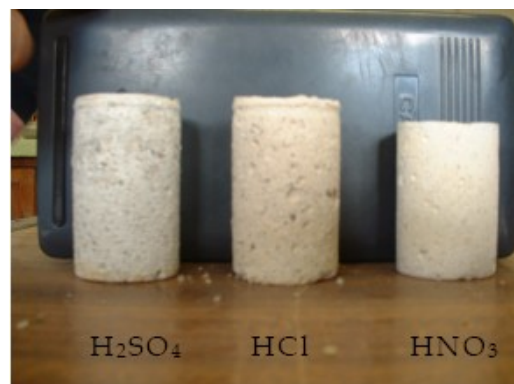


Figura 3.14 - Ataque ácido em cimento geopolimérico (PINTO, 2004).

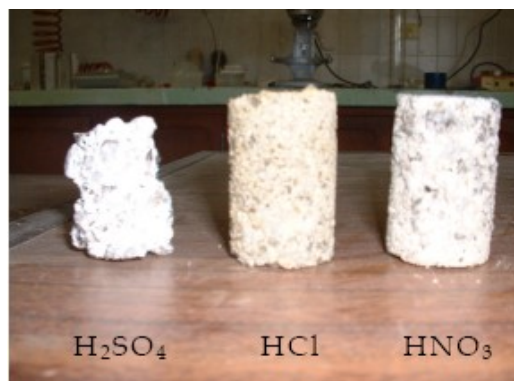


Figura 3.15 - Ataque ácido em cimento Portland (PINTO, 2004).

Existe uma diferença fundamental entre o ataque por ácidos e o ataque por sulfatos ou álcalis. No primeiro caso, o sistema de poros é destruído como um todo, uma vez que os ácidos reagem com todos os componentes do cimento. Nos demais casos, apenas certos componentes são atacados, sendo a permeabilidade de importância primordial. Em casos de ataque por ácidos fracos, um nível aceitável de proteção pode ser alcançado mediante adoção das seguintes medidas preventivas (BRANDÃO, 1998):

- redução da permeabilidade do concreto. É recomendável relação água-cimento máxima de 0,45 para estruturas em contato com esgoto doméstico;
- sempre que possível, minimização do tempo de exposição do concreto aos ácidos e evitar imersão;
- promoção da secagem do concreto antes de expô-lo aos ácidos. A ação do CO_2 forma uma película de carbonato de cálcio, obstruindo os poros e reduzindo a permeabilidade da camada superficial;
- promoção da cristalização dos poros, mediante tratamentos com gás tetrafluoreto de silício (SiF_4) no vácuo, vidro líquido (silicato de cálcio) ou fluorossilicato de magnésio. Estes agentes fixam a cal livre e proporcionam preenchimento dos poros;
- promoção de tratamentos artificiais das superfícies expostas de concreto com alcatrão de carvão, pinturas de borracha e betuminosas, resinas epóxicas e outros agentes. É importante que o revestimento seja aderente ao concreto e, também, resistente ao desgaste por ações mecânicas.

Um estudo realizado por BAKHAREV (2005), no qual se avaliou a durabilidade de materiais geopoliméricos submetidos a soluções de ácido acético e sulfúrico, com concentração de 5% cada, mostrou que os corpos-de-prova de cimento geopolímero sofreram pouca degradação visual após 5 meses de imersão. Já os corpos-de-prova de cimento Portland expostos a solução de ácido sulfúrico sofreram severa deterioração. As Figuras 3.16 e 3.17 mostram, respectivamente, a evolução da resistência à compressão dos corpos-de-prova expostos a soluções de ácido acético e sulfúrico. Uma linha de tendência polinomial foi usada para mostrar a evolução da resistência dos corpos-de-prova de cinza volante com 8% de sódio e de cinza volante com escória com 8% de sódio.

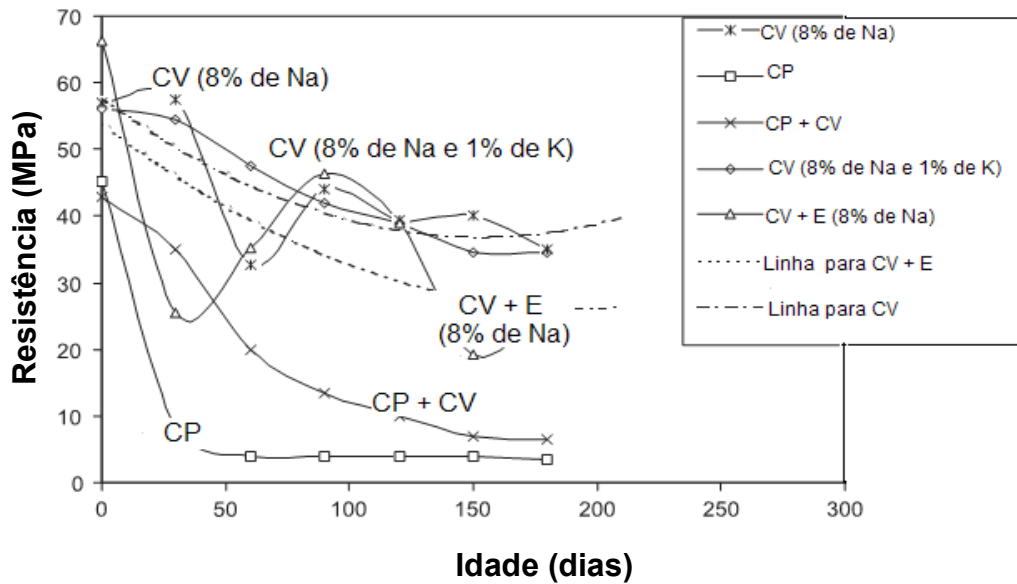


Figura 3.16 - Evolução da resistência à compressão de corpos-de-prova expostos à solução de ácido acético (BAKHAREV, 2005).

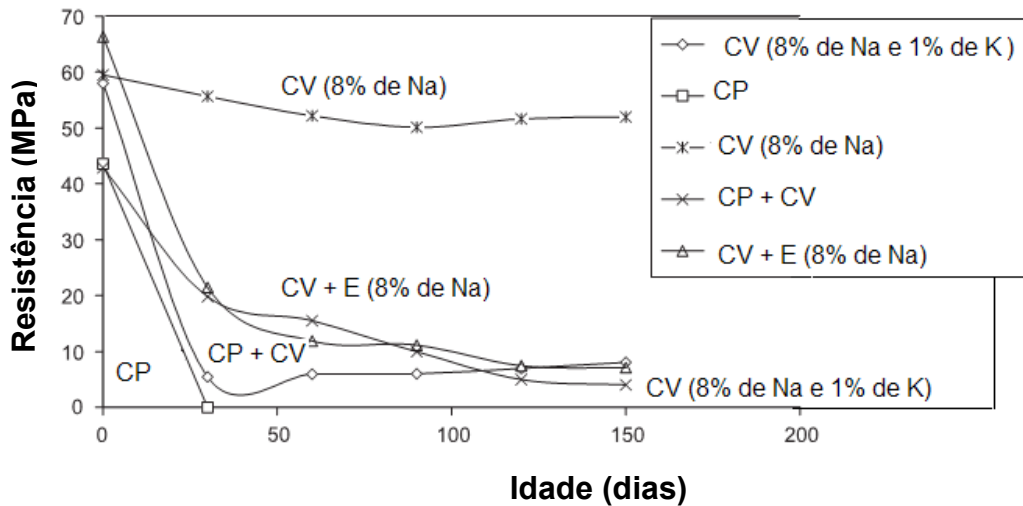


Figura 3.17 - Evolução da resistência à compressão de corpos-de-prova expostos à solução de ácido sulfúrico (BAKHAREV, 2005).

Também foi realizado um estudo de variação de massa, como mostra a Tabela 3.2, sendo que a variação mais significativa ocorreu nos corpos-de-prova de cimento Portland e cimento Portland com cinza volante (BAKHAREV, 2005). Em meio ácido, a deterioração dos materiais geopoliméricos de alto desempenho ocorreu com a formação de fissuras na matriz polimérica amorfa, enquanto nos geopolímeros de baixo desempenho a deterioração foi

através da cristalização de zeólitas e formação de estruturas granuladas frágeis (BAKHAREV, 2005).

Tabela 3.2 - Variação de massa de corpos-de-prova expostos a soluções de ácido sulfúrico e acético com concentração de 5% (BAKHAREV, 2005).

| Composição | Ácido acético (%) | Ácido sulfúrico (%) |
|--------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Cimento Portland | - 10,0 | > + 40,0 |
| Cimento Portland + Cinza volante | - 5,47 | + 19,15 |
| Cinza volante com 8% de Na | - 0,45 | - 1,96 |
| Cinza volante + escória com 8% de Na | + 3,83 | - 2,56 |
| Cinza volante com 8% de Na e 1% de K | - 1,15 | - 12,43 |

A estabilidade dos materiais geopoliméricos em meios agressivos depende da ordenação intrínseca presente no interior do gel de aluminossilicato. Os materiais geopoliméricos preparados com hidróxido de sódio foram mais estáveis em meio agressivo de soluções de ácido sulfúrico e acético do que os geopolímeros preparados com o ativador de silicato de sódio. Já a instabilidade da resistência em alguns geopolímeros é motivo de preocupação com relação à sua utilização como um material de construção e deve-se ter um cuidado especial em relação a esse aspecto (BAKHAREV, 2005).

A Figura 3.18 mostra o resultado do ensaio de difração de raios X (DRX) realizado em geopolímero exposto à solução de ácido acético por 2 meses. O desaparecimento de picos de quartzo e alguns outros picos cristalinos de cinza volante com 8% de Na e 1% de K foi atribuído à superfície cristalina ter sido coberta por fases amorfas formadas como resultado da reação do gel de aluminossilicato com a solução de ácido acético (BAKHAREV, 2005). A Figura 3.19 mostra o resultado do ensaio de DRX realizado em geopolímero exposto à solução de ácido sulfúrico por 2 meses. A amostra de cinza volante com 8% de Na teve significativas modificações pela exposição em solução de ácido sulfúrico. Os espectros de cinza volante com escória com 8% de Na e cinza volante com 8% de Na e 1% de K apresentaram a presença de alguns picos devido às fases zeolíticas cristalinas formadas (BAKHAREV, 2005).

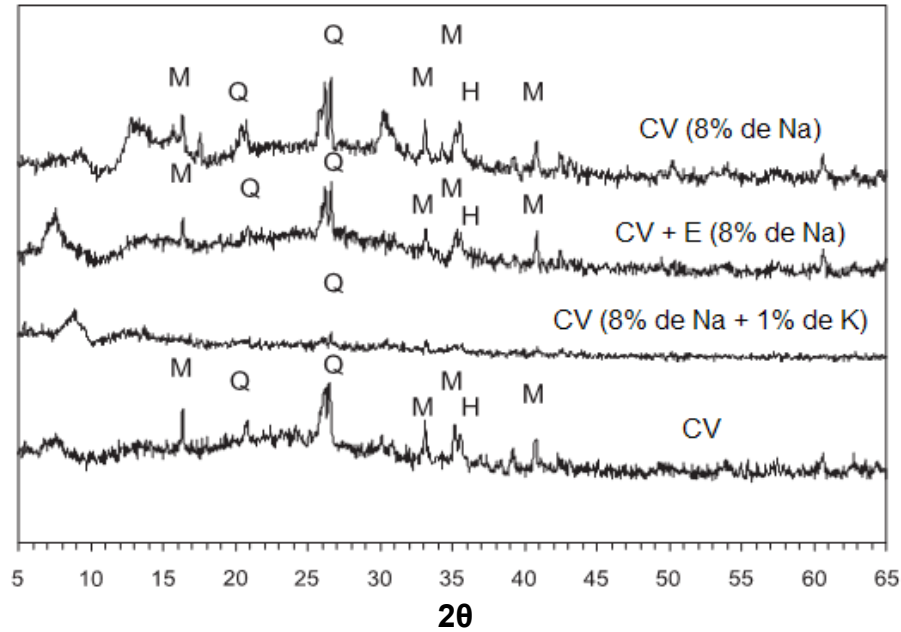


Figura 3.18 - Resultado do ensaio de DRX realizado em geopolímero exposto à solução de ácido acético: Q = quartzo, M = mulita, H = hematita (BAKHAREV, 2005).

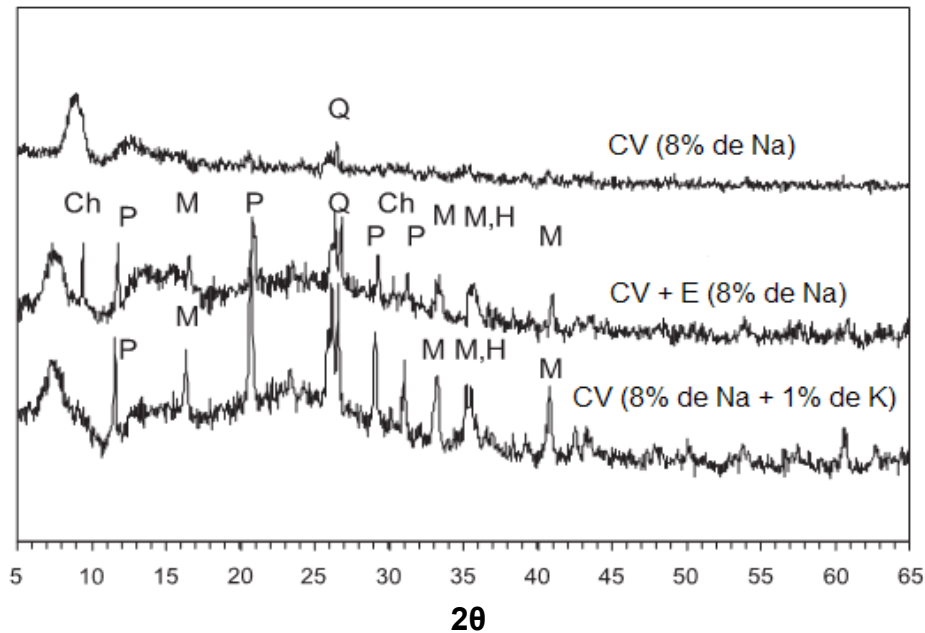


Figura 3.19 - Resultado do ensaio de DRX realizado em geopolímero exposto à solução de ácido sulfúrico: Ch = chabazita, P = gismondina, Q = quartzo, M = mulita, H = hematita (BAKHAREV, 2005).

A Figura 3.20 mostra os resultados dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura de amostras de geopolímero antes do contato com as soluções ácidas. As Figuras

3.21 e 3.22 mostram, respectivamente, os resultados de amostras de geopolímero após 2 meses em solução de ácido acético e sulfúrico a 5% de concentração (BAKHAREV, 2005).

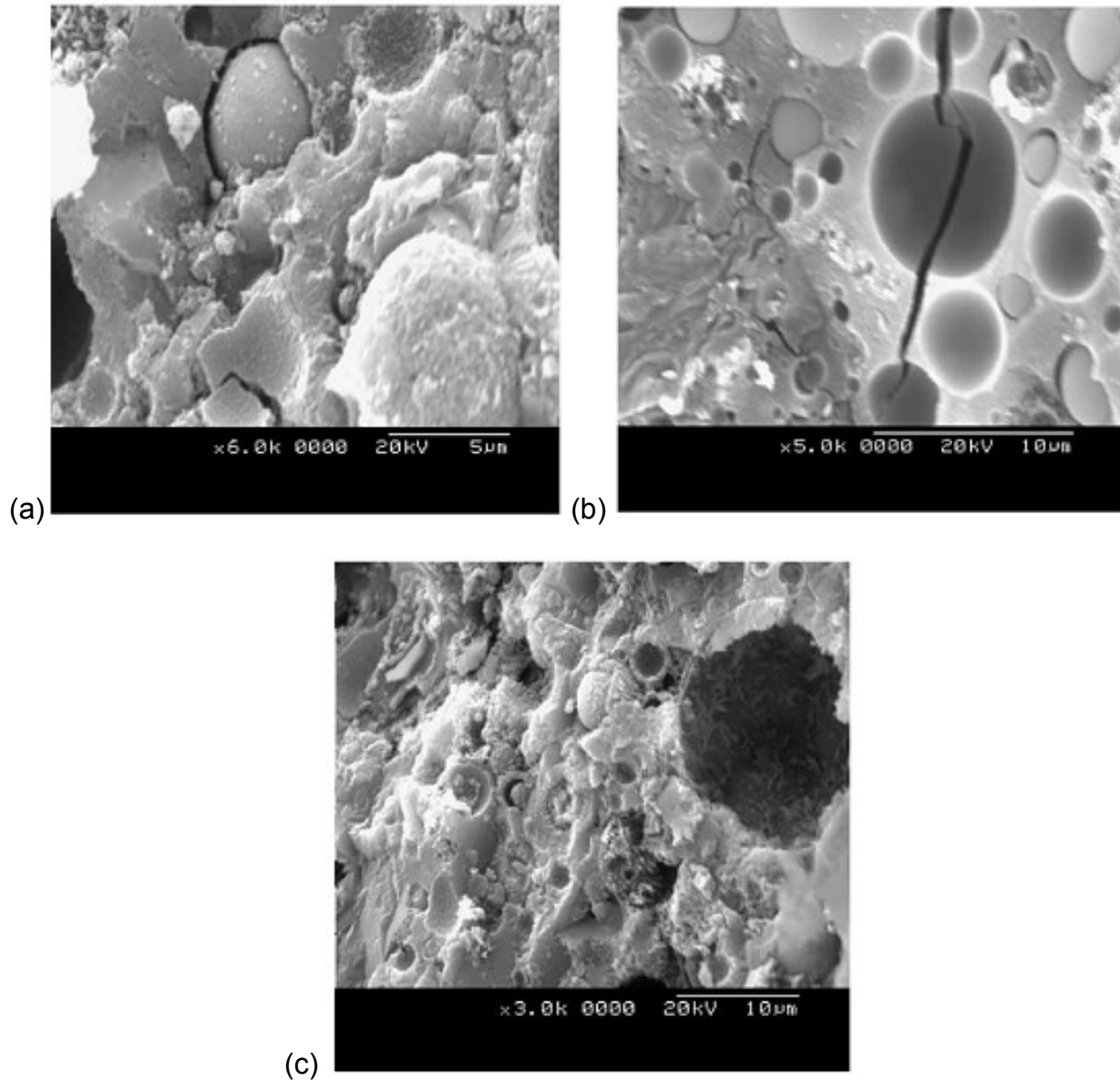


Figura 3.20 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de geopolímero antes do ataque com ácidos: (a) Cinza volante com 8% de Na; (b) Cinza volante e escória com 8% de Na e (c) Cinza volante com 8% de Na e 1% de K (BAKHAREV, 2005).

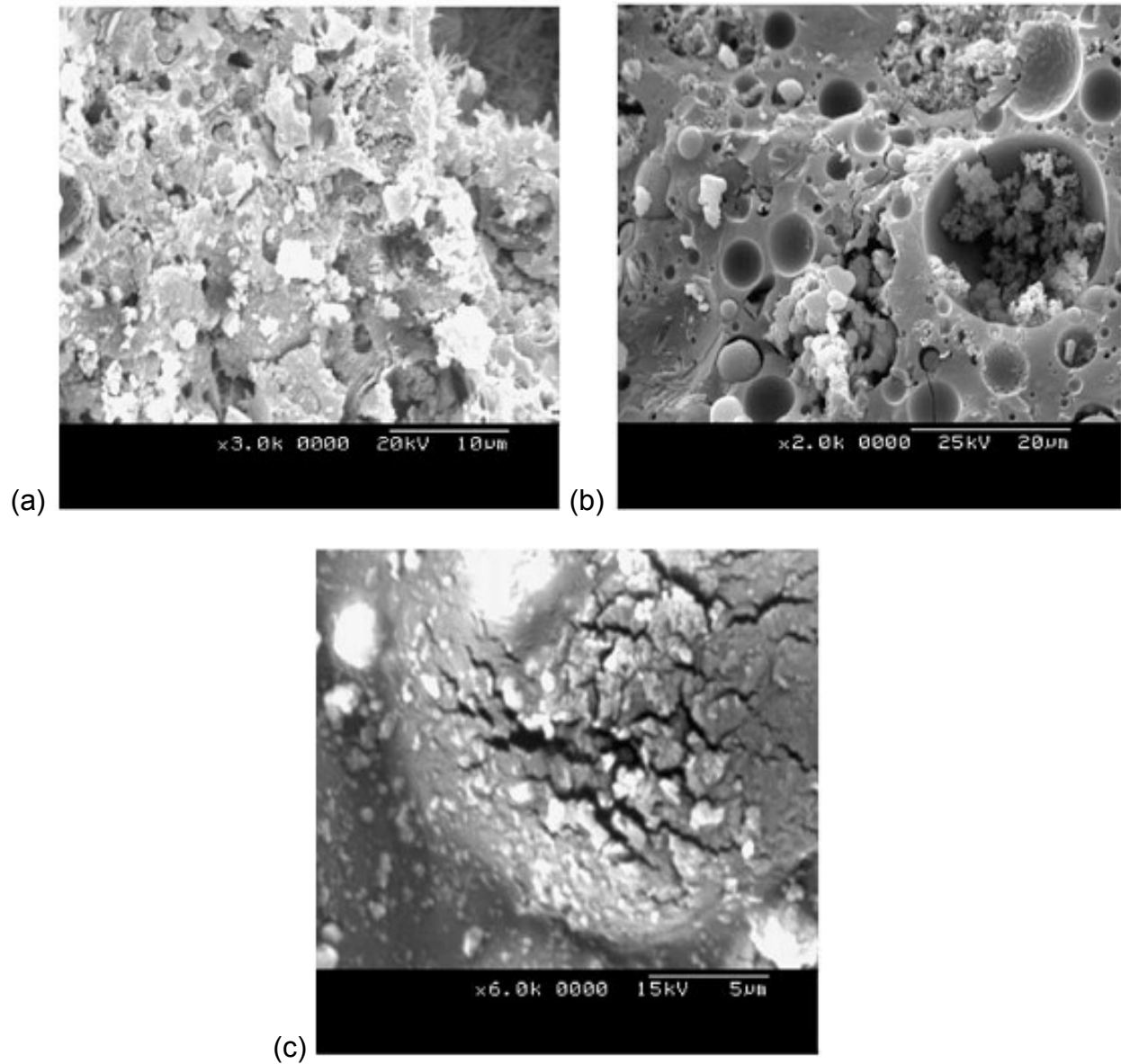


Figura 3.21 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de geopolímero após 2 meses em solução de ácido acético à 5% de concentração: (a) Cinza volante com 8% de Na; (b) Cinza volante e escória com 8% de Na e (c) Cinza volante com 8% de Na e 1% de K (BAKHAREV, 2005).

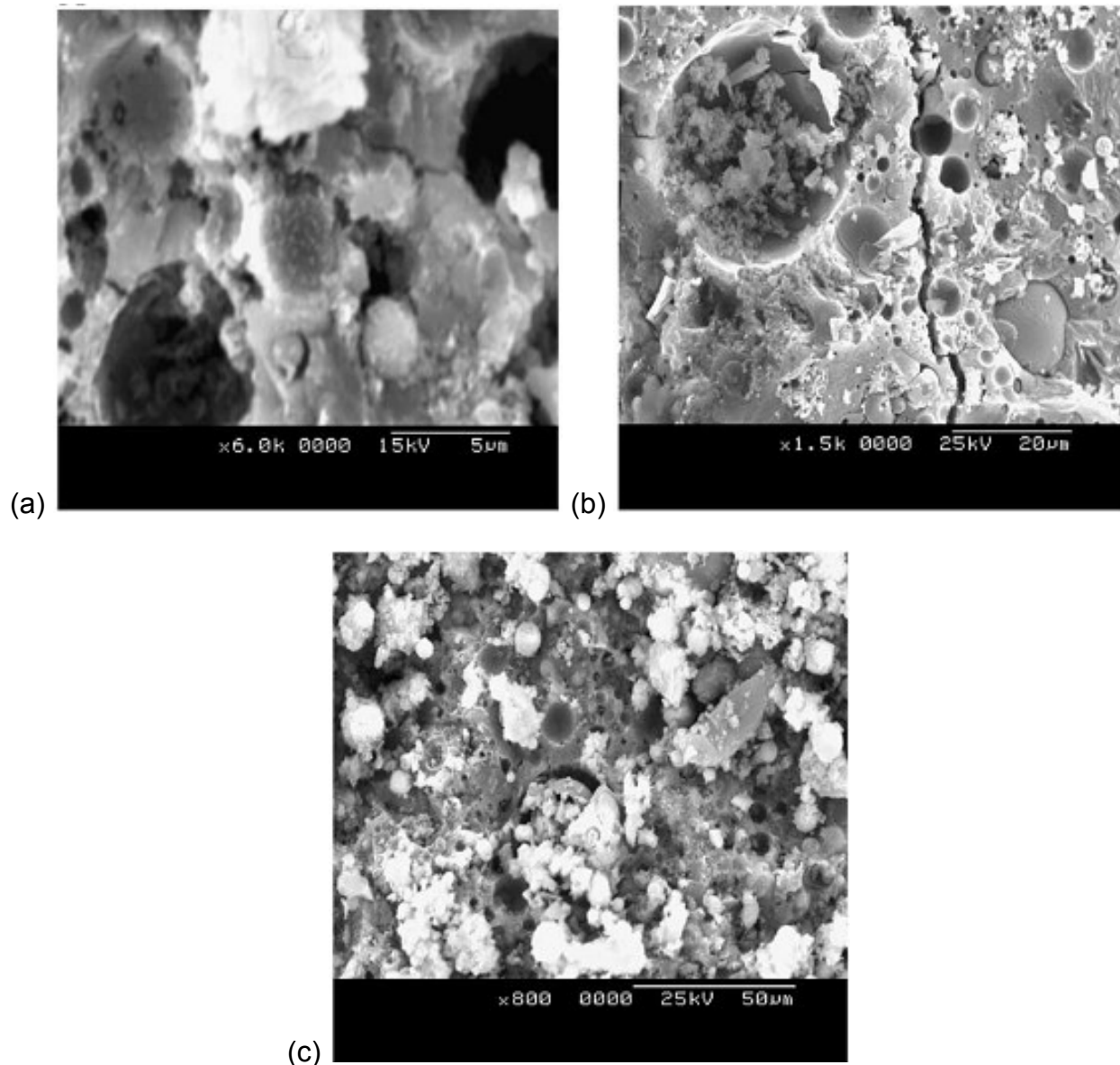


Figura 3.22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de geopolímero após 2 meses em solução de ácido sulfúrico a 5% de concentração: (a) Cinza volante com 8% de Na; (b) Cinza volante e escória com 8% de Na e (c) Cinza volante com 8% de Na e 1% de K (BAKHAREV, 2005).

3.4 - Considerações finais

Existem pesquisas diversas abordando o cimento geopolimérico, porém é necessário enfatizar que de acordo com os tipos de materiais, de ativador alcalino e do traço utilizado, é possível a obtenção de vários tipos de geopolímero, com diferentes propriedades. Assim, todas as pesquisas convergem para uma elevada resistência ao ataque por ácidos. Logo, as

considerações descritas abaixo são tanto para o cimento Portland quanto para o cimento geopolimérico:

- de acordo com BRANDÃO (1998), um dos fatores responsáveis pela redução da resistência do concreto (ou da pasta) à deterioração é o ciclo de molhagem e secagem. Por esse motivo foi escolhida a utilização da ciclagem para acelerar o processo de ataque no programa experimental deste estudo;
- para CAMARINI (1999) *apud* MOREIRA *et al.* (2001), a determinação da absorção da água é muito mais relevante no estudo da durabilidade do concreto do que a permeabilidade, por isso foi realizado o ensaio de absorção de água por imersão no presente trabalho;
- segundo BRANDÃO (1998), o pH isoladamente não é um bom indicador do potencial de ataque de solução ácida. Portanto, esse trabalho não se baseou no pH das soluções para uma análise mais pormenorizada dos resultados.

Finalmente, ressalta-se que, de um modo geral, o cimento Portland sofre maior degradação ao ataque químico por ácidos do que o cimento geopolimérico, sendo que este possui resistência mecânica superior a aquele para traços semelhantes.

4. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este capítulo é destinado ao detalhamento do programa experimental desenvolvido para alcançar os objetivos deste trabalho, o qual foi realizado segundo as seguintes etapas:

- confecção dos corpos-de-prova para os ensaios mecânicos;
- preparo de soluções ácidas;
- cura com ciclos de molhagem e secagem dos corpos-de-prova em soluções ácidas e em água para avaliar a durabilidade;
- ensaio físico e mecânico realizado em argamassa e ensaios analíticos realizados em pasta.

Todos os resultados obtidos para argamassa geopolimérica foram comparados com os resultados obtidos para argamassa com cimento Portland, sob as mesmas condições de ensaio, a fim de se avaliar as diferenças e o potencial do cimento geopolimérico.

Os ensaios mecânicos e os de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados, respectivamente, no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV) e no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF); e os demais ensaios em pasta foram realizados no Laboratório de Estruturas (LABEST) da COPPE/UFRJ e no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

4.1 - Materiais

Os procedimentos para caracterização dos materiais, para mistura e moldagem, assim como para ruptura dos corpos-de-prova foram realizados conforme as prescrições normativas e procedimentos usuais para materiais à base de cimento Portland.

4.1.1 - Metacaulim

O metacaulim utilizado como fonte de sílica e alumina para a fabricação da argamassa geopolimérica (Figura 4.1) foi adquirido na Empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda. As propriedades físicas e químicas do metacaulim são mostradas na Tabela 4.1.



Figura 4.1 - Metacaulim utilizado na confecção da argamassa geopolimérica.

Tabela 4.1 - Propriedades físicas e químicas do metacaulim*.

| | |
|--|--------|
| SiO ₂ (%) | 55,10 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 36,00 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 4,30 |
| CaO (%) | 0,10 |
| MgO (%) | 0,20 |
| SO ₃ (%) | < 0,10 |
| Na ₂ O (%) | < 0,10 |
| K ₂ O (%) | 0,60 |
| TiO ₂ (%) | 1,00 |
| Perda ao fogo (%) | 2,80 |
| Massa específica (kg/dm ³) | 2,59 |
| Massa unitária (kg/dm ³) | 0,63 |

* Dados fornecidos pelo fabricante do produto.

Foi realizado o ensaio de DRX no metacaulim para caracterizá-lo quanto a sua cristalinidade. A Figura 4.2 mostra a análise do metacaulim. Observa-se picos referentes ao quartzo (SiO₂), o mais proeminente na região de 20-30° (2θ), ao anatásio (TiO₂), à illita (K,H₃O)(Al,Mg,Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀[(OH)₂,(H₂O)] e à caulinita (Al₄Si₄O₁₀[OH]₈). A presença de caulinita está associada à queima ineficiente do caulim no processo de fabricação.

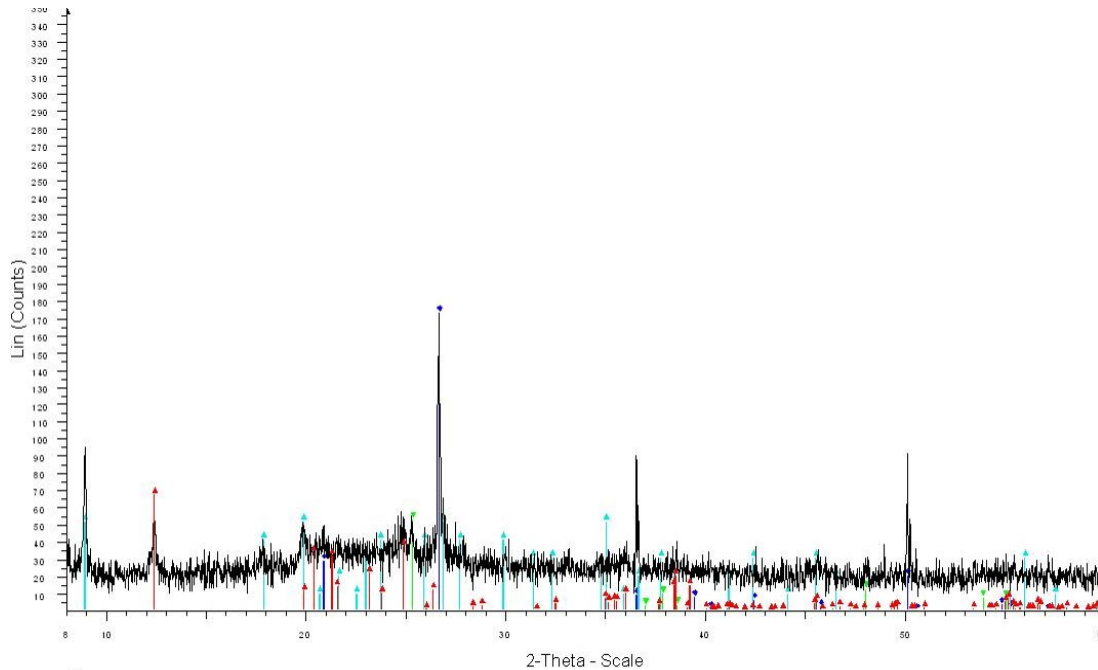


Figura 4.2 - Difratoograma de raios X do metacaulim.

- Quartzo (SiO_2);
- Anatásio (TiO_2);
- Illita $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$;
- ▣ Caulinita $(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}[\text{OH}]_8)$.

4.1.2 - Ativador alcalino

O ativador alcalino para a obtenção do geopolímero era bi-componente, sendo composto por silicato de sódio (Na_2SiO_3) e hidróxido de potássio (KOH). A proporção ideal, em função do pH, entre estas matérias-primas foi estudada antes da adoção da solução alcalina para a ativação. Através de uma planilha, a qual calcula as quantidades dos materiais em função da composição química e da massa específica, verificou-se que deveria ser utilizado 47,5% de hidróxido de potássio (KOH) e 52,5% de silicato de sódio (Na_2SiO_3). O silicato de sódio alcalino foi adquirido junto à Empresa Unaprosil Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. e o hidróxido de potássio na VETEC Química Fina Ltda. Os resultados das análises física e química dos compostos alcalinos são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultados das análises física e química do silicato de sódio alcalino e do hidróxido de potássio.

| Silicato de sódio alcalino* | | | |
|---|-------------------|---------------------|--------------------|
| Característica | Unidade | Faixa típica | Valor médio |
| Densidade (20°C) | °Be | 52,00-53,00 | 52,5 |
| Massa específica | g/cm ³ | 1,56-1,58 | 1,6 |
| Viscosidade (20°C) | cP | 900-1200 | 1,1 |
| Na ₂ O | % (p/p) | 14,50-15,30 | 15,0 |
| SiO ₂ | % (p/p) | 32,00-33,00 | 32,5 |
| Sólidos totais | % | 46,50-48,30 | 47,5 |
| Relação (SiO ₂ /Na ₂ O) | ----- | 2,09-2,28 | 2,2 |
| Raio molar | ----- | 2,16-2,35 | 2,2 |
| Hidróxido de potássio* | | | |
| K ₂ O | % | ----- | 71,73 |

* Dados fornecidos pelo fabricante do produto.

4.1.3 - Cimento Portland

O cimento empregado para a fabricação das argamassas geopoliméricas e convencional foi do tipo II E (composto com escória granulada de alto-forno), classe 32, da marca Votoran. A composição química e suas propriedades físicas são mostradas na Tabela 4.3.

4.1.4 - Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado na moldagem dos corpos-de-prova foi uma areia quartzosa do rio Paraíba do Sul, lavada, com partículas que correspondem às frações 16, 30 e 50 similares à granulometria da areia normal brasileira (NBR 7214, 1982). O agregado miúdo foi seco em estufa durante um período de 24 horas, a uma temperatura de 110°C, no LECIV/UENF. A parcela mais fina, que corresponde à fração 100, não foi utilizada pela grande dificuldade em obtê-la, já que foram confeccionados muitos corpos-de-prova e seria necessária grande quantidade de areia.

Tabela 4.3 - Propriedades físicas e químicas do cimento Portland*.

| | |
|---|---------|
| SiO ₂ (%) | 20,10 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 5,00 |
| CaO (%) | 59,50 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 3,70 |
| MgO (%) | 2,30 |
| K ₂ O (%) | 0,10 |
| SO ₃ (%) | 3,00 |
| Cal livre | 1,10 |
| Resíduo insolúvel | 1,20 |
| Perda ao fogo (%) | 4,80 |
| Área específica BLAINE (m ² . kg ⁻¹) | 362,30 |
| Área específica BET (m ² kg ⁻¹) | 2429,00 |
| Massa específica (kg.m ⁻³) | 3,09 |
| Resíduo na peneira 200 (%) | 3,00 |
| Resíduo na peneira 325 (%) | - |

* Dados fornecidos pelo fabricante do produto.

4.1.5 - Água

A água utilizada na confecção dos corpos-de-prova e cura foi proveniente da rede de abastecimento do município de Campos dos Goytacazes-RJ. Para o preparo das soluções ácidas foi utilizada água destilada livre de sais, hidratos de carbono e íons de cloro.

4.1.6 - Ácidos acético (CH₃COOH) e sulfúrico (H₂SO₄)

Os ácidos utilizados foram adquiridos junto à Empresa VETEC Química Fina Ltda, sendo o ácido acético glacial PA e o ácido sulfúrico PA (95-99%). As propriedades do ácido sulfúrico são mostradas na Tabela 4.4 e as do ácido acético na Tabela 4.5.

4.2 - Métodos

Para os ensaios de ataque por ácidos foram moldadas diversas séries compostas por 6 corpos-de-prova cilíndricos com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. Foram realizados ensaios mecânicos de resistências à compressão axial. As moldagens foram feitas para uma matriz composta de cimento Portland (referência) e outra de cimento geopolimérico, a qual foi confeccionada seguindo as mesmas prescrições para o cimento convencional contidas na

NBR 5738 (1994). Além do ensaio mencionado acima, foi realizado um monitoramento da variação de massa dos corpos-de-prova durante a ciclagem por imersão em solução e secagem ao ar, ambas com 10 dias de duração e ensaio de absorção de água por imersão. De cada série de 6 corpos-de-prova, 4 foram destinados aos ensaios de compressão axial e 2 para absorção de água por imersão. Os ataques químicos foram realizados com dois tipos de ácidos, sulfúrico e acético, com concentrações de 5% e 10%, respectivamente. A concentração para a solução de ácido sulfúrico era de 10% no início do programa experimental, mas foi modificada para 5% devido à severa ação do ácido sulfúrico. Esse assunto será abordado mais detalhadamente no item 4.2.2.

Os ensaios para a caracterização microestrutural e química foram realizados em pastas, pois a areia dificulta a análise dos espectros. Já o ensaio para a caracterização mecânica foi realizado em argamassa.

Tabela 4.4 - Propriedades do ácido sulfúrico PA*.

| | |
|--|----------------|
| Cor (Apha) | Máx. 10 |
| Dosagem | 95 - 99% |
| Resíduo após ignição | Máx. 0,0005% |
| Cloreto (Cl) | Máx. 0,00002% |
| Nitrato (NO ₃) | Máx. 0,00005% |
| Amônia (NH ₄) | Máx. 0,0002% |
| Arsênico (As) | Máx. 0,000001% |
| Ferro (Fe) | Máx. 0,00002% |
| Metais Pesados (como Pb) | Máx. 0,0001% |
| Substâncias que reduzem o KMnO ₄ (limite aprox. 0,0002% como SO ₂) | Passa no teste |

* Dados fornecidos pelo fabricante do produto.

4.2.1 - Procedimento de dosagem e produção das argamassas e pastas

Foram moldados 340 corpos-de-prova ao todo, para soluções de ácido acético com ciclagem; ácido acético sem ciclagem; ácido sulfúrico sem ciclagem; água com ciclagem e água sem ciclagem. Foram confeccionadas argamassas de cimento Portland e de cimento geopolimérico. O traço utilizado para a confecção da argamassa de cimento Portland foi de 1:3:x, ou seja, a relação água/cimento foi obtida através do ensaio de consistência-padrão.

Tabela 4.5 - Propriedades do ácido acético glacial PA*.

| | |
|---|-------------------|
| Teor | Mín. 99,8% |
| Cor (Apha) | Máx. 10 |
| Acetaldeído | Máx. 2 ppm |
| Anidrido acético | Máx. 100 ppm |
| Base titulável | Máx. 0,0004 meq/g |
| Cloreto (Cl) | Máx. 0,4 ppm |
| Fosfato (PO ₄) | Máx. 0,4 ppm |
| Metais pesados (como Pb) | Máx. 0,5 ppm |
| Sulfato (SO ₄) | Máx. 0,4 ppm |
| Prata (Ag) | Máx. 0,005 ppm |
| Alumínio (Al) | Máx. 0,020 ppm |
| Arsênio (As) | Máx. 0,010 ppm |
| Ouro (Au) | Máx. 0,010 ppm |
| Boro (B) | Máx. 0,100 ppm |
| Bário (Ba) | Máx. 0,010 ppm |
| Berílio (Be) | Máx. 0,005 ppm |
| Bismuto (Bi) | Máx. 0,050 ppm |
| Cálcio (Ca) | Máx. 0,100 ppm |
| Cádmio (Cd) | Máx. 0,020 ppm |
| Cobalto (Co) | Máx. 0,010 ppm |
| Cromo (Cr) | Máx. 0,020 ppm |
| Cobre (Cu) | Máx. 0,010 ppm |
| Ferro (Fe) | Máx. 0,050 ppm |
| Gálio (Ga) | Máx. 0,050 ppm |
| Germânio (Ge) | Máx. 0,020 ppm |
| Mercúrio (Hg) | Máx. 0,005 ppm |
| Potássio (K) | Máx. 0,100 ppm |
| Lítio (Li) | Máx. 0,010 ppm |
| Magnésio (Mg) | Máx. 0,050 ppm |
| Manganês (Mn) | Máx. 0,010 ppm |
| Molibdênio (Mo) | Máx. 0,010 ppm |
| Sódio (Na) | Máx. 0,200 ppm |
| Níquel (Ni) | Máx. 0,020 ppm |
| Chumbo (Pb) | Máx. 0,010 ppm |
| Platina (Pt) | Máx. 0,100 ppm |
| Estanho (Sn) | Máx. 0,050 ppm |
| Estrôncio (Sr) | Máx. 0,010 ppm |
| Titânio (Ti) | Máx. 0,050 ppm |
| Vanádio (Vn) | Máx. 0,010 ppm |
| Zinco (Zn) | Máx. 0,030 ppm |
| Zircônio (Zr) | Máx. 0,050 ppm |
| Subst. que reduz o dicromato de potássio | Passa no teste |
| Subst. que reduz o permanganato de potássio | Máx. 20 ppm |
| Material não volátil | Máx. 5 ppm |
| Teste de diluição | Passa no teste |
| Temperatura de solidificação | Mín. 16,3°C |
| Índio (In) | Máx. 0,050 ppm |

* Dados fornecidos pelo fabricante do produto.

Para a argamassa geopolimérica foi utilizada a mesma quantidade de água usada na argamassa com cimento Portland. Foi feito o ensaio de consistência-padrão para a argamassa de cimento Portland, conforme a Figura 4.3, e o valor obtido de foi 245 mm. Seria fixado o valor da consistência para a argamassa de cimento Portland e a de cimento geopolimérico para efeito de comparação, mas os valores não foram próximos, pois para a argamassa geopolimérica o valor obtido foi de 160 mm. A Figura 4.4 mostra a realização do ensaio de consistência-padrão para a argamassa de cimento geopolimérico.



Figura 4.3 - Ensaio de consistência-padrão em argamassa de cimento Portland.



Figura 4.4 - Ensaio de consistência-padrão em argamassa geopolimérica.

Por essa razão, o traço adotado foi de 1:3:0,48, pois as duas argamassas obtiveram, com esse traço, boa trabalhabilidade. O consumo dos materiais em kilogramas por metro cúbico utilizado para confecção dos traços das argamassas é mostrado na Tabela 4.6. De acordo com a NBR 7215 (1996), o procedimento de moldagem para as duas argamassas seguiu as seguintes etapas:

- introdução da água para a argamassa de cimento Portland ou solução catalisadora para a argamassa de cimento geopolimérico;
- introdução do cimento Portland para a argamassa de cimento Portland ou metacaulim+cimento Portland para a argamassa de cimento geopolimérico;
- mistura durante 3 minutos em velocidade baixa;
- introdução de 50% da areia e mistura por mais 3 minutos em velocidade baixa;
- introdução do restante da areia e mistura em velocidade alta por 3 minutos;
- parada do misturador por aproximadamente 15 segundos para raspagem, com o auxílio de uma espátula, da argamassa aderida às paredes da cuba e da pá;
- imediatamente após este período, o misturador é novamente ligado na velocidade alta por mais 1 minuto.

Tabela 4.6 - Consumo dos materiais para a confecção das argamassas.

| Material | Consumo (kg/m³) |
|---|-----------------------------------|
| Argamassa de cimento geopolimérico | |
| Metacaulim | 265 |
| Cimento Portland CP II E - 32 | 93 |
| Silicato de sódio | 119 |
| Hidróxido de potássio | 108 |
| Água | 113 |
| Areia | 1572 |
| Argamassa de cimento Portland | |
| Cimento Portland CP II E - 32 | 517 |
| Água | 248 |
| Areia | 1553 |

Ao final do procedimento de mistura, as argamassas foram colocadas nos moldes cilíndricos em 4 camadas e adensadas com 30 golpes cada. Após 24 horas, os corpos-de-prova foram desmoldados e curados durante 10 dias imersos em água. Após esse período foram iniciados os ciclos de molhagem e secagem.

Além dos corpos-de-prova destinados às soluções ácidas, também foram confeccionados corpos-de-prova, para cada idade de ruptura, destinados à ciclagem em água. Esse procedimento foi feito para se analisar a degradação física proveniente dos ciclos de molhagem e secagem e, conseqüentemente, distinguir os efeitos físicos dos químicos. Para efeito de comparação entre ciclagem e imersão, foram feitos também corpos-de-prova

que permaneceram submersos em água. Nesse caso, os corpos-de-prova foram mantidos imersos em água saturada com cal até as idades de ruptura. Essa comparação foi feita para ambas as argamassas.

Para as análises microestrutural e química foram confeccionadas pastas com mesma relação água/cimento Portland e água/metacaulim+cimento Portland utilizada nas argamassas convencional e geopolimérica, respectivamente, ou seja, 0,48. As pastas foram submetidas à mesma cura realizada nas argamassas e submetidas à ciclagem de imersão em soluções de ácido acético e em água e secagem ao ar. No ataque com ácido sulfúrico as pastas permaneceram submersas durante todo o período analisado, pois a degradação nessa solução é bastante agressiva e com a ciclagem as pastas não suportariam até o fim do período proposto, que foi de 6 ciclos (aproximadamente 150 dias).

4.2.2 - Procedimento de ataque por ácidos

A escolha dos ácidos e suas concentrações foram baseadas nas condições de serviço de concretos utilizados em tubulações de esgoto, minas e indústrias de alimentos (BRANDÃO, 1998). A concentração foi escolhida para obtenção de resultados em curto período de tempo. A proporção volumétrica das soluções agressivas em relação ao volume dos corpos-de-prova foi mantida durante todo o experimento em 3:1, ou seja, o volume da solução no tanque de cura foi três vezes maior do que o volume dos corpos-de-prova. O monitoramento do pH das soluções foi realizado de 3 em 3 meses. Observou-se que o pH não variou muito e, como não foi encontrada nenhuma norma fixando um pH para solução ácida, as soluções foram mantidas, sem necessidade de troca, durante todo o período de ensaio.

As propriedades físico-químicas e mecânicas foram avaliadas nas idades de 28 dias, 3, 6 e 9 meses, após os ciclos de molhagem e secagem. Após 10 dias de cura úmida, os corpos-de-prova permaneceram ao ar em laboratório durante 10 dias e, então, foram submetidos aos ciclos de molhagem e secagem. Esse procedimento é considerado o mais agressivo e retrata o que normalmente ocorre nas estruturas submetidas a ataques por ácidos. Eles foram imersos em soluções ácidas com concentrações de 5% e 10% contendo ácidos sulfúrico e acético, respectivamente, por mais 10 dias. Após esse período, os corpos-de-prova foram retirados das soluções e permaneceram por mais 10 dias ao ar, concluindo o

primeiro ciclo de molhagem e secagem. A Figura 4.5 ilustra um fluxograma do procedimento do ataque.

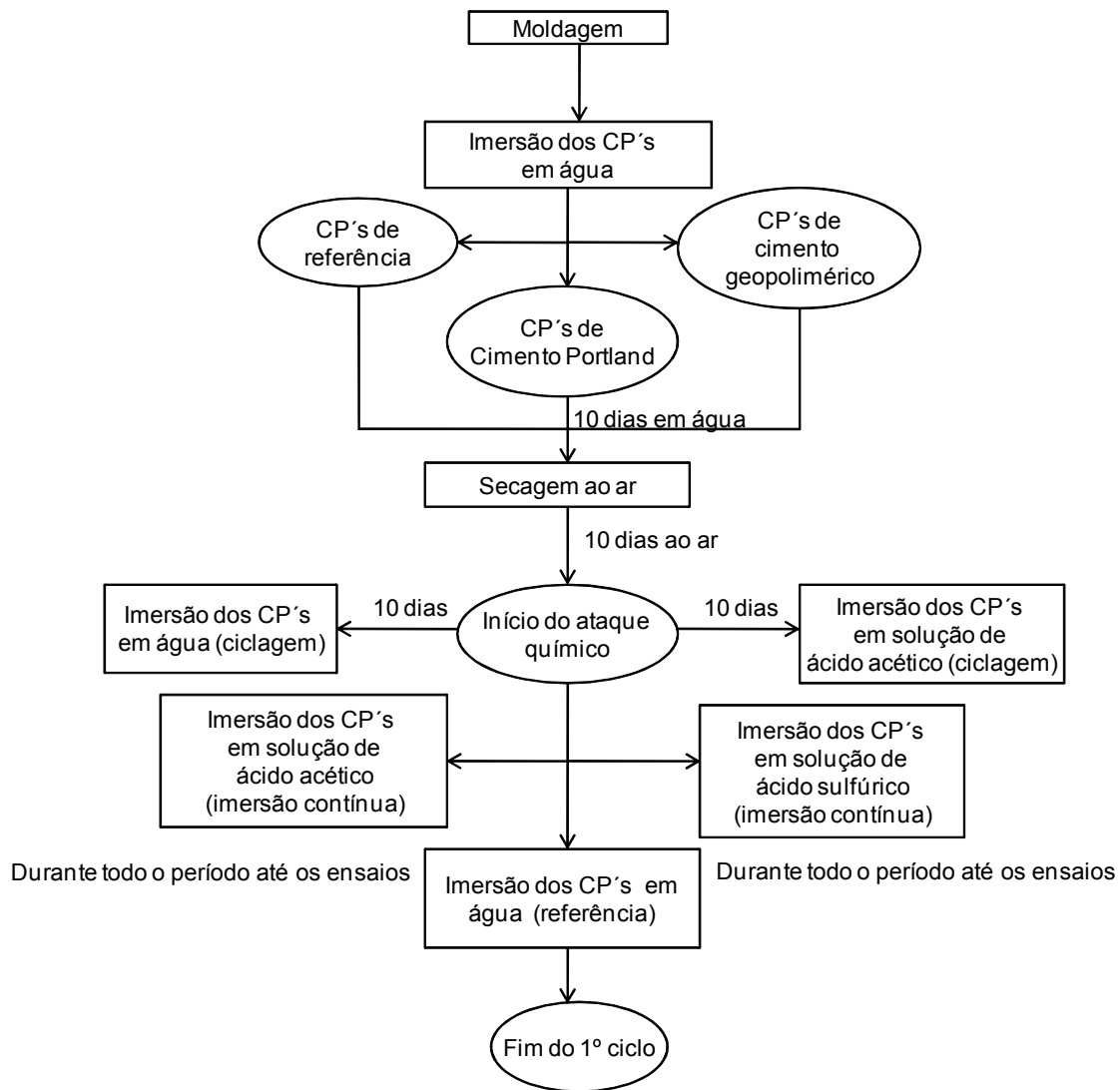


Figura 4.5 - Fluxograma do procedimento de ataque dos corpos-de-prova (CP's).

Inicialmente a concentração utilizada para os ácidos foi de 10%. Porém, com a ciclagem, os corpos-de-prova sob a ação do ácido sulfúrico estavam sendo bastante degradados logo no segundo ciclo e não conseguiriam resistir até o oitavo ciclo. Com isso, a solução desse ácido foi refeita com diminuição de sua concentração, que passou a ser de 5%. A Figura 4.6 mostra os corpos-de-prova de cimento Portland e de cimento geopolimérico sob a ação da solução de ácido sulfúrico a 10% de concentração.



Figura 4.6 - Corpos-de-prova sob ação da solução de ácido sulfúrico a 10% de concentração: (a) e (b) Argamassa de cimento Portland; (c) e (d) Argamassa de cimento geopolimérico.

4.2.3 - Ensaio de resistência à compressão axial

Segundo as recomendações da NBR 7215 (1996), foram utilizados moldes com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. O adensamento manual foi executado com soquete em 4 camadas uniformes com 30 golpes cada. Depois das 24 horas iniciais, os corpos-de-prova foram desmoldados, identificados e encaminhados à cura até a idade de ruptura.

Conforme estabelecido pela NBR 5738 (1994), os corpos-de-prova foram capeados com uma mistura à base de enxofre, como mostra a Figura 4.7. Após o capeamento com enxofre, os corpos-de-prova foram submetidos à ruptura, como mostra a Figura 4.8.

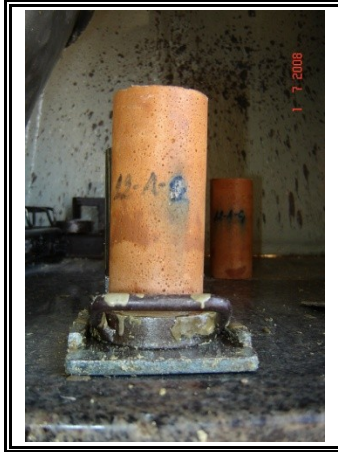


Figura 4.7 - Capeamento de um corpo-de-prova de argamassa geopolimérica.



Figura 4.8 - Prensa Versa Tester para realização do ensaio de compressão axial.

4.2.4 - Ensaio de absorção de água por imersão

O ensaio de absorção de água por imersão foi efetuado seguindo a NBR 9778 (1987). Nesse caso foram utilizados 4 corpos-de-prova de 50 mm de diâmetro e aproximadamente 50 mm de altura para cada idade, obtidos com o corte dos cilindros de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, como mostra a Figura 4.9. A porosidade é determinada através da relação entre a massa seca em estufa (Figura 4.10) a 105°C, até constância de massa e saturada

em água (Figura 4.11) num intervalo de 72 horas, sem levar em consideração a velocidade de absorção.



4.9 - Corte dos corpos-de-prova.



Figura 4.10 - Corpos-de-prova secando em estufa.



Figura 4.11 - Corpos-de-prova cortados imersos em água.

O ensaio de absorção possibilita o cálculo do índice de vazios (I_v), que está associado ao volume total de poros acessíveis à água; esse índice não reflete a facilidade com que a água pode penetrar no concreto. Além do índice de vazios, o ensaio de absorção permite a determinação da massa específica do concreto endurecido (δ).

Assim, o índice de vazios pode ser calculado utilizando-se a Equação 4.2:

$$I_v = \frac{m_t}{m_t} - \frac{m_s}{m_i} \cdot 100 \quad (4.2)$$

E, a massa específica pode ser obtida utilizando-se a Equação 4.3:

$$\delta = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad (4.3)$$

Já a absorção de água por imersão foi calculada através da Equação 4.4:

$$\text{Absorção} = \frac{m_t - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (4.4)$$

sendo,

- m_t : massa do corpo-de-prova saturado em água;
- m_s : massa do corpo-de-prova seco;
- m_i : massa do corpo-de-prova saturado e imerso em água;

4.2.5 - Determinação da variação de massa

Durante a ciclagem dos corpos-de-prova nas soluções ácidas e em água foi realizado o acompanhamento da sua variação de massa. Após a secagem por 10 dias, os corpos-de-prova foram pesados para se obter a massa seca. O mesmo procedimento foi feito quando os corpos-de-prova eram retirados das soluções, sendo feito a pesagem dos mesmos saturados. Após esse procedimento, em cada ciclo, foram calculados os volumes de massa seca e de massa saturada e seus respectivos desvios-padrão.

4.2.6 - Ensaio de difração de raios X (DRX)

Os ensaios de difração de raios X permitem a determinação da composição mineralógica dos sólidos cristalinos presentes em um material. O ensaio consiste na produção de um feixe de raios difratados, quando um feixe de raios X incide sobre um material cristalino. O ângulo de difração (θ) depende do comprimento de onda dos raios X (λ) e da distância interplanar (d), conforme a Lei de Bragg (Equação 4.5).

$$n_r \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (4.5)$$

sendo:

- n_r : ordem de reflexão (número inteiro).

A difração de raios X foi empregada para caracterização das fases cristalinas presentes nas pastas submetidas aos ataques por ácidos acético e sulfúrico e por água. As pastas foram moídas e passadas na peneira ABNT N.º 200 (Figura 4.12) para se obter um material homogêneo. Este foi colocado na estufa durante 5 minutos. Após o material ser seco, o mesmo foi adensado em um filme plástico e revestido em papel alumínio, o qual foi mantido fechado para impedir contato com ar ambiente (Figura 4.13). Após o procedimento descrito, as pastas foram colocadas em um dessecador (Figura 4.14) até serem ensaiadas na COPPE/UFRJ, evitando, assim, a ocorrência de carbonatação das amostras preparadas.

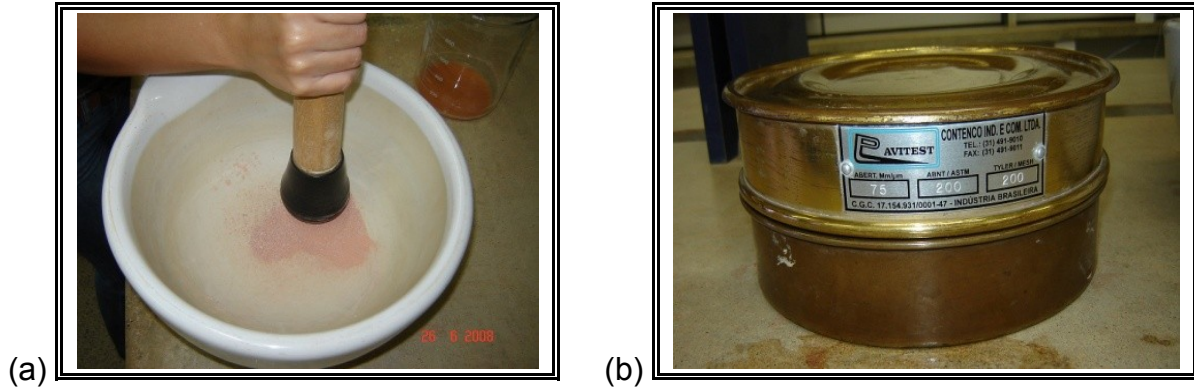


Figura 4.12 - (a) Moagem em grau e pistilo de porcelana; (b) peneiramento do material.

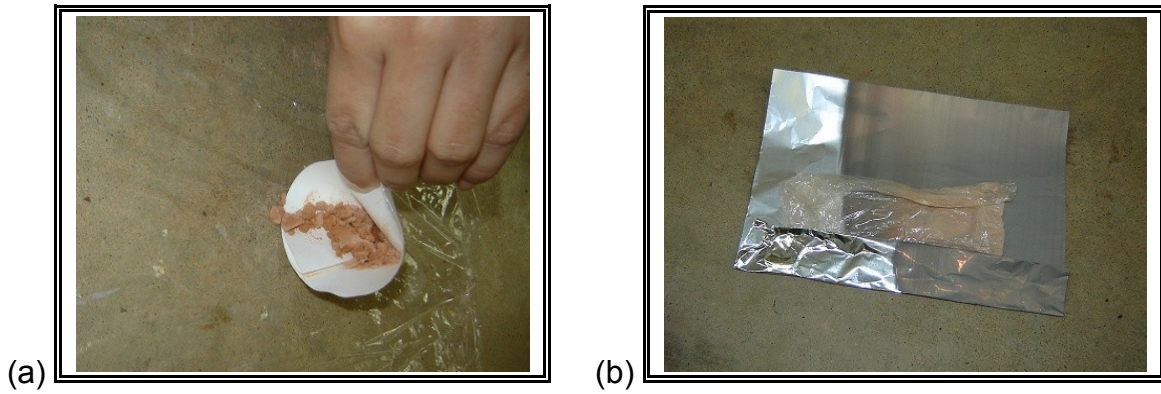


Figura 4.13 - (a) Adensamento; (b) e (c) Revestimento do material em papel alumínio.



Figura 4.14 – Dessecador utilizado para armazenamento da amostra.

Para a leitura e determinação das fases presentes foram realizadas varreduras com velocidade angular de $0,05^\circ$ por segundo e com intervalo de medida em ângulos de Bragg (2θ) entre 8° e 60° . O equipamento utilizado nas análises foi um difratômetro D8 Focus da marca Bruker (COPPE/UFRJ) com tubo de cobre. A Figura 4.15 mostra o equipamento utilizado.

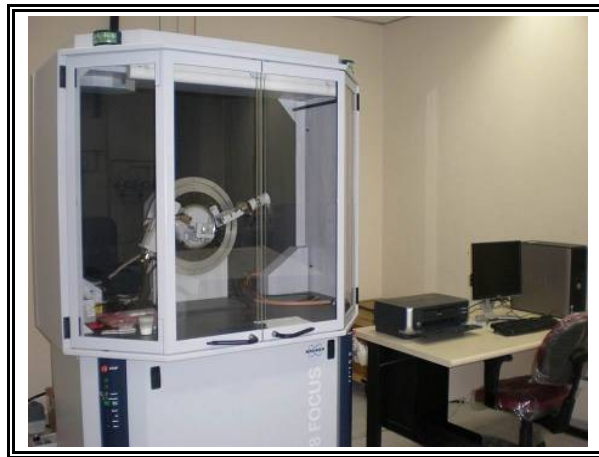


Figura 4.15 - Equipamento utilizado nas análises de DRX.

4.2.7 - Ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura, MEV, é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de materiais diversos. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra, sendo parte do feixe refletida e

coletada por um detector que converte este sinal em imagem por elétrons retro-espalhados. A amostra também emite elétrons, produzindo a chamada imagem por elétrons secundários. Pode-se utilizar, ainda, a emissão de raios X através de uma sonda acoplada ao MEV, que fornece a composição química de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

Ele permite a observação e a análise da superfície de amostras espessas através de imagens tridimensionais. A resolução atingida é atualmente da ordem de 30Å e a profundidade de foco é aproximadamente 300 vezes superior àquela do microscópio óptico. Utilizou-se deste ensaio para a identificação dos compostos químicos presentes nas amostras das pastas antes e após o ataque químico. É possível o reconhecimento de diferentes elementos com morfologia similares, a identificação de produtos de deterioração, a verificação da presença de microrganismos e outros componentes. O ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi realizado em um microscópio modelo Superscan SSX-550 (LAMAV/UENF). A análise foi feita em alto-vácuo, com uma aceleração de 15kV.

4.2.8 - Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)

A análise térmica diferencial é uma técnica que permite o monitoramento, durante aquecimento, da diferença de temperatura existente entre a amostra e um material de referência. Já a termogravimetria é baseada na medição, em função da temperatura, da variação de massa da amostra submetida ao aquecimento. O equipamento de termogravimetria consiste em uma microbalança acoplada a um forno resistivo. O material, neste caso, é caracterizado através da curva termogravimétrica, que relaciona temperatura com perda de massa no tempo (CORDEIRO, 2006). Para ambas as análises foi utilizado um equipamento modelo SDT 2960 da marca TA Instruments, utilizando cadinhos de alumina do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). O ensaio foi realizado com atmosfera de ar sintético, com aquecimento realizado desde a temperatura ambiente até 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O procedimento de preparo das amostras foi o mesmo utilizado nos ensaios de DRX.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo é destinado à apresentação e discussão dos resultados provenientes de todos os ensaios do programa experimental. Os resultados dos ensaios de resistência à compressão axial, absorção de água por imersão, índice de vazios, massa específica e variação de massa foram tratados estatisticamente por análise de variância (ANOVA), ao nível de 95% de confiança, com a utilização do teste de Tukey.

A Tabela 5.1 apresenta as siglas e nomenclaturas utilizadas no decorrer deste capítulo. Para melhor compreensão e facilitar a associação entre os ciclos e o tempo, a Figura 5.1 ilustra a correlação entre os ciclos e os dias.

Tabela 5.1 - Nomenclaturas utilizadas no decorrer do capítulo.

| | |
|-------------|-------------------------------------|
| AG | ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA |
| AC | ARGAMASSA CONVENCIONAL |
| AgC | ÁGUA EM CICLAGEM |
| AgIC | ÁGUA EM IMERSÃO CONTÍNUA |
| AcC | ÁCIDO ACÉTICO EM CICLAGEM |
| AcIC | ÁCIDO ACÉTICO EM IMERSÃO CONTÍNUA |
| AsIC | ÁCIDO SULFÚRICO EM IMERSÃO CONTÍNUA |

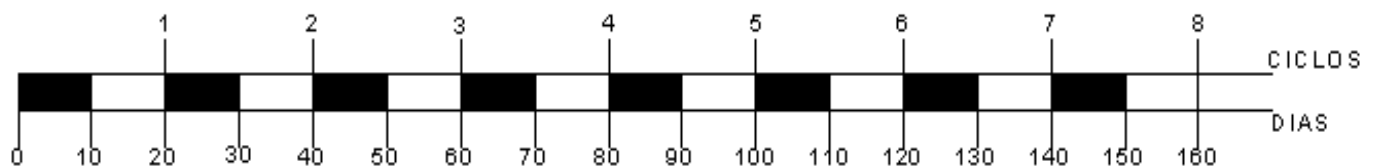


Figura 5.1 - Correlação de ciclos com os dias.

Sendo,

- = corpos-de-prova/pastas imersos em solução agressiva ou água.
- = corpos-de-prova/pastas em secagem ao ar.

5.1. Análise visual da degradação das argamassas

5.1.1. Exposição ao ácido sulfúrico (5%)

Os corpos-de-prova expostos à solução de ácido sulfúrico (imersão contínua) sofreram elevada degradação. Na AG pode-se verificar um desgaste dos corpos-de-prova que, entretanto, permaneceram íntegros. Nesse caso, na AC o processo de degradação foi muito mais intenso em comparação com a AG. Com o tempo, observou-se um aumento da deterioração nos corpos-de-prova e um aspecto disforme, como mostra a Figura 5.2.

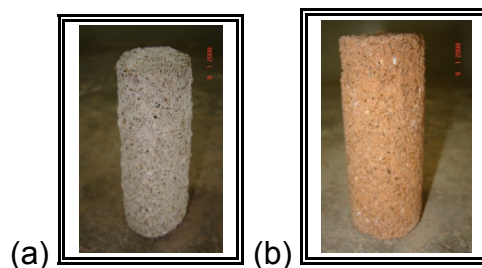


Figura 5.2 – Corpos-de-prova submetidos à solução de H_2SO_4 : (a) CP; (b) CG.

5.1.2. Exposição ao ácido acético (10%)

Como esperado, em solução de ácido acético a deterioração foi inferior em comparação com o ácido sulfúrico, mesmo sendo em maior concentração (10%). A Figura 5.3 ilustra os corpos-de-prova submetidos à ciclagem em solução de ácido acético. Nos corpos-de-prova de AG a coloração passou de um avermelhado escuro, devido ao metacaulim, para um tom mais claro de vermelho. Já nos corpos-de-prova de AC a coloração modificou totalmente, de acinzentada para amarelada.

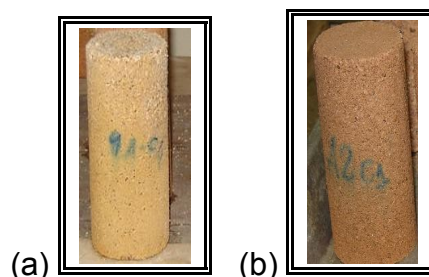


Figura 5.3 – Corpos-de-prova submetidos à solução de ácido acético: (a) CP; (b) CG.

5.1.3. Exposição em água

Em água (ciclagem), os corpos-de-prova não sofreram degradação visível, como pode ser visto na Figura 5.4. Essa análise é importante para comprovar que o principal agente de deterioração das argamassas expostas à ciclagem foi químico, uma vez que a ação física de molhagem-secagem não provocou degradação perceptível.

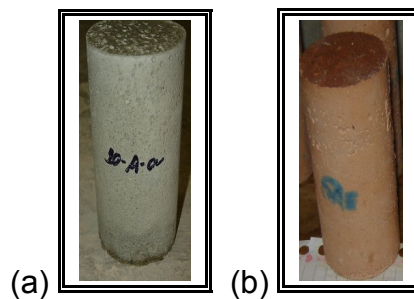


Figura 5.4 – Corpos-de-prova submetidos à ciclagem em água: (a) CP; (b) CG.

5.2. Compressão axial

Os valores das resistências médias à compressão de 4 CP's obtidos para os corpos-de-prova de cada solução e seus desvios-padrão podem ser vistos na Tabela 5.2. A resistência da AG, em comparação com a AC, é inferior para os corpos-de-prova expostos à água, tanto em ciclagem, quanto em imersão contínua. Porém, em exposição ao ácido acético, em ciclagem ou imersão contínua, e ao ácido sulfúrico, a AG obteve valores de resistência à compressão axial superiores aos da AC. Isso mostra que a AG é mais resistente quando submetida a ambientes com ácido acético e sulfúrico.

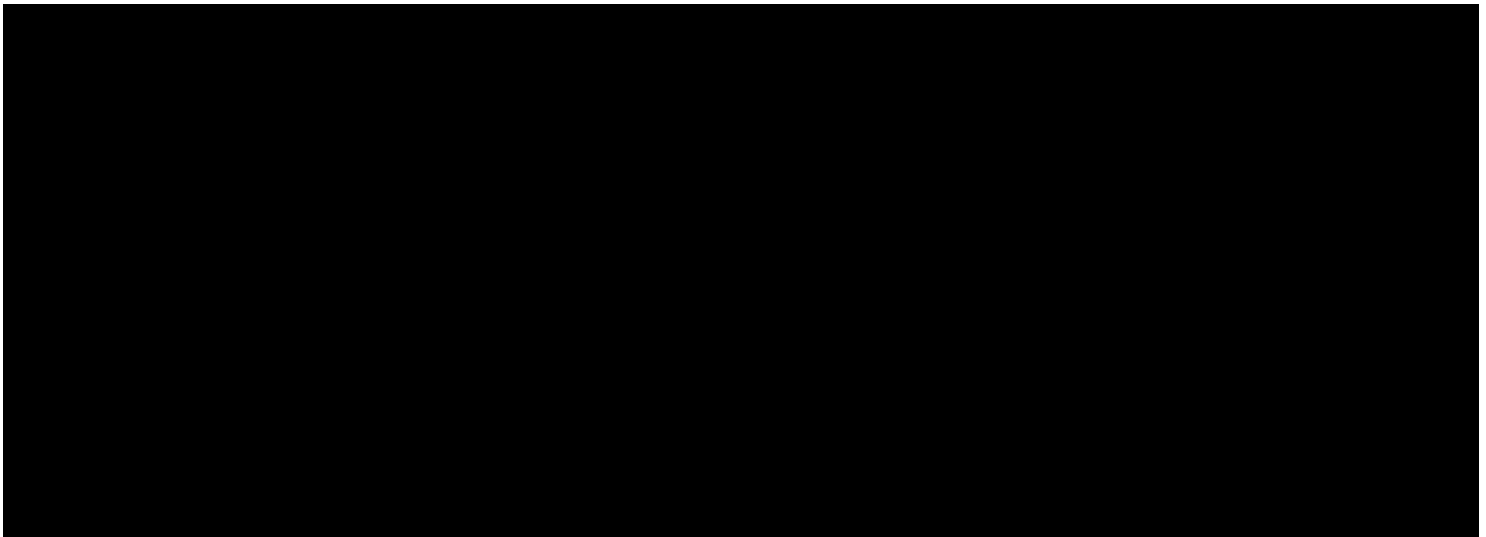
Os desvios-padrão para ambas as argamassas estão bastante variados, denotando uma dispersão entre os resultados em um mesmo ciclo analisado (Tabela 5.2). A variação da resistência à compressão axial, em relação à resistência inicial, é positiva para os corpos-de-prova de AG e AC em exposição à água, tanto em ciclagem quanto em imersão contínua. Já em exposição às soluções ácidas, com a perda de resistência em relação à resistência inicial, a variação é negativa, chegando a uma queda de 55,07% para a AG submetida à

ciclagem em ácido acético e de 65,59% para a AC submetida à mesma solução, nas mesmas condições e no tempo de exposição de 8 ciclos. O coeficiente de variação (CV) apresentou valores elevados para essa solução, principalmente para a AC, alcançando o valor de 33,88% para o 6.º ciclo.

Em ácido acético (imersão contínua), a variação da resistência em relação à resistência inicial não foi muito expressiva, alcançando uma redução de 10,62% para a AG em 4 ciclos e para a AC alcançou uma redução de 8,12% após 6 ciclos. O coeficiente de variação (CV), nessa solução, obteve valores mais baixos, chegando a 14,55% para a AG no 2º ciclo.

A variação da resistência à compressão axial em relação à inicial para a solução de ácido sulfúrico foi grande para ambas as argamassas no 8.º ciclo. Na AG, houve uma redução de 43,45%, enquanto na AC observou-se uma redução de 44,50%. Já o CV obteve 21,09% para a AC no 6.º ciclo.

Tabela 5.2 - Valores de resistência à compressão axial, desvio-padrão, variação da resistência em relação à resistência inicial para as argamassas de CG e de CP e coeficiente de variação.



* σ = desvio-padrão.

**V = variação da resistência à compressão em relação à resistência inicial.

***CV = Coeficiente de variação = $(\sigma/\mu) \cdot 100$

μ = Média.

5.2.1. Variação da resistência à compressão axial

A variação da resistência à compressão axial para a AG, em função da solução, é mostrada na Figura 5.5. Observa-se que, em água (ciclagem), a resistência não variou expressivamente durante os 8 ciclos. Na solução de referência (imersão contínua em água) houve um ganho de aproximadamente 20% de resistência, de 26,19 MPa no 2.º ciclo para 31,97 MPa no 4.º ciclo. Na solução de ácido acético (imersão contínua), por sua vez, também não ocorreu muita alteração. Já nas soluções de ácido acético (ciclagem) e de ácido sulfúrico (imersão contínua) houve grande queda de resistência mecânica, de 31,93 MPa em 2 ciclos para 14,35 MPa em 8 ciclos sob exposição do ácido acético e de 14,28 MPa em 2 ciclos para 8,08 MPa em 6 ciclos para a solução de ácido sulfúrico.

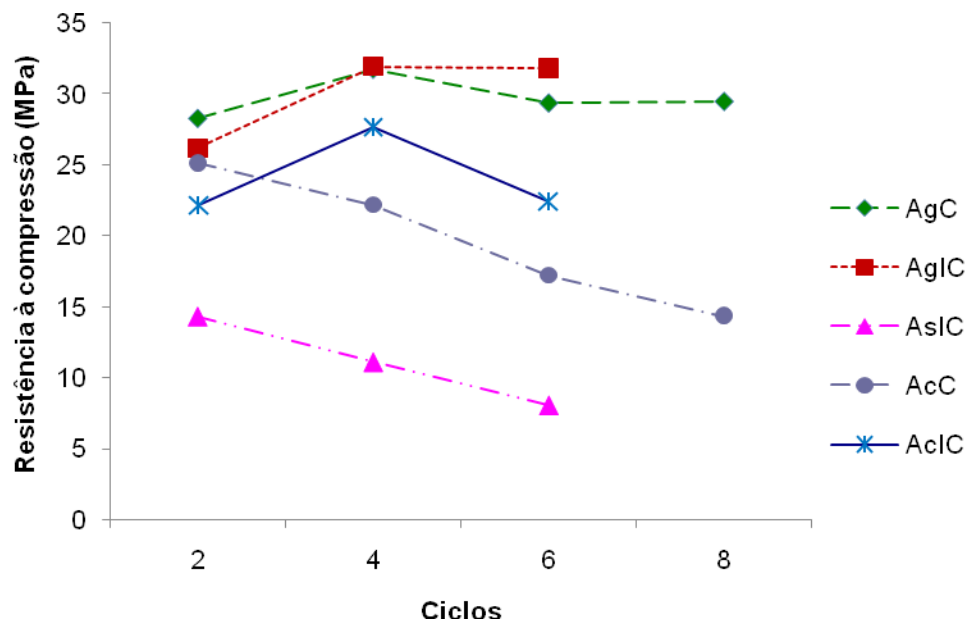


Figura 5.5 – Resistência à compressão axial da AG.

O gráfico referente aos valores de resistência à compressão para a AC é mostrado na Figura 5.6. Em água (ciclagem) pode-se visualizar um ganho de resistência após o 6.º ciclo, o que não ocorre para a AG. Na solução de referência (imersão contínua em água) e na solução de ácido acético (imersão contínua) não ocorreu grande variação, pois a resistência manteve-se praticamente constante durante todo o tempo. Já nas soluções de ácido acético (ciclagem) e de ácido sulfúrico (imersão contínua) houve uma grande queda de resistência, porém na primeira a perda de resistência mecânica foi bem acelerada até o 4.º ciclo,

mantendo-se após esse período, mais atenuada. Na segunda, a queda de resistência mecânica foi mais uniforme.

De acordo com a análise estatística (ANOVA), em água (ciclagem), só ocorreu diferença significativa entre AG e AC para o 8.º ciclo. Na solução de referência (imersão contínua em água), apenas no 4.º ciclo houve diferença significativa entre AG e AC. Em solução de ácido acético (ciclagem), ocorreu diferença significativa, a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, das AG e AC em relação à água (ciclagem) nos 4.º, 6.º e 8.º ciclos. A resistência à compressão nessa solução foi estatisticamente diferente para as AG e AC em todos os ciclos.

Em ácido acético (imersão contínua), a AG foi estatisticamente diferente em relação à referência (imersão contínua em água) apenas no 4.º ciclo. Para a AC, a diferença foi significativa nos 4.º e 6.º ciclos. A análise estatística (ANOVA) mostrou que a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, em solução de ácido sulfúrico, a resistência à compressão para as AG e AC foi estatisticamente diferente em relação à referência em todos os ciclos. Porém, a análise estatística mostrou que a AG em comparação à AC não apresentou diferença significativa em nenhum ciclo, o que é coerente, pois em ambas as argamassas, a queda de resistência foi evidenciada pelo forte efeito do ácido sulfúrico.

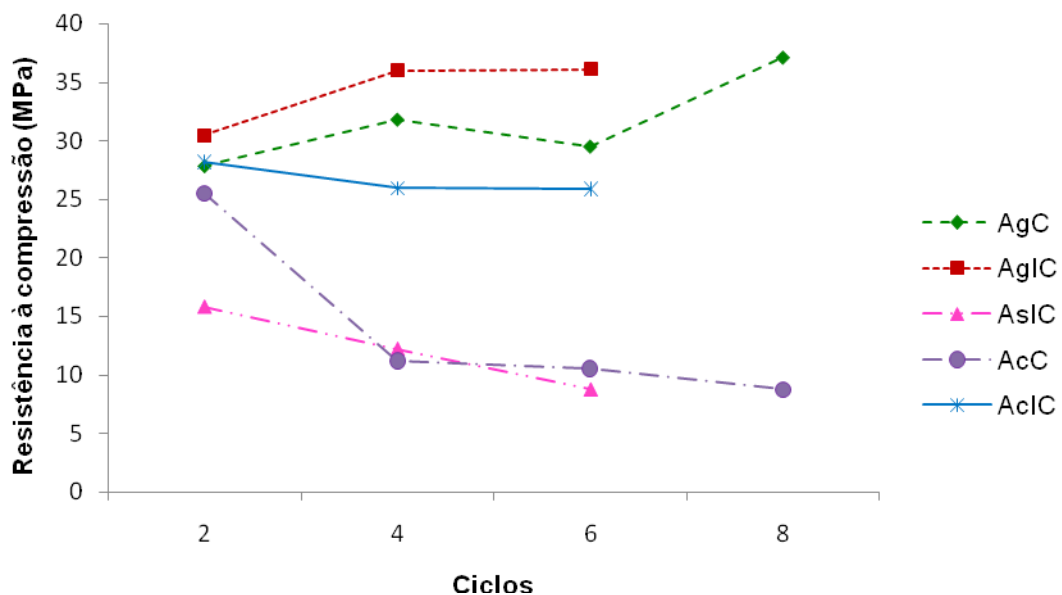
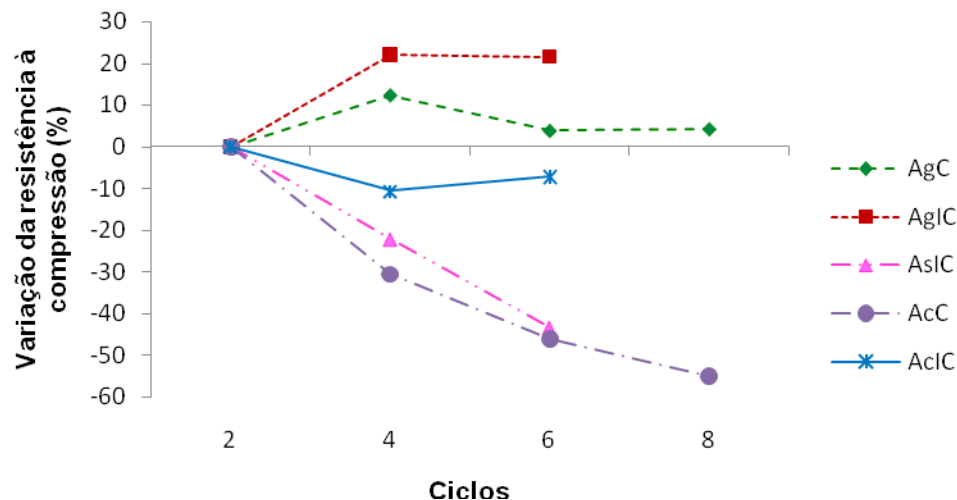


Figura 5.6 – Resistência à compressão axial da AC.

Como pode ser observado nas Figuras 5.7 e 5.8 de AG e AC, respectivamente, foi feito uma análise da variação das resistências à compressão axial em comparação à resistência inicial para todas as soluções. Em solução de ácido acético (imersão contínua), a perda de resistência da AG em relação à resistência inicial foi de aproximadamente 10% até o 6.º ciclo, e 14,3% em relação à argamassa de referência, ou seja, a argamassa submetida à água em imersão contínua. Em exposição ao ácido acético (ciclagem), a perda de resistência em relação à resistência inicial foi de aproximadamente 54% até o 8.º ciclo e de 24,5% para a argamassa de referência.

Em ácido sulfúrico (imersão contínua), a perda foi de 44% até o 6.º ciclo em relação à resistência inicial, e de 21,9% em relação à referência. Como a análise para a solução em ácido sulfúrico deteve-se no 6.º ciclo, pois os corpos-de-prova foram degradados e não chegaram ao 8.º ciclo, pode-se perceber a tendência de queda de resistência que se teria ao chegar nessa idade. Além disso, a queda de resistência para a solução de ácido acético (ciclagem) no 6.º ciclo é bastante similar ao valor da solução de ácido sulfúrico.

Vale ressaltar que em ácido acético (ciclagem) a concentração é de 10%, enquanto que em ácido sulfúrico (imersão contínua) a concentração é de 5%. A queda de resistência mecânica em solução de ácido acético é mais rápida do que em solução de ácido sulfúrico, pois além de se ter uma maior concentração, o ataque foi acelerado através da ciclagem.

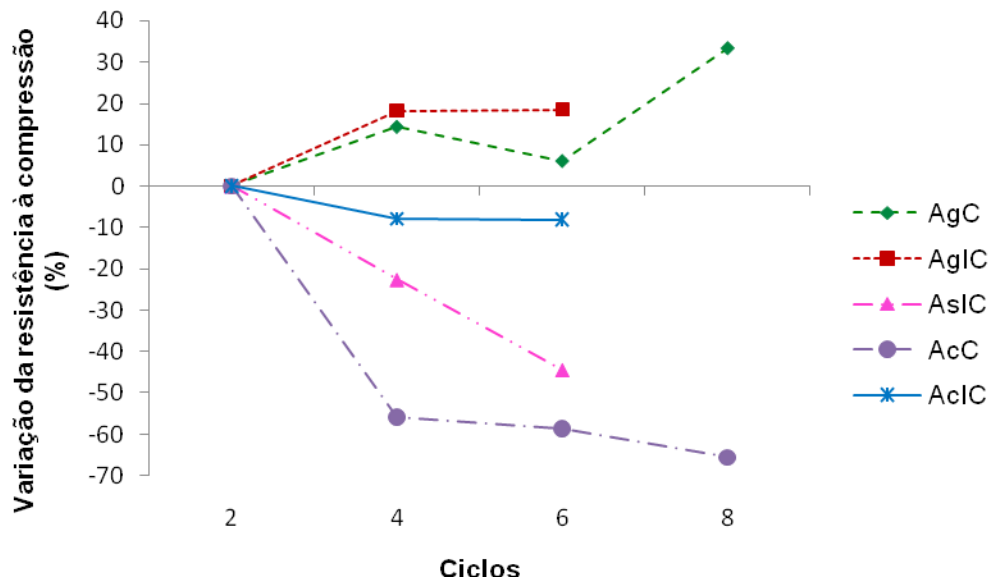


5.7 - Variação da resistência à compressão axial da AG em relação à resistência inicial.

Para a AC teve-se queda de resistência para a solução de ácido acético (imersão contínua) em aproximadamente 9% em 6 ciclos em relação à resistência inicial, e de 10,4% em relação à referência. Em exposição ao ácido acético (ciclagem), a queda em relação à resistência inicial foi de aproximadamente 65% em 8 ciclos e de 40,2% em relação à argamassa de referência.

Em solução de ácido sulfúrico (imersão contínua), a queda em relação à resistência inicial foi de aproximadamente 44,5% em 6 ciclos e de 26,0% em relação à referência. A solução de água (ciclagem) obteve um ganho de resistência em aproximadamente 34% no 8.º ciclo em relação à resistência inicial, e uma queda de 12,5% em relação à argamassa de referência no 6.º ciclo.

A solução de ácido acético (ciclagem) propiciou uma maior queda de resistência para a AG em relação à AC. Para o ácido sulfúrico a queda foi igual para ambas as argamassas. Já a solução de água (ciclagem) apresentou um ganho de resistência apenas na AC.



5.8 - Variação da resistência à compressão axial da AC em relação à resistência inicial.

Observou-se para a resistência à compressão axial grande variação, tanto para a AG quanto para a AC. Isso foi devido à agressividade de cada solução e também pela forma em que foi feito o ataque, através de ciclos de molhagem e secagem ou por imersão contínua.

Pode-se dizer que os resultados estão de acordo com o esperado, ou seja, perda de resistência no decorrer do tempo, sendo esta mais acentuada em soluções mais agressivas, semelhantemente ao estudo realizado por BAKHAREV (2005). Nesse estudo, para uma AG com cinza volante com 8% de Na^+ e 1% de K^+ , exposta à solução de ácido acético com 5% de concentração, observou-se uma queda da resistência mecânica, após 6 meses, de 38,3%. Já para amostras de AG com cinza volante e 8% de Na^+ a queda para as mesmas condições foi de 40%. Esse valor foi um pouco abaixo do valor atingido na presente pesquisa (54%), para o mesmo ácido, porém com 10% de concentração, o que justifica maior queda em um período correspondente a 5 meses e 10 dias.

Em AC, o estudo realizado por BAKHAREV (2005) para a mesma solução, ácido acético com 5% de concentração, atingiu uma queda de resistência mecânica maior, chegando a atingir 91% e para uma ACP com cinza volante, o valor da queda foi de 84%. A perda de resistência mecânica alcançada para a solução de ácido acético (ciclagem) na presente pesquisa para a ACP foi de 65% em 5 meses e 10 dias.

Em solução de ácido sulfúrico, as amostras de AG com cinza volante com 8% de Na^+ e 1% de K^+ , expostas à solução de ácido sulfúrico com 5% de concentração, obtiveram uma queda de resistência mecânica de 89% em 2 meses. Em amostras de AG com cinza volante apresentando 8% de Na^+ , para a mesma solução, a perda de resistência foi inferior, sendo de 17,5% após 4 meses. Comparando esses resultados com os obtidos nesse trabalho, para o mesmo ácido e a mesma concentração, o valor de variação de resistência mecânica para a AG foi de 65% em 8 ciclos, ou seja, 5 meses e 10 dias.

No estudo realizado pela BAKHAREV (2005), em AC, as amostras foram deterioradas completamente no primeiro mês e em AC com cinza volante a queda de resistência foi de 77%, superior à variação obtida para a AC neste trabalho. De modo geral, o comportamento das argamassas está de acordo com o estudo realizado por BAKHAREV (2005), porém a composição do geopolímero é diferente, pois a AG estudada não possui nenhum resíduo na sua composição.

5.3. Absorção de água por imersão

O ensaio de absorção de água por imersão foi realizado em ambas as argamassas para todas as soluções de ataque e nas idades referentes aos ciclos de cada solução. A Tabela 5.3 apresenta os valores de índice de vazios, absorção, massa específica e desvio-padrão de cada idade.

5.3.1. Índice de vazios/Absorção

Através do ensaio de absorção de água por imersão, foi calculado o valor de absorção e índice de vazios, o que demonstrou que ambos seguem a mesma relação de cálculo, ou seja, os resultados mostraram que o índice de vazios e a absorção possuem a mesma apresentação gráfica para cada solução de ataque. Devido a essa constatação, foi realizada uma análise estatística (ANOVA) a 5% probabilidade pelo teste de Tukey para os resultados de índice de vazios, o que denota a mesma análise para a absorção.

Os resultados de índice de vazios/absorção não seguiram uma tendência, pois ora os valores da AC foram inferiores aos da AG, ora ocorreu o inverso. Sendo assim, não se teve um desempenho esperado, ou seja, que os valores para a AG fossem inferiores aos da AC, para se estar em consonância com os valores de resistência mecânica, pois quanto maior o índice de vazios/absorção, menor será a resistência mecânica e também a durabilidade.

Em algumas soluções o desvio-padrão para o índice de vazios apresentou valores bem elevados, como na solução de ácido sulfúrico para a AG, onde se observou um desvio-padrão de 15,42% e para a solução de ácido acético (ciclagem) em AC teve-se o valor de 11,40%. Seguindo a mesma relação, os valores de desvio-padrão para a absorção obtiveram a mesma tendência que os de índice de vazios, sendo 8,98% para a AG em solução de ácido sulfúrico e 6,27% para a AC em solução de ácido acético (ciclagem). Isso pode ser justificado por uma grande variação dos valores de índice de vazios e absorção para um mesmo ciclo.

Tabela 5.3 - Valores de índice de vazios, absorção, desvios-padrão e massa específica.

* I_{vm} - índice de vazios.

** σ - desvio-padrão.

*** δ_M - massa específica.

5.3.1.1. Exposição em água (ciclagem)

A Figura 5.9 mostra o gráfico do índice de vazios e de absorção dos corpos-de-prova de AG e de AC em solução de água submetidos a ciclos de molhagem e secagem. Os valores médios de índice de vazios/absorção para ambas as argamassas não apresentaram grande variação, alcançando o valor máximo de 19,70% para a AG no 4.º ciclo para índice de vazios e 9,94% para a absorção em AG e mesmo ciclo.

De acordo com a análise estatística (ANOVA), em água (ciclagem), os resultados de índice de vazios não apresentaram diferença significativa a 5% de probabilidade em nenhum ciclo para as AG e AC.

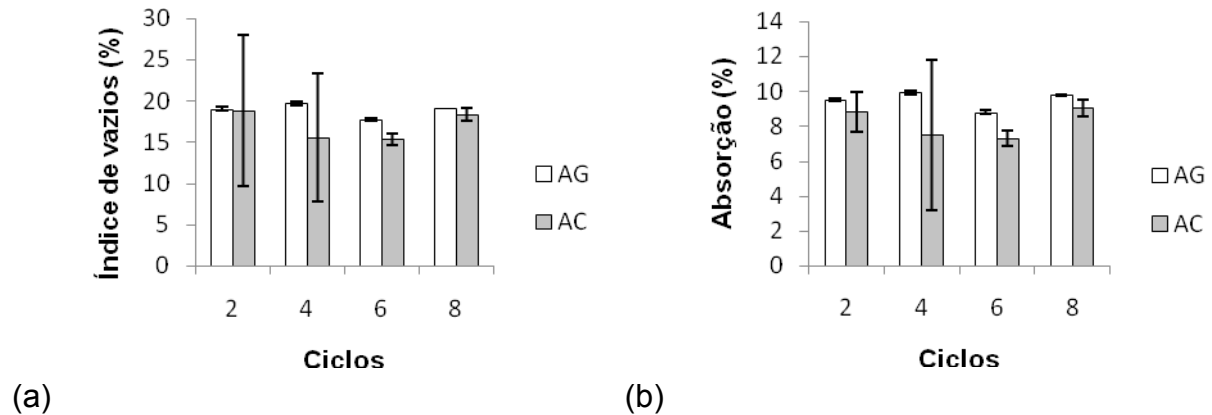


Figura 5.9 - Resultados para AG e AC em exposição à água (ciclagem): (a) índice de vazios; (b) absorção.

5.3.1.2. Água (imersão contínua)

A Figura 5.10 mostra o gráfico dos valores médios de índice de vazios e absorção para a AG e AC em solução de água (imersão contínua). No 4.º ciclo a AG teve valores médios de índice de vazios um pouco superiores aos da AC, sendo de 20,04% para a AG e 16,54% para a AC. Porém, com o tempo, ambas as argamassas obtiveram o mesmo desempenho em relação à porosidade até que essa diferença inicial se intensificou no 8.º ciclo, tendo a AG o valor médio de índice de vazios de 20,04% e a AC o valor de 14,63%. Para a absorção, ocorreu a mesma relação que o índice de vazios, tendo 10,06% para a AG e 7,83% para a AC nesse mesmo ciclo.

A AG mostrou possuir uma maior porosidade no início, mas com o passar do tempo de exposição na solução de água (imersão contínua), essa porosidade foi atingida pela AC; porém, com mais tempo de exposição, a AG teve reação com a solução em que se encontrava e denotou uma porosidade superior em relação à AC. A análise estatística indicou que os resultados de índice de vazios para a AG foram diferentes estatisticamente dos resultados para a AC apenas no 4.º ciclo.

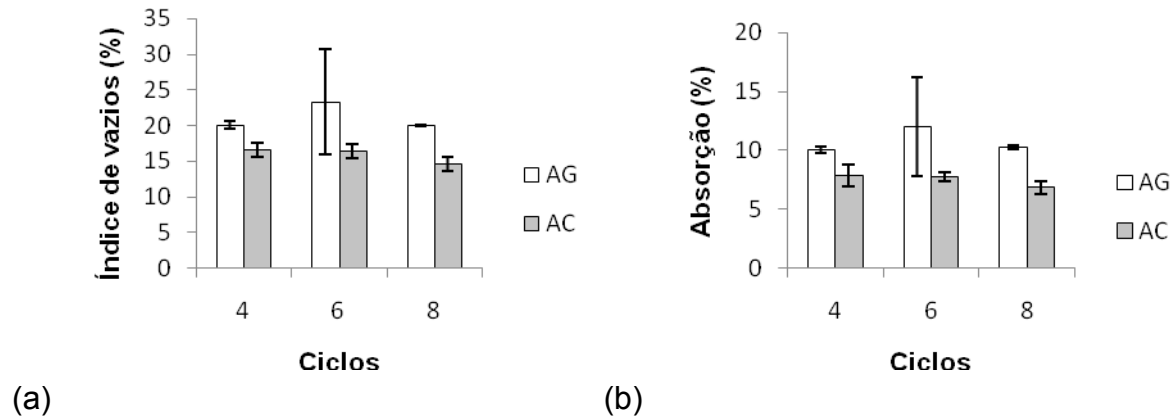


Figura 5.10 - Resultados para AG e AC em exposição à água (imersão contínua): (a) índice de vazios; (b) absorção.

5.3.1.3. Ácido acético (ciclagem)

A Figura 5.11 mostra o de índice de vazios e de absorção para a solução de ácido acético (ciclagem). Em solução de ácido acético (ciclagem) os valores de índice de vazios foram bastante similares para ambas as argamassas, com 22,0% para a AG e 22,17% para a AC no 2.º ciclo. No 4.º ciclo também não houve grande diferença entre a AG e a AC, tendo a primeira 22,95% e a segunda 23,60%. Com maior tempo de ciclagem na solução de ácido acético foram observados valores superiores de índice de vazios para a AG no 8.º ciclo, sendo de 19,92% para a AG e de 12,67% para a AC, o que manteve um comportamento similar ao das outras soluções. Como a relação é a mesma para a absorção, os resultados para as AG e AC foram similares, apenas no 8.º ciclo ocorreu uma diferença maior nos resultados de absorção para as duas argamassas, sendo 10,48% para a AG e 6,47% para a AC. A análise estatística (ANOVA), a 5% de probabilidade, indicou que só ocorreu diferença significativa entre as AG e AC no 8.º ciclo, o que está de acordo com a diferença existente entre os resultados para as duas argamassas nesse ciclo.

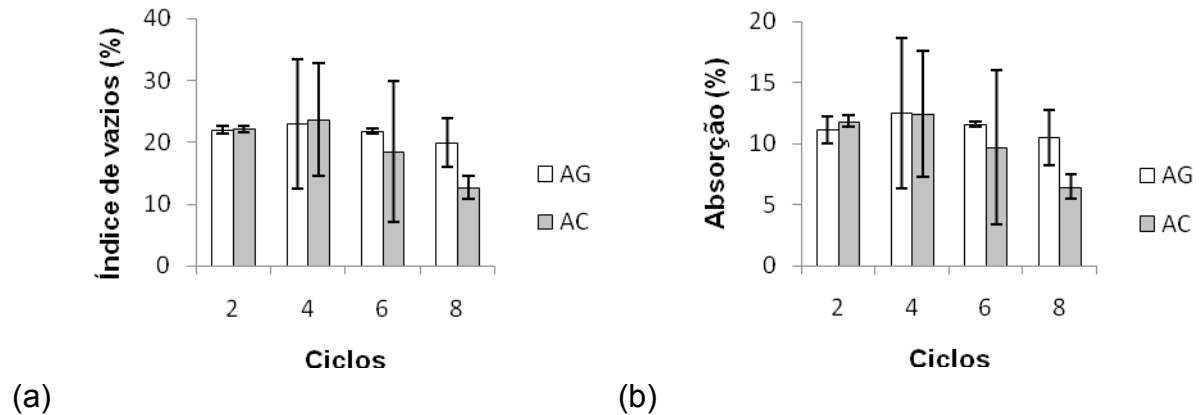


Figura 5.11 - Resultados para AG e AC em solução de ácido acético (ciclagem): (a) índice de vazios; (b) absorção.

5.3.1.4. Ácido acético (imersão contínua)

A Figura 5.12 apresenta os valores médios de índice de vazios e de absorção para a AG e AC em solução de ácido acético (imersão contínua). O desempenho de ambas as argamassas foi similar. No 2.º ciclo a AG obteve o valor de 17,32% e a AC obteve o valor de 18,13%. A grande modificação para esta solução ocorreu no 4.º ciclo, em que a AG apresentou 20,29% e a AC 13,28%. Já no 6.º ciclo ambas as argamassas apresentaram valores sem muita variação, o que denota uma semelhança na porosidade para as mesmas. A mesma tendência ocorreu para a absorção, onde no 2.º ciclo a AG obteve 8,71% e a AC obteve 8,78%. Como ocorreu em índice de vazios, o 4.º ciclo apresentou uma maior diferença entre as duas argamassas, sendo 10,48% para a AG e 6,63% para a AC. O 6.º ciclo não apresentou grande diferença para a absorção, assim como ocorreu para o índice de vazios. De acordo com a análise estatística (ANOVA), a 5% de significância, só ocorreu diferença significativa entre as AG e AC para essa solução no 4.º ciclo.

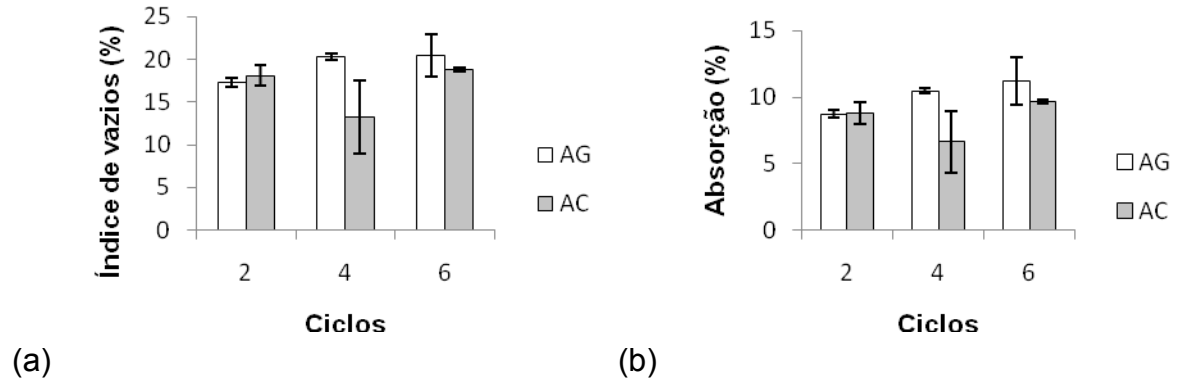


Figura 5.12 - Resultados para AG e AC em solução de ácido acético (imersão contínua): (a) índice de vazios; (b) absorção.

5.3.1.5. Ácido sulfúrico (imersão contínua)

A Figura 5.13 mostra o índice de vazios e a absorção de ambas as argamassas para a solução de ácido sulfúrico (imersão contínua).

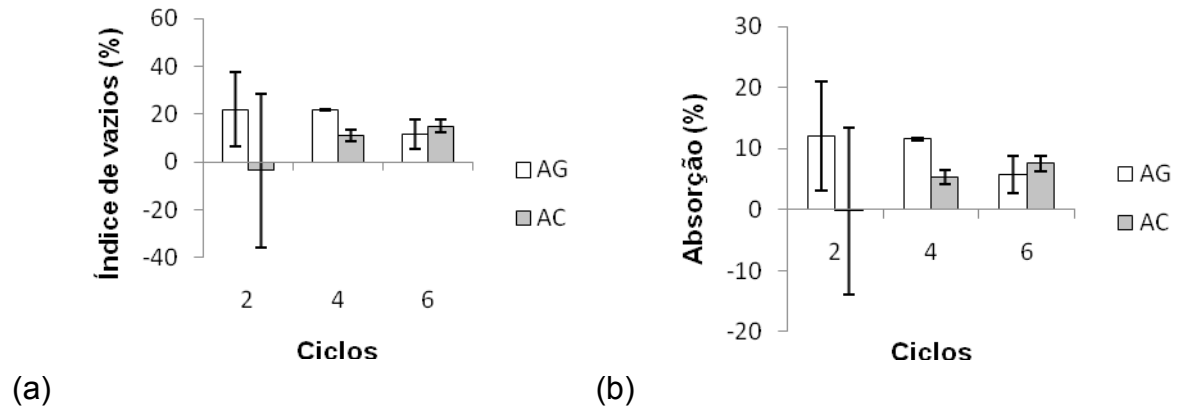


Figura 5.13 - Resultados para AG e AC em solução de ácido sulfúrico (imersão contínua): (a) índice de vazios; (b) absorção.

Os valores de índice de vazios para a AC em solução de ácido sulfúrico no 2.º ciclo estão bastante dispersos, tendo uma média de - 3,46%. Esse valor negativo pode ter sido ocasionado em suas condições de moldagem, pois não há possibilidade de índice de vazios negativo. No 4.º e no 6.º ciclo os valores não sofreram grande variação para essa argamassa. Em comparação com a AG a variação de porosidade se deu no 4.º ciclo, a qual

obteve o valor de 21,76%, e a AC obteve 11,04%. No 6.º ciclo já não houve grande variação. Na absorção, como a tendência é a mesma do índice de vazios, o 4.º ciclo apresentou maior variação para as argamassas, alcançando 11,55% para a AG e 5,25% para a AC. De forma coerente aos resultados a análise estatística (ANOVA) indicou que apenas no 4.º ciclo houve diferença significativa para as AG e AC nessa solução.

Em geral, ambas as argamassas apresentaram o mesmo desempenho em relação ao índice de vazios, tendo pequena variação com a AG apresentando valores superiores ao da AC no 4.º ciclo para as soluções de ácido acético (imersão contínua) e ácido sulfúrico (imersão contínua). Em soluções de água (imersão contínua) e ácido acético (ciclagem), essa variação ocorreu no 8.º ciclo.

5.3.2. Massa específica

Como já foi mostrado na Tabela 5.3, os valores de massa específica para ambas as argamassas mantiveram-se praticamente constantes. De um modo geral, a massa específica da AG foi menor do que a AC e, de acordo com OSÓRIO (2006), tendo uma massa por unidade de volume menor é condizente em se ter uma superior porosidade. Isso está coerente com os resultados, pois os valores de índice de vazios da AG foram superiores ao da AC, onde se teve variação entre as mesmas.

A análise estatística, a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, mostrou que os resultados de massa específica entre as AG e AC para as soluções de água (ciclagem) e água (imersão contínua) e ácido sulfúrico não apresentaram diferença significativa. Em solução de ácido acético (ciclagem) ocorreu diferença significativa entre as argamassas apenas no 8.º ciclo. Porém, em solução de ácido acético (imersão contínua) a diferença foi significativa no 2.º ciclo.

5.4. Variação de massa

A variação de massa foi estudada para as soluções de ácido acético (ciclagem) e água (ciclagem), pois para as soluções de ácidos sulfúrico e acético (imersão contínua) e de água (imersão contínua) os corpos-de-prova permaneceram imersos nas soluções, não

sendo submetidos aos ciclos de molhagem e secagem. Como o ataque foi realizado de forma diferente, menos agressivo do que em ciclagem, não foi avaliada a variação de massa em ataque por imersão contínua.

O procedimento utilizado para se medir a variação de massa foi através da diferença entre a massa dos corpos-de-prova secos após 10 dias ao ar e a massa dos corpos-de-prova secos no 2.º ciclo. Optou-se por utilizar o 2.º ciclo como referência para a análise das variações de massa, pois esse foi escolhido como o inicial devido ao fato de que os dados que antecedem o mesmo possuíam alto desvio-padrão.

Segundo PIMENTEL (2001), a perda de massa não se encontra relacionada com a redução da resistência, sendo ambos os resultados independentes. Por isso nem sempre uma maior perda de massa significa uma menor resistência mecânica.

A Figura 5.14 mostra a variação de massa de corpos-de-prova de AG e AC em solução de ácido acético (ciclagem). Para essa solução, tanto os corpos-de-prova de AG quanto os de AC apresentaram perda de massa. Segundo a análise estatística (ANOVA), teve-se diferença significativa entre a AG e a AC, a 5% de probabilidade, apenas nos ciclos 4 e 6.

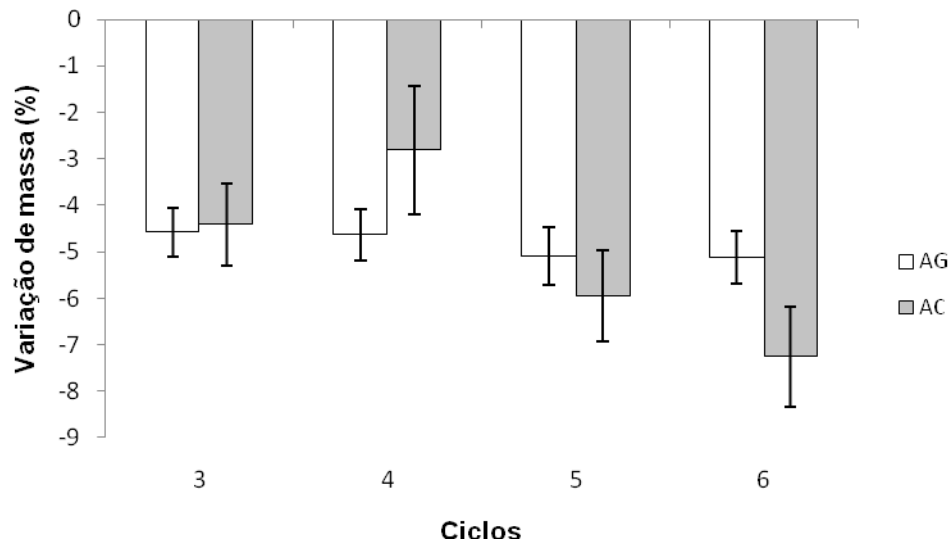


Figura 5.14 - Variação de massa de AG e AC em solução de ácido acético (ciclagem).

A Figura 5.15 mostra a variação de massa de corpos-de-prova de AG e AC em solução água (ciclagem). O gráfico mostra que a AG não sofreu grande perda de massa comparada à AC; porém, através da análise estatística realizada (ANOVA), as AG e AC não são estatisticamente diferentes, ou seja, para a solução de água (ciclagem) não ocorreu diferença significativa na variação de massa em nenhum ciclo.

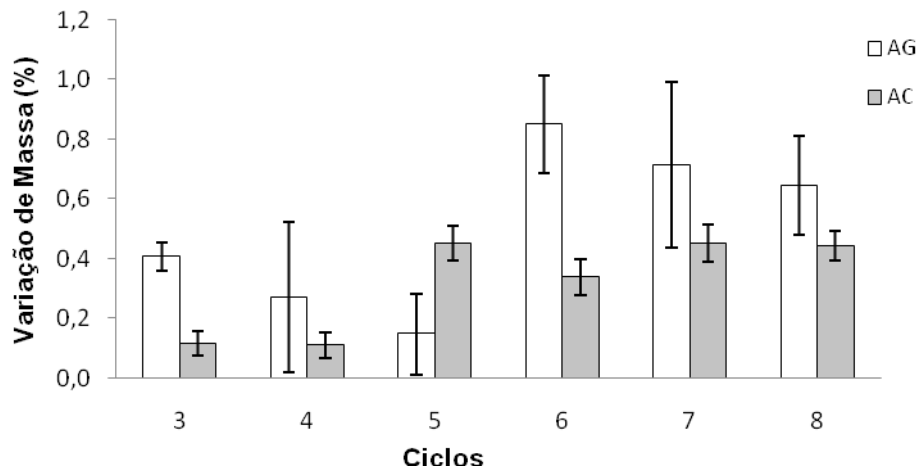


Figura 5.15 - Variação de massa da AG e da AC em exposição à água.

5.5. Análise visual da degradação das pastas

A pasta geopolimérica foi submetida aos ataques químicos por ácido acético, ácido sulfúrico e água. A ciclagem foi realizada na pasta em soluções de água e ácido acético. Já na solução de ácido sulfúrico a pasta geopolimérica permaneceu em imersão contínua até o momento das análises.

As pastas em água sofreram fissuras no início da ciclagem, até sofrerem fraturas na seção média com o passar do tempo. No final do período de ensaio as pastas sofreram fraturas em diversas seções do corpo-de-prova. A Figura 5.16 ilustra as pastas antes do ataque, após serem desmoldadas.

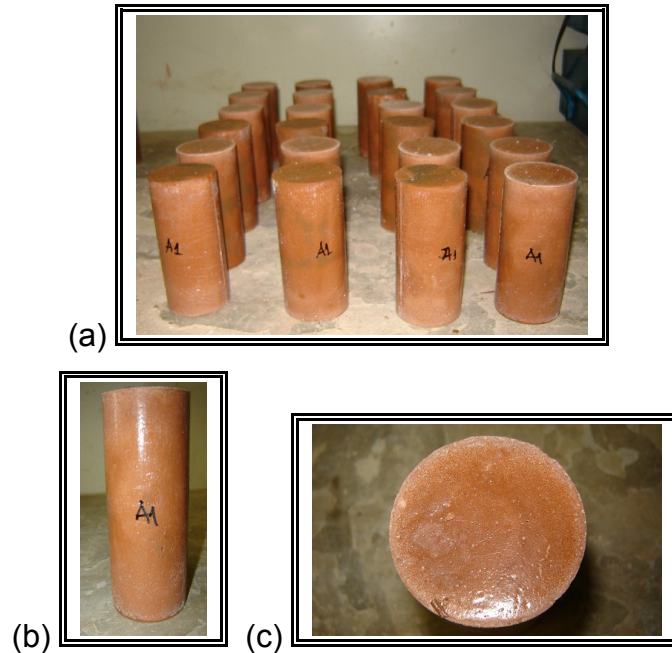


Figura 5.16 – Pasta geopolimérica antes da ciclagem: (a) Vista geral das pastas, (b) Vista frontal, (c) Vista superior.

As pastas em solução de ácido acético apresentaram fissuras e, com o passar do tempo sob ataque, sofreram deterioração da parte mais externa. Pequenas partículas da camada superficial se desprenderam em forma de placas (Figura 5.17). Com o passar do tempo, além do desprendimento de pequenas partículas da camada superficial, as pastas que sofreram ciclagem em solução de ácido acético romperam na seção média. A Figura 5.18 mostra a degradação da parte interna após a ruptura.

A pasta geopolimérica que permaneceu submersa em solução de ácido sulfúrico sofreu ruptura na seção média, apresentou a formação de pequenos pontos brancos nas fissuras e a camada superficial ficou bastante vulnerável, com facilidade de se soltar, enquanto a parte interna permaneceu bastante rígida, como é ilustrado nas Figuras 5.19 e 5.20.

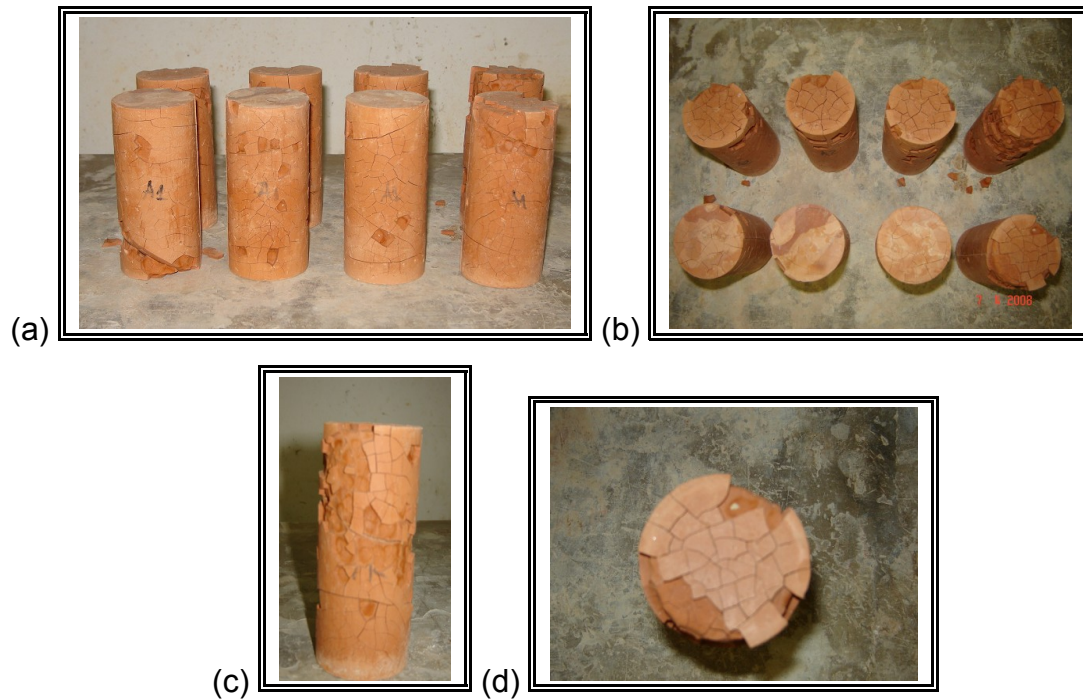


Figura 5.17 – Degradação externa da pasta geopolimérica submetida à solução de ácido acético: (a) Vista geral frontal das pastas, (b) Vista superior geral das pastas, (c) Vista frontal em detalhe, (d) Vista superior em detalhe.

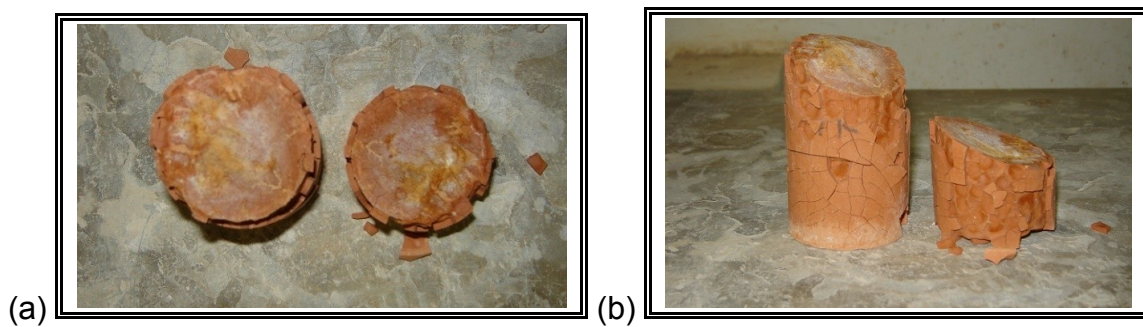


Figura 5.18 – Degradação interna da pasta geopolimérica submetida à solução de ácido acético: (a) Vista superior da parte interna, (b) Vista frontal.

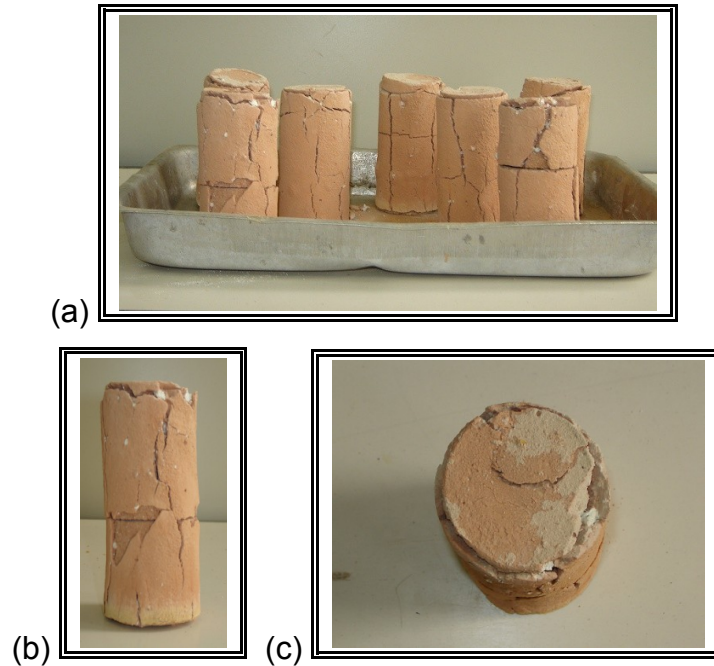


Figura 5.19 – Pasta geopolimérica submetida à solução de ácido sulfúrico: (a) Vista geral, (b) Vista frontal em detalhe, (c) Vista superior em detalhe.

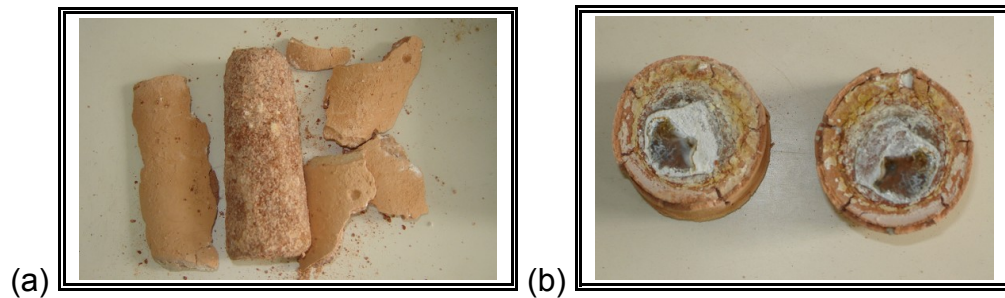


Figura 5.20 – Parte interna da pasta geopolimérica submetida à solução de ácido sulfúrico: (a) Interior da pasta sem a camada superficial, (b) Vista superior em detalhe.

5.5.1. Ensaio de difração de raios X (DRX)

A caracterização por DRX foi realizada nas pastas geopoliméricas submetidas aos ataques por ácido acético, ácido sulfúrico e por água. As fases cristalinas presentes nas pastas geopoliméricas em água, ácido acético e ácido sulfúrico podem ser vistas nas Figuras

5.21, 5.22 e 5.23, respectivamente. Em água, os mesmos picos referentes ao metacaulim foram encontrados, o que pode ser justificado, pois em solução de água não se tem a formação de nenhum composto e os minerais presentes são relacionados com a composição do metacaulim utilizado.

Em solução de ácido acético, os minerais cristalinos antes encontrados em solução de água desapareceram, com exceção do quartzo (SiO_2), que possui um pico endotérmico proeminente na região de $26\text{-}27^\circ$ (2θ). Essa modificação no difratograma foi devido à ação do ácido, que provavelmente lixiviou a pasta geopolimérica. Segundo BAKHAREV (2005), o desaparecimento de picos de algumas fases cristalinas ocorre porque a superfície cristalina é coberta por fases amorfas formadas como resultado da reação do gel de aluminossilicato com a solução de ácido acético.

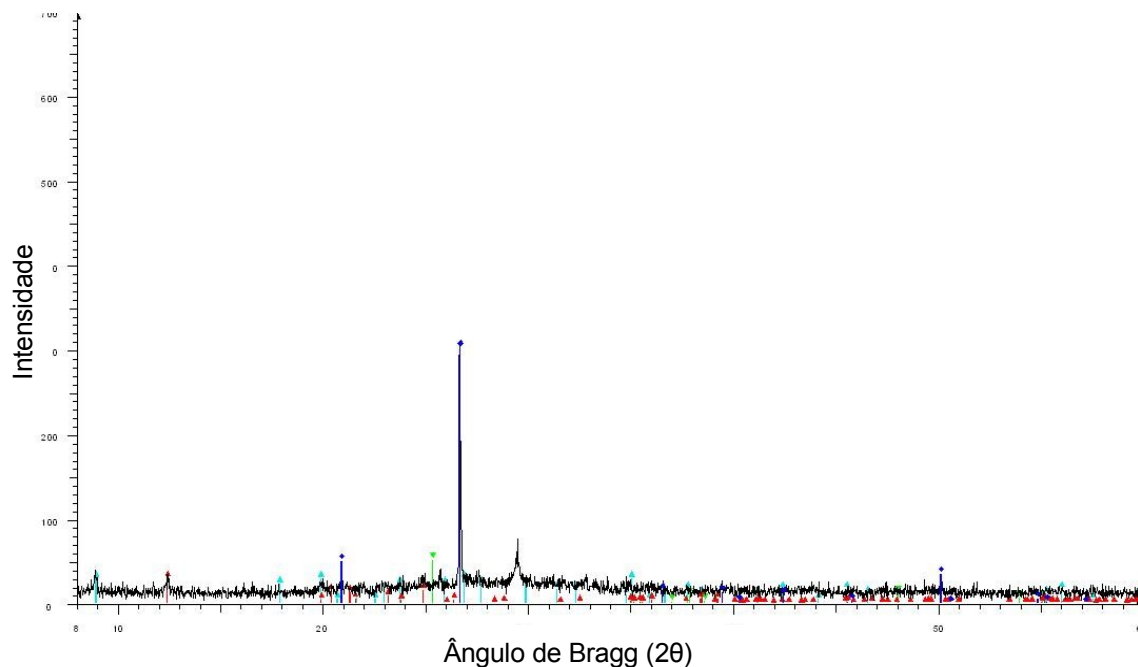


Figura 5.21 - Difratograma de raios X da pasta geopolimérica em água.

- Quartzo (SiO_2)
- Anatásio (TiO_2)
- Ilita ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$)
- Caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}[\text{OH}]_8$)

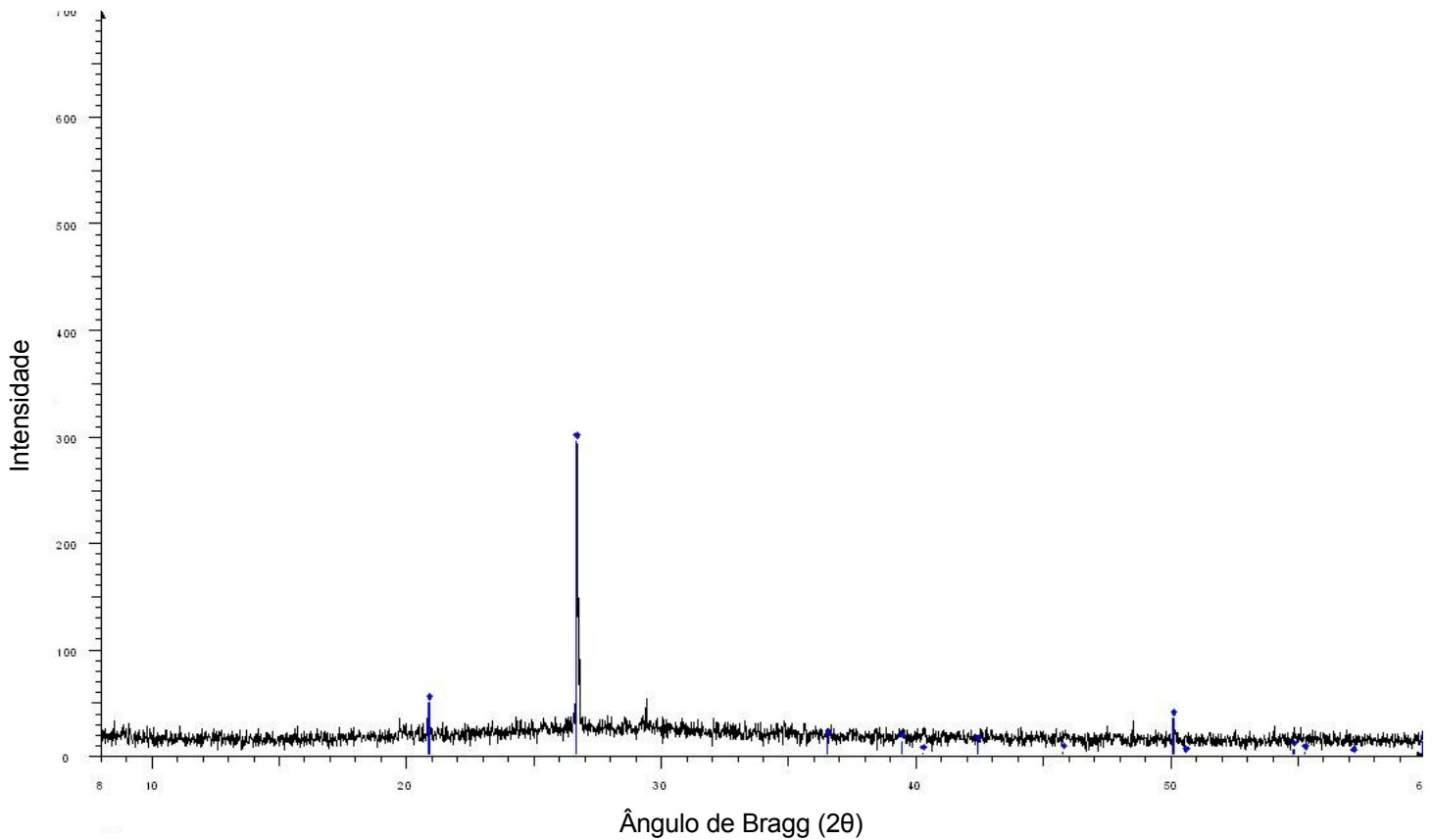


Figura 5.22 - Difratoograma de raios X de pasta geopolimérica em ácido acético.

- Quartzo (SiO_2)

Em solução de ácido sulfúrico, após a lixiviação da amostra por efeito do ácido, podem-se ver picos característicos de ilita $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4^{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ e quartzo (SiO_2).

Os ácidos acético e sulfúrico propiciaram lixiviação na pasta geopolimérica, porém a decomposição no difratograma foi diferente para cada tipo de ácido. Em solução de ácido acético teve-se picos endotérmicos de quartzo, enquanto em solução de ácido sulfúrico observaram-se picos endotérmicos de quartzo e ilita, como já foi mostrado. Essa diferença apresentada no difratograma pode estar relacionada com o comportamento mecânico desses dois ácidos para a AG, pois em ácido acético (ciclagem) a queda da resistência mecânica foi mais acelerada, o que também se relaciona com a forma de ataque, por ciclagem.

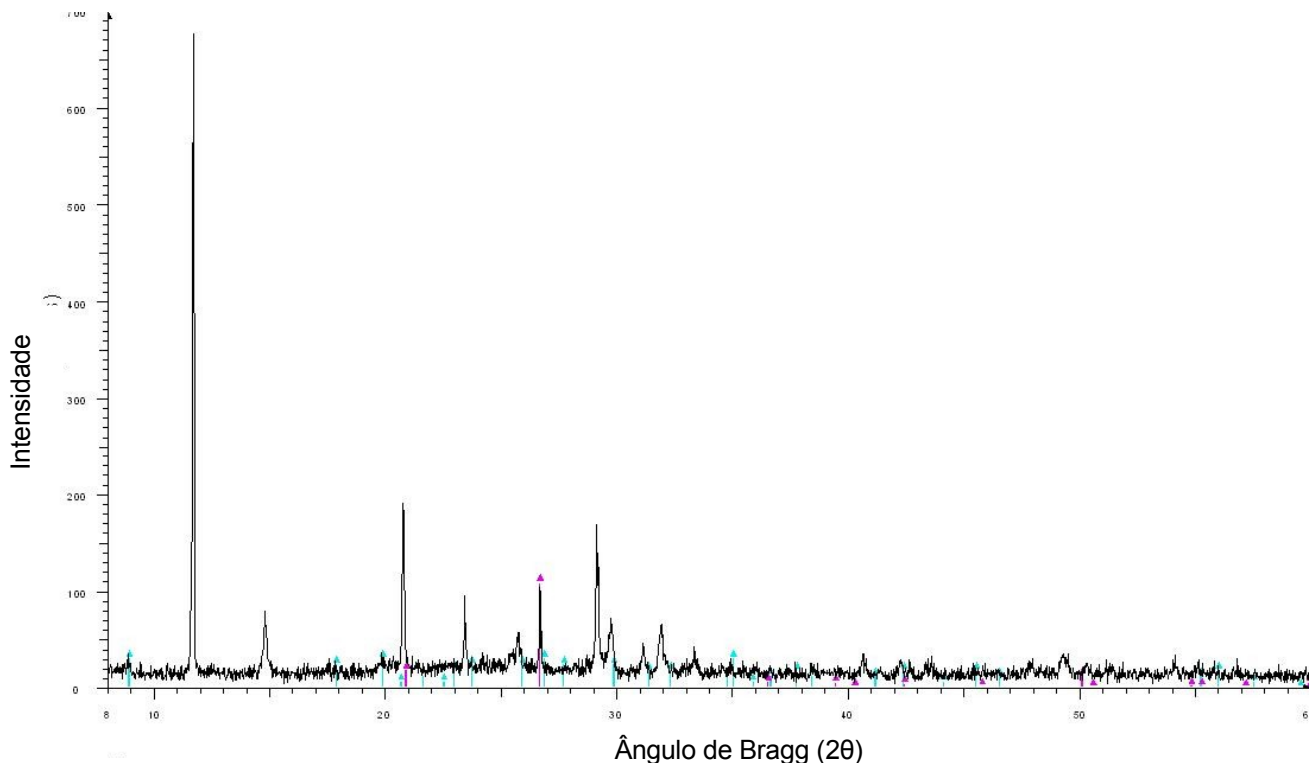


Figura 5.23 - Difratoograma de raios X da pasta geopolimérica em ácido sulfúrico.

- Ilita $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
- Quartzo (SiO_2)

5.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 5.24 mostra imagens da pasta geopolimérica submetidas à solução de água (ciclagem) até o 6.º ciclo, a qual apresentou uma matriz massiva composta por uma única fase.

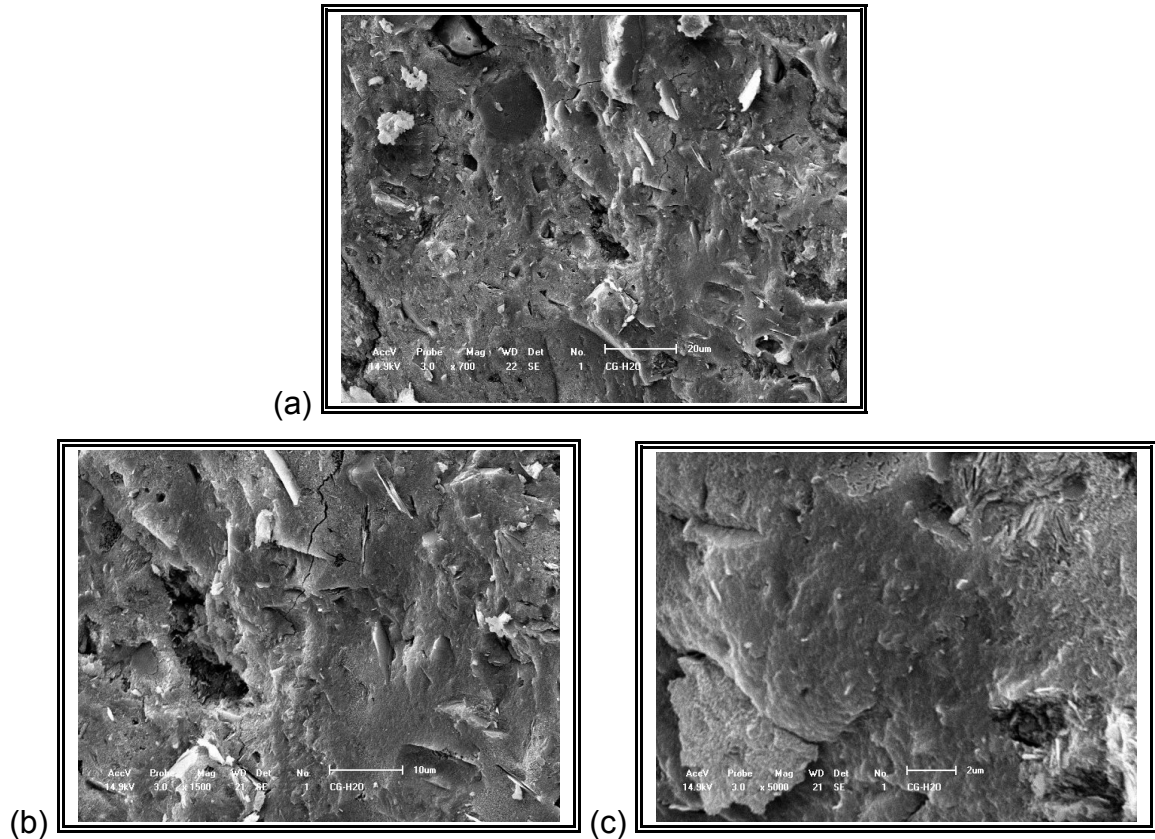


Figura 5.24 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de pasta geopolimérica em solução de água (ciclagem): (a) aumento de 700 vezes, (b) aumento de 1500 vezes, (c) aumento de 5000 vezes.

A Figura 5.25 mostra imagens da pasta geopolimérica que foi submetida à ciclagem em solução de ácido acético até o 6.º ciclo. A amostra analisada possui diversas fissuras em sua superfície, causadas pela ação do ácido acético. Esse comportamento também foi obtido em estudo realizado por BAKHAREV (2005) com amostras geopoliméricas imersas em solução de ácido acético com 5% de concentração.

A Figura 5.26 mostra as imagens da pasta geopolimérica submetida à ciclagem em solução de ácido sulfúrico até o 6.º ciclo. O ácido sulfúrico é bastante agressivo e lixiviou a amostra, deixando-a “limpa”, pois a superfície da amostra estava bastante degradada e sem nenhum produto expansivo.

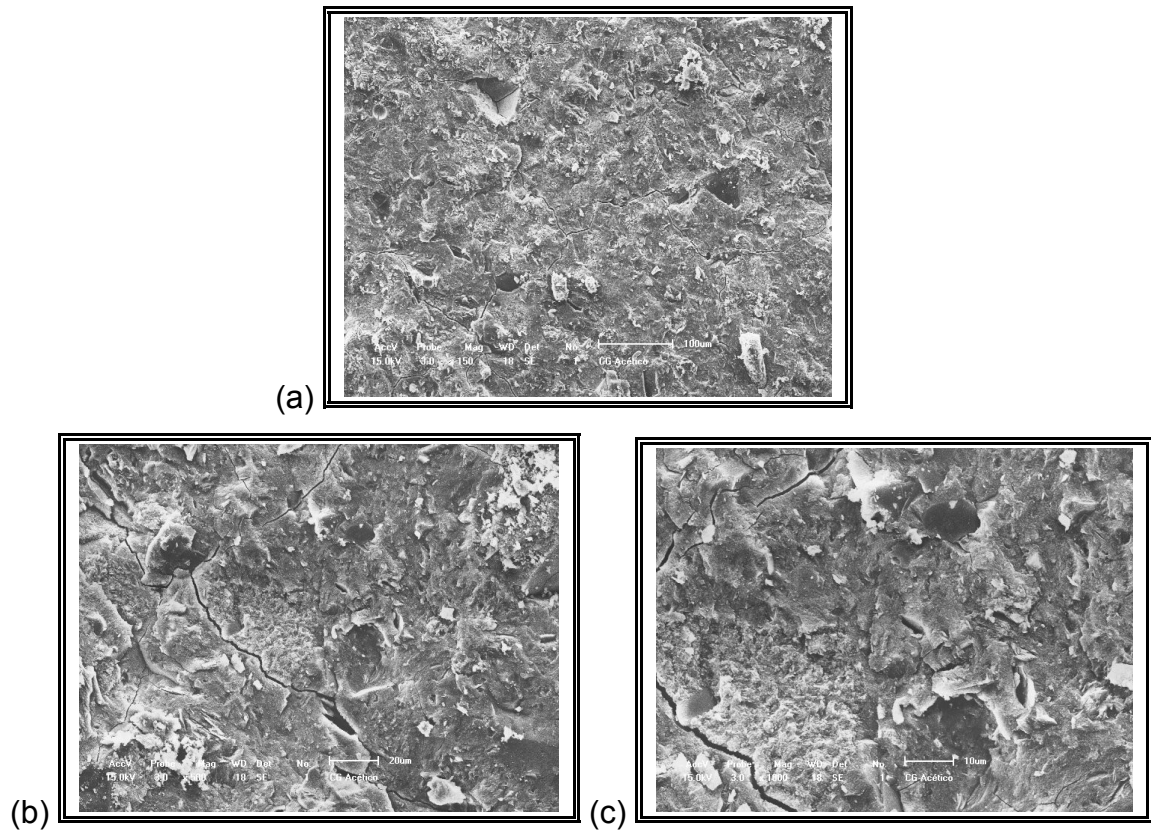


Figura 5.25 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de pasta geopolimérica em solução de ácido acético (ciclagem): (a) aumento de 150 vezes, (b) aumento de 500 vezes, (c) aumento de 1000 vezes.

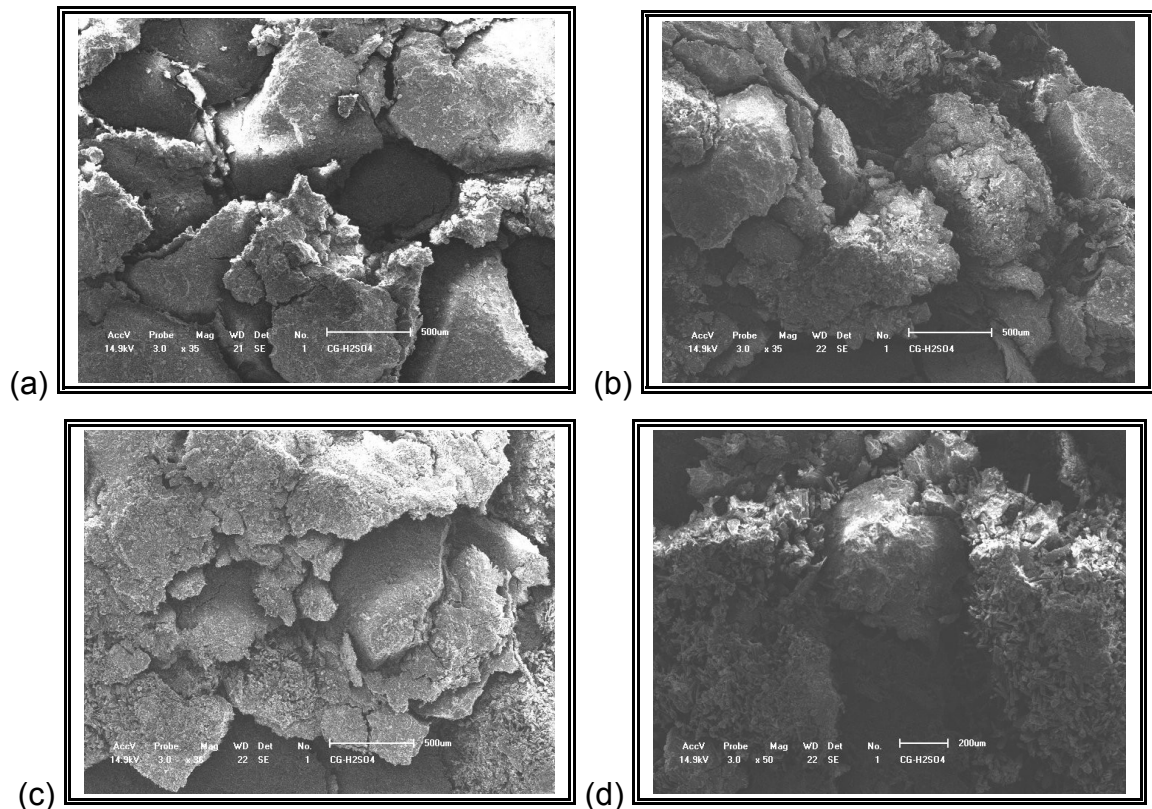


Figura 5.26 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra da pasta geopolimérica em solução de ácido sulfúrico: (a) e (b) aumento de 35 vezes, (c) aumento de 36 vezes, (d) aumento de 50 vezes.

5.5.3. Análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)

Foram feitas análises de ATD/ATG para amostras de pasta geopolimérica em soluções de água (ciclagem), ácido acético (ciclagem) e ácido sulfúrico (imersão contínua). Para efeito de comparação dos resultados, todas as amostras foram analisadas em uma mesma idade (6.º ciclo - 120 dias).

A Figura 5.27 apresenta as curvas de ATD/ATG da pasta geopolimérica em solução de água. Até 100°C, pico 1, tem-se água livre (adsorvida e capilar). Na faixa de temperatura de 100°C a 200°C, pico 2, pode-se verificar os picos endotérmicos característicos da illita $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$. Entre 250°C e 400°C, pico 3, encontram-se picos endotérmicos característicos da gismondina $[Ca_2Al_4Si_4O_{16} \cdot 9(H_2O)]$, stilbita

[NaCa₄Al₈Si₂₈O₇₂·30(H₂O)] ou yugawaralita [CaAl₂Si₆O₁₆·4(H₂O)]. Na faixa entre 400°C e 600°C, pico 4, os picos são referentes à laumonita CaAl₂Si₄O₁₂·4(H₂O), faujasita Na (Na₂,Ca,Mg)_{3,5}[Al₇Si₁₇O₄₈]·32(H₂O) ou natrolita Na₂[Al₂Si₃O₁₀]·2(H₂O). Por último, entre 600°C e 700°C, pico 5, encontram-se picos característicos de analcima [NaAlSi₂O₆·(H₂O)], erionita-K (K₂,Ca,Na₂)₂[Al₄Si₁₄O₃₆]·15(H₂O), erionita-Na (Na₂,K₂,Ca)₂[Al₄Si₁₄O₃₆]·15(H₂O) ou [ofretita](#) (K₂,Ca,Mg)_{2,5}[Al₅Si₁₃O₃₆]·15(H₂O). A classificação dos picos característicos para as margens de temperaturas apresentadas está de acordo com RAMACHANDRAN (2001).

Para se afirmar exatamente a qual mineral esses picos se referem seria necessário que a análise de DRX tivesse a escala de (2θ) iniciada em zero, para se relacionar os picos encontrados nas análises de ATD/ATG com os D₁(I_o)(hkl), D₂(I/I_o)(hkl) e D₃(I/I_o)(hkl) do DRX.

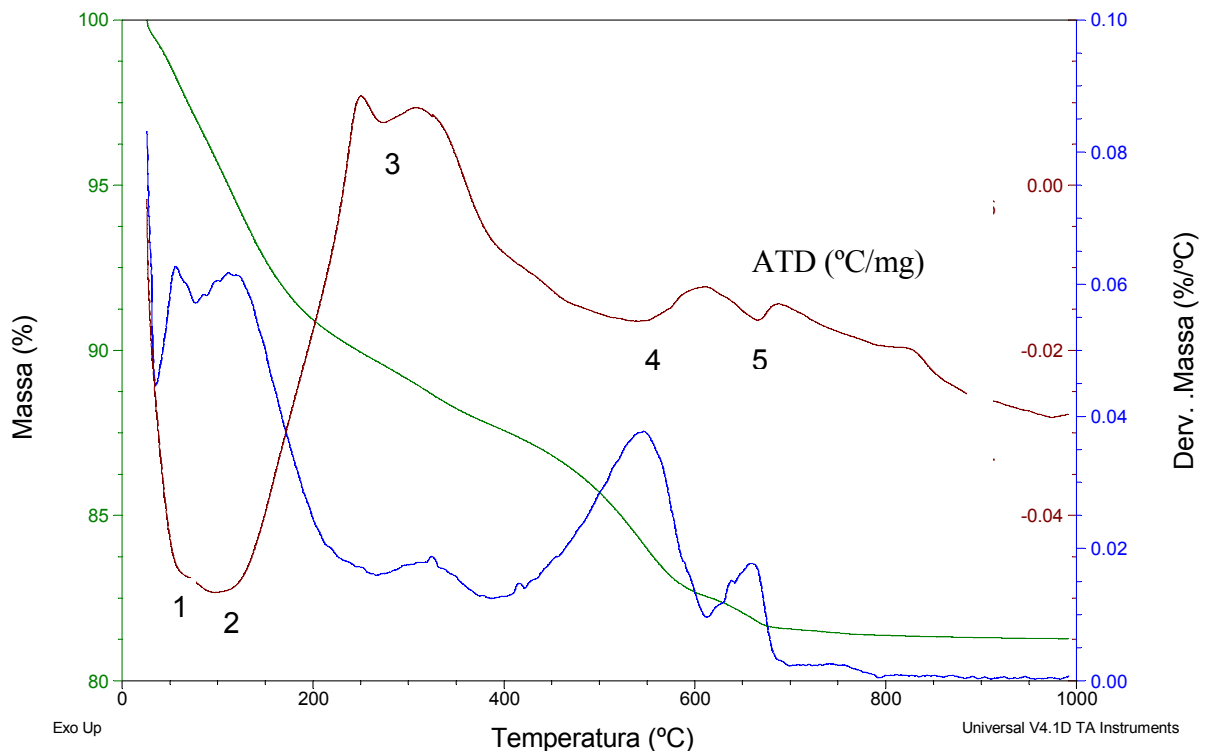


Figura 5.27 - Curvas de ATD/ATG da pasta geopolimérica em solução de água.

A análise termodiferencial da amostra em água (ciclagem) mostra picos endotérmicos característicos da decomposição dos compostos presentes no material. Esses compostos são identificados na análise de ATD, mas não podem ser identificados através do ensaio de DRX, o qual caracteriza apenas as fases cristalinas de um material, já que o geopolímero é um material semicristalino a amorfo.

A umidade inicial da amostra é de 3,7%, na temperatura de 100° C. Já a perda ao fogo, ao final do ensaio foi de 14,6%.

A Figura 5.28 apresenta as curvas ATD/ATG da pasta geopolimérica em solução de ácido acético. Nesta solução alguns compostos desapareceram devido à lixiviação da amostra decorrente da ação do ácido, o que confirma os resultados de DRX e MEV. Apenas a água livre, pico 1, e os compostos na temperatura de 250°C a 400°C, pico 2, gismondina $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}\cdot 9(\text{H}_2\text{O})$, stilbita $\text{NaCa}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}\cdot 30(\text{H}_2\text{O})$ ou yugawaralita $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ mantiveram-se presentes.

A umidade inicial da amostra foi de 8,3%, bem superior à umidade inicial em água. No final do ensaio, a perda ao fogo foi de 16,7%.

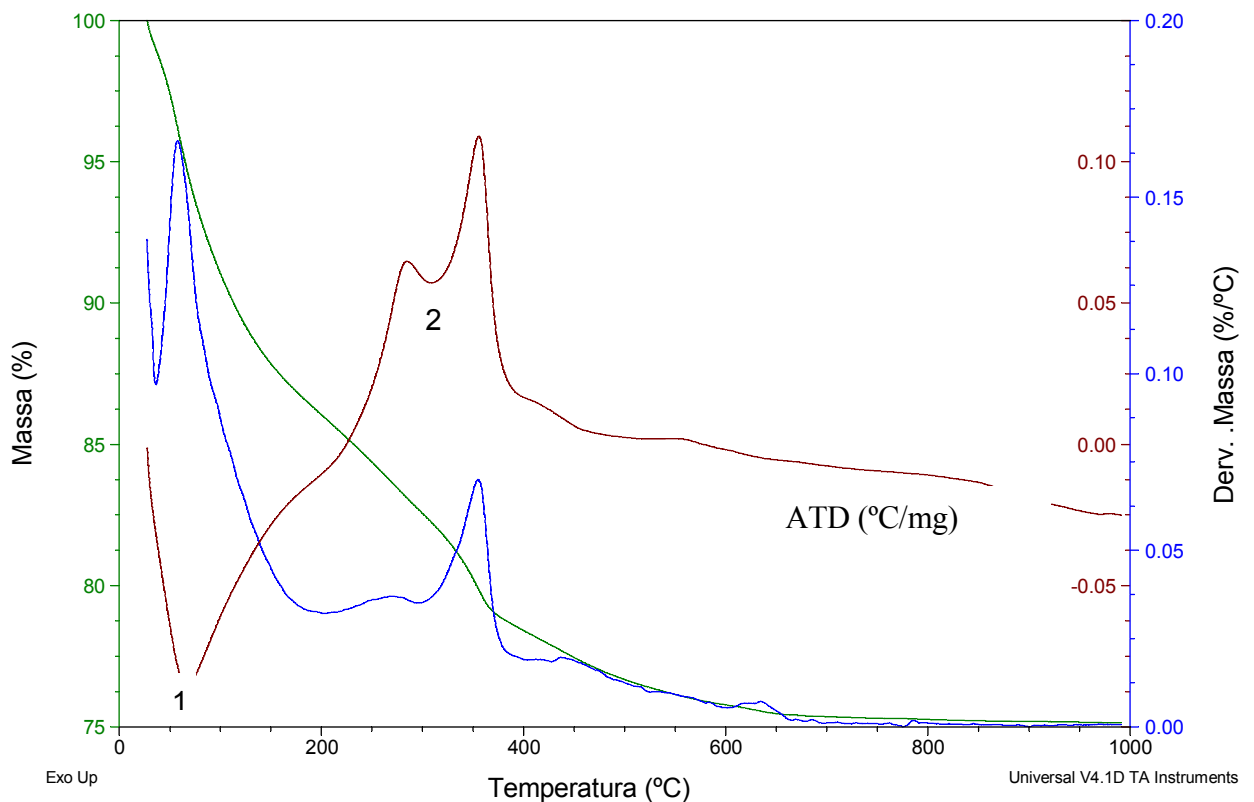


Figura 5.28 - Curvas de ATD/ATG da pasta geopolimérica em solução de ácido acético.

Em solução de ácido sulfúrico alguns compostos também desapareceram devido à lixiviação da amostra decorrente da ação do ácido (Figura 5.29), como ocorreu na solução de ácido acético. Esses resultados confirmam os de DRX e MEV. Apenas a água livre, pico 1, e

os compostos na temperatura de 100°C a 200°C, picos 2 e 3, referentes à Ilita (K,H_3O) (Al,Mg,Fe) $_2$ (Si,Al) $_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$ mantiveram-se presentes nessa solução.

A umidade inicial foi de 5,4% e no final do ensaio a perda ao fogo foi de 16,3%.

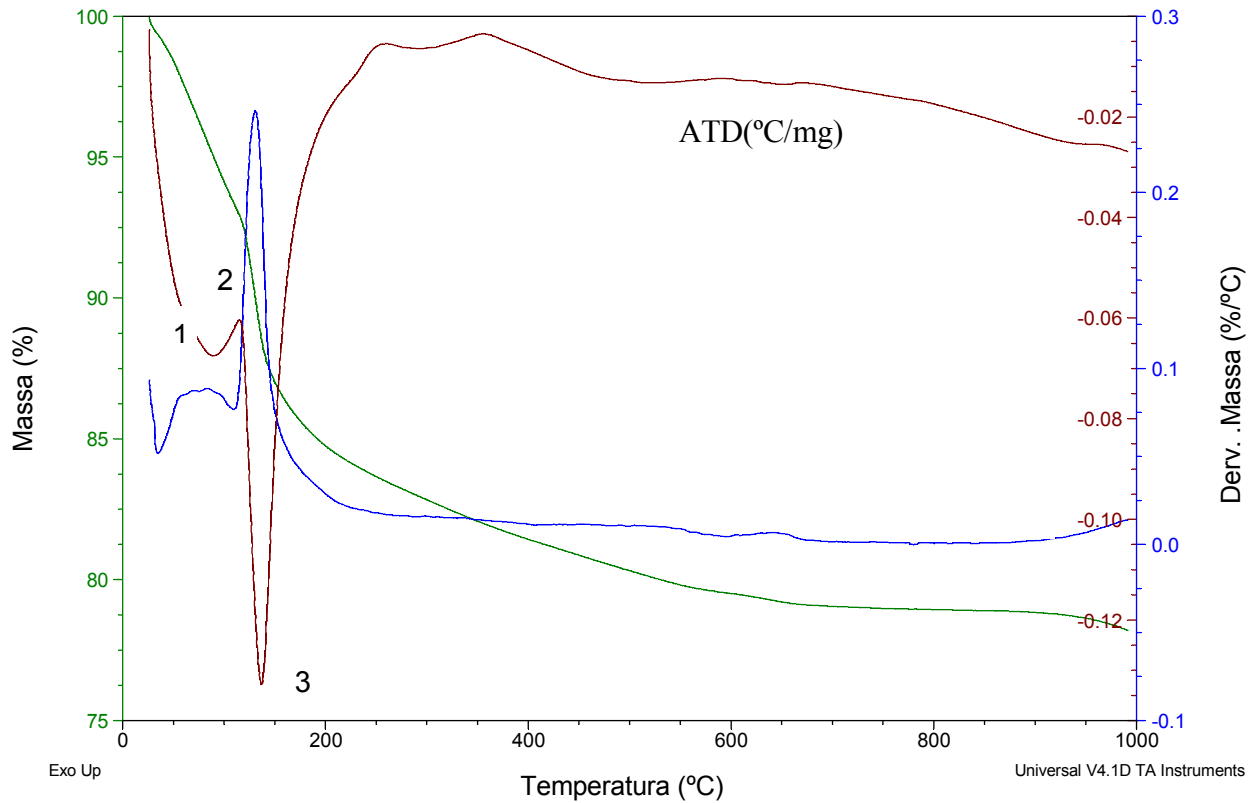


Figura 5.29 - Curvas de ATD/ATG da pasta geopolimérica em solução de ácido sulfúrico.

6. Considerações finais

6.1. Conclusões

O trabalho descrito teve como objetivo principal analisar a durabilidade de AG e AC sob condições de ataque por ácidos acético e sulfúrico e água.

De acordo com os resultados obtidos no programa experimental, foi possível concluir que:

- a degradação visual nos corpos-de-prova foi bastante intensa quando submetidos às soluções ácidas, principalmente no ácido sulfúrico, pois este é um ácido muito forte;
- a AG apresentou melhor desempenho em relação à AC, porém a diferença não foi muito grande, já que era esperada maior durabilidade da AG. Isso pode ser justificado pela baixa qualidade do metacaulim utilizado, o que foi comprovado com a análise de DRX, a qual apresentou picos característicos de um material com alta cristalinidade, o que é impróprio para fins de geopolimerização, demonstrando baixa reatividade e prejudicando o desempenho da AG;
- a queda de resistência mecânica, para ambas as argamassas, foi coerente para cada solução agressiva. Em ácido acético (ciclagem) e em ácido sulfúrico (imersão contínua) teve-se a maior queda de resistência, pois na primeira solução agressiva a ciclagem acelerou o efeito deletério e, na segunda solução, o ácido sulfúrico possui grande poder de degradação;
- com relação à absorção e índice de vazios, os resultados não seguiram uma tendência, pois ora os valores da AC foram inferiores aos da AG, ora ocorreu o contrário. Segunda a análise estatística (ANOVA), ocorreu diferença significativa apenas para o 4.º ciclo nas soluções de água (imersão contínua), ácido acético (imersão contínua) e ácido sulfúrico e para o 8.º ciclo na solução de ácido acético (ciclagem);

- a massa específica apresentou diferença significativa de resultados entre as AG e AC apenas para a solução de ácido acético (ciclagem) no 8.º ciclo e para a solução de ácido acético (imersão contínua) já no 2.º ciclo;
- as análises por DRX, MEV e ATD/ATG realizadas na pasta geopolimérica, após a ação das soluções agressivas, mostraram que os ácidos lixiviaram as amostras, causando decomposição dos compostos, não ocorrendo a formação de nenhum produto expansivo;
- deve-se ressaltar que o geopolímero pode ter características distintas, a depender da composição, do grau de cristalinidade e da finura das matérias-primas. Como já foi colocado que o desempenho mecânico da AG não foi de acordo com o esperado e que o metacaulim utilizado não apresentou boas condições, pode-se concluir que a composição do geopolímero é de extrema importância para um desempenho satisfatório.

6.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar as propriedades mecânicas de materiais geopoliméricos utilizando outros tipos de metacaulim.
- Estudo da durabilidade de materiais geopoliméricos utilizando outros tipos de ácidos e concentrações diferentes.
- Estudo da utilização de cinzas volantes em substituição ao metacaulim, pois além de ser um material de baixo custo, pode-se utilizar um resíduo de outras atividades industriais, visando à diminuição do impacto ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allahverdi, A.; Škvára, F. (2005) *Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements - Part 2. Corrosion mechanism at mild and relatively low concentrations*, 4 p.

Andrade, W. P. (1997) *Concretos: massa, estrutural, projetado e compactado com rolo: ensaios e propriedades*. Pini - São Paulo.

Appoloni, C. R.; Parreira, P. S.; Tabacniks, M. H.; Rizzutto, M. de A.; Added, N.; Lima, S. C.; de Melo, H. G.; Neiva, A. C., Hernández, R. del P. B. - *Caracterização de produtos de corrosão em estatuetas metálicas por métodos de raios X*, 12 p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1987) *Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão – índice de vazios e massa específica*: NBR 9778, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991) *Moldagem e cura de corpos-de-prova de concreto cilíndricos ou prismáticos*: NBR 5738, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1982) *Areia normal para ensaio de cimento*: NBR 7214, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1982) *Determinação do índice de consistência da argamassa normal*: NBR 7215, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1994) *Concreto - ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos*: NBR 5739. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1996) *Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão – Método de ensaio*: NBR 7215. Rio de Janeiro.

Bakharev, T. (2005) *Resistance of geopolymer materials to acid attack*. Cement and Concrete Research, V. 35, p. 658-670.

Bigno, I. C. (2008) *Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agro-Industriais* - Tese (Doutorado) - Rio de Janeiro- RJ - Instituto Militar de Engenharia - IME, 280 p.

Brandão, A. M. S (1998) *Qualidade e durabilidade das estruturas de concreto armado - aspectos relativos ao projeto* - Dissertação (Mestrado) - São Carlos-SP Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos - USP, 149 p.

CDU. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.cdm-dueren.de>. Consultado em 12 de setembro de 2008.

Comité Euro-international du béton (1993). CEB-FIP model code 1990: design code. CEB Bulletin d'Information, p. 213-214.

Comportamento e propriedade dos materiais - <http://www.pcc.usp.br/> - consultado em agosto de 2007.

Cordeiro, G. C (2006) *Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concretos*. Tese (Doutorado) – Rio de Janeiro– RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ, 445 p.

Cullity, B. D. (1978) *Elements of X-ray diffraction* - Addison-Wesley Publishing Company Inc., Indiana, Second Edition, 555 p.

Da Silva, F. J; De Oliveira, M. C.; Machado, M. V. S.; Duarte, F. P.; Thaumaturgo, C. (2006) *Cimentos geopoliméricos*, Revista Matéria - Rio de Janeiro-RJ, Instituto Militar de Engenharia - IME, 15 p.

Davidovits, J. (1994) – *Properties of geopolymer cements, Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, V. 1, SRIBM, Kiev, Ukraine, p. 131-149.

Deventer, Van; Hua Xu, Jannie S. J. (2002) *Microstructural characterization of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM*, 11p.

Geo-Pol – Cimento Geopolimérico - <http://www.geopolymer.com.br/> - acessado em agosto de 2007.

Geo-Pol – Origem do Cimento Geopolimérico - <http://www.geopolymer.com.br/> - acessado em agosto de 2007.

Helene, P.R.L. (1993) *Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado* - São Paulo-SP, Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 231p.

Isaia, G. C. (2005) *Concreto: ensino, pesquisas e realizações* – São Paulo-SP, IBRACON, V. 1 e 2, 1600 p.

Klauss, P. *Estudo da Obtenção de Imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectros na Microanálise por Energia Dispersiva*, UFSC/EMC –LabMat/LCMAI, 19 p.

Lima, F. T.; Silva, F. J.; Thaumaturgo, C. (2005) *Xanes na borda-K do Si do sistema caulim-metacaulim-geopolímero*, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, V. 24, n. 2, p. 90-92.

Medeiros, B. L. (2005) *Estruturas subterrâneas de concreto: levantamento de manifestações patológicas na região metropolitana de Curitiba e análise de sistemas de reparo* – Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 143 p.

Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M., 1994, *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*, 1 ed. São Paulo: Editora Pini, 616 p.

Mendonça, L. V. (2005) *Durabilidade de Estruturas de Betão Armado Degradação do Betão e Corrosão de Armaduras Importância da Inspeção Periódica - Arte e Cimento*, V.37, p. 70-73.

Moreira, H. P.; Figueiredo, E. P.; Helene, P. (2001) *Avaliação da influência de alguns agentes agressivos na resistência à compressão de concretos amassados com diferentes tipos de cimentos brasileiros* – São Paulo-SP, Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP.

Motab, J. M.; Da Luza S. M.; Del'Arco Jrb A. P.; Gonçalves, A. R. - *Estudo do reprocessamento de compósitos de polipropileno reforçado com diferentes tipos de fibras de bagaço de cana-de-açúcar*, 6 p.

Osório, P. D. L. (2006) *Concepção de um Saferoom Anti-Tornado em Betão Geopolimérico* - Dissertação (Mestrado) - Universidade do Minho, Portugal, 228 p.

Palomo, A.; Grutzeck, M. W.; Blanco, M. T. (1998) *Alkali-activated fly ashes a cement for the future*. Cement and Concrete Research, V. 29, p. 1323–1329.

Pereira, D. S. T.; Silva, F. J; Thaumaturgo, C. (2006) *Concreto de Cimento Geopolimérico Reforçado com Fibras de Aço* Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC. 12p.

Pinto, A. T. (2004). *Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metaucalino* Tese (Doutorado) - Universidade do Minho, Escola de Engenharia Portugal, 456 p.

Pinto, A. T. (2004) *Novos sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina (Geopolimerização)* – *Construção Magazine*.

Ramachandran, V. S. (2001) Thermal analysis. In Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology - Principles, Techniques and Applications. Institute for Research in Constrution. National Research Council of Canada - Canadá, 691 p.

Ribeiro, V. A. S., da Silva, A. L., da Silva, M. R., Dias, J. C. (2007) – Revista Matéria – *Reciclagem de escória cristalizada para a produção de argamassa* - v. 12, n. 2, pp. 339 – 345.

Skaf, T. B. (2008) *Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos* - Dissertação (Mestrado) - Rio de Janeiro - RJ, Instituto Militar de Engenharia - IME, 118 p.

Silva, F. J. (2000) *Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada*. Tese (Doutorado) - Rio de Janeiro-RJ, Instituto Militar de Engenharia, IME, 271 p.

Soares, J.C. (2006) *Aço-Concreto Geopolimérico: Correlação entre tensão de aderência e comprimento de ancoragem*. Dissertação (Mestrado) – Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 99 p.

Torgal, F. P.; Castro-Gomes, J. P.; Jalali, S. (2005, a) *Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ambiental ao cimento Portland no contexto da economia do carbono*. Betão: Revista da APEB – Portugal, 10 p.

Torgal, F. P.; Castro-Gomes, J. P.; Jalali, S. (2005, b) *Tendências no desenvolvimento sustentável: Investigação sobre o desenvolvimento de ligantes de baixas emissões obtidos a partir de resíduos de Minas*.

Wallah, S. E; Rangan, B. V. (2006) *Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: Long-Term Properties*. Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia, 107 p.

ANEXO A: ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

Este anexo apresenta os valores de F calculados (F_c) nas análises de variância dos resultados do estudo da degradação das argamassas geopolimérica e convencional. São apresentados, ainda, os valores de graus de liberdade dos tratamentos (GLT) e dos resíduos (GLR) assim como, os limites unilaterais de F (F_t) ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

A Tabela A apresenta as abreviações utilizadas para cada solução nas tabelas das análises.

Tabela A - Abreviaturas usadas nas análises estatísticas.

| Siga | Significado |
|-------------|---|
| AG - CG | SOLUÇÃO DE ÁGUA (CICLAGEM) PARA ARGAM ASSA GEOPOLIMÉRICA |
| AG - CP | SOLUÇÃO DE ÁGUA (CICLAGEM) PARA ARGAM ASSA CONVENCIONAL |
| REF - CG | SOLUÇÃO DE ÁGUA (IMERSÃO CONTÍNUA) PARA ARGAM ASSA GEOPOLIMÉRICA |
| REF - CP | SOLUÇÃO DE ÁGUA (IMERSÃO CONTÍNUA) PARA ARGAM ASSA CONVENCIONAL |
| AC - CG | SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO (CICLAGEM) PARA ARGAM ASSA GEOPOLIMÉRICA |
| AC - CP | SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO (CICLAGEM) PARA ARGAM ASSA CONVENCIONAL |
| AdC - CG | SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO (IMERSÃO CONTÍNUA) PARA ARGAM ASSA GEOPOLIMÉRICA |
| AdC - CP | SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO (IMERSÃO CONTÍNUA) PARA ARGAM ASSA CONVENCIONAL |
| AS - CG | SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO PARA ARGAM ASSA GEOPOLIMÉRICA |
| AS - CP | SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO PARA ARGAM ASSA CONVENCIONAL |

Tabela A1 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de compressão axial em solução de ácido acético (ciclagem) para ambas as argamassas.

| Resistência à compressão - ácido acético | | | | |
|--|-----------------|-----------------|--------|-------|
| Característica | GL _T | GL _R | F_c | F_t |
| 2.º ciclo | 3 | 7 | 9,67 | 4,35 |
| 4.º ciclo | 3 | 7 | 62,42 | 4,35 |
| 6.º ciclo | 3 | 7 | 51,83 | 4,35 |
| 8.º ciclo | 3 | 8 | 270,65 | 4,07 |

Tabela A2 - Comparação das médias, para o 2.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|--------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 2º ciclo | | | |
| Resistência a compressão | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ag - CG | 28,31 | - | - |
| Ac - CG | 33,51 | -5,2 | não |
| Ac - CP | 25,49 | 2,82 | não |
| Ag - CP | 27,85 | - | - |
| Ac - CG | 33,51 | -5,66 | não |
| Ac - CP | 25,49 | 2,35 | não |
| Ag - CP | 27,85 | - | - |
| Ag - CG | 28,31 | -0,46 | não |
| Ac - CP | 25,49 | - | - |
| Ac - CG | 33,51 | -8,02 | sim |

Tabela A3 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|--------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 4º ciclo | | | |
| Resistência a compressão | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ag - CG | 31,77 | - | - |
| Ac - CG | 22,18 | 9,59 | sim |
| Ac - CP | 10,42 | 21,34 | sim |
| Ag - CP | 31,83 | - | - |
| Ac - CG | 22,18 | 9,65 | sim |
| Ac - CP | 10,42 | 21,41 | sim |
| Ag - CP | 31,83 | - | - |
| Ag - CG | 31,77 | 0,07 | não |
| Ac - CP | 10,42 | - | - |
| Ac - CG | 22,18 | -11,76 | sim |

Tabela A4 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|--------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 6º ciclo | | | |
| Resistência a compressão | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ag - CG | 29,4 | - | - |
| Ac - CG | 17,23 | 12,16 | sim |
| Ac - CP | 9,87 | 19,53 | sim |
| Ag - CP | 31,37 | - | - |
| Ac - CG | 17,23 | 14,13 | sim |
| Ac - CP | 9,87 | 21,50 | sim |
| Ag - CP | 31,37 | - | - |
| Ag - CG | 29,4 | 1,97 | não |
| Ac - CP | 9,87 | - | - |
| Ac - CG | 17,23 | -7,36 | sim |

Tabela A5 - Comparação das médias, para o 8.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|--------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 8º ciclo | | | |
| Resistência a compressão | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ag - CG | 29,51 | - | - |
| Ac - CG | 14,35 | 15,16 | sim |
| Ac - CP | 8,77 | 20,74 | sim |
| Ag - CP | 37,14 | - | - |
| Ac - CG | 14,35 | 22,79 | sim |
| Ac - CP | 8,77 | 28,37 | sim |
| Ag - CP | 37,14 | - | - |
| Ag - CG | 29,51 | 7,63 | sim |
| Ac - CP | 8,77 | - | - |
| Ac - CG | 14,35 | -5,57 | sim |

Tabela A6 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de compressão axial em solução de ácido acético (imersão contínua) para ambas as argamassas.

| Resistência à compressão - ácido acético em imersão contínua | | | | |
|--|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Característica | GL _T | GL _R | F _c | F _t |
| 2.º ciclo | 3 | 5 | 0,71 | 5,41 |
| 4.º ciclo | 3 | 11 | 29,25 | 3,59 |
| 6.º ciclo | 3 | 10 | 20,94 | 3,71 |

Tabela A7 - Comparação das médias, para o 2.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético em imersão contínua | | | |
|-----------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 2º ciclo | | | |
| Resistência a compressão | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ref - CG | 26,19 | - | - |
| AcIC - CG | 29,53 | -3,34 | não |
| AcIC - CP | 28,05 | -1,86 | não |
| Ref - CP | 30,44 | - | - |
| AcIC - CG | 29,53 | 0,91 | não |
| AcIC - CP | 28,05 | 2,39 | não |
| Ref - CP | 30,44 | - | - |
| Ref - CG | 26,19 | 4,25 | não |
| AcIC - CP | 28,05 | - | - |
| AcIC - CG | 29,53 | -1,48 | não |

Tabela A8 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético em imersão contínua | | | |
|--|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 4º ciclo | | | |
| Resistência a compressão | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ref - CG | 31,96 | - | - |
| AcIC - CG | 27,65 | 4,31 | sim |
| AcIC - CP | 26,88 | 5,09 | sim |
| Ref - CP | 35,98 | - | - |
| AcIC - CG | 27,65 | 8,33 | sim |
| AcIC - CP | 26,88 | 9,10 | sim |
| Ref - CP | 35,98 | - | - |
| Ref - CG | 31,96 | 4,01 | sim |
| AcIC - CP | 26,88 | - | - |
| AcIC - CG | 27,65 | -0,77 | não |

Tabela A9 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético em imersão contínua | | | |
|--|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 6º ciclo | | | |
| Resistência a compressão | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ref - CG | 32,83 | - | - |
| AcIC - CG | 29,89 | 2,94 | não |
| AcIC - CP | 26,74 | 6,08 | sim |
| Ref - CP | 36,08 | - | - |
| AcIC - CG | 29,89 | 6,19 | sim |
| Ac IC- CP | 26,74 | 9,33 | sim |
| Ref - CP | 36,08 | - | - |
| Ref - CG | 32,83 | 3,25 | não |
| AcIC - CP | 26,74 | - | - |
| AcIC - CG | 29,89 | -3,14 | não |

Tabela A10 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de compressão axial em solução de ácido sulfúrico para ambas as argamassas.

| Resistência à compressão - ácido sulfúrico | | | | |
|--|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Característica | GL _T | GL _R | F _c | F _t |
| 2.º ciclo | 3 | 8 | 87,65 | 4,07 |
| 4.º ciclo | 3 | 12 | 427,53 | 3,49 |
| 6.º ciclo | 3 | 12 | 352,58 | 3,49 |

Tabela A11 - Comparação das médias, para o 2.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Sulfúrico | | | |
|--------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 2º ciclo | | | |
| Resistência a compressão | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ref - CG | 26,19 | - | - |
| As - CG | 14,28 | 11,91 | sim |
| As - CP | 15,81 | 10,38 | sim |
| Ref - CP | 30,44 | - | - |
| As - CG | 14,28 | 16,16 | sim |
| As - CP | 15,81 | 14,63 | sim |
| Ref - CP | 30,44 | - | - |
| Ref - CG | 26,19 | 4,25 | não |
| As - CP | 15,81 | - | - |
| As - CG | 14,28 | 1,53 | não |

Tabela A12 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Sulfúrico | | | |
|--------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 4º ciclo | | | |
| Resistência a compressão | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ref - CG | 31,96 | - | - |
| As - CG | 11,09 | 20,87 | sim |
| As - CP | 12,22 | 19,74 | sim |
| Ref - CP | 35,98 | - | - |
| As - CG | 11,09 | 24,88 | sim |
| As - CP | 12,22 | 23,76 | sim |
| Ref - CP | 35,98 | - | - |
| Ref - CG | 31,96 | 4,01 | sim |
| As - CP | 12,22 | - | - |
| As - CG | 11,09 | 1,13 | não |

Tabela A13 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Sulfúrico | | | |
|--------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 6º ciclo | | | |
| Resistência a compressão | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ref - CG | 32,83 | - | - |
| As - CG | 8,08 | 24,75 | sim |
| As - CP | 8,77 | 24,05 | sim |
| Ref - CP | 36,08 | - | - |
| As - CG | 8,08 | 28,00 | sim |
| As - CP | 8,77 | 27,31 | sim |
| Ref - CP | 36,08 | - | - |
| Ref - CG | 32,83 | 3,25 | não |
| As - CP | 8,77 | - | - |
| As - CG | 8,08 | 0,70 | não |

Tabela A14 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de índice de vazios em solução de ácido acético (ciclagem) para ambas as argamassas.

| Índice de vazios - ácido acético | | | | |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Característica | GL _T | GL _R | F _c | F _t |
| 2.º ciclo | 3 | 12 | 19,65 | 3,49 |
| 4.º ciclo | 3 | 12 | 0,85 | 3,49 |
| 6.º ciclo | 3 | 12 | 0,86 | 3,49 |
| 8.º ciclo | 3 | 12 | 9,37 | 3,49 |

Tabela A15 - Comparação das médias, para o 2.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 2º ciclo | | | |
| Índice de vazios | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ag - CG | 19,03 | - | - |
| Ac - CG | 22 | -2,97 | sim |
| Ac - CP | 22,17 | -3,15 | sim |
| Ag - CP | 18,82 | - | - |
| Ac - CG | 22 | -3,18 | sim |
| Ac - CP | 22,17 | -3,35 | sim |
| Ag - CP | 18,82 | - | - |
| Ag - CG | 19,03 | -0,20 | não |
| Ac - CP | 22,17 | - | - |
| Ac - CG | 22 | 0,17 | não |

Tabela A16 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|----------------------|-------|--------------------|------------------|
| 4º ciclo | | | |
| Índice de vazios | Média | Diferença entre as | Estatisticamente |
| | | médias | diferentes |
| Ag - CG | 19,7 | - | - |
| Ac - CG | 22,95 | -3,24 | não |
| Ac - CP | 23,6 | -3,9 | não |
| Ag - CP | 15,59 | - | - |
| Ac - CG | 22,95 | -7,35 | não |
| Ac - CP | 23,6 | -8,01 | não |
| Ag - CP | 15,59 | - | - |
| Ag - CG | 19,7 | -4,11 | não |
| Ac - CP | 23,6 | - | - |
| Ac - CG | 22,95 | 0,66 | não |

Tabela A17 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|----------------------|-------|--------------------|------------------|
| 6º ciclo | | | |
| Índice de vazios | Média | Diferença entre as | Estatisticamente |
| | | médias | diferentes |
| Ag - CG | 17,77 | - | - |
| Ac - CG | 21,82 | -4,04 | não |
| Ac - CP | 18,47 | -70 | não |
| Ag - CP | 15,4 | - | - |
| Ac - CG | 21,82 | -6,42 | não |
| Ac - CP | 18,47 | -3,07 | não |
| Ag - CP | 15,4 | - | - |
| Ag - CG | 17,77 | -2,37 | não |
| Ac - CP | 18,47 | - | - |
| Ac - CG | 21,82 | -3,34 | não |

Tabela A18 - Comparação das médias, para o 8.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|----------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 8º ciclo | | | |
| Índice de vazios | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ag - CG | 19,17 | - | - |
| Ac - CG | 19,92 | -0,75 | não |
| Ac - CP | 12,67 | 6,5 | sim |
| Ag - CP | 18,32 | - | - |
| Ac - CG | 19,92 | -1,60 | não |
| Ac - CP | 12,67 | 5,65 | sim |
| Ag - CP | 18,32 | - | - |
| Ag - CG | 19,17 | -0,85 | não |
| Ac - CP | 12,67 | - | - |
| Ac - CG | 19,92 | -7,26 | sim |

Tabela A19 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de índice de vazios em solução de ácido acético (imersão contínua) para ambas as argamassas.

| Índice de vazios - ácido acético em imersão contínua | | | | |
|--|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Característica | GL _T | GL _R | F _c | F _t |
| 2.º ciclo | 1 | 6 | 1,59 | 5,99 |
| 4.º ciclo | 3 | 12 | 7,64 | 3,49 |
| 6.º ciclo | 3 | 12 | 2,18 | 3,49 |

Tabela A20 - Comparação das médias, para o 2.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido acético em imersão contínua | | | |
|--|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 2º ciclo | | | |
| Índice de vazios | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| AcIC - CP | 18,13 | - | - |
| AcIC - CG | 17,32 | 0,81 | não |

Tabela A21 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido acético em imersão contínua | | | |
|--|-------|--------------------|------------------|
| 4º ciclo | | | |
| Índice de vazios | Média | Diferença entre as | Estatisticamente |
| | | médias | diferentes |
| Ref - CG | 20,04 | - | - |
| AcIC - CG | 20,29 | -0,25 | não |
| AcIC - CP | 13,27 | 6,76 | sim |
| Ref - CP | 16,54 | - | - |
| AcIC - CG | 20,29 | -3,75 | não |
| AcIC - CP | 13,27 | 3,27 | não |
| Ref - CP | 16,54 | - | - |
| Ref - CG | 20,04 | -3,50 | não |
| AcIC - CP | 13,27 | - | - |
| AcIC - CG | 20,29 | -7,02 | sim |

Tabela A22 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido acético em imersão contínua | | | |
|--|-------|--------------------|------------------|
| 6º ciclo | | | |
| Índice de vazios | Média | Diferença entre as | Estatisticamente |
| | | médias | diferentes |
| Ref - CG | 23,32 | - | - |
| AcIC - CG | 20,51 | 2,82 | não |
| AcIC - CP | 18,84 | 4,48 | não |
| Ref - CP | 16,39 | - | - |
| AcIC - CG | 20,51 | -4,11 | não |
| AcIC - CP | 18,84 | -2,45 | não |
| Ref - CP | 16,39 | - | - |
| Ref - CG | 23,32 | -6,93 | não |
| AcIC - CP | 18,84 | - | - |
| AcIC - CG | 20,51 | -1,66 | não |

Tabela A23 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de índice de vazios em solução de ácido sulfúrico para ambas as argamassas.

| Índice de vazios - ácido sulfúrico | | | | |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Característica | GL _T | GL _R | F _c | F _t |
| 2.º ciclo | 1 | 6 | 2,05 | 5,99 |
| 4.º ciclo | 3 | 12 | 32,45 | 3,49 |
| 6.º ciclo | 3 | 12 | 3,96 | 3,49 |

Tabela A24 - Comparação das médias, para o 2.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Sulfúrico | | | |
|------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 2º ciclo | | | |
| Índice de vazios | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| As - CP | -3,46 | - | - |
| As - CG | 22,09 | -25,55 | não |

Tabela A25 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Sulfúrico | | | |
|------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 4º ciclo | | | |
| Índice de vazios | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ref - CG | 20,04 | - | - |
| As - CG | 21,76 | -1,72 | não |
| As - CP | 11,04 | 8,99 | sim |
| Ref - CP | 16,54 | - | - |
| As - CG | 21,76 | -5,22 | sim |
| As - CP | 11,04 | 5,50 | sim |
| Ref - CP | 16,54 | - | - |
| Ref - CG | 20,04 | -3,50 | sim |
| As - CP | 11,04 | - | - |
| As - CG | 21,76 | -10,72 | sim |

Tabela A26 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Sulfúrico | | | |
|------------------------|-------|--------------------|------------------|
| 6º ciclo | | | |
| Índice de vazios | Média | Diferença entre as | Estatisticamente |
| | | médias | diferentes |
| Ref - CG | 23,32 | - | - |
| As - CG | 11,51 | 11,81 | sim |
| As - CP | 15,1 | 8,22 | não |
| Ref - CP | 16,39 | - | - |
| As - CG | 11,51 | 4,88 | não |
| As - CP | 15,1 | 1,30 | não |
| Ref - CP | 16,39 | - | - |
| Ref - CG | 23,32 | -6,93 | não |
| As - CP | 15,1 | - | - |
| As - CG | 11,51 | 3,59 | não |

Tabela A27 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de massa específica em solução de ácido acético (ciclagem) para ambas as argamassas.

| Massa específica - ácido acético | | | | |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Característica | GL _T | GL _R | F _c | F _t |
| 2.º ciclo | 3 | 12 | 4,3 | 3,49 |
| 4.º ciclo | 3 | 12 | 0,41 | 3,49 |
| 6.º ciclo | 3 | 12 | 0,4 | 3,49 |
| 8.º ciclo | 3 | 12 | 16,4 | 3,49 |

Tabela A28 - Comparação das médias, para o 2.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|----------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 2º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ag - CG | 2,47 | - | - |
| Ac - CG | 2,46 | 0,01 | não |
| Ac - CP | 2,41 | 0,06 | não |
| Ag - CP | 2,54 | - | - |
| Ac - CG | 2,46 | 0,08 | não |
| Ac - CP | 2,41 | 0,14 | sim |
| Ag - CP | 2,54 | - | - |
| Ag - CG | 2,47 | 0,07 | não |
| Ac - CP | 2,41 | - | - |
| Ac - CG | 2,46 | -0,05 | não |

Tabela A29 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|----------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 4º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ag - CG | 2,47 | - | - |
| Ac - CG | 2,45 | 0,01 | não |
| Ac - CP | 2,52 | -0,05 | não |
| Ag - CP | 2,57 | - | - |
| Ac - CG | 2,45 | 0,11 | não |
| Ac - CP | 2,52 | 0,04 | não |
| Ag - CP | 2,57 | - | - |
| Ag - CG | 2,47 | 0,10 | não |
| Ac - CP | 2,52 | - | - |
| Ac - CG | 2,45 | 0,07 | não |

Tabela A30 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|----------------------|-------|--------------------|------------------|
| 6º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as | Estatisticamente |
| | | médias | diferentes |
| Ag - CG | 2,46 | - | - |
| Ac - CG | 2,41 | 0,04 | não |
| Ac - CP | 2,41 | 0,04 | não |
| Ag - CP | 2,49 | - | - |
| Ac - CG | 2,41 | 0,08 | não |
| Ac - CP | 2,41 | 0,08 | não |
| Ag - CP | 2,49 | - | - |
| Ag - CG | 2,46 | 0,04 | não |
| Ac - CP | 2,41 | - | - |
| Ac - CG | 2,41 | 0,00 | não |

Tabela A31 - Comparação das médias, para o 8.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|----------------------|-------|--------------------|------------------|
| 8º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as | Estatisticamente |
| | | médias | diferentes |
| Ag - CG | 2,42 | - | - |
| Ac - CG | 2,39 | 0,03 | não |
| Ac - CP | 2,25 | 0,17 | sim |
| Ag - CP | 2,49 | - | - |
| Ac - CG | 2,39 | 0,10 | não |
| Ac - CP | 2,25 | 0,24 | sim |
| Ag - CP | 2,49 | - | - |
| Ag - CG | 2,42 | 0,06 | não |
| Ac - CP | 2,25 | - | - |
| Ac - CG | 2,39 | -0,14 | sim |

Tabela A32 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de massa específica em solução de ácido acético (imersão contínua) para ambas as argamassas.

| Massa específica - ácido acético em imersão contínua | | | | |
|--|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Característica | GL _T | GL _R | F _c | F _t |
| 2.º ciclo | 1 | 6 | 50,51 | 5,99 |
| 4.º ciclo | 3 | 12 | 6,32 | 3,49 |
| 6.º ciclo | 3 | 12 | 5,5 | 3,49 |

Tabela A33 - Comparação das médias, para o 2.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido acético em imersão contínua | | | |
|-----------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 2º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| AcIC - CP | 2,53 | - | - |
| AcIC - CG | 2,41 | 0,12 | sim |

Tabela A34 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido acético em imersão contínua | | | |
|-----------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 4º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ref - CG | 2,49 | - | - |
| AcIC - CG | 2,43 | 0,06 | não |
| AcIC - CP | 2,33 | 0,16 | sim |
| Ref - CP | 2,53 | - | - |
| AcIC - CG | 2,43 | 0,10 | não |
| AcIC - CP | 2,33 | 0,20 | sim |
| Ref - CP | 2,53 | - | - |
| AcIC - CP | 2,33 | - | - |
| AcIC - CG | 2,43 | -0,10 | não |

Tabela A35 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido acético em imersão contínua | | | |
|--|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 6º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ref - CG | 2,57 | - | - |
| AcIC - CG | 2,31 | 0,25 | sim |
| AcIC - CP | 2,4 | 0,16 | não |
| Ref - CP | 2,52 | - | - |
| AcIC - CG | 2,31 | 0,21 | sim |
| AcIC - CP | 2,4 | 0,12 | não |
| Ref - CP | 2,52 | - | - |
| Ref - CG | 2,57 | -0,04 | não |
| AcIC - CP | 2,4 | - | - |
| AcIC - CG | 2,31 | 0,09 | não |

Tabela A36 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de massa específica em solução de ácido sulfúrico para ambas as argamassas.

| Massa específica - ácido sulfúrico | | | | |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Característica | GL _T | GL _R | F _c | F _t |
| 2.º ciclo | 1 | 7 | 0,79 | 5,59 |
| 4.º ciclo | 3 | 12 | 3,76 | 3,49 |
| 6.º ciclo | 3 | 12 | 5,01 | 3,49 |

Tabela A37 - Comparação das médias, para o 2.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido sulfúrico | | | |
|------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 2º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| As - CP | 2,26 | - | - |
| As - CG | 2,5 | -0,24 | não |

Tabela A38 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido sulfúrico | | | |
|------------------------|-------|--------------------|------------------|
| 4º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as | Estatisticamente |
| | | médias | diferentes |
| Ref - CG | 2,49 | - | - |
| As - CG | 2,41 | 0,08 | não |
| As - CP | 2,36 | 0,13 | não |
| Ref - CP | 2,53 | - | - |
| As - CG | 2,41 | 0,12 | não |
| As - CP | 2,36 | 0,16 | sim |
| Ref - CP | 2,53 | - | - |
| As - CP | 2,36 | - | - |
| As - CG | 2,41 | -0,04 | não |

Tabela A39 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido sulfúrico | | | |
|------------------------|-------|--------------------|------------------|
| 6º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as | Estatisticamente |
| | | médias | diferentes |
| Ref - CG | 2,57 | - | - |
| As - CG | 2,33 | 0,24 | sim |
| As - CP | 2,36 | 0,21 | não |
| Ref - CP | 2,52 | - | - |
| As - CG | 2,33 | 0,20 | não |
| As - CP | 2,36 | 0,16 | não |
| Ref - CP | 2,52 | - | - |
| Ref - CG | 2,57 | -0,04 | não |
| As - CP | 2,36 | - | - |
| As - CG | 2,33 | 0,03 | não |

Tabela A40 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de variação de massa em solução de ácido acético (ciclagem) para ambas as argamassas.

| Variação de massa - ácido acético | | | | |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Característica | GL _T | GL _R | F _c | F _t |
| 3.º ciclo | 3 | 20 | 108,88 | 3,1 |
| 4.º ciclo | 3 | 20 | 40,08 | 3,1 |
| 5.º ciclo | 3 | 20 | 129,35 | 3,1 |
| 6.º ciclo | 3 | 20 | 167,69 | 3,1 |

Tabela A41 - Comparação das médias, para o 3.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 3º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ag - CG | 0,41 | - | - |
| Ac - CG | -4,58 | 4,99 | sim |
| Ac - CP | -4,41 | 4,82 | sim |
| Ag - CP | 0,12 | - | - |
| Ac - CG | -4,58 | 4,70 | sim |
| Ac - CP | -4,41 | 4,53 | sim |
| Ag - CP | 0,12 | - | - |
| Ag - CG | 0,41 | -0,29 | não |
| Ac - CP | -4,41 | - | - |
| Ac - CG | -4,58 | 0,17 | não |

Tabela A42 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|----------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 4º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ag - CG | 0,27 | - | - |
| Ac - CG | -4,64 | 4,91 | sim |
| Ac - CP | -2,8 | 3,07 | sim |
| Ag - CP | 0,11 | - | - |
| Ac - CG | -4,64 | 4,75 | sim |
| Ac - CP | -2,8 | 2,91 | sim |
| Ag - CP | 0,11 | - | - |
| Ag - CG | 0,27 | -0,16 | não |
| Ac - CP | -2,8 | - | - |
| Ac - CG | -4,64 | 1,83 | sim |

Tabela A43 - Comparação das médias, para o 5.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|----------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 5º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ag - CG | 0,15 | - | - |
| Ac - CG | -5,09 | 5,24 | sim |
| Ac - CP | -5,96 | 6,1 | sim |
| Ag - CP | 0,45 | - | - |
| Ac - CG | -5,09 | 5,54 | sim |
| Ac - CP | -5,96 | 6,41 | sim |
| Ag - CP | 0,45 | - | - |
| Ag - CG | 0,15 | 0,30 | não |
| Ac - CP | -5,96 | - | - |
| Ac - CG | -5,09 | -0,87 | não |

Tabela A44 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo utilizando o teste de Tukey.

| Ácido Acético | | | |
|----------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| 6º ciclo | | | |
| Massa específica | Média | Diferença entre as médias | Estatisticamente diferentes |
| Ag - CG | 0,85 | - | - |
| Ac - CG | -5,12 | 5,97 | sim |
| Ac - CP | -7,26 | 8,11 | sim |
| Ag - CP | 0,34 | - | - |
| Ac - CG | -5,12 | 5,46 | sim |
| Ac - CP | -7,26 | 7,60 | sim |
| Ag - CP | 0,34 | - | - |
| Ag - CG | 0,85 | -0,51 | não |
| Ac - CP | -7,26 | - | - |
| Ac - CG | -5,12 | -2,14 | sim |