

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA
POR SULFATO DE CÁLCIO, DE SÓDIO E DE MAGNÉSIO

JULIANA MAURI

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
DEZEMBRO - 2008

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA
POR SULFATO DE CÁLCIO, DE SÓDIO E DE MAGNÉSIO

JULIANA MAURI

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

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

11/2009

Mauri, Juliana

Estudo da degradação de argamassa geopolimérica por sulfato de cálcio, de sódio e de magnésio / Juliana Mauri. – Campos dos Goytacazes, 2008.

xiv, 107 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Engenharia Civil. Campos dos Goytacazes, 2008.

Orientador: Dylmar Penteado Dias.

Co-orientador: Guilherme Chagas Cordeiro.

Área de concentração: Estruturas.

Bibliografia: f. 90-97.

1. Ataque químico 2. Durabilidade 3. Geopolímero 4. Ataque por sulfato I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Engenharia Civil II.
Título

CDD 624.1833

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA POR SULFATOS DE CÁLCIO, DE SÓDIO E DE MAGNÉSIO

JULIANA MAURI

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.

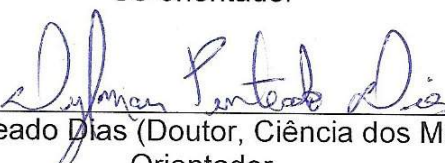
Aprovada em 12 de dezembro de 2008.

Comissão Examinadora:


Prof.^a Vanessa Silveira Silva (Doutora, Ciências e Engenharia de Materiais) -
UFBA


Prof.^o Sergio Luis González Garcia (Doutor, Engenharia Civil) - UENF


Prof.^o Guilherme Chagas Cordeiro (Doutor, Engenharia Civil) - UENF
Co-orientador


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

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Henrique Mauri e
Marilene Cassaro Mauri

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente me ajudaram na conclusão do meu trabalho.

Agradeço a Deus por ter colocado tantas pessoas especiais em minha vida, pela força e paciência para a conclusão de minha pesquisa.

Ao meu orientador Dylmar por sua orientação e sugestões.

Ao meu co-orientador, Guilherme, por sua orientação e atenção prestada em todo trabalho.

Ao professor Sérgio, por sua grandiosa ajuda e sua participação no andamento da minha pesquisa de mestrado.

Aos meus pais, que mesmo longe sempre estiveram tão perto de mim.

Aos meus irmãos, Janaína e Henrique, por todo o amor.

À minha tia Ciça, minha segunda mãe, por todo carinho e amor.

Ao meu namorado, Neto, pelo amor, ajuda, compreensão e paciência.

À minha grande e inesquecível amiga Joseane, pela amizade e carinho de todas as horas.

À minha amiga e companheira de mestrado Aline, por toda a sua ajuda, carinho e amizade.

À minha amiga Juscelina, pela companhia, risadas, danças, conversas e carinho.

À minha amiga Regina, por todo carinho, alegria, ajuda e preocupação comigo.

Ao meu querido amigo Rosivaldo, pelo seu carinho, preocupação e amizade.

Um agradecimento especial à Camila, que tanto me ajudou.

À minha amiga Nice, por todas as horas de conforto e alegria mesmo que distante.

Agradeço especialmente à Fabrícia, por toda a ajuda que me proporcionou no início do mestrado.

As minhas companheiras e amigas de república, Carla e Laura, pelos bons momentos vividos.

A todos meus colegas de mestrado, pelo companheirismo.

Aos técnicos Noil, Vanúzia, André, Zé Renato, Milton, e aos bolsistas Rafael e Alan por toda ajuda proporcionada na realização de ensaios.

À UENF, pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos que não foram nominalmente citados e que, participaram direta ou indiretamente, o meu sincero agradecimento.

"Descobri como é bom chegar quando se tem paciência. E para se chegar, onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de mais nada, querer."

(Amyr Klink)

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Motivação	2
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Justificativa	3
1.4. Estrutura da dissertação.....	4
2. CIMENTO GEOPOLIMÉRICO.....	5
2.1. Histórico.....	5
2.2. Propriedades dos geopolímeros.....	7
2.2.1. Propriedades químicas	7
2.2.2. Propriedades mecânicas	10
2.3. Análises microestruturais em geopolímeros	12
2.3.1. Arranjo estrutural	12
2.3.2. Microestrutura.....	14
2.3.3. Análise térmica	16
2.4. Comparação entre cimento Portland e cimento geopolimérico	18
2.5. Ataque químico de materiais cimentícios	23
2.5.1. <i>Ataque por sulfatos em materiais cimentícios e geopoliméricos</i>	24
2.5.2. Mecanismos de ataque por sulfatos	26
2.5.2.1. Mecanismo de ataque do sulfato de cálcio.....	27
2.5.2.2. Mecanismo de ataque por sulfato de sódio	27
2.5.2.3. Mecanismo de ataque do sulfato de magnésio	29
2.6. Parâmetros influentes nos ensaios de ataque por sulfatos	30
2.7. Medidas preventivas contra o ataque por sulfatos.....	32
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL	34
3.1. Materiais	34
3.1.1. <i>Agregado Miúdo</i>	35

3.1.2. Cimento Portland (CP).....	35
3.1.3. Metacaulim	36
3.1.4. Ativador alcalino	37
3.1.5. Água	38
3.1.6. Sulfatos.....	38
3.2. Procedimentos experimentais	40
3.2.1. Preparo dos corpos-de-prova das argamassas	40
3.2.2. Ciclagem por imersão e secagem dos corpos-de-prova.....	43
3.2.3. Ataque químico por sulfatos	45
3.2.4. Ensaios em argamassas	46
3.2.4.1. Absorção total.....	46
3.2.4.2. Variação de massa.....	48
3.2.4.3. Resistência à compressão axial	48
3.2.4.4. Fluorescência de raios X por energia dispersiva	48
3.2.5. Ensaios em pastas geopoliméricas	49
3.2.5.1. Difração de raios X	49
3.2.5.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	52
3.2.5.3. Análise termodiferencial e termogravimétrica.....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1. Análise visual da degradação	53
4.1.1. Água	53
4.1.2. Sulfato de cálcio (10%).....	54
4.1.3. Sulfato de sódio (10%)	55
4.1.4. Sulfato de magnésio (10%)	57
4.2. Variação de pH.....	58
4.3. Variação de massa dos corpos-de-prova	60
4.4. Índice de vazios.....	63
4.5. Massa específica.....	66
4.6. Resistência à compressão axial	69
4.7. Análises em pastas geopoliméricas.....	74
4.7.1. Análise microestrutural após ataque químico por sulfatos.....	74
4.7.2. Análises termodiferencial e termogravimétrica	77
4.7.3. Difração de raios X	83
5. CONCLUSÕES.....	87

6.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
	ANEXO A: ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Comparação entre a estrutura de um polissialato de sódio (Na-PS) e a estrutura de uma zeólita (Davidovits, 1991).	8
Figura 2.2 - Estrutura química dos polissialatos (Davidovits, 1994a).	9
Figura 2.3 - Porcentagem de elementos químicos tóxicos retidos na matriz geopolimérica (Soares, 2006, adaptado de Davidovits, 1994).	11
Figura 2.4 - DRX de pastas geopoliméricas para diferentes concentrações de NaOH em comparação ao metacaulim utilizado (Wang <i>et al. apud</i> Skaf (2008)).	13
Figura 2.5 - DRX da pasta geopolimérica com 100% de metacaulim (Skaf, 2008).	14
Figura 2.6 - MEV de pastas geopoliméricas: (a) adição de cinza volante e (b) utilização de metacaulim com solução de silicato de sódio e relação Si/Al=2 (Provis, 2006).	14
Figura 2.7 - MEV da pasta geopolimérica com relação Si/Al de: (a) 1,15; (b) 1,40; (c) 1,65; (d) 1,90 e (e) 2,15 (Duxson <i>et al.</i> (2005).	15
Figura 2.8 - Termograma da pasta geopolimérica com 0% de cinza volante com 28 dias (Skaf, 2008).	16
Figura 2.9 - Termograma da pasta geopolimérica com 50% de cinza volante com 28 dias (Skaf, 2008).	17
Figura 2.10 - Termograma da pasta geopolimérica com 100% de cinza volante com 28 dias (Skaf, 2008).	17
Figura 2.11 - DTA das pastas geopoliméricas à base de metacaulim e cinza volante (Souza <i>apud</i> Bigno, 2008).	18
Figura 2.12 - Comparação entre o cimento Portland e o cimento geopolimérico (adaptado de Nicholson <i>et al.</i> , 2005).	19
Figura 2.13 - (a) Pasta de cimento Portland com 28 dias de idade. As fases identificadas são: 1) C-S-H; 2) Ca(OH) ₂ e 3) aluminato de cálcio. (b) Pasta de cimento geopolimérico (Dias, 2000).	20
Figura 2.14 - (a) Interface agregado gráúdo-matriz de cimento geopolimérico: inexistência de cristais fracos de hidróxido de cálcio. (b) Interface agregado gráúdo-matriz de cimento Portland: presença de cristais fracos de hidróxido de cálcio (Dias, 2000).	20

Figura 2.15 - Aparência visual de concreto geopolimérico após um ano de exposição em: (a) sulfato de sódio a 5% de concentração; (b) água; (c) temperatura ambiente (Wallah e Rangan, 2006).....	25
Figura 2.16 - Modelo de ataque agressivo por sulfato de sódio em materiais cimentícios (Souza, 2006).....	29
Figura 2.17 - Modelo de ataque agressivo por sulfato de magnésio em materiais cimentícios (Souza, 2006).....	30
Figura 2.18 - Tendências observadas na expansão de argamassas de cimento Portland imersas em soluções de sulfato de sódio com diferentes concentrações (Santhanam <i>et al.</i> , 2001).	31
Figura 2.19 - Tendências observadas na expansão de argamassas de cimento Portland imersas em soluções de sulfato de sódio sob diferentes temperaturas (Santhanam <i>et al.</i> , 2001).	32
Figura 3.1 - Metacaulim.....	36
Figura 3.2 - Difratoograma de raios X do metacaulim.	37
Figura 3.3 - Fluxograma dos procedimentos executados.....	40
Figura 3.4 - (a) Ensaio de consistência da argamassa geopolimérica (b) e da argamassa convencional.....	41
Figura 3.5 - (a) Corte de um corpo-de-prova. (b) Corpos-de-prova cortados em partes iguais.....	43
Figura 3.6 - Ciclagem agressiva: (a) corpos-de-prova em secagem ao ar livre (b) corpos-de-prova imersos em solução agressiva.	44
Figura 3.7 - Fluxograma da ciclagem dos corpos-de-prova em soluções agressiva.	44
Figura 3.8 - Escala de referência da ciclagem agressiva.	45
Figura 3.9 - Fitas de pH utilizadas neste trabalho.	46
Figura 3.10 - Absorção de água por imersão de AC e de AG: (a) amostras em estufa; (b) amostras em imersão em água.....	47
Figura 3.11- Ensaio de compressão axial: (a) corpo-de-prova no ensaio em execução (b) detalhe do corpo-de-prova após a ruptura.....	48
Figura 3.12 - Equipamento Shimadzu EDX-700.....	49
Figura 3.13 - Equipamento Brucker D8 Focus - COPPE/RJ.	51
Figura 3.14 - Preparação da amostra: (a) destorroamento da pasta; (b) peneiramento.	51
(c) preparação para a embalagem da amostra; (d) dessecador com as amostras devidamente embaladas.	51

Figura 4.1 - Análise visual da degradação na ciclagem em água: (a) AG e (b) AC.....	54
Figura 4.2 - Pasta geopolimérica após: (a) 4.º ciclo e (b) 6.º ciclo.	54
Figura 4.3 - Análise visual da degradação na solução agressiva de sulfato de cálcio: (a) AG e (b) AC.....	55
Figura 4.4 - Pasta geopolimérica após: (a) 4.º ciclo e (b) 6.º ciclo.	55
Figura 4.5 - Análise visual da degradação na solução agressiva de sulfato de sódio: (a) AG e (b) AC.....	56
Figura 4.6 - Pasta geopolimérica após: (a) 4.º ciclo e (b) 6.º ciclo.	57
Figura 4.7 - Análise visual da degradação na solução agressiva de sulfato de magnésio: (a) AG e (b) AC.	57
Figura 4.8 - Pasta geopolimérica após: (a) 4.º ciclo e (b) 6.º ciclo.	58
Figura 4.9 - Aspecto visual do tanque de cura dos corpos-de-prova de AC e AG após 2 meses em ciclagem agressiva em conjunto.	60
Figura 4.10 - Aspecto visual do tanque de cura dos corpos-de-prova da AG após o 8.º ciclo agressivo.....	60
Figura 4.11 - Variação de massa das AG e AC por ciclagem em água.	61
Figura 4.12 - Variação de massa das AG e AC submetidas à ciclagem por sulfato de cálcio.	61
Figura 4.13 - Variação de massa das AG e AC submetidas à ciclagem por sulfato de sódio.....	62
Figura 4.14 - Variação de massa das AG e AC submetidas à ciclagem por sulfato de magnésio.....	63
Figura 4.15 - Variação do índice de vazios referentes às AG e AC de referência.....	64
Figura 4.16 - Variação do índice de vazios referentes às AG e AC na ciclagem em água.	64
Figura 4.17 - Variação do índice de vazios referentes às AG e AC na ciclagem em sulfato de cálcio.....	65
Figura 4.18 - Variação do índice de vazios referentes às AG e AC na ciclagem em sulfato de sódio.	65
Figura 4.19 - Variação do índice de vazios referentes às AG e AC na ciclagem em sulfato de magnésio.	66
Figura 4.20 - Variação de massa específica das AG e AC de referência.....	67
Figura 4.21 - Variação de massa específica das AG e AC submetidas à ciclagem em água.	67

Figura 4.22 - Variação de massa específica das AG e AC submetidas ao ataque agressivo por sulfato de cálcio.	68
Figura 4.23 - Variação de massa específica das AG e AC submetidas ao ataque agressivo por sulfato de sódio.	68
Figura 4.24 - Variação de massa específica das AG e AC submetidas ao ataque agressivo por sulfato de magnésio.	69
Figura 4.25 - Resistência à compressão na AG em função da ciclagem.	70
Figura 4.26 - Variação da resistência à compressão na AG em função da ciclagem.	71
Figura 4.27 - Resistência à compressão em AC em função da ciclagem.	73
Figura 4.28 - Variação da resistência à compressão da AC em função da ciclagem.	73
Figura 4.29 - Imagens de MEV da pasta geopolimérica em ciclagem na água após o 6.º ciclo com aumento de: (a) 80x e (b) 1500x.	75
Figura 4.30 - Imagens no MEV da pasta geopolimérica na ciclagem em sulfato de cálcio com aumento de 12000x. G - cristais com forma massiva de gesso secundário; E - cristais aciculares de etringita secundária.	75
Figura 4.31 - Imagens no MEV da pasta geopolimérica na ciclagem em sulfato de sódio com aumento de: (a) 1200x; (b) 3000x. B - barrilha ou natrão.	76
Figura 4.32 - Imagens no MEV da pasta geopolimérica na ciclagem em sulfato de magnésio com aumento de: (a) 1800x; (b) 3000x. G - gesso secundário.	76
Figura 4.33 - Morfologia do gesso encontrado na natureza (Webmineral, 2008).	77
Figura 4.34 - Imagens no MEV da pasta geopolimérica na ciclagem de sulfato de magnésio com aumento de; (a) 80x; (b) 2000x - Aparecimento de cristais esféricos de epsomita. E - epsomita.	77
Figura 4.35 - Curvas de ATD/ATG da pasta geopolimérica submetida à ciclagem em água.	78
Figura 4.36 - Curvas de ATD/ATG da pasta geopolimérica submetida ao ataque por sulfato de cálcio.	80
Figura 4.37 - Curvas de ATD/ATG da pasta geopolimérica submetida ao ataque de sulfato de sódio.	81
Figura 4.38 - Curvas de ATD/ATG da pasta geopolimérica submetida ao ataque de sulfato de magnésio.	82
Figura 4.39 - Difratoograma de raios X da pasta geopolimérica submetida à ciclagem em água.	84

Figura 4.40 - Difratoograma de raios X da pasta de geopolímero submetida ao ataque agressivo por sulfato de cálcio.	84
Figura 4.41 - Difratoograma de raios X da pasta geopolimérica submetida ao ataque agressivo por sulfato de sódio.....	85
Figura 4.42 - Difratoograma de raios X da pasta de geopolímero submetida ao ataque agressivo por sulfato de magnésio.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Histórico das principais referências bibliográficas sobre cimentos álcali-ativados, incluindo analogia aos cimentos antigos e os geopolímeros (Roy, 1999).....	6
Tabela 2.2 - Razões molares existentes entre óxidos na mistura de reagentes (Davidovits, 1982).	9
Tabela 2.3 - Aplicações de materiais geopoliméricos baseados na relação Si/Al (Davidovits, 1999).	10
Tabela 3.1 - Propriedades físicas e químicas do cimento Portland*.	35
Tabela 3.2 - Propriedades físicas e químicas do metacaulim*.	36
Tabela 3.3 - Propriedades físicas e químicas do silicato de sódio alcalino e do hidróxido de potássio.....	38
Tabela 3.4 - Principais propriedades químicas do sulfato de cálcio P.A. dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)*.	39
Tabela 3.5 - Propriedades químicas do sulfato de sódio anidro P.A. (Na_2SO_4)*.....	39
Tabela 3.6 - Propriedades químicas do sulfato de magnésio P.A. heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)*.	39
Tabela 4.1 - Principais compostos da eflorescência presentes: (a) AG e (b) AC expostas à solução de sulfato de sódio.....	56
Tabela 4.2 - Análises das variações do pH medido nas soluções agressiva após 10 dias de imersão.	59
Tabela 4.3 - Estruturas químicas de composição semelhante às encontradas na pasta geopolimérica submetida à ciclagem em água.....	79
Tabela 4.4 - Estruturas químicas de composição semelhante às encontradas na pasta geopolimérica submetida ao ataque por sulfato de cálcio.....	79
Tabela 4.5 - Estruturas químicas de composição semelhante às encontradas na pasta geopolimérica submetida ao ataque por sulfato de sódio	81
Tabela 4.6 - Estruturas químicas de composição semelhante às encontradas na pasta geopolimérica submetida ao ataque por sulfato de magnésio.....	82
Tabela A - Abreviações utilizadas para as análises estatísticas	98
Tabela A.1 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de variação de massa nas argamassas geopoliméricas e convencionais.	98

Tabela A.2 - Comparação das médias, para o 3.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.....	99
Tabela A.3 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.....	99
Tabela A.4 - Comparação das médias, para o 5.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.....	100
Tabela A.5 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.....	100
Tabela A.6 - Comparação das médias, para o 7.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.....	101
Tabela A.7 - Comparação das médias, para o 8.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.....	101
Tabela A.8 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de variação de índice de vazios nas argamassas geopoliméricas e convencionais.....	102
Tabela A.9 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.....	102
Tabela A.10 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.....	103
Tabela A.11 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de variação da massa específica nas argamassas geopoliméricas e convencionais.....	103
Tabela A.12 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.....	104
Tabela A.13 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.....	105
Tabela A.14 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de compressão axial nas argamassas geopoliméricas e convencionais.....	106
Tabela A.15 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.....	106
Tabela A.17 - Comparação das médias, para o 8.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Argamassa convencional
ACH ₂ O	Argamassa convencional submetida à ciclagem em água
ACI	American Concrete Institute
ACREF	Argamassa convencional de referência
ACSC	Argamassa convencional submetida à ciclagem por sulfato de cálcio
ACSM	Argamassa convencional submetida à ciclagem por sulfato de magnésio
ACSS	Argamassa convencional submetida à ciclagem por sulfato de sódio
AG	Argamassa geopolimérica
AGH ₂ O	Argamassa geopolimérica submetida à ciclagem em água
AGREF	Argamassa geopolimérica de referência
AGSC	Argamassa geopolimérica submetida à ciclagem por sulfato de cálcio
AGSM	Argamassa geopolimérica submetida à ciclagem por sulfato de magnésio
AGSS	Argamassa geopolimérica submetida à ciclagem por sulfato de sódio
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Análise termodiferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
CaSO ₄	Sulfato de cálcio
CG	Cimento geopolimérico
COPPE	Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia - UFRJ
CP	Cimento Portland
CP II E-32	Cimento Portland composto com adição de escória de alto-forno, classe 32 MPa
d	Distância interplanar basal
D	Diâmetro do corpo-de-prova
DRX	Difração de raios X
F	Carga de ruptura
FRX	Fluorescência de energia de raios X
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
I _v	Índice de vazios
L	Espessura do corpo-de-prova

LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados - UENF
LECIV	Laboratório de Engenharia Civil - UENF
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MgSO ₄	Sulfato de magnésio
MPa	MegaPascal
NaOH	Hidróxido de sódio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
NBR	Norma Brasileira
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto interno bruto
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
m _i	Massa do corpo-de-prova saturado e imerso em água
m _s	Massa do corpo-de-prova seco
m _t	Massa do corpo-de-prova saturado em água
Na,K-PSS	Polisiloxossialato de sódio e potássio
PSS	Polisiloxossialato
δ	Massa específica
λ	Comprimento de onda dos raios X incidentes
σ _t	Resistência à tração por compressão diametral
θ	Ângulo de difração

RESUMO

O objetivo da presente dissertação consistiu na caracterização física, química e mecânica de uma argamassa geopolimérica mediante a ataques químicos por sulfatos. Foram utilizados três tipos de sulfatos, a saber: sulfato de magnésio, de sódio e de cálcio. A concentração utilizada foi de 10% em massa para todos os tipos de sulfatos. Além das argamassas geopoliméricas, foram estudadas argamassas convencionais a base de cimento Portland como referência. As argamassas foram submetidas a ciclos de imersão em solução agressiva e posterior secagem ao ar, com duração de 10 dias cada. Os parâmetros físicos e mecânicos analisados foram: análise visual da degradação, variação de massa, absorção total em água e variação de resistência à compressão axial. Para a análise microestrutural (MEV, ATD/ATG, DRX) foram moldadas pastas geopoliméricas, as quais sofreram ciclagem em conjunto com as argamassas. O geopolímero apresentou reduzida resistência aos sulfatos de cálcio e de magnésio e bom desempenho em ambientes sulfatados por sulfato de sódio. Os resultados indicaram a influência do tipo de matéria-prima no comportamento do geopolímero. Observou-se que o metacaulim, rico em ferro e com alta cristalinidade, não apresentou bom desempenho mediante a geopolimerização, conferindo à argamassa geopolimérica baixa resistência mecânica e durabilidade, em comparação a outros geopolímeros observados na literatura.

Palavras-chave: ataque químico, durabilidade, geopolímero, ataque por sulfato

ABSTRACT

The main of this study was the physical, chemical and mechanical characterization of the geopolymeric mortar submitted to sulfate attack. Three types of sulfates were used: magnesium, sodium and calcium sulfates. In this work was used a concentration of 10% for all sulfates. Cement based mortar was used as reference. The both geopolymeric and cement mortars were submitted to cycles of immersion in aggressive solution and air drying, during 10 days for each case. The physical and mechanical parameters evaluated were: visual degradation, mass changing, total water absorption and compressive strength. For the microstructural analysis (SEM, TDA/TGA and XRD) were produced geopolymeric pastes, which were maintained in the same cycles of the mortars. The geopolymer presented low durability to calcium and magnesium sulfates and good performance in the sodium sulfate solution. The results indicated the influence of raw material in the geopolymerization process. The metakaolin containing iron and low amorphous phase is not adequate to geopolymerization process. Thus, the geopolymeric mortars produced with this raw material presented low mechanical strength and chemical resistance to sulfates.

Keywords: chemical attack, durability, geopolymer, sulfate attack.

1. INTRODUÇÃO

A procura por materiais que apresentem alto desempenho mecânico, associado à durabilidade, é uma constante no meio tecnológico. De acordo com Aïtcin (2000), a definição mais adequada para um material cimentício de alto desempenho deve basear-se em pelo menos três parâmetros: relação água/aglomerante, resistência mecânica e propriedades relativas à durabilidade.

A maioria das pesquisas na área de tecnologia de novos materiais cimentícios visa encontrar soluções para a prevenção ou remediação das patologias observadas nas estruturas. Isto pode ser feito através da melhoria das propriedades químicas, físicas ou mecânicas dos materiais cimentícios, tendo em vista a economia (redução do consumo de cimento) e visando vencer obstáculos impostos pela natureza (ambientes altamente agressivos) - Silva (2000).

Nas últimas décadas a construção civil no Brasil apresenta um crescente aumento de demanda por edificações e obras de infraestrutura, como estradas, portos, aeroportos, etc. Dados obtidos pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) mostram que, no ano de 2007, a construção civil obteve um aumento de 5,1% na participação do produto interno bruto (PIB) no Brasil (IBGE, 2008). Além do aspecto econômico e técnico, o aspecto ecológico também é levado em conta, já que a redução do consumo de cimento, em geral, contribui para a preservação do meio ambiente. Considerando que para a produção de 1 t de cimento Portland é liberado cerca de 1 t de dióxido de carbono (CO_2), observa-se que a indústria de cimento Portland é responsável por 7% das emissões antrópicas mundiais (Mehta, 2001). No Brasil, a quantidade de CO_2 emitida pela indústria de cimento é, atualmente, entre 6% e 8% das emissões totais (CDIAC, 2007).

O dióxido de carbono (CO_2) é o gás que mais contribui para o efeito estufa, contribuindo com 60% do total e possui um tempo de permanência de 50 a 500 anos na atmosfera (Krupa, 1997 *apud* Silva Junior *et al.*, 2004). A emissão desse gás se dá preferencialmente devido ao uso gradativo de combustíveis fósseis, aos desmatamentos e, sem menos, das indústrias (Torgal *et al.*, 2005a). Uma boa alternativa para a redução do CO_2 liberado pelas indústrias de cimento, associada a

outras vantagens, seria a utilização do cimento geopolimérico (CG) - (Davidovits, 1994a; Davidovits, 2002b).

O termo geopolímero foi introduzido por Joseph Davidovits em 1979 para representar polímeros de origem mineral resultantes de uma investigação geoquímica (Davidovits, 1991, 1994a). O cimento geopolimérico nada mais é do que um cimento polimérico inorgânico, também conhecido como polissialato, o qual apresenta características particulares que revelam o seu grande potencial de aplicação como aglomerante em substituição total ou parcial ao cimento Portland convencional (Silva *et al.*, 2006). Para Lima (2005), com estes novos cimentos vislumbram-se aplicações nas quais mudanças reológicas bruscas e resistência inicial elevada são necessárias, aplicações em ambientes agressivos e, ainda, devido às propriedades zeolíticas, o emprego na contenção de resíduos tóxicos e/ou radioativos.

Diante das vantagens apresentadas é possível perceber que o interesse em volta dos geopolímeros vem aumentando progressivamente. Há atualmente muitas empresas, universidades e centros de pesquisa, em vários países no mundo, que têm dedicado grande atenção à obtenção e caracterização destes materiais (Dias, 2000; Osório, 2006).

1.1. Motivação

Em comparação com os sistemas de cimento convencional, os geopolímeros são materiais que necessitam ainda de uma história longa de serviço para uma avaliação precisa da sua durabilidade estrutural. Desempenhos requeridos, formas e meios para a deterioração, caracterização dessas mudanças e, finalmente, resultados que mapeiem esse novo material, em todas suas características, são ainda necessários (Nicholson *et al.*, 2005).

As inúmeras vantagens obtidas com a utilização do cimento geopolimérico motivam estudos mais aprofundados desse material, a fim de propiciar a continuidade de pesquisas já realizadas e em andamento pelo mundo, com o intuito de um melhor conhecimento de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

1.2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral investigar os aspectos pertinentes à durabilidade de uma argamassa geopolimérica confeccionada com um metacaulim com alto teor de ferro. Para atingir o enfoque da durabilidade, alguns objetivos específicos foram estabelecidos, a saber:

- avaliação visual da ciclagem das argamassas geopolimérica e convencional em ciclos em água e em soluções de sulfato de magnésio, de sódio e de cálcio, com concentração igual a 10%;
- avaliação das características físicas e mecânicas da argamassa geopolimérica após a ciclagem agressiva em água/sulfato e comparação com uma argamassa confeccionada com cimento Portland e submetida às mesmas condições experimentais;
- avaliação das características microestruturais das pastas geopoliméricas após a ciclagem agressiva em água/sulfato.

1.3. Justificativa

A durabilidade dos materiais cimentícios depende da maior ou menor exposição ao ataque químico de agentes agressivos, os quais estão presentes no meio ambiente. Para que se dê o transporte dessas substâncias é necessária a presença de água na forma líquida ou gasosa. Este transporte é lento, pelo que só se verifica passados alguns anos (Mendonça, 2005).

Os sulfatos de cálcio, de magnésio, de sódio, de potássio e de amônia (Dias, 2001) existem em quantidades consideráveis em muitos solos e, em especial, nos argilosos. Podem ser encontrados também nas águas do mar, nas águas subterrâneas, nas águas residuais industriais, nas águas agrícolas e nas águas de chuva (Coutinho, 2001).

O ataque por sulfatos possui um dos comportamentos mais agressivos, que afeta a durabilidade em longo prazo os materiais cimentícios. O ataque de sulfato ao material cimentício, por exemplo, conduz à expansão, fissuração e deterioração de muitas

estruturas da engenharia civil expostas ao ambiente sulfatado, tais como: cais, pontes, fundações, tubulações de concreto *etc.* (Al-Akhras, 2006).

Assim, a caracterização do geopolímero no aspecto de seu comportamento no requisito da durabilidade, mais precisamente ao ataque químico por sulfatos, é de extrema importância para que se obtenha um melhor entendimento do comportamento desse material em ambientes sulfatados, para que sua futura aplicação na construção civil seja realizada de forma confiável.

1.4. Estrutura da dissertação

Na introdução foi destacada a relevância do desenvolvimento do trabalho e seus objetivos. Os demais capítulos foram organizados de forma a promover um maior entendimento sobre o comportamento do cimento geopolimérico em ambientes sulfatados.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica referente ao cimento geopolimérico, considerando o histórico de utilização, propriedades químicas e mecânicas e uma comparação com o cimento Portland convencional.

No Capítulo 3 é apresentada a revisão bibliográfica referente à durabilidade dos materiais cimentícios, assim como a influência dos ataques químicos, com ênfase no mecanismo de ataques dos sulfatos de cálcio, de sódio e de magnésio. São mostrados também os fatores de influência para os ataques de sulfatos e as medidas preventivas contra esses ataques.

O Capítulo 4 é dedicado à descrição do programa experimental. Neste caso, envolve a descrição dos materiais utilizados, da confecção dos corpos-de-prova e dos ensaios realizados.

O Capítulo 5 é referente às discussões dos resultados obtidos no programa experimental.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões finais.

No Capítulo 7 são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros.

2. CIMENTO GEOPOLIMÉRICO

2.1. Histórico

O termo “geopolímero” foi utilizado pela primeira vez em 1979 em patentes de Davidovits. O desenvolvimento desse material se deu na década de 70, quando vários incêndios ocorridos na França fizeram com que o governo francês incentivasse estudos para a descoberta de novos materiais que não fossem combustíveis. Observou-se que as vítimas desses incêndios não sofriam apenas queimaduras, como também se intoxicavam com os gases emitidos durante a combustão dos materiais poliméricos (Davidovits, 1994a). Os resultados da análise da perícia técnica indicavam para o fato de que algumas estruturas antigas permaneciam intactas após os incêndios, enquanto as modernas entravam em colapso (Soares, 2006).

Apesar de ser considerado um material relativamente novo, o geopolímero é considerado um tipo de álcali-ativação, tendo relatos de sua utilização na antigüidade. Segundo Davidovits (2001), o geopolímero é uma adaptação moderna dos processos de estabilização de solos cauliníticos ou lateríticos com cal ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$) realizada pelos antigos Romanos e Egípcios na confecção de peças estruturais. A Tabela 2.1 mostra o histórico apresentado pelo autor das principais referências bibliográficas sobre cimentos álcali-ativados.

Os cimentos álcali-ativados são classificados por Krivenko (1997) *apud* Roy (1999) em cinco grandes categorias: geocimentos, cimentos alcalinos com escória, cimentos alcalinos com cinza volante, cimentos Portland alcalinos e cimentos aluminosos alcalinos. De acordo com vários pesquisadores, os materiais obtidos por ativação alcalina são em geral mais resistentes do ponto de vista mecânico e apresentam maior durabilidade possuindo assim, muitas opções de aplicabilidade. (Davidovits, 1999; Pinto, 2004). Segundo Davidovits (1991), os materiais geopoliméricos têm uma escala larga de aplicações no campo das indústrias, como nas automotiva e aeroespacial, na metalurgia, na engenharia civil, nas indústrias plásticas e mesmo na arte.

Tabela 2.1 - Histórico das principais referências bibliográficas sobre cimentos álcali-ativados, incluindo analogia aos cimentos antigos e os geopolímeros (Roy, 1999).

Autor	Ano	Significância
Feret	1939	Uso de escórias de alto-forno em cimentos
Purdon	1940	Combinações álcali-escória
Glukhovsky	1959	Base teórica e desenvolvimento de cimentos álcali-ativados
Glukhovsky	1965	Primeiro uso do termo “cimento alcalino” referente a substâncias alcalinas utilizadas
Davidovits	1979	Utilização do termo “geopolímero” - enfatizando a polimerização
Malinowski	1979	Caracterização de aquedutos antigos
Forss	1983	F-cement (sistema escória-álcali-superplastificante)
Langton e Roy	1984	Caracterização de materiais de antigas construções (Romanas, Gregas etc.)
Davidovits e Sawy	1985	Patente registrada para o “Pyrament”
Krivenko	1986	Tese de doutorado $R_2O-RO-R_2O_3-SiO_2-H_2O$
Malolepsy e Petri	1986	Ativação de escórias melilíticas
Malek <i>et al.</i>	1986	Contenção de resíduos radioativos leves com cimentos de escória
Davidovits	1987	Comparação entre cimentos modernos e antigos
Deja e Malolepsy	1989	Estudos sobre resistência a cloretos dos cimentos de escória
Kaushal <i>et al.</i>	1989	Contenção de lixo nuclear através de cura adiabática de misturas alcalinas
Roy e Langton	1989	Analogia aos cimentos antigos
Majumdar <i>et al.</i>	1989	Ativação de sistemas $C_{12}A_7$ -escória
Talling e Brandstet	1989	Revisão sobre ativação de escórias
Wu <i>et al.</i>	1990	Ativação de cimento de escória de alto-forno
Roy <i>et al.</i>	1991	Cimentos álcali-ativados de pega rápida
Roy e Silsbee	1992	Revisão sobre cimentos alcalinos
Palomo e Glasser	1992	Cerâmicas ligadas quimicamente (CBC)* com metacaulim
Roy e Malek	1993	Cimentos de escória
Glukhovsky	1994	Cimentos antigos, modernos e futuros
Krivenko	1994	Cimentos alcalinos
Wang e Scrivener	1995	Microestrutura de escórias e escórias álcali-ativadas

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

Os pesquisadores Feret (1939), Purdon (1940) e Glukhovsky (1959) foram os pioneiros no estudo da ativação alcalina. Porém, observa-se que com o desenvolvimento do geopolímero, em 1979, houve crescimento das pesquisas em torno

da ativação alcalina, o que propiciou o aparecimento de novos materiais para aplicações construtivas. A potencialidade do uso dos álcalis traz novas oportunidades para a obtenção de cimentos com propriedades especiais, distintas daquelas apresentadas pelo cimento Portland convencional (Silva *et al.*, 2006).

2.2. Propriedades dos geopolímeros

2.2.1. Propriedades químicas

Segundo Osório (2006), um geopolímero (polissialato) apresenta características similares a outros materiais sólidos naturais, como por exemplo:

- rigidez;
- resistência mecânica;
- inércia química;
- estabilidade.

Em particular, Osório (2006) evidencia semelhanças de composição e de estrutura entre geopolímeros e zeólitas (Figura 2.1), ou ainda, entre geopolímeros e feldspatóides. As zeólitas são formadas por um conjunto de sílico-aluminatos cristalinos hidratados de metais alcalinos. A sua estrutura química é constituída por tetraedros de sílica e alumina ligados por íons de oxigênio. As zeólitas são encontradas na natureza em formas específicas, por exemplo, quando há a deposição de cinzas vulcânicas em meio líquido com elevada alcalinidade ou quando há inundações de depósitos de cinzas vulcânicas por águas com elevada alcalinidade (Pinto, 2004). A Figura 2.1 compara a similaridade das estruturas de um polissialato de sódio (Na-PS) e uma zeólita.

O geopolímero é um polímero inorgânico à base de sílico-aluminatos. São formados por cadeias ou anéis com Si^{+4} e Al^{+3} em número de coordenação IV com o oxigênio, apresentando estrutura amorfa a semicristalina (Silva, 2000). O processo de polimerização (geopolimerização) envolve a reação química sob condições altamente alcalinas dos minerais Si/Al, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O, como descrito na Equação 2.1 (Davidovits, 1994a; Davidovits, 1994b; Davidovits, 2002a).



Sendo “M” o elemento alcalino (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+), o símbolo “-” indica a presença de uma ligação, “z” igual a 1, 2 ou 3 e “n” o grau de polimerização, e “w” possui um valor em torno de 7. Quando “z” é igual a 2, o polissialato é chamado de polisiloxossialato ou PSS. Quando “M” é sódio ou sódio e potássio, o polímero é chamado de polisiloxossialato de sódio, Na-PSS ou de sódio e potássio, Na,K-PSS, respectivamente.

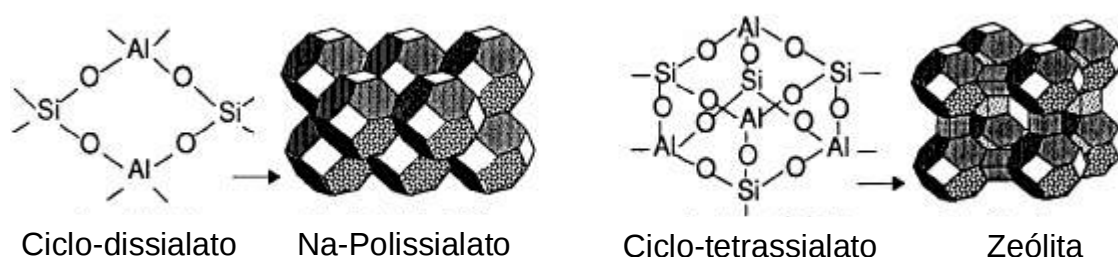


Figura 2.1 - Comparação entre a estrutura de um polissialato de sódio (Na-PS) e a estrutura de uma zeólita (Davidovits, 1991).

Os vários detalhes do processo de geopolimerização ainda não são completamente conhecidos (Lima, 2005). Porém, sabe-se que a razão Si/Al é a principal variável no processo (Davidovits, 1994a). Dependendo da relação Si/Al é possível obter produtos com diferentes características (Figura 2.2).

Os diferentes exemplos para a síntese de polissialatos se baseiam nas composições molares entre os compostos reagentes, cujas relações influenciam diretamente as características finais do produto obtido (Silva, 2000). A Tabela 2.2 mostra um exemplo de razões molares entre reagentes, observada em uma Patente (Davidovits, 1982).

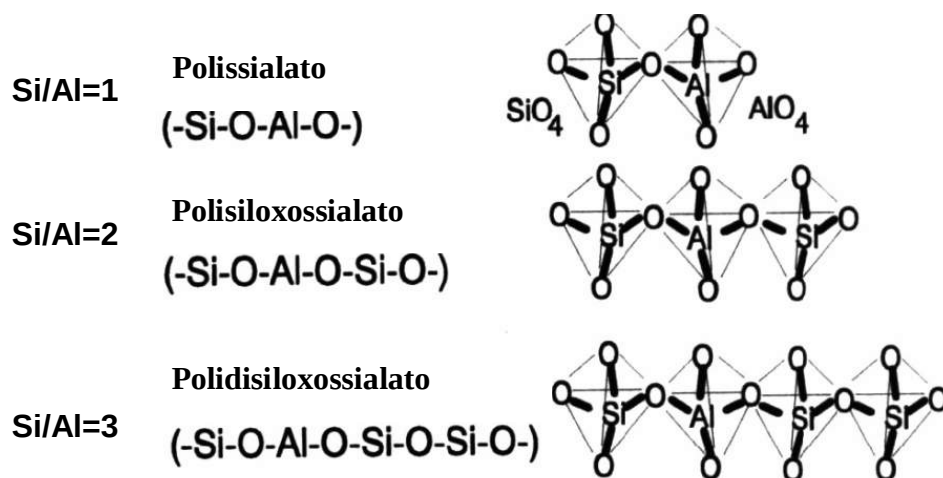


Figura 2.2 - Estrutura química dos polissialatos (Davidovits, 1994a).

Tabela 2.2 - Razões molares existentes entre óxidos na mistura de reagentes (Davidovits, 1982).

$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0,20 a 0,28
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,5 a 4,5
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$	15 a 17,5
$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,8 a 1,2

A qualidade do geopolímero depende essencialmente da natureza do material de origem. Caso sejam produtos obtidos por calcinação como, por exemplo, metacaulim (caulim calcinado) ou cinzas volantes, o geopolímero possuirá boas características de resistência quando comparados com outros produtos de origem não-calcinada, como o caulim. O ativador (substância alcalina) pode ser simples ou composto. A diferença consiste no fato de se utilizar um ativador constituído por uma única substância ou por várias (Pinto, 2004). O tipo de aplicação dos materiais geopoliméricos é determinado pela estrutura química da relação atômica do Si/Al no polissialato. Davidovits (1999) classificou o tipo de aplicação de acordo com a razão molar do Si/Al, conforme mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Aplicações de materiais geopoliméricos baseados na relação Si/Al
(Davidovits, 1999).

Si/Al	Aplicação
1	Tijolos
	Cerâmicas
	Proteção contra o fogo
2	Cimentos e concretos com baixa liberação de CO ₂
	Retenção de resíduos tóxicos e radioativos
3	Compósitos com altas resistências ao aquecimento
	Equipamentos de fundição e compósitos de fibra de vidro
> 3	Aditivos industriais
	Equipamentos para a indústria aeronáutica
20 < Si/Al < 35	Compósitos resistentes ao fogo

2.2.2. Propriedades mecânicas

Os materiais geopoliméricos apresentam propriedades físicas e mecânicas bem similares às aquelas apresentadas pelos materiais cimentícios de alto desempenho (Dias, 2000). De acordo com Osório (2006), diante dos vários tipos de geopolímeros que são possíveis de se fabricar, é possível observar que:

- em termos de resistência à compressão, podem-se obter produtos com valores de até 150 MPa;
- em termos de resistência à tração, há referências de obtenção de até 16 MPa;
- pode-se obter geopolímeros resistentes a temperaturas de até 1000°C;
- de um modo geral, os geopolímeros resistem bem ao ataque ácido, mesmo em altas concentrações;
- os geopolímeros possuem boa resistência a sulfatos;
- os geopolímeros apresentam baixa reação álcali-agregado;

- os geopolímeros permitem confinar metais pesados como o ferro, chumbo, níquel, cobre, tungstênio, cádmio e ainda rádio-nuclídeos.

É importante destacar que as características apresentadas acima não ocorrem de forma simultânea no mesmo geopolímero. De acordo com Silva (2000), os polissialatos cristalinos $M_n(-Si-O-Al-O-)_n$, assim como os polisiloxossialatos cristalinos, $M_n(-Si-O-Al-O-Si-O-)_n$, resultam de condições hidrotérmicas de cura bem controlada. Porém, os materiais que apresentam propriedades de interesse para aplicações industriais, como os cimentos polisiloxossialatos, são não cristalinos, o que pode ser obtido até mesmo sob temperatura ambiente. Sendo assim, o geopolímero não necessita de cura imersa em água para o desenvolvimento de suas propriedades. Estudos desenvolvidos por Davidovits (1994a) mostraram que o cimento geopolimérico endurece rapidamente em temperatura ambiente e adquirem resistência à compressão na faixa de 20 MPa, após somente 4 horas a 20°C, quando ensaiados de acordo com as normas aplicadas às argamassas convencionais. Ao final de 28 dias, alcançam resistência à compressão na faixa entre 70 e 100 MPa.

Algumas pesquisas realizadas sobre a imobilização de metais pesados (Yunsheng *et al.*, 2007; Van Jaarsveld *et al.*, 1998; Davidovits, 1994a) mostraram que o geopolímero comporta-se muito bem para esse fim. Os elementos tóxicos presentes nos resíduos misturados com geopolímero são retidos no interior da estrutura tridimensional da matriz geopolimérica, como ilustra a Figura 2.3 (Soares, 2006).

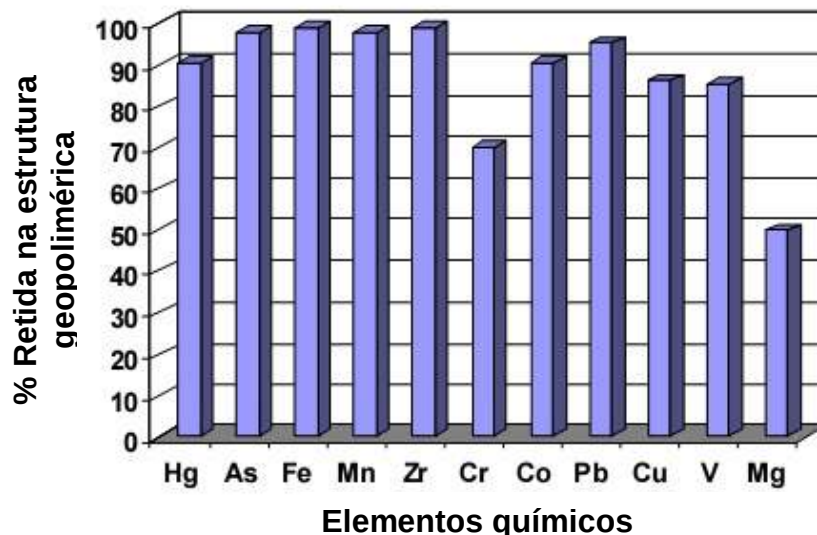


Figura 2.3 - Porcentagem de elementos químicos tóxicos retidos na matriz geopolimérica (Soares, 2006, adaptado de Davidovits, 1994).

Balaguru *et al.* (1997) pesquisaram a utilização de geopolímeros reforçados com fibras de carbono para reforço estrutural de vigas de concreto armado. Notou-se que o geopolímero forneceu excelente adesão entre a superfície do concreto e as fibras de carbono. Além disso, os resultados indicaram que o geopolímero é resistente ao fogo, não degrada sob a luz ultravioleta, sendo ainda quimicamente compatível com o concreto.

Pereira *et al.* (2006) analisaram a utilização de fibras de aço no concreto geopolimérico. Os resultados observados de resistência à compressão, à tração na flexão e tenacidade à fratura de compósitos foram superiores ao concreto de referência de cimento Portland com fibras de aço. Cheng e Chiu (2003) pesquisaram a resistência ao fogo de um geopolímero com adição de escória de alto-forno. Observou-se que o comportamento físico, mecânico e a resistência ao fogo deste geopolímero são fortemente dependentes da reação química no sistema da reação. Concluiu-se que o geopolímero com adição de escória de alto-forno pode ser utilizado como finalidade construtiva, tendo grande potencial para aplicações da engenharia.

Pode-se notar, pelos estudos apresentados, que o geopolímero é um material de grande interesse e vantagens. Vale notar também que nenhum geopolímero citado foi confeccionado com o mesmo material ou mesma razão molar. Assim, nota-se a grande oportunidade de estudos com novos materiais presentes no mercado ou mesmo na incorporação de resíduos.

2.3. Análises microestruturais em geopolímeros

2.3.1. Arranjo estrutural

O geopolímero apresenta amorfismo na grande parte de sua estrutura. Sabe-se que, no estado amorfo, a difração de raios X resulta em halo difuso, ao invés de picos individuais bem espaçados e definidos. Isto é observado no geopolímero, onde é apresentado um halo difuso quando 2θ está situado entre 20 e 40°. (Khale *et al.* 2007).

Análises de DRX realizadas por Wang *et al. apud* Skaf (2008) de pastas geopoliméricas após 7 dias de cura ao ar ativadas com solução de silicato de sódio e várias concentrações de NaOH mostraram que alguns minerais não dissolvidos (quartzo e mulita) do metacaulim permaneceram em todas as análises. Segundo o autor, a formulação que utilizou a mais alta concentração de solução de NaOH (12N NaOH) apresentou o maior conteúdo de produto de reação amorfo o que é benéfico para a geopolimerização. A Figura 2.4 mostra os DRX das pastas geopoliméricas para diferentes concentrações de NaOH em comparação ao metacaulim utilizado.

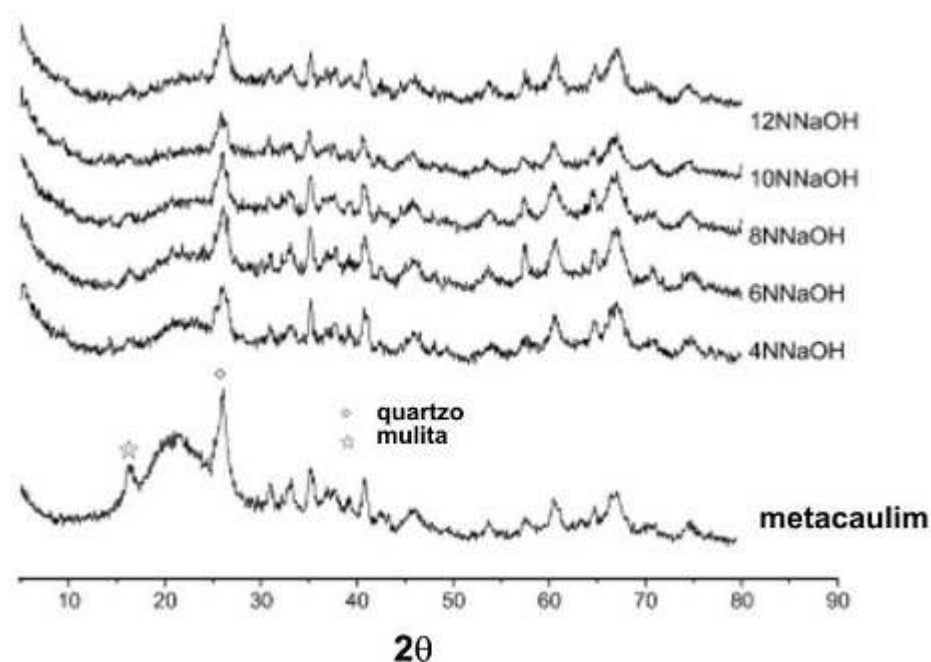


Figura 2.4 - DRX de pastas geopoliméricas para diferentes concentrações de NaOH em comparação ao metacaulim utilizado (Wang *et al. apud* Skaf (2008)).

Skaf (2008) analisou o DRX de uma pasta geopolimérica manufaturada com metacaulim com presença de caulinita, solução alcalina composta de silicato de sódio e hidróxido de potássio após 24 horas. Não foi constatada a presença de caulinita, o que indicou que, provavelmente, a caulinita tenha reagido totalmente com a solução alcalina. A Figura 2.5 mostra o DRX da pasta geopolimérica analisada apresentando a presença apenas da calcita.

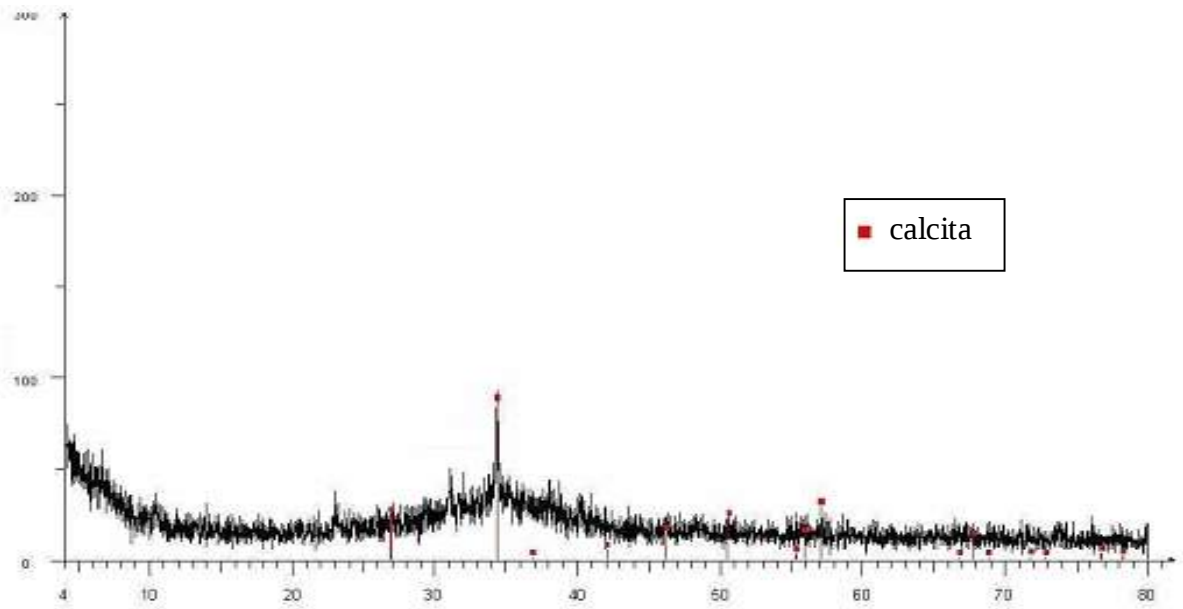


Figura 2.5 - DRX da pasta geopolimérica com 100% de metacaulim (Skaf, 2008).

2.3.2. Microestrutura

Provis (2006) observou a microestrutura de pastas geopoliméricas confeccionadas com cinza volante e outra com metacaulim, solução de silicato de sódio e relação $\text{Si}/\text{Al}=2$ como apresenta a Figura 2.6. Observou-se que o geopolímero confeccionado com metacaulim, solução de silicato de sódio e relação $\text{Si}/\text{Al}=2$ apresentou estrutura mais homogênea e menor quantidade de material não reagido na matriz geopolimérica.

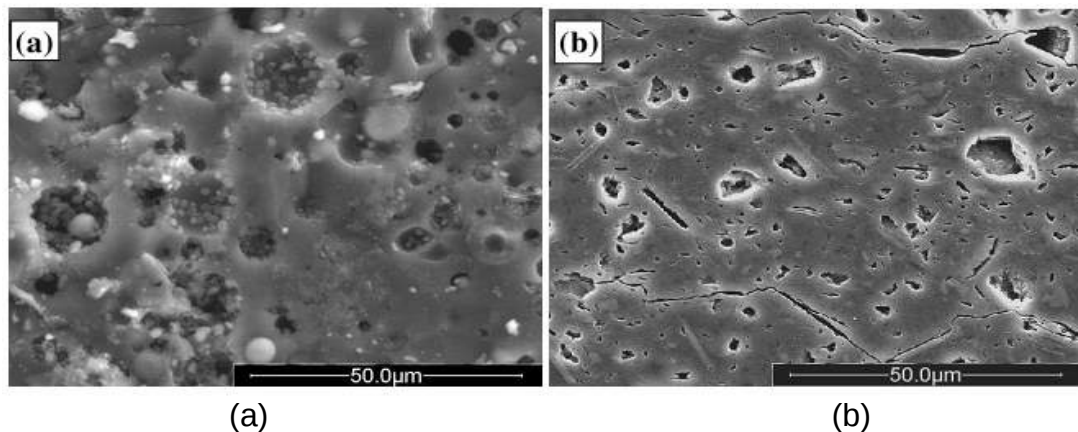


Figura 2.6 - MEV de pastas geopoliméricas: (a) adição de cinza volante e (b) utilização de metacaulim com solução de silicato de sódio e relação $\text{Si}/\text{Al}=2$ (Provis, 2006).

Duxston *et. al.* (2005) analisou a microestrutura de pastas de geopolímero com diferentes relação Si/Al como mostra a Figura 2.7. Foi observada uma diferença significativa nas micrografias para as diferentes relações de Si/Al entre os valores de 1,40 à 1,65. Relações de Si/Al menores que 1,40 apresentaram grande porosidade com interconexão entre poros com grande presença de material não reagido. As pastas analisadas com valores acima de 1,65 apresentaram grande homogeneidade e pequena quantidade de material não reagido assim como menor porosidade.

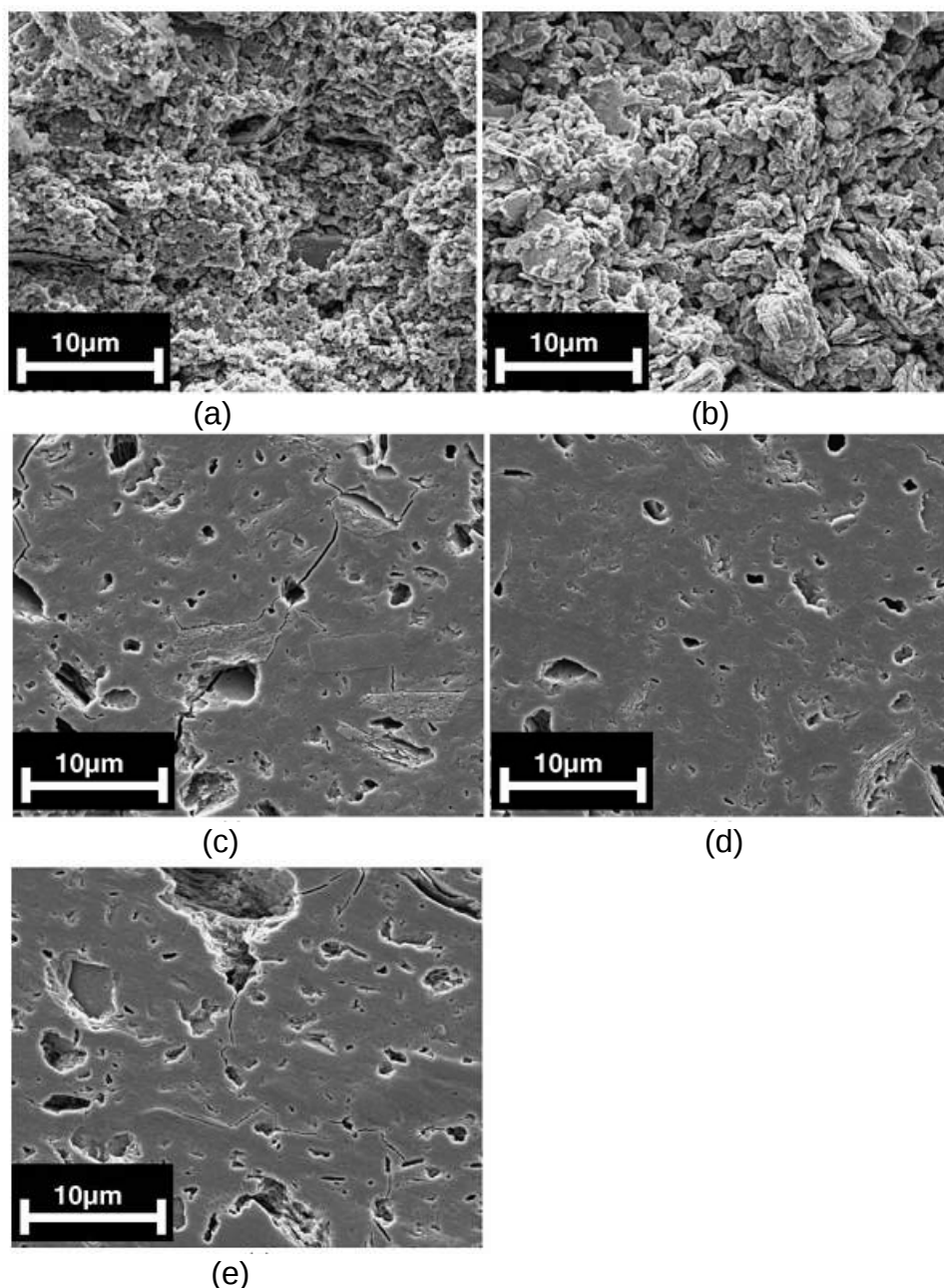


Figura 2.7 - MEV da pasta geopolimérica com relação Si/Al de: (a) 1,15; (b) 1,40; (c) 1,65; (d) 1,90 e (e) 2,15 (Duxson *et. al.* (2005)).

2.3.3. Análise térmica

Skaf (2008) analisou os termogramas de pastas geopoliméricas com princípios de ativação diferentes. Uma pasta geopolimérica ativada com silicato de sódio comercial, KOH e água e outra, ativada com silicato de sódio alternativo o qual foi produzido a partir de microssílica, NaOH e água. Foi observado também o comportamento da substituição do metacaulim por cinza volante. As Figuras 2.8 a 2.11 apresentam as análises térmicas de uma pasta geopolimérica confeccionada com silicato de sódio comercial, KOH e água com substituição total ou parcial do metacaulim por cinza volante. O pico exotérmico apresentado em torno da temperatura de 800°C pode ser atribuído à cristalização da nefelina ($[\text{K}, \text{Na}] \text{AlSiO}_4$).

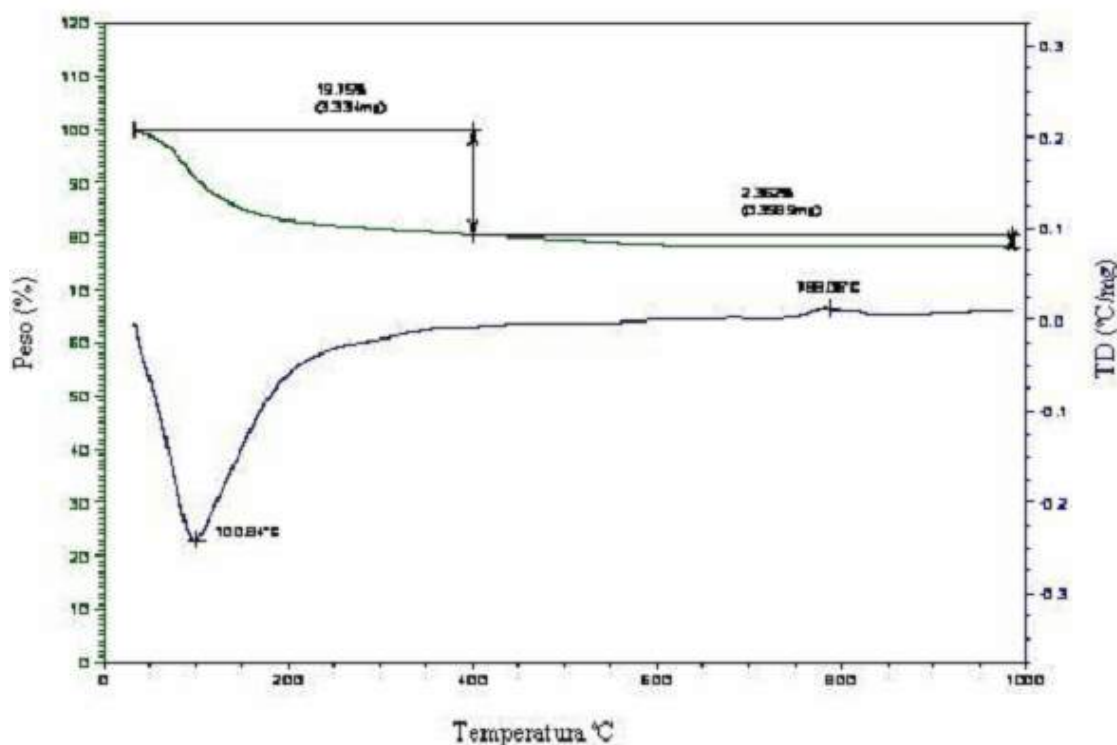


Figura 2.8 - Termograma da pasta geopolimérica com 0% de cinza volante com 28 dias (Skaf, 2008).

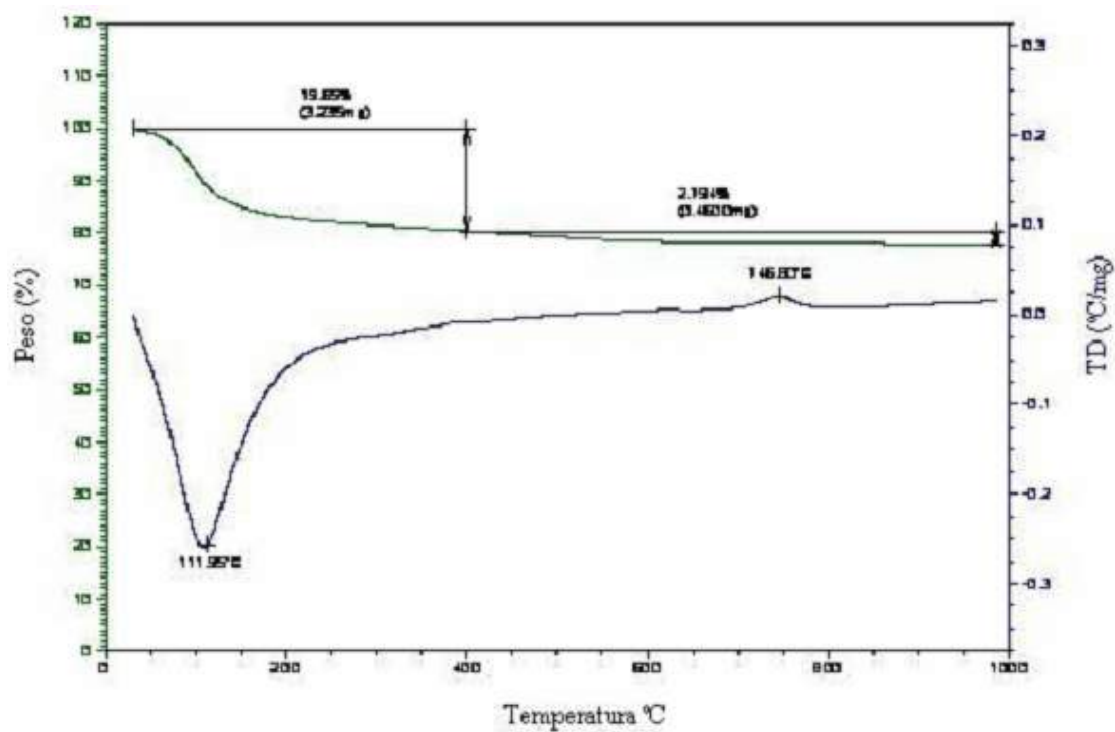


Figura 2.9 - Termograma da pasta geopolimérica com 50% de cinza volante com 28 dias (Skaf, 2008).

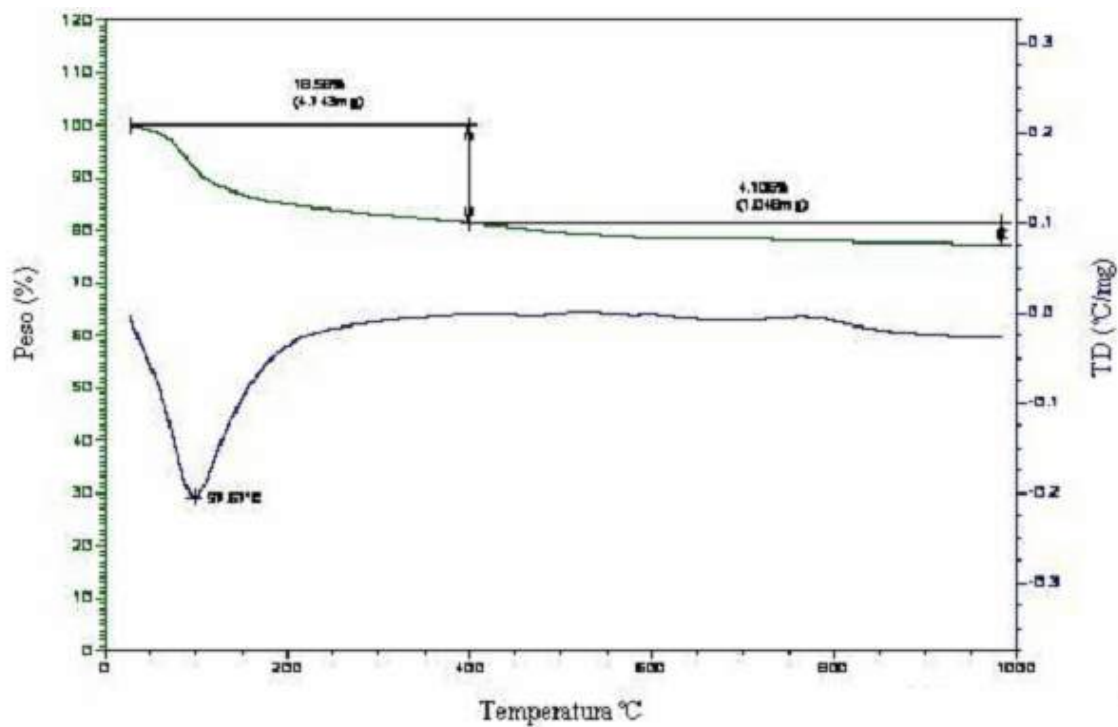


Figura 2.10 - Termograma da pasta geopolimérica com 100% de cinza volante com 28 dias (Skaf, 2008).

Souza (2005) *apud* Bigno (2008) realizou análises térmicas em pastas geopoliméricas confeccionadas com nenhuma, parcial ou total substituição de metacaulim por cinza volante. O pico endotérmico apresentado a 100°C foi atribuído a perda de água livre. O pico apresentado na temperatura em torno de 800°C foi atribuído a cristalização da nefelina.

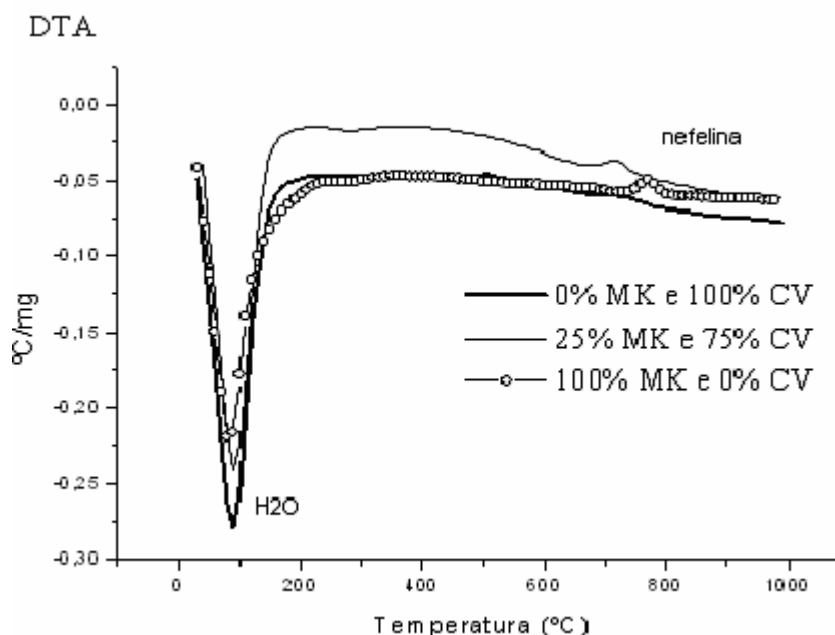


Figura 2.11 - DTA das pastas geopoliméricas à base de metacaulim e cinza volante (Souza *apud* Bigno, 2008).

2.4.Comparação entre cimento Portland e cimento geopolimérico

Para a produção do cimento Portland são utilizadas as seguintes matérias-primas:

- materiais de origem calcária, principalmente carbonato de cálcio;
- materiais de origem argilosa, como fonte de alumina, sílica e óxido de ferro;
- álcalis, como magnésia, entre outras;
- materiais de correção, como areia fina, minérios de ferro e sulfato de cálcio.

Os compostos químicos essenciais para a formação das fases do clínquer são: CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Quando um componente químico não estiver presente na proporção adequada para a fabricação do clínquer, são empregados os materiais corretivos já citados. No cimento Portland, a fase da hidratação está relacionada à

necessidade dos componentes do clínquer atingirem seu campo de estabilidade sob condições ambiente. Com a presença de água, os elementos químicos presentes no clínquer rearranjam-se com a molécula de água em novos sistemas cristalinos, conferindo, assim, à mistura água-cimento sua rigidez (Isaia, 2005).

O cimento geopolimérico, por sua vez, realiza a polimerização de seus compostos químicos através da solução catalisadora, a qual é uma composta de álcalis. Os compostos rearranjam-se em cadeias de SiO_2 e Al_2O_3 , formando os polissialatos já descritos no item 2.2.1. Uma comparação entre o cimento Portland e o cimento geopolimérico é mostrada na Figura 2.12. Segundo Silva *et al.* (2002), em comparação aos cimentos Portland, os polissialatos apresentam diferenças consideráveis. Nos cimentos Portland os principais produtos da hidratação presentes são: silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e portlandita ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$). Já nos cimentos geopoliméricos não há formação de fases distintas, sendo que a polimerização se dá inteiramente por uma microestrutura massiva formada por uma estrutura de sílico-aluminatos sem morfologia definida e com composição semelhante a das rochas (Figura 2.13). A matriz de cimento Portland convencional apresenta, na zona de transição, formação de portlandita, enquanto na matriz geopolimérica esta fase não é observada (Figura 2.14).

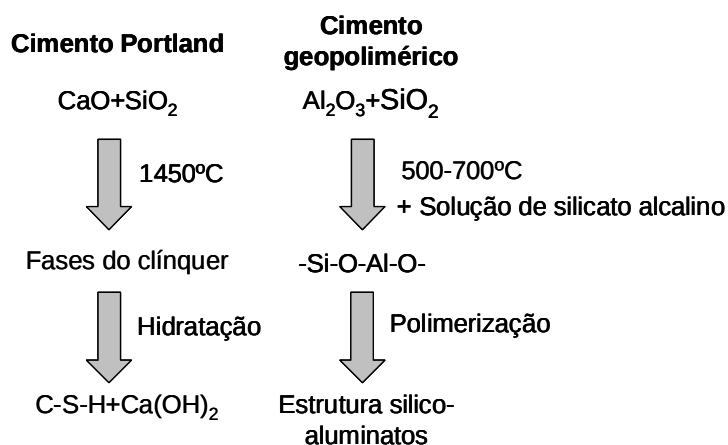


Figura 2.12 - Comparação entre o cimento Portland e o cimento geopolimérico (adaptado de Nicholson *et al.*, 2005).

As diferenças apresentadas entre o cimento Portland e o cimento geopolimérico são importantes em dois aspectos: no aspecto de durabilidade e no aspecto ambiental. Os materiais sílico-aluminatos presentes na matriz geopolimérica são muito mais resistentes ao ataque químico do que a matriz cimentícia convencional. No aspecto

ambiental, na síntese da geopolimerização, a liberação de CO_2 é menor do que a liberação apresentada pela formação do clínquer de cimento Portland (Nicholson *et al.*, 2005).

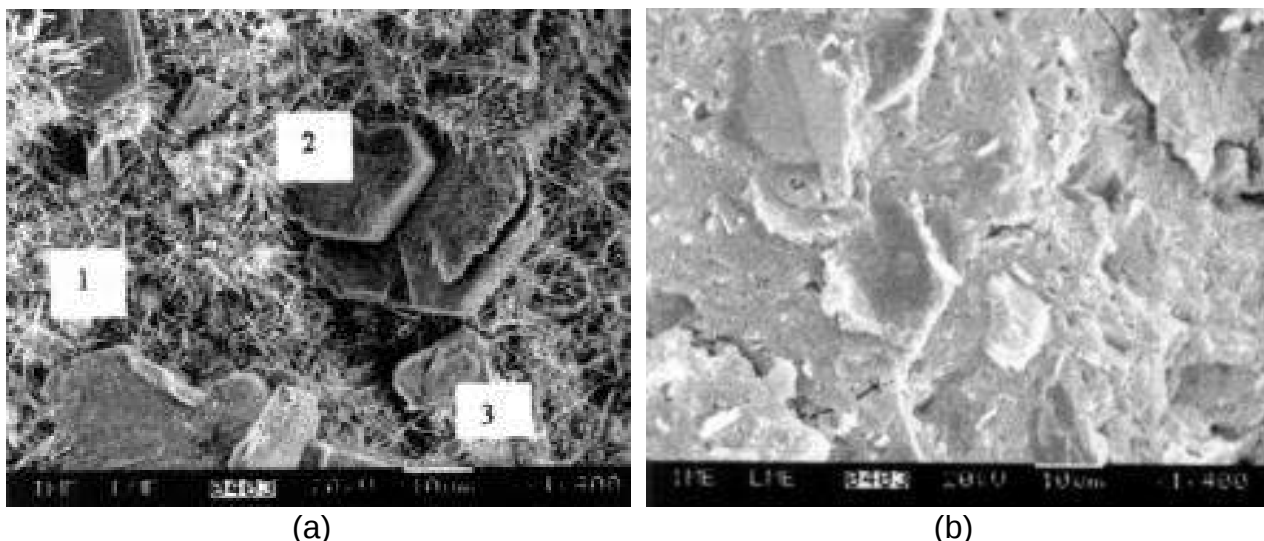


Figura 2.13 - (a) Pasta de cimento Portland com 28 dias de idade. As fases identificadas são: 1) C-S-H; 2) Ca(OH)_2 e 3) aluminato de cálcio. (b) Pasta de cimento geopolimérico (Dias, 2000).

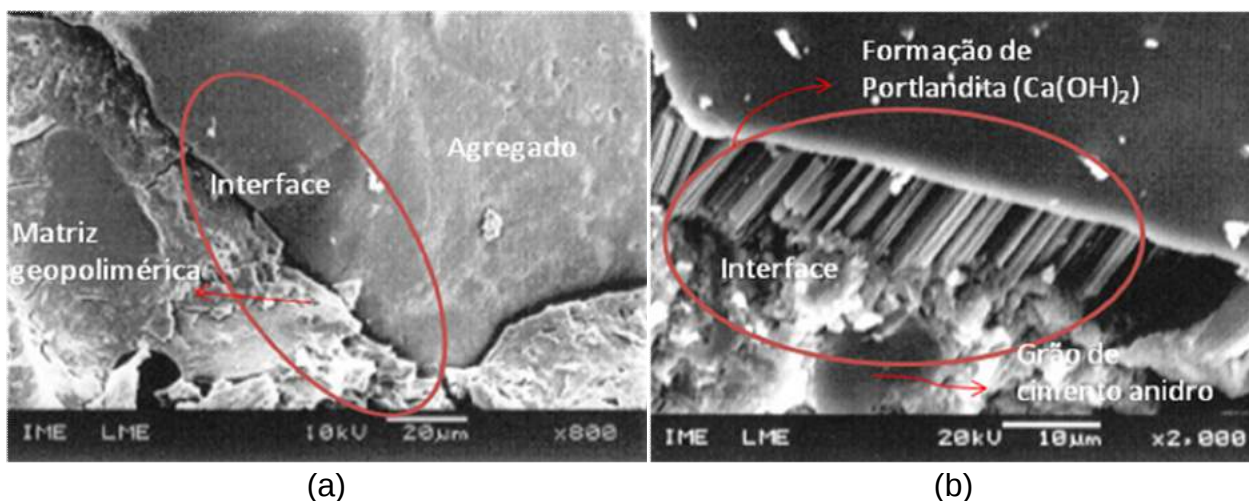


Figura 2.14 - (a) Interface agregado gráúdo-matriz de cimento geopolimérico: inexistência de cristais fracos de hidróxido de cálcio. (b) Interface agregado gráúdo-matriz de cimento Portland: presença de cristais fracos de hidróxido de cálcio (Dias, 2000).

O custo de produção é um parâmetro do geopolímero que possui a maior desvantagem em comparação ao cimento Portland convencional. Pesquisas realizadas por Torgal *et al.* (2005b) sobre a viabilidade econômica de cimentos geopoliméricos

concluíram que, para os cimentos geopoliméricos analisados, o valor de custo foi 74% mais caro que o cimento Portland convencional. Isso é explicado pelo alto custo dos ativadores alcalinos. Com isso, as investigações atuais no domínio dos ligantes geopoliméricos incidem bastante sobre a questão dos ativadores alcalinos, procurando melhorar o desempenho dos existentes, quer em termos das suas propriedades quer em termos do seu custo, através de melhorias na economia da sua produção. Vale citar que existem ativadores com preço bem inferior ao que é citado pelo estudo de Torgal *et al.* (2005b). A cal virgem e a cal hidratada são exemplos de ativadores de baixo custo.

DURABILIDADE DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Além da resistência mecânica e da trabalhabilidade, a durabilidade é fundamental no que diz respeito à avaliação do desempenho de um material cimentício. Na realidade, por mais qualidades que o material em questão apresente, se o mesmo não possuir um tempo de vida útil admissível, este material deixa de ser interessante para o uso. A durabilidade é um aspecto fundamental no desempenho de qualquer produto, afetando o custo global da solução e o impacto ambiental do sistema (John, 2000).

Segundo o ACI 201.2R (2001), a durabilidade de um material cimentício é definida como a sua capacidade de resistir à ação das intempéries, ataques químicos, desgaste por abrasão ou qualquer outro processo de deterioração para que, assim, o material cimentício possa conservar a sua forma original, qualidade e capacidade de utilização quando exposto a um determinado ambiente. Um material cimentício de alto desempenho põe em primeiro plano as características de durabilidade em relação às demais propriedades, inclusive a própria resistência mecânica. O objetivo final do processo construtivo, sob a ótica da durabilidade, não é a obtenção de um material à base de cimento de alto desempenho, mas sim de estruturas de “alto desempenho” (Isaia, 2005).

Para Brandão (1998), existe uma nítida relação entre os seguintes aspectos: agressividade ambiental, durabilidade e qualidade das estruturas. O estudo da agressividade ambiental visa conhecer o comportamento das estruturas e dos seus materiais componentes diante dos ataques por agentes externos agressivos presentes no meio ambiente, de maneira que possam ser analisadas as respectivas medidas preventivas de proteção, com o propósito de assegurar que as estruturas apresentem durabilidade. A garantia da durabilidade, por sua vez, contribui de forma direta para garantir a qualidade das estruturas, visto que ambos os parâmetros estão, conforme citados anteriormente, intimamente relacionados.

Os cuidados de execução das estruturas, ainda na fase de projeto, poderão aumentar a vida útil do material à base de cimento. Sabe-se que nenhum material é totalmente durável. Como resultados das interações ambientais a qual a estrutura está inserida, a microestrutura, bem como as propriedades do material em questão, podem

sofrer variações com o tempo. Logo, o material cimentício nunca será um material com durabilidade equiparável sob uma ótica geológica.

Os custos de reparação observados nas construções devido ao emprego de materiais de durabilidade inferior a desejada têm se tornado parte significativa do orçamento das construções. Além disso, a preocupação ambiental, com a procura de materiais mais duráveis, torna-se mais presente no mercado atual (Isaia, 2005).

2.5. Ataque químico de materiais cimentícios

Os materiais cimentícios em estado endurecido possuem propriedades similares às das rochas. Uma acentuada diferença para esta similaridade é a resistência ao ataque químico, a qual é menor para o material cimentício devido à suscetibilidade da pasta de cimento (Brandão, 1998). Todas as influências desfavoráveis para a durabilidade dos materiais cimentícios são procedentes do transporte de fluidos, com a exceção da deterioração mecânica. No ambiente em que a estrutura está inserida podem existir tipos de substâncias que, sob condições propícias de temperatura e umidade, podem provocar efeitos nocivos aos materiais cimentícios endurecidos por meio de reações químicas de degradação.

Os mecanismos mais comuns de deterioração química dos materiais à base de cimento Portland endurecido são: ataques por sulfatos, ácidos, água do mar, águas puras e gás carbônico agressivo e reações com os agregados. Dentre os parâmetros que reduzem a resistência do material cimentício à deterioração, destacam-se: elevadas porosidade, permeabilidade e capacidade de absorção, tipo de cimento impróprio, cura insuficiente, ciclo de molhagem/secagem, altas temperaturas *etc.* Assim, Dias (2001) analisou a porosidade do cimento geopolimérico, sendo que o mesmo apresentou uma rede de poros capilares bastante descontínuas, o que proporcionou maior resistência à penetração de agentes externos em comparação ao cimento Portland.

Estudos desenvolvidos por Davidovits (1994a) indicaram que o geopolímero possui boa resistência ao ataque de ácidos clorídrico e sulfúrico a 5% de concentração. Pinto (2004) analisou a durabilidade de um concreto geopolimérico ao ataque químico por ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico a 10% de concentração. Foram obtidos valores

satisfatórios para o concreto geopolimérico em comparação com o concreto de cimento Portland convencional. Bakharev (2005b) pesquisou a durabilidade de geopolímeros confeccionados com cinza volante ao ataque químico por ácido sulfúrico e acético a 5% de concentração. Foi observado que o geopolímero apresentou maior resistência química em comparação ao cimento Portland convencional.

A seguir será apresentado o comportamento dos materiais cimentícios e geopoliméricos em exposição ao ataque químico por sulfatos.

2.5.1. Ataque por sulfatos em materiais cimentícios e geopoliméricos

Os materiais cimentícios são susceptíveis à ação destrutiva de meios aquosos contendo sulfatos. Os sulfatos podem estar presentes nas águas do mar, no lençol freático, nas águas dos pântanos (decomposição de matéria orgânica), nos esgotos, nos efluentes industriais e nas chuvas ácidas. A forma mais comum de ataque por sulfatos é resultante do ingresso de íons sulfato de alguma fonte externa para o interior da pasta de cimento hidratada. Os sulfatos difundem-se no material cimentício através dos poros. Assim, dentro da pasta de cimento hidratada, acarretam reações que geram produtos de caráter expansivo (Dias, 2001). O mecanismo de ataque de cada sulfato analisado para este estudo é discutido no item 3.1.2.

Para a análise da degradação do material cimentício ao ataque por sulfatos, alguns parâmetros para avaliação da intensidade do ataque ao cimento Portland são considerados principais, assim como: a variação da resistência mecânica, a variação dimensional, a variação de massa, a alteração na estrutura de poros, a alterações no módulo de elasticidade e no aspecto visual (Gonçalves, 2005).

O geopolímero, em geral, possui boa referência no requisito ao ataque por sulfatos. Pode-se comprovar a resistência de alguns geopolímeros utilizados em pesquisas, como:

- Wallah e Rangan (2006) analisaram o ataque químico de concretos geopoliméricos em soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4) a 5% de concentração. Observou-se que não há nenhum dano à superfície dos corpos-de-prova após a exposição à solução de sulfato de sódio durante um ano. A Figura 3.1 apresenta o comportamento dos corpos-de-prova após a exposição por 1 ano em sulfato de sódio a

5% de concentração, água e temperatura ambiente. Não foram observadas mudanças significativas entre os concretos.

- Dias (2001) pesquisou a influência do ataque químico em argamassas geopoliméricas. Para simular o ataque químico de ácidos e sulfatos foram utilizados, respectivamente, soluções de HCl a 0,2 M e de $\text{MgSO}_4 \cdot (7\text{H}_2\text{O})$ a 0,25 M. Foi observado que a argamassa geopolimérica apresentou melhor desempenho do que a argamassa de convencional, possuindo maior resistência mecânica e durabilidade.

- Bakharev (2005a) analisou a durabilidade de materiais geopoliméricos com adições de cinza volante da classe F ao ataque de sulfatos de magnésio e de sódio em solução a 5% de concentração. Foi observado que o geopolímero possui alta resistência ao ataque de sulfatos, sendo que a diferença de resultados obtidos dependeu do tipo de ativador usado na preparação do geopolímero e na concentração dos sulfatos na solução agressiva. O melhor ativador encontrado foi o hidróxido de sódio com cura sob temperatura elevada.

Em face aos estudos observados sobre ataques químicos por sulfatos em geopolímeros, nota-se a grande eficácia da utilização destes materiais.

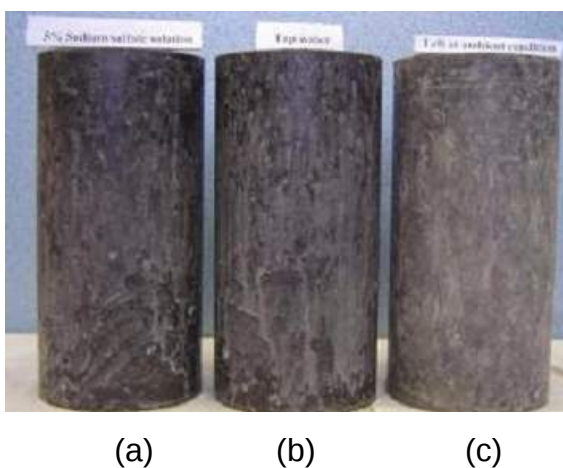


Figura 2.15 - Aparência visual de concreto geopolimérico após um ano de exposição em: (a) sulfato de sódio a 5% de concentração; (b) água; (c) temperatura ambiente (Wallah e Rangan, 2006).

2.5.2. Mecanismos de ataque por sulfatos

Em resumo, o processo completo de degradação de matrizes cimentícias gerado pelo ataque por sulfatos envolve três etapas, de acordo com Souza (2006):

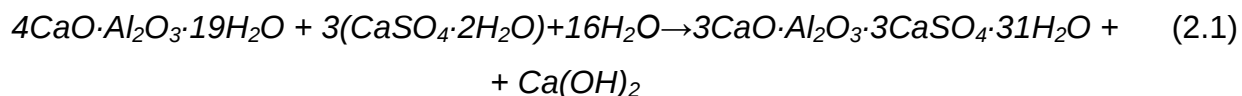
- difusão de íons sulfatos agressivos para o interior da matriz cimentícia, a qual depende da porosidade e da permeabilidade;
- reações químicas entre íons sulfato e alguns constituintes hidratados do cimento (portlandita, monossulfoaluminato de cálcio hidratado e outros aluminatos hidratados) formando alguns compostos químicos expansivos (etringita e gesso secundários);
- fissuração da matriz cimentícia, sendo que pode ser associada à reação química de descalcificação do C-S-H, ocasionando perda de resistência mecânica e desintegração da matriz.

A pasta cimentícia apresenta maior sensibilidade ao ataque agressivo por apresentar produtos que, em reação com o sulfato, podem formar produtos de pouco valor para a resistência sendo o principal produto expansivo gerado a etringita secundária. Vale ressaltar que a etringita primária é um produto normal da hidratação dos componentes do cimento e a sua formação está sempre relacionada com expansão volumétrica da pasta. Normalmente, a expansão provocada pela formação da etringita primária não é danosa, pois ocorre quando o material cimentício encontra-se no estado plástico. A deterioração dos produtos cimentícios pela ação do ataque por sulfatos ocorre por processos destrutivos que se iniciam pela formação da etringita secundária, a qual é formada após o endurecimento do material cimentício. Esta é a forma mais danosa do ataque por sulfatos, pois acontece quando a matriz encontra-se endurecida e rígida. A expansão causada gera uma fissuração progressiva de configuração irregular, o que facilita o acesso de novos íons sulfato. Há alguns casos em que o lascamento pode também ocorrer no material. O material cimentício adquire uma aparência esbranquiçada característica (Brandão, 1998).

Como o interesse neste trabalho gira em torno do comportamento da exposição de um geopolímero ao ataque por sulfatos de cálcio, de sódio e de magnésio e como não há um mecanismo específico para a explicação em geopolímeros, será apresentado o mecanismo de ataque em material cimentício convencional.

2.5.2.1. Mecanismo de ataque do sulfato de cálcio

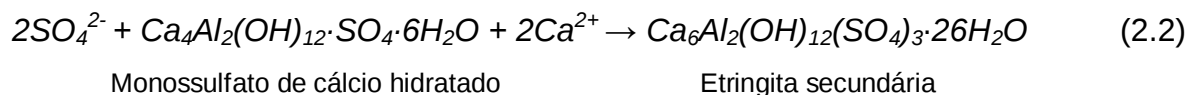
O sulfato de cálcio apresenta baixa solubilidade, equivalente a cerca de 2 g por litro de água, o que corresponde a um limite máximo de 1,2 g de SO_3 por litro de água. Se em um solo for constatado valores de concentração superiores de SO_3 , este fato indica que os sulfatos presentes neste solo são de solubilidade maior, isto é, sulfatos de magnésio, de sódio ou de potássio (Lea e Hewlett, 1998). Quando comparados aos sulfatos de magnésio e de sódio, o sulfato de cálcio é considerado menos agressivo, uma vez que sua solubilidade na água é substancialmente inferior aos demais. O sulfato de cálcio reage apenas com o aluminato de cálcio hidratado para formar o sulfoaluminato de cálcio hidratado e portlandita, como mostra na Equação 2.1:



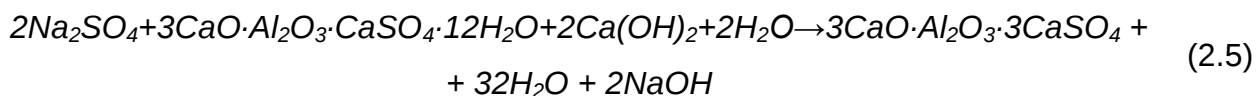
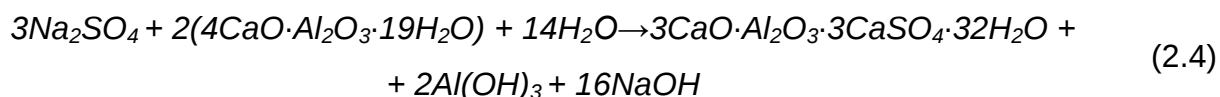
A manifestação inicial ao ataque da pasta de cimento Portland pelo sulfato de cálcio é um ligeiro aumento de resistência mecânica. Isso acontece já que os poros da pasta são preenchidos com a formação de etringita secundária. Com o aumento gradativo da reação, há formação de tensões na matriz cimentícia, acarretando fissuras no material.

2.5.2.2. Mecanismo de ataque por sulfato de sódio

De acordo com a ASTM (2004), o ataque por sulfato de sódio em concentrações inferiores a 1,0 g de SO_3 por litro de água caracteriza-se pela produção da etringita secundária, com a conseqüente deterioração logo após o ataque da fase aluminato de cálcio hidratado. Em altas concentrações, a reação ocorre com o hidróxido de cálcio, produzindo gesso secundário e gerando um aumento de volume (Costa, 2004). No ataque agressivo ocasionado por sulfatos de sódio, os íons sulfatos presentes nas águas sulfatadas migram para os materiais cimentícios, reagindo com o monossulfato de cálcio hidratado advindo do processo de hidratação, como mostra a Equação 2.2.



Os primeiros produtos da reação química entre o sulfato e os produtos hidratados são: etringita e gesso secundários. Estes compostos formam-se inicialmente nas regiões próximas da superfície, e por serem de caráter expansivo, induzem tensões internas na pasta de cimento hidratada, gerando, assim, expansão e fissuração (Souza, 2006). Uma parte do gesso secundário que se forma com a reação química reage com os aluminatos de cálcio hidratado ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$), sulfoaluminatos de cálcio hidratado (monossulfoaluminato de cálcio hidratado - $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$), segundo as reações 2.3 a 2.5.



Santhamam *et al.* (2003) propõe um mecanismo de ataque por sulfato de sódio (Figura 3.2). O modelo considera a imersão do material em uma solução de sulfato de sódio com pH entre 6 e 8. O pH altera-se para 11-12 em poucos minutos após a imersão do corpo-de-prova. Assim, gesso e etringita secundários são formados em regiões internas próximas à superfície. No entanto, a zona quimicamente inalterada resiste às variações de volume causadas pela formação de produtos expansivos, gerando tensões de compressão, as quais geram fissuras no material. Essas fissuras geram acessos para a descalcificação do C-S-H e geração de mais etringita secundária. O ataque progride a um ritmo constante até a completa desintegração da peça.

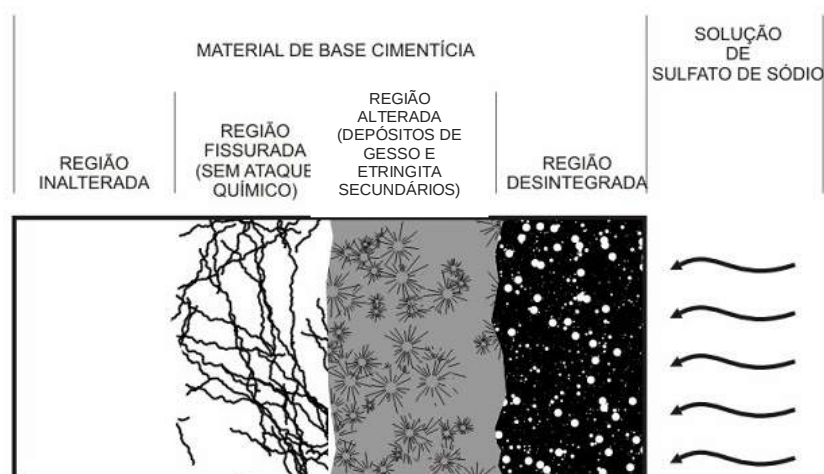
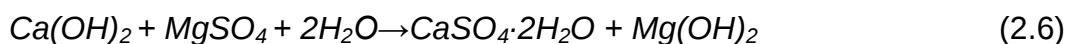


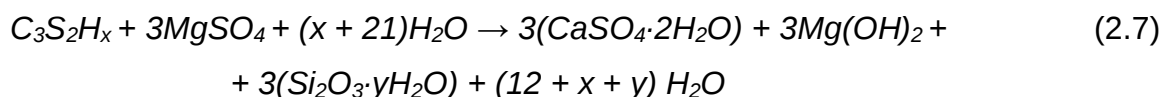
Figura 2.16 - Modelo de ataque agressivo por sulfato de sódio em materiais cimentícios (Souza, 2006).

2.5.2.3. Mecanismo de ataque do sulfato de magnésio

O sulfato de magnésio é um dos compostos mais agressivos aos materiais cimentícios, sendo quase duas vezes mais solúvel que o sulfato de sódio e trinta e cinco vezes mais que o sulfato de cálcio (Costa, 2004). A reação inicial da solução de sulfato de magnésio ocorre com o hidróxido de cálcio da pasta para produzir gesso secundário ($\text{CaSO}_4 \cdot 2[\text{H}_2\text{O}]$) e brucita ($\text{Mg}[\text{OH}]_2$) de acordo com a Equação (2.6).



A reação de descalcificação do C-S-H causada a partir da reação química com o sulfato de magnésio ocorre com a geração dos compostos de gesso secundário e brucita, evidenciados na Equação (2.7). A descalcificação do C-S-H é mais severa do que a dos outros sulfatos, levando à completa destruição do C-S-H (Skalny *et al.*, 2002).



O mecanismo proposto por Santhamam *et al.* (2003) para o ataque por sulfato de magnésio (Figura 3.3) resume-se na imersão do material cimentício em uma solução de sulfato de magnésio com pH variando de 7-8. Após a imersão do corpo-de-prova, o pH

da solução varia para 9-10. Uma camada de brucita é formada rapidamente na superfície do material devido à reação do hidróxido de cálcio com a solução, criando passagem da solução externa para o interior do material cimentício. Sob a camada de brucita, forma-se gesso e etringita secundários em reação expansiva. Após essa formação, o sulfato penetra no material por difusão, sendo essa a explicação do aumento constante da deterioração observada.

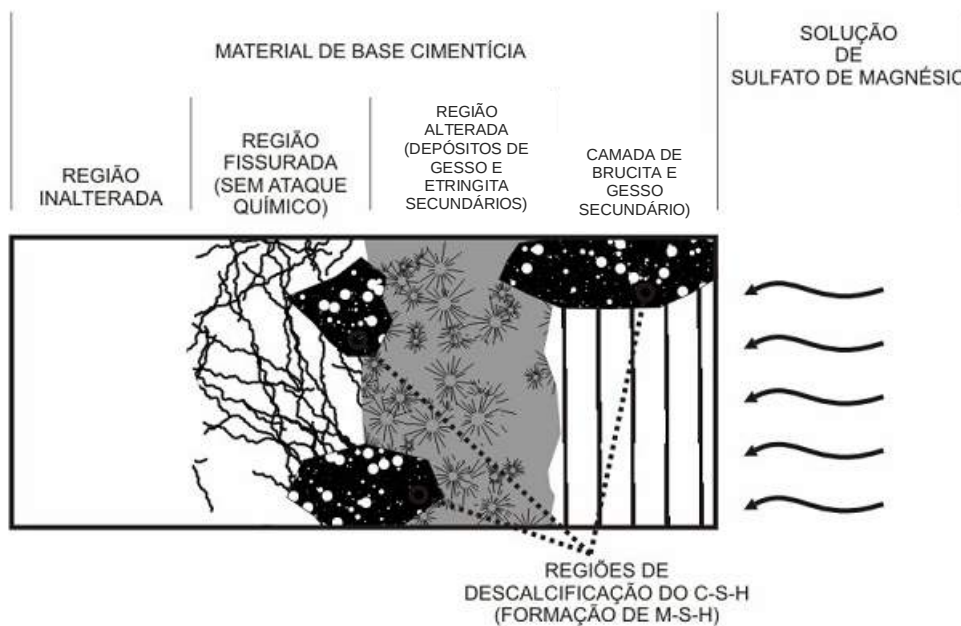


Figura 2.17 - Modelo de ataque agressivo por sulfato de magnésio em materiais cimentícios (Souza, 2006).

2.6. Parâmetros influentes nos ensaios de ataque por sulfatos

Vários parâmetros podem influenciar o comportamento do material cimentício exposto ao ataque por sulfatos. Entre eles citam-se:

- a concentração da solução;
- o pH da solução;
- ciclos de imersão e secagem;
- a temperatura;
- a composição do cimento.

Segundo Brandão (1998), para ser considerado agressivo, ou seja, para produzir danos significativos, o agente químico deve ser encontrado em concentrações acima das desejáveis, determinadas pelos limites de tolerância. O agente agressivo, para uma dada concentração, pode causar danos de diferentes magnitudes, dependendo dos parâmetros que o material está submetido. Santhanam *et al.* (2001) afirmam que maiores concentrações levam a uma deterioração mais rápida do material (Figura 3.4).

Quando o material é submetido à imersão contínua em solução sulfatada, a concentração do sulfato diminui com o tempo, o que não acontece nas condições de serviço. Com isso, em geral, os corpos-de-prova submetidos a ensaios de laboratório são mais resistentes do que sob condições de serviço (Souza, 2006).

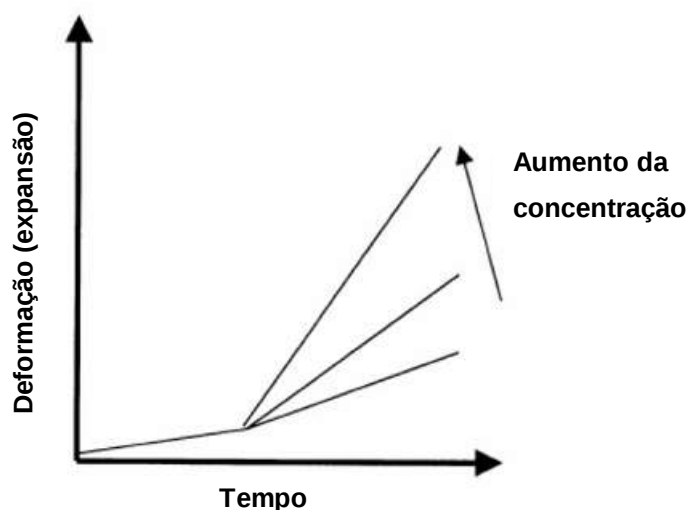


Figura 2.18 - Tendências observadas na expansão de argamassas de cimento Portland imersas em soluções de sulfato de sódio com diferentes concentrações (Santhanam *et al.*, 2001).

Ataques realizados sob temperaturas elevadas aceleram as reações que remetem à degradação do material cimentício. Estudos realizados por Santhanam *et al.* (2001) em argamassas de cimento Portland imersas em soluções de sulfato de sódio foram realizados com diferentes concentrações para análise do parâmetro da temperatura. Mesmo em concentrações diferentes, o mecanismo de ataque possuiu o mesmo comportamento, apenas ressaltando o tempo de indução do ataque. A Figura 3.5 mostra a variação da expansão em função do aumento de temperatura.

Dias (2001) observou, em 3 meses, que o pH da solução de sulfato de magnésio dos corpos-de-prova de argamassa geopolimérica variou de 6,8 a 6,9 enquanto a AC obteve variação de 6,8 a 7,1 demonstrando assim, que a AG possuiu menor variação de pH.

Ferraris *et al.* (1997) analisaram a influência do pH, a concentração da solução e a composição do cimento no comportamento ao ataque por sulfato de sódio. Os resultados mostraram que todos os parâmetros são atenuantes para o ataque, sendo que a quantidade de C_3A observada no cimento influenciou a taxa de degradação dos corpos-de-prova.

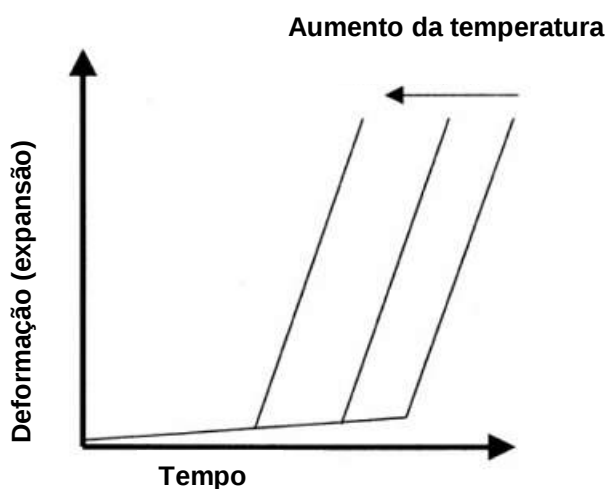


Figura 2.19 - Tendências observadas na expansão de argamassas de cimento Portland imersas em soluções de sulfato de sódio sob diferentes temperaturas (Santhanam *et al.*, 2001).

2.7. Medidas preventivas contra o ataque por sulfatos

Algumas medidas são recomendadas para a proteção do material cimentício sujeito à ação de sulfatos. Se ao menos umas das considerações citadas abaixo forem satisfeitas, alguns tipos básicos de cimento Portland (CP I, CP II, CP III, CP IV e CP V-ARI) poderão ter aumentada a resistência aos sulfatos (Costa, 2004).

- emprego de cimento com teor de aluminato tricálcico (C_3A) no clínquer e teor de adições carbonáticas de no máximo 8% e 5%, em massa, respectivamente;

- emprego de cimentos do tipo alto-forno que contiverem entre 60% e 70% de escória granulada de alto-forno, em massa;
- emprego de cimentos do tipo pozolânico que contiverem entre 25% e 40% de material pozolânico, em massa;
- emprego de revestimentos protetores como, por exemplo, revestimentos à base de resinas do tipo epóxi, poliuretana, vinílica, borracha clorada ou revestimentos asfálticos;
- emprego de cimentos que tiverem antecedentes de resultados de longa duração ou de obras que comprovem resistência aos sulfatos.

Apresentada a revisão bibliográfica e visto o problema de ataque por sulfatos, observa-se que são necessárias medidas de controle para que este problema não prejudique a durabilidade das estruturas. Como já citado, uma opção interessante seria o emprego de cimentos que apresentem elevada resistência a este ataque. O cimento geopolimérico pode representar uma interessante solução por apresentar, em geral, bons resultados, como indicam algumas pesquisas (Bakharev, 2005a; Dias, 2001; Wallah e Rangan, 2006). Sabe-se que o comportamento físico e mecânico de cada geopolímero é intimamente ligado ao tipo de material utilizado para a geopolimerização. Em vista disto, foi realizado um programa experimental para a confecção de um geopolímero confeccionado com um metacaulim com alto teor de ferro, o qual é um material comercial e ainda não estudado para fins de geopolimerização.

3.PROGRAMA EXPERIMENTAL

O estudo do ataque químico por sulfatos de magnésio, sódio e cálcio em argamassas convencionais (AC) e geopoliméricas (AG) visou estabelecer parâmetros de comparação quanto à durabilidade e resistência mecânica entre as duas argamassas. A análise microestrutural dos compostos formados após o ataque químico foi realizada apenas para as pastas geopoliméricas. O programa experimental está baseado nas seguintes partes:

- caracterização e beneficiamento das matérias-primas;
- moldagem de corpos-de-prova de argamassa de cimento Portland e de cimento geopolimérico;
- exposição dos corpos-de-prova a ciclos de imersão e secagem em água e em soluções agressivas;
- análises visuais ao fim de ciclos específicos;
- ensaios mecânicos ao fim de ciclos específicos (compressão axial e tração por compressão diametral);
- análise dos compostos formados, após o ataque por sulfatos, nas pastas geopoliméricas por meio de MEV, ATD/ATG, DRX.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (LECIV) e também no Programa de Engenharia Civil da COPPE/RJ - Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia. Os ensaios de caracterização dos materiais, 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.

3.1. Materiais

A seguir são apresentadas as características físicas, químicas e mecânicas dos materiais utilizados para a confecção dos corpos-de-prova de argamassas e pastas.

3.1.1. Agregado Miúdo

O agregado miúdo utilizado para a confecção das argamassas foi uma areia quartzosa, lavada e proveniente do rio Paraíba do Sul. O agregado miúdo foi formado por três partes de mesma massa de classes de tamanho, referentes as peneiras de n.º 16, 30 e 50 da areia normal brasileira (NBR 7214, 1982).

3.1.2. Cimento Portland (CP)

O cimento Portland utilizado foi o composto com adição de escória de alto-forno, CII E-32, da marca Votoran, fornecido pela Votorantim Cimentos S/A. O cimento foi utilizado na confecção da AC. Também foi usado na AG como fonte de cálcio para conferir as mesmas os valores necessários das taxas molares.

As características físico-químicas do cimento são mostradas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 - Propriedades físicas e químicas do cimento Portland*.

SiO ₂ (%)	20,1
Al ₂ O ₃ (%)	5,0
CaO (%)	59,5
Fe ₂ O ₃ (%)	3,7
MgO (%)	2,3
K ₂ O (%)	0,1
SO ₃ (%)	3,0
Cal livre	1,1
Resíduo insolúvel	1,2
Perda ao fogo (%)	4,8
Área específica BLAINE (m ² . kg ⁻¹)	362,3
Área específica BET (m ² . kg ⁻¹)	2429
Massa específica (g/cm ³)	3,1
Resíduo na peneira 200 (%)	3,0

*Dados fornecidos pelo fabricante do produto

3.1.3. Metacaulim

O metacaulim é produzido por meio de um tratamento térmico do caulim a temperaturas entre 600 e 850°C. Este processo visa à transformação da estrutura cristalina para a amorfa e, conseqüentemente, conferir atividade pozolânica ao material (Silva, 2000).

Para a confecção da AG, o metacaulim pode ser utilizado como fonte de sílica e alumina, obedecendo às taxas molares necessárias para formação do geopolímero apresentadas por Davidovits (1982). O metacaulim utilizado (Figura 3.1) neste trabalho foi fornecido pela Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda. As características físico-químicas do metacaulim são mostradas na Tabela 4.2:



Figura 3.1 - Metacaulim.

Tabela 3.2 - Propriedades físicas e químicas do metacaulim*.

SiO ₂ (%)	55,1
Al ₂ O ₃ (%)	36,0
Fe ₂ O ₃ (%)	4,3
CaO (%)	0,1
MgO (%)	0,2
SO ₃ (%)	<0,1
Na ₂ O (%)	<0,1
K ₂ O (%)	0,6
TiO ₂ (%)	1,0
Perda ao fogo (%)	2,8
Massa específica (g/cm ³)	2,6
Massa unitária (g/cm ³)	0,6

*Dados fornecidos pelo fabricante do produto.

Pelo ensaio de difração de raios X do metacaulim (Figura 3.2) pode-se observar que o mesmo refere-se a um material com considerável cristalinidade, com presença de quartzo (SiO_2), anatásio (TiO_2), ilita ($[\text{K},\text{H}_3\text{O}] [\text{Al},\text{Mg},\text{Fe}]_2 [\text{Si},\text{Al}]_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$) e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5[\text{OH}]_4$). Observa-se que este material não é tão interessante para a formação do geopolímero, pois pode acarretar problemas de geopolimerização pelo seu alto teor cristalinidade. Cabe ressaltar que a presença de caulinita está associada a queima ineficiente da argila.

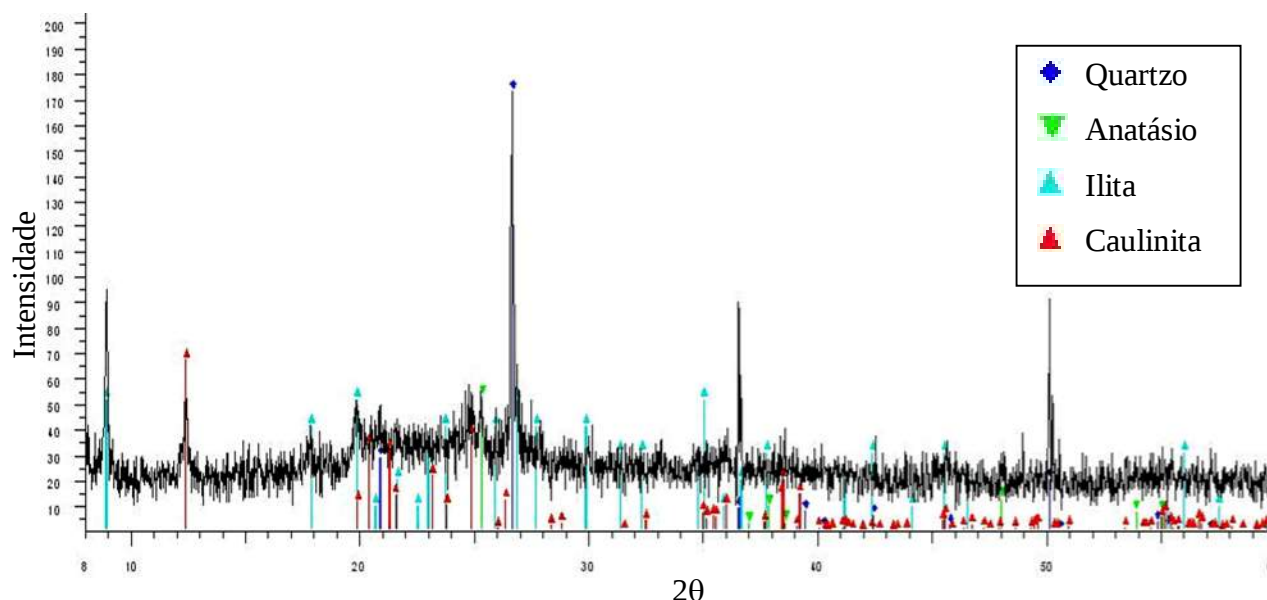


Figura 3.2 - Difratograma de raios X do metacaulim.

3.1.4. Ativador alcalino

Para a obtenção de um polisiloxossilato (PSS), a solução alcalina utilizada nas argamassas geopoliméricas foi composta por silicato de sódio alcalino (Na_2SiO_3) e por hidróxido de potássio (KOH). O silicato de sódio foi utilizado como fonte de silício para que a relação Si/Al no cimento geopolimérico fosse igual a 2 (Davidovits, 1994a). O hidróxido de potássio foi utilizado como fonte suplementar de álcali para obter um pH da solução da ordem de 14, necessário para atacar a estrutura da pozolana e provocar a polimerização (Silva *et al.*, 2006). O ativador alcalino utilizado possui 47,5% de KOH e 52,5% de Na_2SiO_3 .

Os resultados das análises físicas e químicas do silicato de sódio alcalino e do hidróxido de potássio utilizados na fabricação da solução alcalina são apresentados na Tabela 3.3. O silicato de sódio alcalino foi fornecido pela Unaprosil Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. e o hidróxido de potássio pela VETEC Química Fina Ltda.

Tabela 3.3 - Propriedades físicas e químicas do silicato de sódio alcalino e do hidróxido de potássio.

Silicato de sódio alcalino*	
Densidade (20°C)	52,50 °Be
Massa específica	1,57 g/cm ³
Viscosidade (20°C)	1,10 cP
Na ₂ O	15,04% (p/p)
SiO ₂	32,45% (p/p)
Sólidos totais	47,49%
Relação (SiO ₂ /Na ₂ O)	2,16
Raio molar	2,23
Hidróxido de potássio*	
K ₂ O	71,73%

*Dados fornecidos pelos fabricantes dos produtos.

3.1.5. Água

A água utilizada na confecção e cura das argamassas foi proveniente da rede de abastecimento do município de Campos dos Goytacazes-RJ. Para a fabricação das soluções de sulfato utilizou-se água destilada livre de sais, hidratos de carbono e íons cloreto.

3.1.6. Sulfatos

Os sulfatos de cálcio, sódio e magnésio utilizados para a confecção das soluções agressivas foram fornecidos o pela VETEC Química Fina Ltda. As propriedades químicas são apresentadas nas Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6.

Tabela 3.4 - Principais propriedades químicas do sulfato de cálcio P.A. dihidratado
(CaSO₄·2H₂O)*.

Teor	98,0-102,0%
Insolúveis em HCl diluído	Max 0,02%
Magnésio e álcalis livres (SO ₄)	Max. 0,3%

*Dados fornecidos pelo fabricante do produto.

Tabela 3.5 - Propriedades químicas do sulfato de sódio anidro P.A. (Na₂SO₄)*.

Teor	Mín. 99,0%
pH da solução 5% a 25%	5,2-9,2
Insolúveis em água	Máx 0,01%
Perda após ignição	Máx. 0,5%
Compostos nitrogenados (como N)	Máx. 20 ppm
Arsênio (As)	Máx. 1 ppm
Magnésio e álcalis livres (SO ₄)	Máx. 0,3%
ppt por Ca, MG e R ₂ O ₃	Máx. 0,02%
Metais pesados (como Pb)	Máx. 5 ppm

*Dados fornecidos pelo fabricante do produto.

Tabela 3.6 - Propriedades químicas do sulfato de magnésio P.A. heptahidratado
(MgSO₄·7H₂O)*.

Teor	98,0-102,0%
pH da solução 5% a 25%	5,0-8,2
Insolúveis em água	Máx 0,005%
Cloreto (Cl)	Máx 50 ppm
Arsênio (As)	Máx. 2 ppm
Cálcio (Ca)	Máx. 0,02%
Metais pesados (como Pb)	Máx. 5 ppm
Ferro (Fe)	Máx. 5 ppm
Manganês (Mn)	Máx. 5 ppm

*Dados fornecidos pelo fabricante do produto.

3.2.Procedimentos experimentais

O programa experimental visou pesquisar a degradação da argamassa geopolimérica ao ataque químico por sulfatos de magnésio, sódio e cálcio. A argamassa convencional foi utilizada para fins de comparação. Os procedimentos da confecção dos corpos-de-prova de argamassa estão descritos nos itens a seguir. A Figura 3.3 apresenta o fluxograma dos procedimentos realizados.

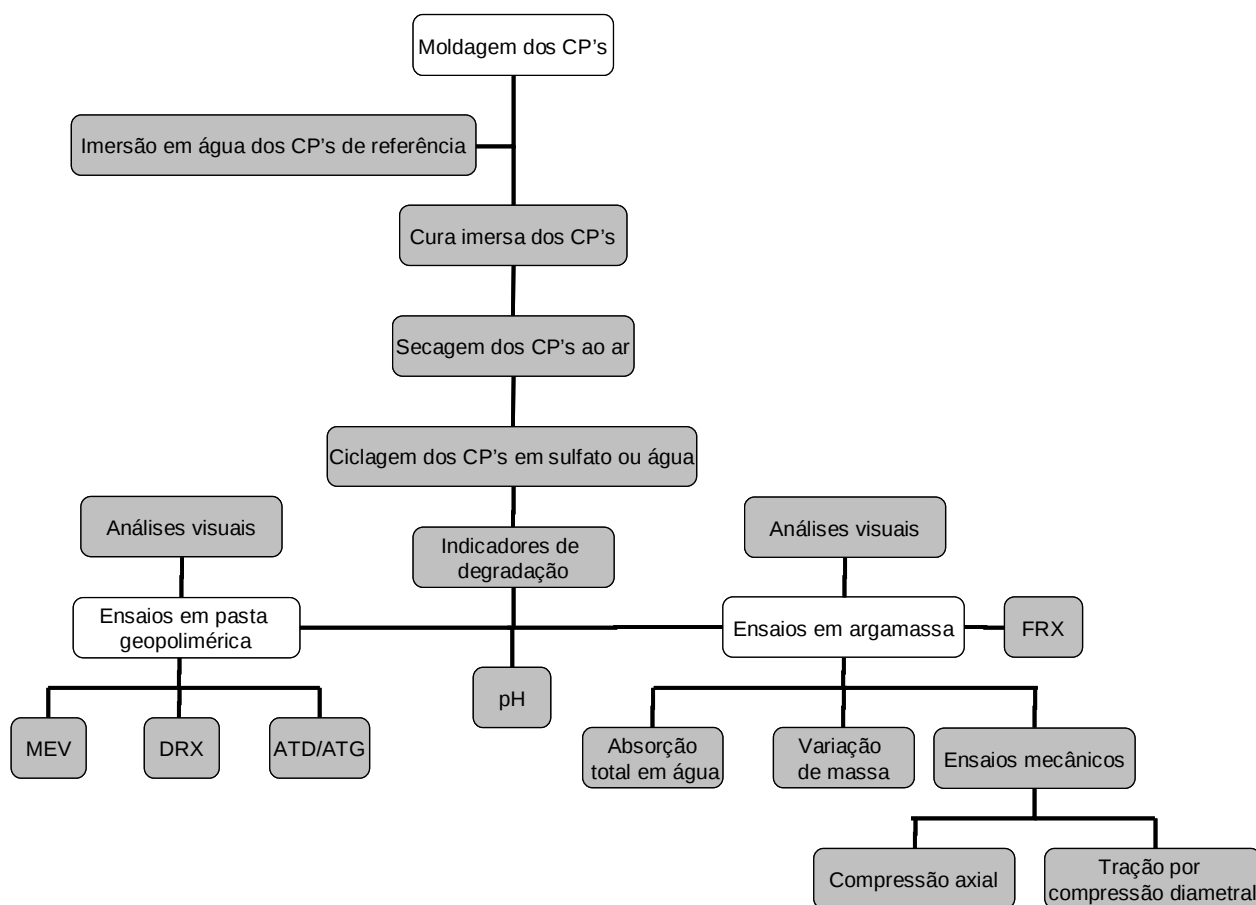


Figura 3.3 - Fluxograma dos procedimentos executados.

sendo,

CP's: corpos-de-prova.

3.2.1. Preparo dos corpos-de-prova das argamassas

As consistências das argamassas AC e AG foram iguais a aproximadamente 245 mm e 160 mm, respectivamente. A AG apresentou alta coesão e difícil trabalhabilidade

com a diminuição da relação água/aglomerante, o que impossibilitou a utilização da mesma resistência mecânica como parâmetro de comparação entre as AC e AG. Assim, o parâmetro comparativo entre a AG e AC foi baseado no mesmo traço. Logo, a produção dos corpos-de-prova das duas argamassas obedeceu a mesma proporção, em massa, de 1:3 (aglomerante:agregado miúdo) e relação água-sólidos igual a 0,48, pois neste traço as duas argamassas apresentarem consistência adequada. A Figura 3.4 apresenta o ensaio de consistência das duas argamassas para a determinação do traço desejado.



Figura 3.4 - (a) Ensaio de consistência da argamassa geopolimérica (b) e da argamassa convencional.

As argamassas foram confeccionadas em um misturador com capacidade de 5 litros, seguindo as prescrições da NBR 5738 (1994). A ordem de mistura para a fabricação das argamassas foi a seguinte:

- introdução da água (para a argamassa convencional) ou solução catalisadora (para a argamassa geopolimérica);
- introdução do CP ou (CP + metacaulim);
- mistura durante 1 minuto em baixa velocidade;
- parada por 30 segundos para a retirada do material aderido às paredes da cuba e à pá com o auxílio de uma espátula;
- introdução do agregado miúdo e mistura final com o misturador em alta velocidade por mais 1 minuto;
- parada por 30 segundos para a retirada do material aderido às paredes da cuba e à pá com o auxílio de uma espátula;

- mistura final durante 30 segundos em alta velocidade.

No final da mistura, a argamassa foi depositada e adensada em moldes cilíndricos com 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. Após 24 horas em laboratório, sob temperatura ambiente, os corpos-de-prova foram desmoldados. Com a desmoldagem, os corpos-de-prova de referência ficaram imersos em um tanque com água e cal durante todo ensaio e foram retirados apenas para a execução dos mesmos. Os corpos-de-prova que sofreram ciclagem agressiva água/sulfato foram submetidos à cura submersa em um tanque com água por 10 dias.

Inicialmente, os corpos-de-prova das duas argamassas foram imersos em conjunto no mesmo tanque de cura. Tendo-se em vista o grande volume de corpos-de-prova que foram moldados e que a argamassadeira utilizada possui capacidade para apenas 4 corpos-de-prova por moldagem, os corpos-de-prova foram moldados em dias consecutivos e colocados após a moldagem no tanque de cura em água. Com isso, foi observado, com o uso consecutivo do tanque de cura em água por 10 dias para todos os corpos-de-prova, um aumento gradativo do pH. Após 2 meses, foi observada uma mudança de tonalidade na água de cura e optou-se pela transferência dos corpos de prova de AG e AC para tanques em separado para a não interferência de resultados, uma vez que o geopolímero possui características e propriedades que se diferem do cimento Portland. Vale a pena ressaltar que a AG não necessitaria de cura submersa, pois para a polimerização da matriz geopolimérica não é necessária a presença de água, porém, para a padronização dos resultados, a mesma foi colocada em um tanque de cura com cal em separado da AC.

Foram confeccionados, no total, 252 corpos-de-prova, sendo contabilizados também os corpos-de-prova de referência. Foram confeccionados 6 corpos-de-prova para cada ciclo específico, sendo que para cada matriz analisada de AG foi confeccionada outra argamassa de cimento Portland (AC). Do total de corpos-de-prova moldados para cada ciclo agressivo, 4 foram destinados ao ensaio de compressão axial e 2 para o ensaio de absorção total em água. Os corpos-de-prova destinados ao ensaio de absorção total foram divididos em 2 partes iguais, totalizando 4 espécimes para cada idade. O detalhe dos cortes dos corpos-de-prova é mostrado pela Figura 3.5.



Figura 3.5 - (a) Corte de um corpo-de-prova. (b) Corpos-de-prova cortados em partes iguais.

3.2.2. Ciclagem por imersão e secagem dos corpos-de-prova

Após a imersão para a realização da cura durante 10 dias em tanques com água, todos os corpos-de-prova que sofreram ciclagem agressiva água/sulfato foram retirados e expostos ao ar, em prateleiras de madeira, por 10 dias. Os corpos-de-prova foram inseridos, durante toda a ciclagem, no mesmo local. Sendo assim, sujeito a temperatura ambiente local. Esse ponto dá início à ciclagem em solução agressiva.

Um ciclo agressivo consiste na imersão dos corpos-de-prova em solução agressiva (sulfatos ou água) por um período de 10 dias e ao fim desses a retirada e secagem ao ar por mais 10 dias. Para a ciclagem agressiva (Figuras 3.6 e 3.7) foi utilizada concentração de 10% a fim de acelerar o ataque químico pelos sulfatos, tendo-se em vista o pouco tempo para a execução do programa experimental. Com isso, utilizou-se 10 dias para cada etapa do ciclo (imersão e secagem), com o intuito de acelerar a degradação dos corpos-de-prova.



(a)



(b)

Figura 3.6 - Ciclagem agressiva: (a) corpos-de-prova em secagem ao ar livre (b) corpos-de-prova imersos em solução agressiva.

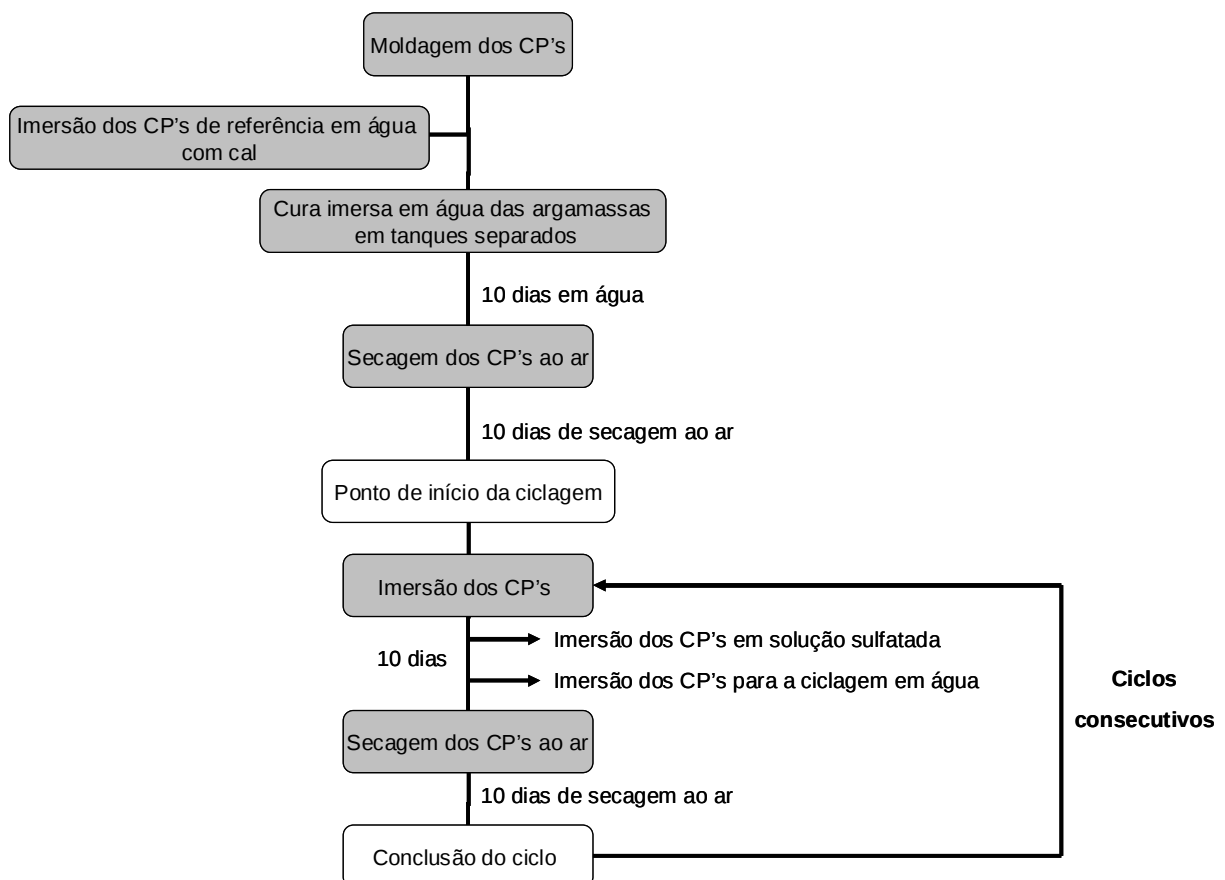


Figura 3.7 - Fluxograma da ciclagem dos corpos-de-prova em soluções agressiva.

Para melhor visualização do tempo de ciclagem agressiva que os corpos-de-prova foram expostos foi gerada uma escala que associa os dias aos ciclos (Figura 4.8).

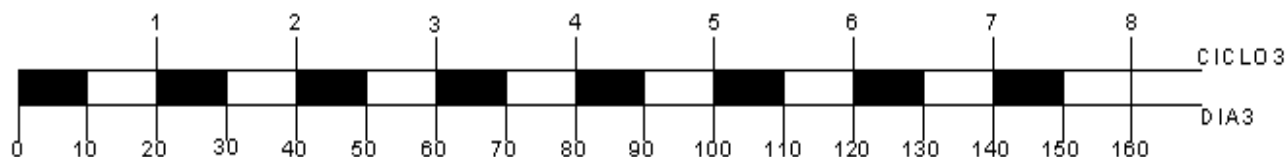


Figura 3.8 - Escala de referência da ciclagem agressiva.

sendo,

■ - corpos-de-prova/pastas imersos em solução agressiva ou água;

□ - corpos-de-prova/pastas na secagem ao ar.

Os ciclos agressivos utilizados para a realização dos ensaios em argamassa foram:

- ciclagem em água: 2.º, 4.º, 6.º e 8.º;
- sulfato de cálcio: 4.º, 6.º e 8.º;
- sulfato de sódio: 4.º, 6.º e 8.º;
- sulfato de magnésio: 2.º, 4.º e 6.º.

Para a análise visual da degradação das pastas, assim como as análises microestruturais, foram utilizados o 6.º ciclo agressivo como referência em todas as ciclagens agressivas água/sulfato.

3.2.3. Ataque químico por sulfatos

O ensaio de ataque químico por sulfatos foi realizado em recipientes devidamente fechados e com todas as soluções preparadas conforme a ASTM C 1012 (1995). A proporção volumétrica das soluções agressivas foi mantida durante todo o ensaio em 3:1 (volume da solução:volume dos corpos-de-prova), sendo que estas foram trocadas após o monitoramento do pH. Foram utilizadas fitas de pH para a análise do pH das soluções (Figura 3.9).



Figura 3.9 - Fitas de pH utilizadas neste trabalho.

O monitoramento do pH das soluções foi realizado de 10 em 10 dias para a verificação das mudanças do nível de agressividade das soluções. A ASTM C 1012 (1995) estabelece uma faixa de pH entre 6 e 8. Para a realização do ensaio de ciclagem em sulfatos em corpos-de-prova de argamassa e pastas geopoliméricas não foi utilizada nenhuma norma, já que a mesma não foi encontrada.

3.2.4. Ensaios em argamassas

3.2.4.1. Absorção total

A absorção total é medida pela absorção de água pelos poros acessíveis existentes em um corpo-de-prova, que não expressa a facilidade com a qual um fluido pode penetrar no material. O método usual de ensaio, prescrito na NBR 9778 (1987), consiste na secagem de uma amostra em estufa a uma temperatura de $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ até a constância de massa, obtendo a massa após 24, 48 e 72 h de permanência em estufa. Logo após a determinação da massa, deve-se realizar a imersão em água à temperatura de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 72 h, determinando, assim, o acréscimo de massa como porcentagem de massa seca. A imersão da amostra é realizada nas primeiras 4 h com apenas 1/3 de seu volume imerso, seguido as 4 h seguintes com imersão de 2/3 do volume, sendo, então, completamente imersa nas 64 h restantes. As massas determinadas são decorridas de 24, 48 e 72 h de imersão. Utilizando as massas determinadas ao longo do procedimento, obtém-se a absorção de água por imersão pela média dos quatro corpos-de-prova utilizados. A Figura 3.10 mostra as etapas realizadas para a execução do ensaio referentes a secagem em estufa e imersão em água.

Utilizando as massas determinadas ao longo do procedimento, obtém-se o índice de vazios e a massa específica, pela média dos quatro corpos-de-prova. As variáveis foram calculadas conforme as seguintes equações:

$$I_v = \frac{m_t - m_s}{m_t - m_i} \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$\delta = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad (3.2)$$

sendo,

I_v - índice de vazios, em %;

δ - massa específica;

m_t - massa do corpo-de-prova após os 10 dias saturado em água, em g;

m_s - massa do corpo-de-prova após os 10 dias seco ao ar, em g;

m_i - massa do corpo-de-prova saturado e imerso em água, em g;

Foram utilizados 2 corpos-de-prova de cada matriz em cada ciclo, os quais foram devidamente cortados ao meio, contabilizando assim 4 corpos-de-prova para cada análise.



(a)



(b)

Figura 3.10 - Absorção de água por imersão de AC e de AG: (a) amostras em estufa; (b) amostras em imersão em água.

3.2.4.2. Variação de massa

A variação de massa foi observada e acompanhada a cada ciclo para a massa seca. A massa seca foi obtida após os 10 dias de secagem ao ar (tendo por base o início da ciclagem).

3.2.4.3. Resistência à compressão axial

Os ensaios de resistência à compressão axial foram realizados segundo os procedimentos da NBR 5739 (1994) em uma prensa de marca Versa Tester com capacidade de 250 kN de carregamento, do Laboratório de Estruturas da UENF (Figura 3.11). Foram ensaiados 4 corpos-de-prova para cada ciclo analisado, com velocidade de carregamento de 0,5 kN/s. Os corpos-de-prova de argamassa foram devidamente capeados com mistura de enxofre e cimento a fim de se obter o paralelismo entre as duas faces.



(a)



(b)

Figura 3.11- Ensaio de compressão axial: (a) corpo-de-prova no ensaio em execução (b) detalhe do corpo-de-prova após a ruptura.

3.2.4.4. Fluorescência de raios X por energia dispersiva

A análise química por fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) foi efetuada em um equipamento Shimadzu EDX-700 9 (Figura 3.12), sob a condição de

ajuste de “vácuo dois canais” do Laboratório de Engenharia Civil da UENF. A amostra foi analisada sob a forma de pó após secagem em estufa a 110°C por 24 horas.



Figura 3.12 - Equipamento Shimadzu EDX-700.

Vale mencionar que este ensaio foi utilizado apenas para a identificação apenas do produto formado sobre os corpos-de-prova submetidos à ciclagem por sulfato de sódio ao fim do 6.º ciclo agressivo.

3.2.5. Ensaios em pastas geopoliméricas

Para a análise microestrutural referente ao comportamento da argamassa geopolimérica foram moldadas pastas as quais sofreram ciclagem agressiva. Foram confeccionadas pastas geopoliméricas tendo-se em vista que o agregado miúdo dificulta a análise microestrutural.

A dosagem utilizada para a pasta geopolimérica obedeceu a proporção, em massa, de 1:3 (aglomerante) e relação água-cimento geopolimérico igual a 0,38. Optou-se pela diminuição da relação água-cimento tendo em vista que, a mesma não modifica o mecanismo de ataque por agentes agressivos nas pastas geopoliméricas inseridas em soluções água/sulfato.

3.2.5.1. Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica utilizada para determinação de fases cristalinas presentes em materiais cimentícios. Isto acontece porque na maior parte dos

sólidos os cristais ordenam-se em planos cristalinos separados entre si por distâncias de mesma ordem de tamanho dos comprimentos de onda dos raios X. Quando há incidência de um feixe de raios X em um plano cristalino, há produção de feixes de raios difratados. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característicos para cada fase cristalina (Albers *et al.*, 2002), como pode ser observado na Equação 3.3.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

sendo,

n - número inteiro;

λ - comprimento de onda dos raios X incidentes;

d - distância interplanar;

θ - ângulo de difração.

Os ensaios de difração de raios X, para este estudo, foram realizados no Laboratório de Estruturas da COPPE/RJ. O equipamento utilizado nas análises foi um difratômetro D8 Focus da marca Brucker (Figura 3.13) com radiação de cobre. As amostras foram moídas e compactadas em porta amostra de vidro. Para a leitura e determinação das fases presentes foram realizadas varreduras com velocidade angular de 0,05° por segundo e com o intervalo de medida entre os ângulos de Bragg (2θ) de 8° e 60°.

Para a realização do ensaio de difração de raios X foi necessário fazer um preparo da amostra para a execução do ensaio. As pastas analisadas foram referentes ao 6.º ciclo. As amostras foram fraturadas em pequenos pedaços, destorroadas por auxílio de um almofariz e depois peneiradas. O conteúdo passante pela peneira n.º 200 foi levado em estufa, permanecendo por 5 minutos. O material seco foi colocado em um pedaço de plástico de PVC e embalado de modo que houvesse completa retirada do ar e, depois, colocado sobre papel alumínio e novamente embalado. O alumínio tem a função de diminuir a passagem de umidade do ambiente para a amostra. Ao fim do preparo, as amostras foram colocadas em um dessecador, para que fossem

preservadas até a realização dos ensaios. A Figura 3.14 mostra a seqüência de preparação.

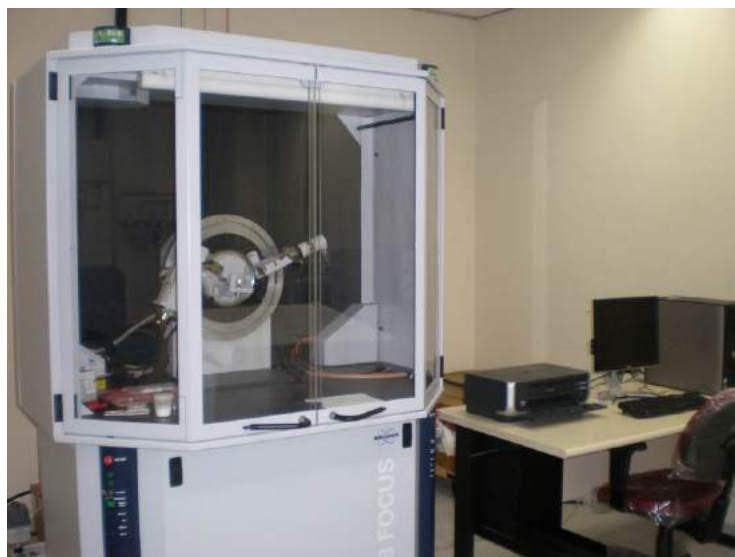


Figura 3.13 - Equipamento Brucker D8 Focus - COPPE/RJ.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.14 - Preparação da amostra: (a) destorroamento da pasta; (b) peneiramento. (c) preparação para a embalagem da amostra; (d) dessecador com as amostras devidamente embaladas.

3.2.5.2. Microscopia eletrônica de varredura

Através do ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi possível investigar as mudanças morfológicas dos compostos presentes nas pastas geopoliméricas após o ataque químico por sulfatos. Para a análise microestrutural do material foram utilizados como amostras pequenos fragmentos representativos dos corpos-de-prova das pastas geopoliméricas, sendo as análises realizadas no 6.º ciclo agressivo para todas as amostras.

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura, para este estudo, foram realizados no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF). As análises foram realizadas por meio do microscópio eletrônico de varredura da marca Superscan, modelo SSX-550. As condições de ensaio utilizadas foram: voltagem de aceleração de 15kV e o aumento e distância de trabalho variando de 80 a 2000 vezes. Por apresentar alta umidade, a amostra foi submetida a alto vácuo.

3.2.5.3. Análise termodiferencial e termogravimétrica

A Análise Térmica Diferencial e a Termogravimetria é uma técnica que permite o monitoramento do comportamento térmico através das transformações de fases das amostras de pastas geopoliméricas atacadas por ataque químico de sulfatos para a verificação dos produtos formados ou decompostos com o ataque.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Estruturas da COPPE/RJ. As análises foram realizadas no equipamento da marca TA Instruments, modelo SDT 2960, usando cadinhos de alumina. O ensaio foi realizado na amostra de ar sintético, com aquecimento realizado desde a temperatura ambiente, com a taxa de aquecimento de 10°C/min, até 1000°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no programa experimental. Os resultados obtidos para a argamassa convencional serviram de referência para a argamassa geopolimérica. Cabe ressaltar que os resultados de variação de massa, variação do índice de vazios, variação da massa específica e resistência à compressão, foram tratados estatisticamente por análise de variância (ANOVA), ao nível de 5% de probabilidade, com a utilização do teste de Tukey.

Como já frisado no item 3.2.7 do capítulo 3, as análises em pasta foram realizadas apenas para o cimento geopolimérico.

4.1. Análise visual da degradação

Para todas as pastas analisadas foi possível observar que esta possui maior sensibilidade ao ataque químico do que a argamassa. Isto é observado, pois a matriz cimentícia possui porosidade superior e, somando isto interconexão destes poros, gera um caminho preferencial a um ataque mais agressivo do que o observado na argamassa. Na argamassa, com a incorporação de agregado miúdo há diminuição da porosidade, assim como a conectividade dos poros, o que diminui diretamente a degradação das argamassas.

4.1.1. Água

A AG e a AC não apresentaram mudanças aparentes após 8 ciclos de imersão em água e secagem ao ar (Figura 4.1). As argamassas não apresentaram desagregação e nenhuma substância depositada em ambas as superfícies.



Figura 4.1 - Análise visual da degradação na ciclagem em água: (a) AG e (b) AC.

A pasta geopolimérica apresentou muitas fissuras e fraturas ao 4.^o ciclo como mostra a Figura 4.2. Foi observado também mudanças de tonalidade na superfície da pasta. Ao 6.^o ciclo foi observado um aumento significativo no número de fraturas.



Figura 4.2 - Pasta geopolimérica após: (a) 4.^o ciclo e (b) 6.^o ciclo.

4.1.2. Sulfato de cálcio (10%)

As AG e AC não apresentaram mudanças significativas de degradação superficial ao fim do 8.^o ciclo de imersão em solução agressiva de sulfato de cálcio e secagem ao ar como apresenta a Figura 4.3. Por possuir menor solubilidade em água e por se apresentar em alta concentração, a solução de sulfato de cálcio penetrou nos poros da superfície das argamassas. Com isso, pequenos pontos esbranquiçados foram observados.

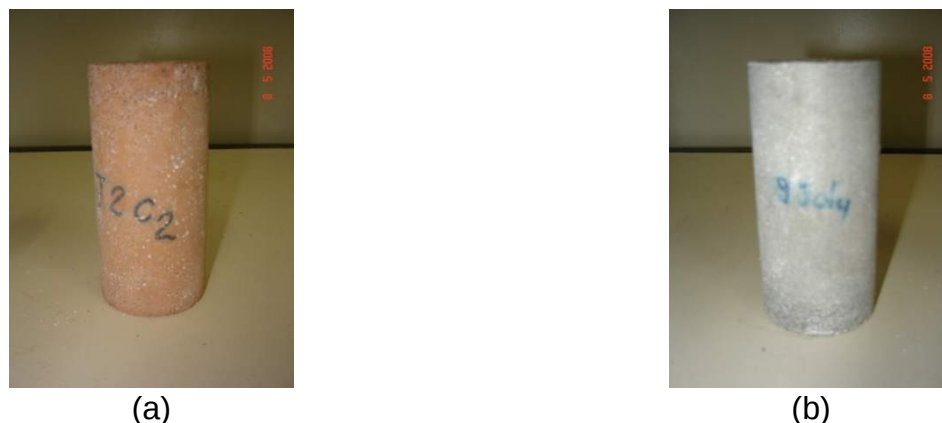


Figura 4.3 - Análise visual da degradação na solução agressiva de sulfato de cálcio: (a) AG e (b) AC.

A pasta geopolimérica apresentou trincas e fissuras ao 4.^o ciclo. No 6.^o ciclo esta característica se acentuou, como pode-se observar pela Figura 4.4. Isto pode ser atribuído à formação de produtos expansivos ocorrida na matriz geopolimérica, gerando tensões trativas e levando ao fraturamento da pasta.



Figura 4.4 - Pasta geopolimérica após: (a) 4.^o ciclo e (b) 6.^o ciclo.

4.1.3. Sulfato de sódio (10%)

A AG apresentou constante aumento de micropartículas de coloração branca (eflorescências) em sua superfície a partir do 4.^o ciclo agressivo (Figura 4.5). A AC apresentou micropartículas esbranquiçadas, porém em menor quantidade. As micropartículas apresentadas nas duas argamassas foram analisadas por fluorescência de raios X (Tabela 4.1). Pela análise quali-quantitativa realizada nas duas argamassas, observa-se que o material depositado na superfície da AG está relacionado à alta

concentração de sulfato de sódio no meio. O material gerou a cristalização ao entrar em contato com o ar, gerando, assim, eflorescências.



(a)



(b)

Figura 4.5 - Análise visual da degradação na solução agressiva de sulfato de sódio: (a) AG e (b) AC.

As pastas geopoliméricas apresentaram mudança de tonalidade em seu interior e fissuras na análise visual no 4.º ciclo (Figura 4.6). No 6.º ciclo foi observado aumento de fraturas, porém em menor quantidade do que as pastas expostas ao sulfato de cálcio.

Tabela 4.1 - Principais compostos da eflorescência presentes: (a) AG e (b) AC expostas à solução de sulfato de sódio.

(a)		(b)	
AG		AC	
SO ₃ (%)	90,8	SO ₃ (%)	60,4
CaO (%)	5,2	CaO (%)	32,1
SiO ₂ (%)	3,6	SiO ₂ (%)	4,5
		P ₂ O ₅ (%)	1,2
		Fe ₂ O ₃ (%)	0,6
		K ₂ O (%)	0,4



(a)



(b)

Figura 4.6 - Pasta geopolimérica após: (a) 4.º ciclo e (b) 6.º ciclo.

4.1.4. Sulfato de magnésio (10%)

A AG não apresentou degradação expressiva ao final do 6.º ciclo agressivo (Figura 4.7). Pelas análises visuais, os corpos-de-prova de AC apresentaram ligeira degradação ao sulfato de magnésio em comparação a AG. A superfície da AC apresentou, ao longo da ciclagem, pequenas fissuras e um desgaste moderado, gerando uma pequena desagregação do agregado miúdo nas AC.



(a)



(b)

Figura 4.7 - Análise visual da degradação na solução agressiva de sulfato de magnésio: (a) AG e (b) AC.

A pasta geopolimérica apresentou fraturas e coloração esbranquiçada com tons amarelo-esverdeados pontuais (Figura 4.8). Isto foi atribuído a formação de produtos expansivos devido ao ataque químico. Bakharev (2005a) observou o contrário em suas pesquisas em um período de 5 meses, onde não foi observado qualquer deposição nas

superfícies dos corpos-de-prova de geopolímero, feitos com cinza volante para amostras imersas em sulfato de sódio e de magnésio à 5%.



(a)



(b)

Figura 4.8 - Pasta geopolimérica após: (a) 4.º ciclo e (b) 6.º ciclo.

4.2. Variação de pH

O pH da solução de ataque influencia a formação dos compostos deletérios à estrutura cimentícia. Os principais produtos de ataque por sulfatos formam-se preferencialmente em faixas de pH distintas como a etringita, que é estável em pH 10,5 e 13,0 (Souza, 2006). A medida de variação do pH das soluções foi realizada para verificação das mudanças do nível de agressividade dos agentes químicos antes da troca das soluções ao fim de 10 dias de imersão. Como já citado no item 4.2.3 do capítulo 4, a ASTM C 1012 (1995) estabelece uma faixa de pH das soluções sulfatadas entre 6 e 8. Fora desta faixa de pH há variação do mecanismo de ataque, sendo que os resultados analisados dão variabilidade, não possuindo uniformidade.

A Tabela 4.2 mostra a variação observada para as argamassas em cada solução ao fim de 10 dias de imersão. É possível observar que o pH das soluções apresentaram maior variação para a AG do que para a AC.

Tabela 4.2 - Análises das variações do pH medido nas soluções agressiva após 10 dias de imersão.

Solução	AG (variação do pH)	AC (variação do pH)
Sulfato de sódio (10%)	11-12	8-10
Sulfato de cálcio (10%)	10-12	6-8
Sulfato de magnésio (10%)	9-11	8-10
Água	7-14,5	7

A alta variação do pH observado na ciclagem em água da AG pode estar ligada à perda da solução alcalina da argamassa para o meio. A lixiviação da solução alcalina para a água gera a possibilidade de que a geopolimerização possa não ter sido completada. Isto pode acarretar vários problemas para o geopolímero, entre eles, a perda de resistência mecânica e química. Dias (2001) observou pequenas variações para AG expostas a solução de sulfato de magnésio por 3 meses.

O aumento de pH apresentado nas soluções onde a AC estava exposta ocorreu, provavelmente, devido à contaminação dos corpos-de-prova de AC com a solução alcalina da AG. Isto é possível, pois as duas argamassas foram mantidas em conjunto durante 10 dias (para os que ficaram em cura por imersão em água e sofreram ciclagem agressiva por sulfatos) e 2 meses (para os corpos-de-prova que sofreram ciclagem em água). De fato, ao fim de 2 meses, observou-se que a água de cura apresentava coloração avermelhada (Figura 4.9) e pH de 14,5. A partir deste período, os corpos-de-prova das duas argamassas foram mantidos em recipientes separados.

Os corpos-de-prova foram mantidos, inicialmente, em conjunto, pois, sabe-se que a água não influencia as propriedades da AG sendo possível, realizar sua cura em temperatura ambiente (Silva, 2000). Isto é possível, pois a água possui diferentes funções nas matrizes das duas argamassas. Na matriz de cimento convencional, a água, principalmente durante as primeiras idades, visa garantir as reações de hidratação para promover a resistência sem que, haja retração por secagem ou fissuração do material. Já no cimento geopolimérico, a água funciona principalmente como meio de condução iônica. A água capilar e/ou adsorvida presente no cimento geopolimérico, após a polimerização ter sido completada, pode ser totalmente eliminada por aquecimento sem que haja qualquer efeito nocivo ao produto final. (Dias, 2001).



Figura 4.9 - Aspecto visual do tanque de cura dos corpos-de-prova de AC e AG após 2 meses em ciclagem agressiva em conjunto.



Figura 4.10 - Aspecto visual do tanque de cura dos corpos-de-prova da AG após o 8.º ciclo agressivo.

4.3. Variação de massa dos corpos-de-prova

A variação de massa seca foi medida por meio da diferença entre a massa do corpo-de-prova seco após 10 dias ao ar e a massa do corpo-de-prova seco no 2º ciclo. Este parâmetro é importante, pois se pode avaliar a estabilidade de massa em condições de temperatura e umidade variáveis, como ocorre na prática com os materiais cimentícios expostos as intempéries.

A variação positiva indicada nos gráficos de barras indica o ganho de massa observado em um determinado ciclo. Optou-se por utilizar o 2.º ciclo como ciclo de referência para a análise das variações de massa porque os dados que antecedem o mesmo possuíam alto desvio-padrão.

As argamassas de referência, para as duas matrizes, utilizadas para comparação neste ensaio, foram as que sofreram ciclagem em água. De acordo com a ANOVA, a 5% de probabilidade, as argamassas de referência (ciclagem em água) demonstraram ganho de massa significativo para todos os ciclos (Figura 4.11).

Para a solução de sulfato de cálcio (Figura 4.12), em análise estatística realizada (ANOVA), a AG e a AC apresentaram variações significativas a 5% de probabilidade para os ciclos de número 3, 7 e 8. Já em comparação com a referência (ciclagem em água), para a AG, apenas os ciclos de número 3 e 7 apresentaram significância. A AC não apresentou diferença significativa para nenhum ciclo analisado em relação a referência.

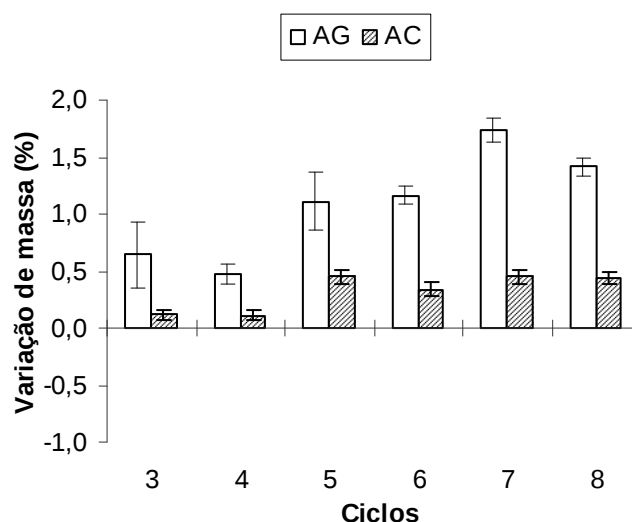


Figura 4.11 - Variação de massa das AG e AC por ciclagem em água.

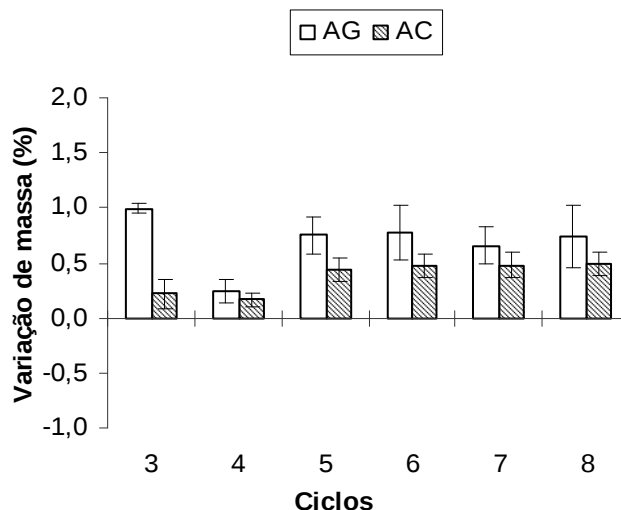


Figura 4.12 - Variação de massa das AG e AC submetidas à ciclagem por sulfato de cálcio.

Para a solução de sulfato de sódio (Figura 4.13) observou-se variação de massa significativa entre a AG e AC nos ciclos de número 3 e 5. Em comparação a referência, a AG obteve variação significativa do 3.º, 4.º, 5.º e 7.º ciclo. Já para a AC, foi observado variações no 6.º e 7.º ciclo, em comparação com a sua referência. Estudos realizados por Wallah e Rangan (2006) para argamassas geopoliméricas, confeccionadas com cinza volante, expostas à solução de sulfato de sódio a 5% de concentração, durante um ano, indicaram que as argamassas apresentaram um aumento de 1,5% em massa. As argamassas que foram imersas em água sofreram um aumento de 1,8% em massa.

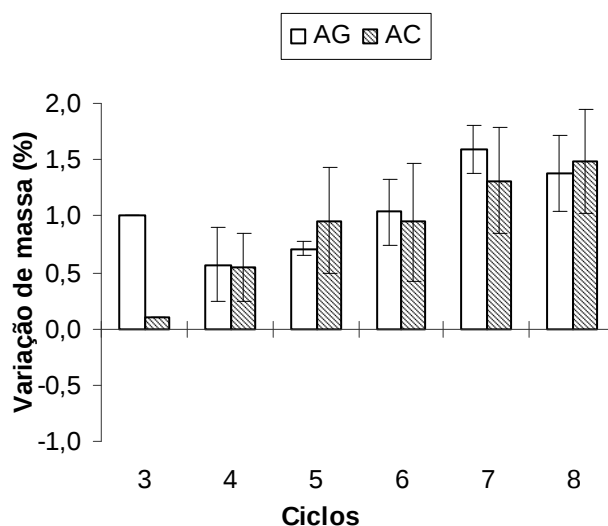


Figura 4.13 - Variação de massa das AG e AC submetidas à ciclagem por sulfato de sódio.

No ataque por sulfato de magnésio (Figura 4.14) foi observado pela análise estatística que, do 4.º ao 6.º ciclo, houve variação de massa significativa entre as AG e AC. Em relação à referência, a AG obteve variação significativa no 5.º e 6.º ciclos. Já a AC, no 3.º e 4.º ciclos. Foi observado que os corpos-de-prova de AG imersos em solução de sulfato de magnésio apresentaram, ao final do 4º ciclo, mudança de comportamento de perda de massa. Esse comportamento está relacionado com o tipo de reação do agente químico agressivo. Até o 3º ciclo, os sulfatos podem ter reagido com alguns compostos constituintes da argamassa, formando produtos de reação, que preenchem os vazios e as fissuras presentes na matriz, acarretando uma densificação da matriz, o que gera um aumento de massa (Dias, 2001). A partir do 4º ciclo foi observado início de perda de massa. Isto é devido ao lascamento da superfície dos corpos-de-prova com conseqüente perda de massa. Dias (2001) observou que as

argamassas geopoliméricas imersas em solução de sulfato de magnésio ganhavam massa continuamente durante um ano de exposição. Já em relação à comparação com a referência (ciclagem em água) foi observada diferença significativa em todos os ciclos para a ACG e, para a ACP, apenas para o 3.º e 4.º ciclo.

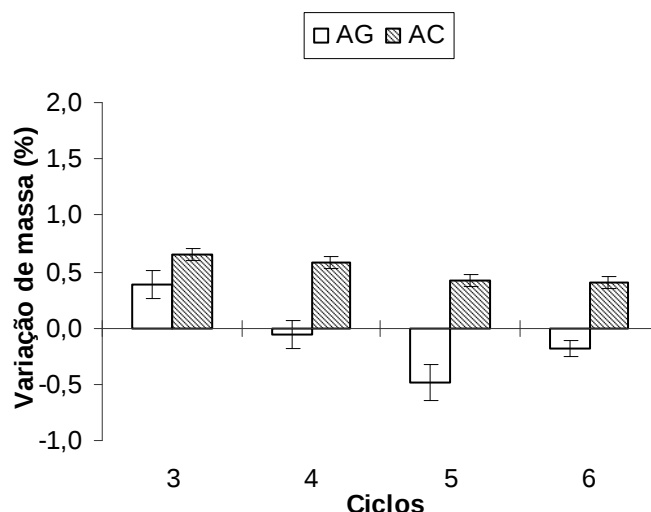


Figura 4.14 - Variação de massa das AG e AC submetidas à ciclagem por sulfato de magnésio.

4.4. Índice de vazios

O índice de vazios possui relação direta com a resistência mecânica e com a durabilidade de um material. Assim, quanto maior o índice de vazios, menor será a resistência mecânica e, provavelmente, menor será a durabilidade. O índice de vazios possui relação direta com a massa específica do material sendo que, quanto maior o índice de vazios menor será a massa específica do material.

O valor médio para o índice de vazios da AG de referência foi igual a 20% (Figura 4.15). Já para a AC, o índice de vazios foi igual a 15%. As duas argamassas apresentaram diferenças significativas a 5% de probabilidade de acordo com a ANOVA. O valor encontrado para o índice de vazios da AC de referência é semelhante ao encontrado por Costa (2006).

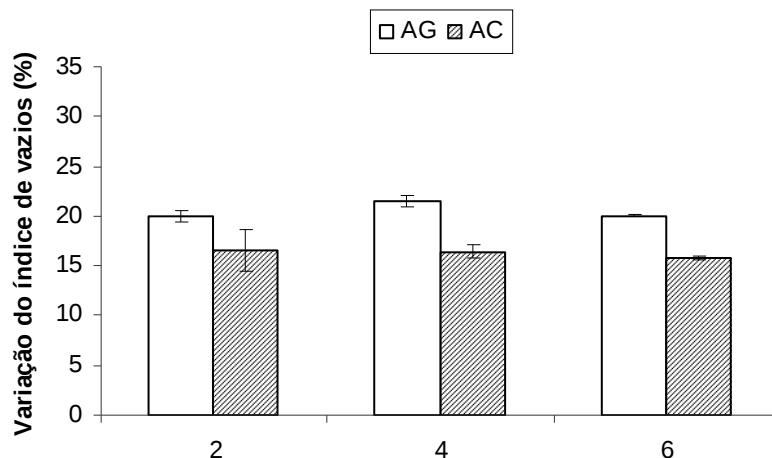


Figura 4.15 - Variação do índice de vazios referentes às AG e AC de referência.

Na ciclagem em água (Figura 4.16), a AG apresentou diferença significativa apenas para o 6.^o ciclo agressivo em comparação a AC, apresentando assim, índice de vazios superior. Pinto (2004) verificou que o geopolímero estudado por ele apresentou um índice de vazios menor que em comparação aos materiais cimentícios convencionais. Normalmente o índice de vazios do geopolímero é menor que o do cimento convencional, porém, como já comentado na revisão bibliográfica, os geopolímeros possuem comportamento diferente em relação à matéria-prima utilizada para a geopolimerização.

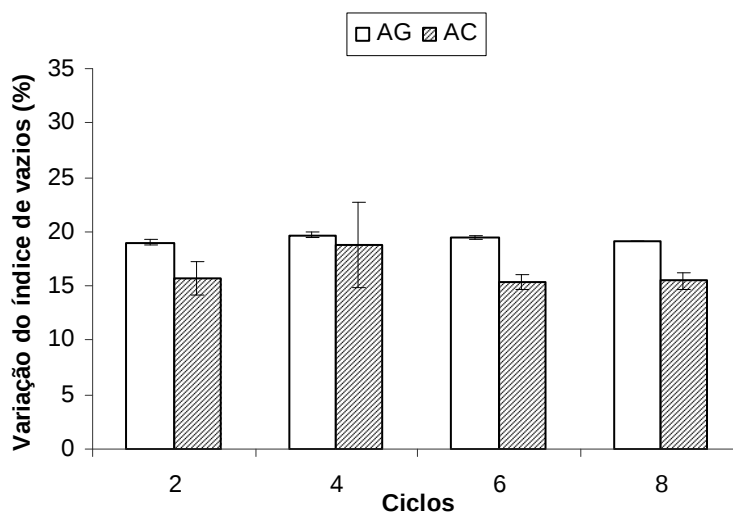


Figura 4.16 - Variação do índice de vazios referentes às AG e AC na ciclagem em água.

No sulfato de cálcio (Figura 4.17), as duas argamassas apresentaram variações significativas do índice de vazios a 5% de probabilidade de acordo com a ANOVA, o

que mostra que a AG apresentou maior índice de vazios em comparação a AC. Já, em comparação a referência, nenhuma das duas argamassas apresentou variação significativa, o que significa que não foi apresentada nenhuma modificação no índice de vazios até o 8.º ciclo para as duas argamassas.

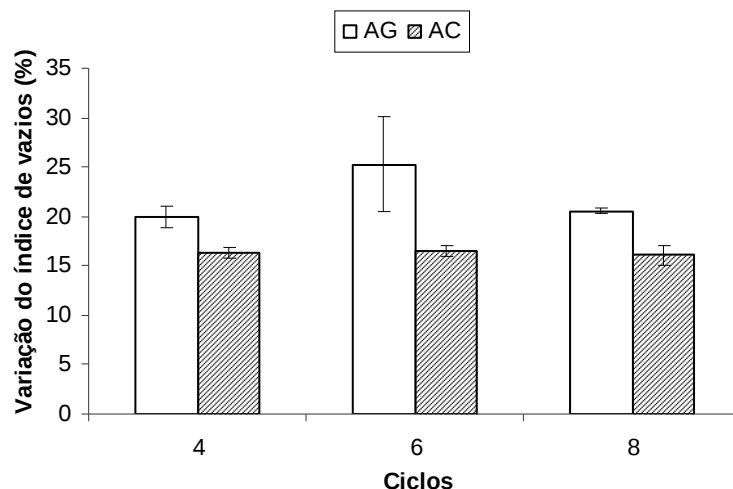


Figura 4.17 - Variação do índice de vazios referentes às AG e AC na ciclagem em sulfato de cálcio.

No sulfato de sódio (Figura 4.18) as duas argamassas não apresentaram diferenças significativas de acordo com a ANOVA, para nenhum ciclo analisado. Em comparação à referência, a AG e a AC apresentaram variação do índice de vazios para o 6.º e 8.º ciclos.

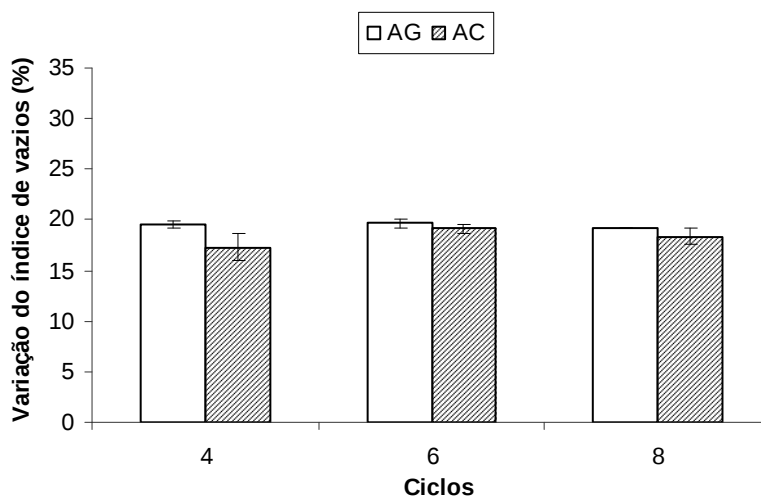


Figura 4.18 - Variação do índice de vazios referentes às AG e AC na ciclagem em sulfato de sódio.

O comportamento da ciclagem em sulfato de magnésio (Figura 4.19) apresentou significância apenas para o 6.º ciclo agressivo. Até o 6.º ciclo as duas argamassas não apresentaram diferenças significativas a 5% de probabilidade de acordo com a ANOVA. Já no 6.º ciclo foi observada uma diminuição do índice de vazios para a AC. Esta tendência de diminuição do índice de vazios está ligada aos processos agressivos do ataque químico por este tipo de sulfato. A partir do 6.º ciclo agressivo, o índice de vazios da AC foi diminuindo devido à densificação da matriz, que gera, inicialmente, um aumento da resistência mecânica.

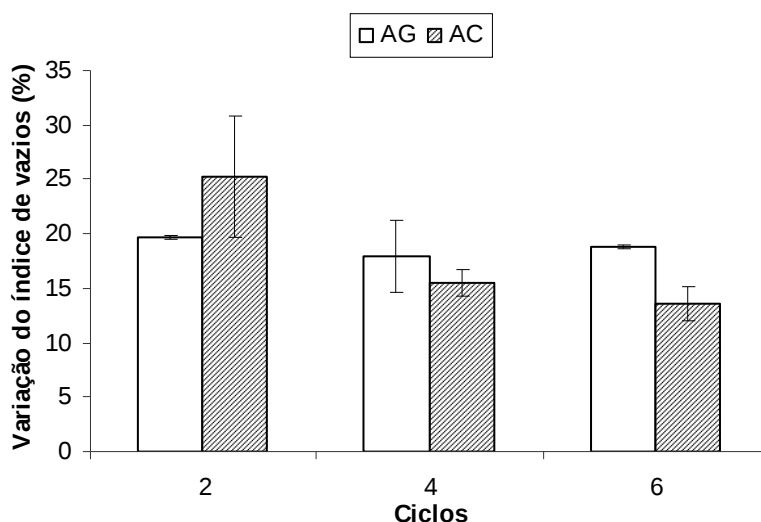


Figura 4.19 - Variação do índice de vazios referentes às AG e AC na ciclagem em sulfato de magnésio.

4.5. Massa específica

A redução da massa específica dos materiais cimentícios, com a manutenção da resistência mecânica, propicia a redução do peso próprio da estrutura, sendo assim de grande importância a sua análise. Os valores de massa específica observados nas AG e AC de referência e as que se submeteram à ciclagem em água não obtiveram diferenças significativas a medida dos ciclos, de acordo com a ANOVA. Os corpos-de-prova de referência da AG apresentaram o mesmo valor de massa específica da AC (Figura 4.20). A massa específica de ambas as argamassas de referência, apresentou o valor de 2,5 g/cm³.

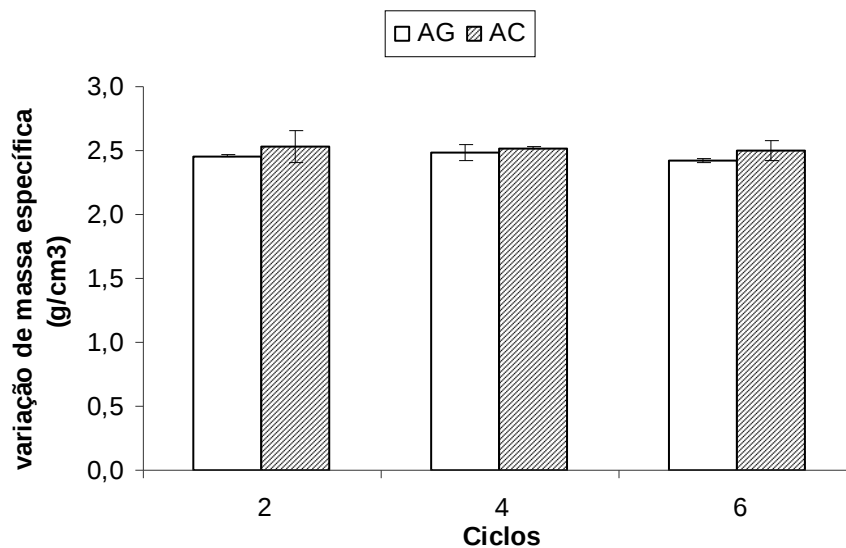


Figura 4.20 - Variação de massa específica das AG e AC de referência.

As argamassas AG e AC apresentaram comportamento semelhante à referência na ciclagem em água (Figura 4.21). Para o sulfato de cálcio (Figura 4.22) e de sódio (Figura 4.23) não foram observadas diferenças significativas relacionadas à variação das massas específicas com os ciclos. A AG e AC apresentaram valores aproximados e constantes de $2,5 \text{ g/cm}^3$.

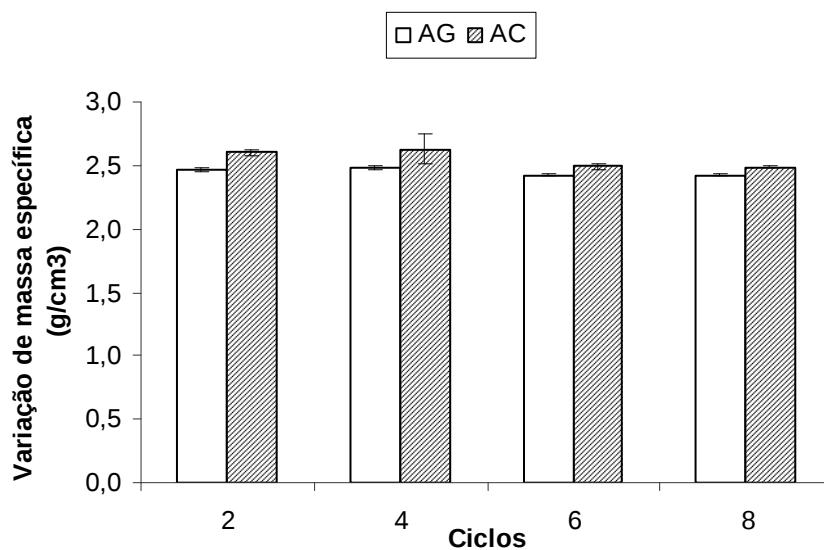


Figura 4.21 - Variação de massa específica das AG e AC submetidas à ciclagem em água.

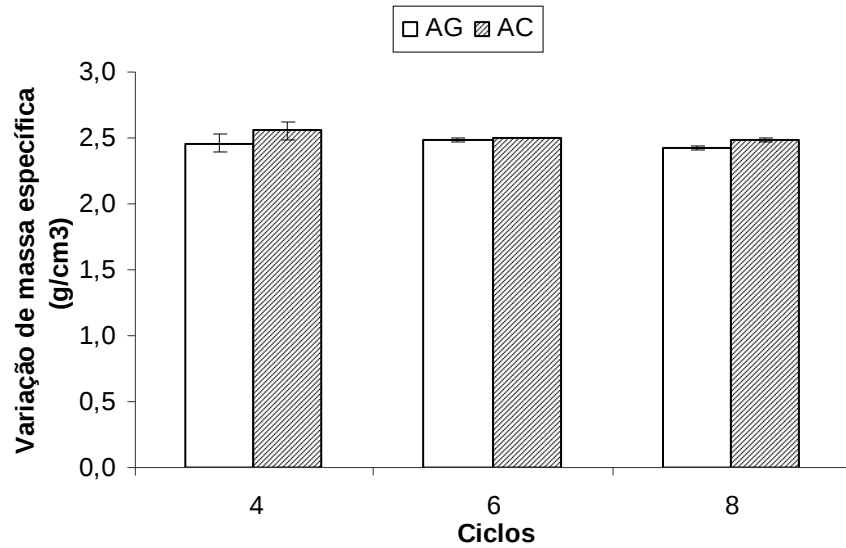


Figura 4.22 - Variação de massa específica das AG e AC submetidas ao ataque agressivo por sulfato de cálcio.

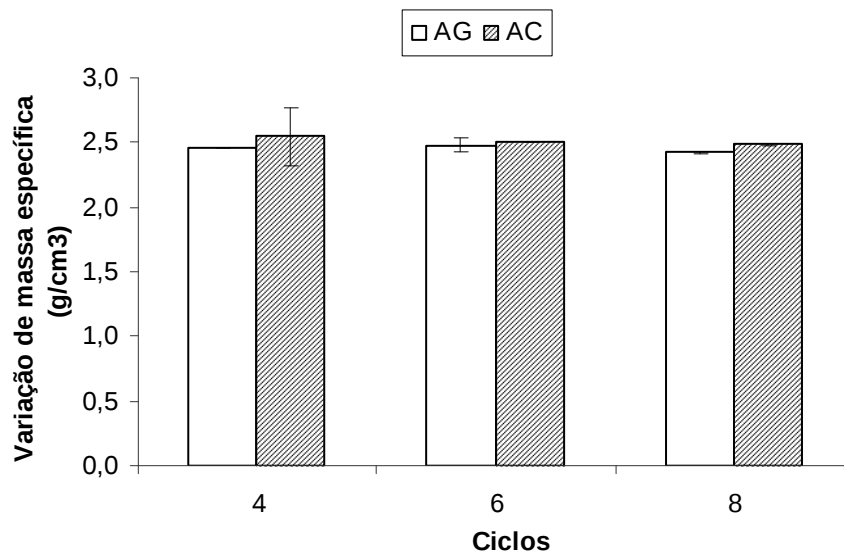


Figura 4.23 - Variação de massa específica das AG e AC submetidas ao ataque agressivo por sulfato de sódio.

Para a solução de sulfato de magnésio (Figura 5.24), não foram observadas diferenças significativa para ambas as argamassas assim como, em comparação a referência.

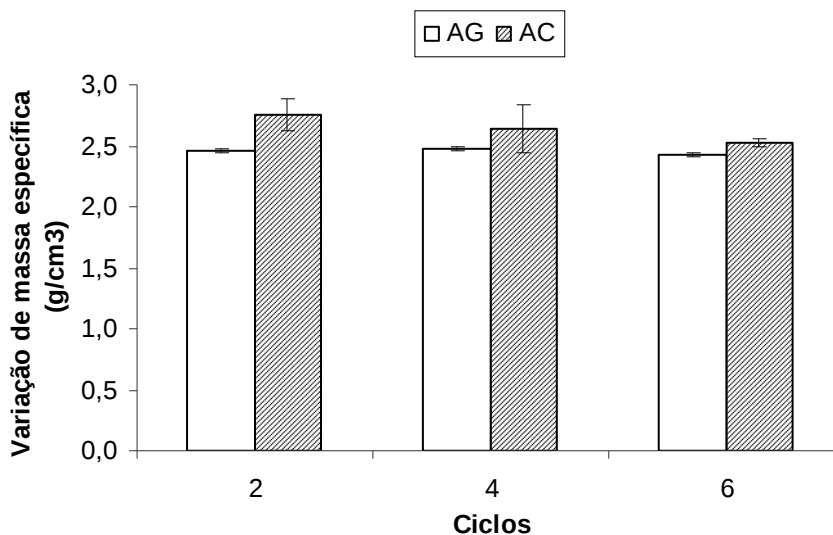


Figura 4.24 - Variação de massa específica das AG e AC submetidas ao ataque agressivo por sulfato de magnésio.

Não foi possível observar qualquer variação da massa específica até o 8.º ciclo para a AG e AC.

4.6. Resistência à compressão axial

Os valores médios das resistências à compressão de 4 corpos-de-prova da AG para cada ciclo indicado assim como a variação observada é mostrada nas Figuras 4.25 e 4.26, respectivamente. Todos os valores de resistência à compressão axial apresentaram coeficiente de variação (CV) menor de 10%. A AG de referência não apresentou ganho de resistência significativo até o 4.º ciclo. A partir deste ciclo houve estabilização em 31 MPa até o 6.º ciclo (120 dias). A variação de resistência à compressão foi de 22% em relação à resistência inicial.

Na ciclagem em água, a AG apresentou, no 6.º ciclo, resistência de 30 MPa o que corresponde a 8% de ganho em relação à inicial. De acordo com a análise estatística (ANOVA), a ciclagem em água apresentou diferença significativa em relação à referência apenas para o 8.º ciclo. Contrariamente a esta observação, Pinto (2004) verificou que, após ciclos de imersão em água e secagem em estufa, a argamassa geopolimérica obteve ganho de 10% de resistência à compressão, enquanto a argamassa convencional apresentou pouca variação.

Para a solução de sulfato de cálcio, a AG apresentou 26 MPa no final do 6.º ciclo, diminuindo para 22 MPa no 8º ciclo, o que, pela comparação a referência, foi significativo a 5% de probabilidade. A variação apresentada no 6.º ciclo foi de 30% de perda de resistência em comparação à resistência inicial e de 20% de perda em relação à referência.

Na solução de sulfato de sódio, a AG alcançou 26 MPa até o 8.º ciclo. Apenas no 6.º ciclo a AG apresentou variação significativa em comparação a referência. Neste ciclo, a AG teve perda de 17% de resistência em comparação ao valor inicial e 19% de perda em relação à referência.

Na solução de sulfato de magnésio, a AG apresentou diferença significativa apenas para o 6.º ciclo agressivo, onde apresentou 27 MPa ao fim do 6.º ciclo. Para o 6.º ciclo a AG apresentou 9% de perda em relação à resistência inicial e 17% de perda em relação à referência.

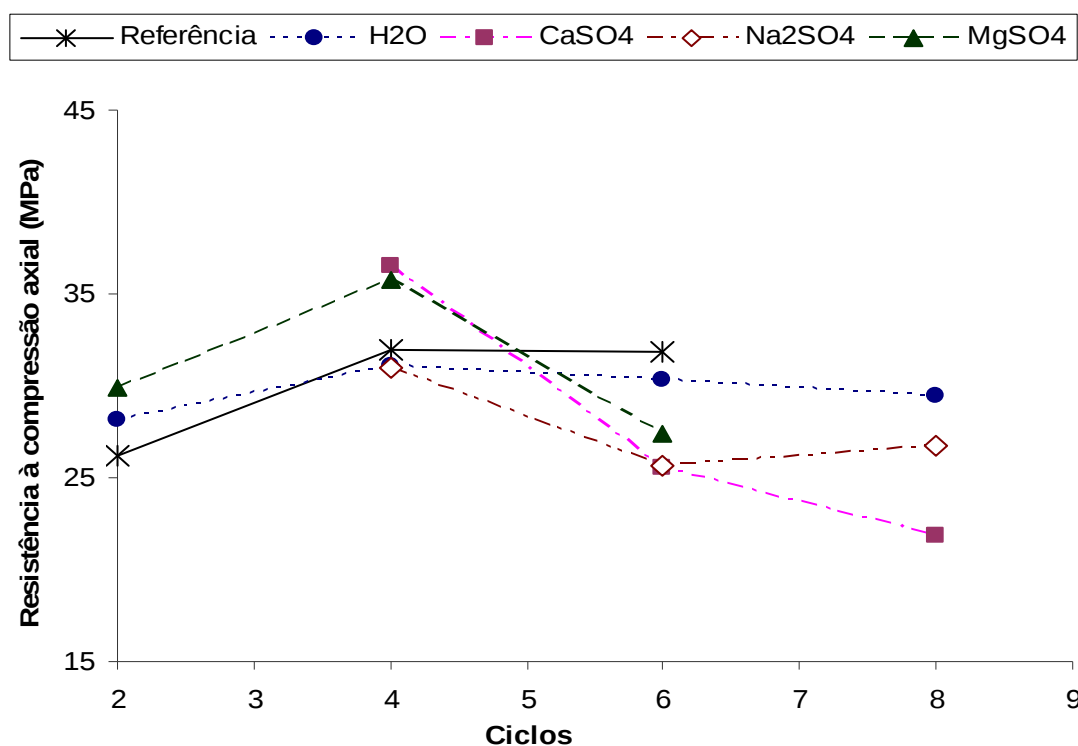


Figura 4.25 - Resistência à compressão na AG em função da ciclagem.

Os valores de resistência à compressão axial da AC são mostrados nas Figuras 4.27 e 4.28. Todos os valores de resistência à compressão axial apresentaram coeficiente de variação (CV) menor de 10%.

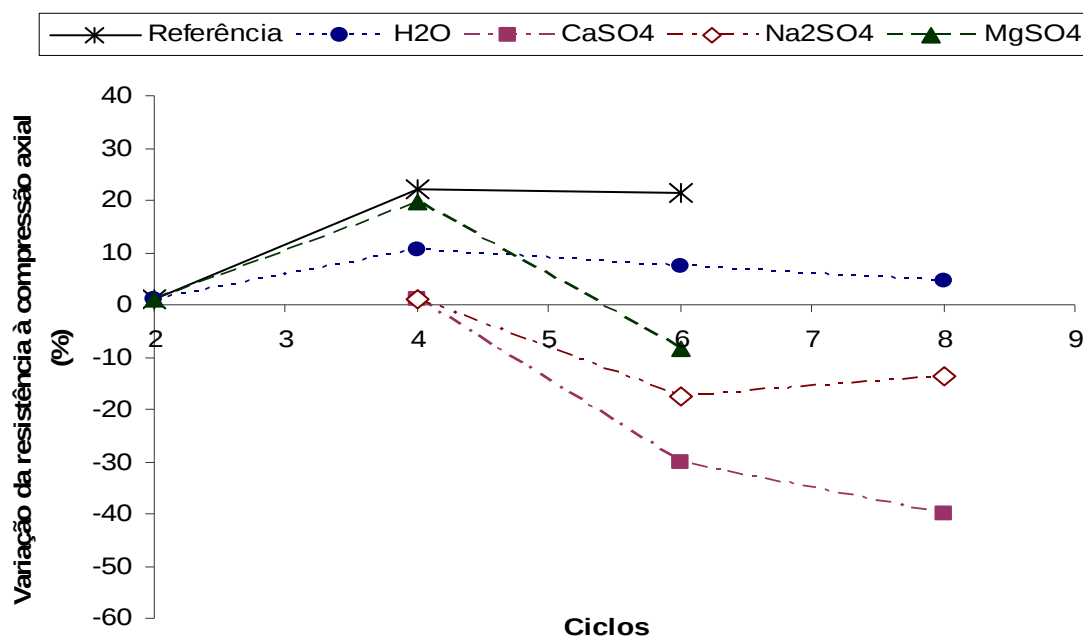


Figura 4.26 - Variação da resistência à compressão na AG em função da ciclagem.

A AC de referência apresentou ganho de resistência até o 4.º ciclo e, após este, estabilizou. Ao 6.º ciclo, a AC apresentou 36 MPa de resistência à compressão. Este valor representa 19% de ganho, de resistência em relação ao valor inicial. A AC pode ter apresentado este desempenho pelo fato da cura imersa influenciar a hidratação completa dos compostos da matriz cimentícia para, assim, promover o ganho de resistência.

Na ciclagem em água, a AC não apresentou diferença significativa com a referência para nenhum ciclo agressivo, apresentando 33 MPa de resistência à compressão ao fim do 6.º ciclo o que mostra que atingiu 18% de aumento em relação à resistência inicial.

Na solução de sulfato de cálcio, a AC não apresentou diferença significativa em relação à referência, alcançando 30 MPa ao 6.º ciclo. A variação ao 6.º ciclo representou 18% de perda em comparação à resistência inicial e 15% em relação à referência. Com isso a AG apresentou maior fragilidade a este sulfato do que a AC. O

fato da AC apresentar melhor desempenho a este sulfato está relacionado ao equilíbrio químico que é estabelecido entre a matriz cimentícia e a solução. A AC possui em seus compostos principais a presença de cálcio. Ao entrar em contato com a solução de sulfato de cálcio, um equilíbrio químico é estabelecido por meio dos compostos da matriz e da solução, o que diminui a agressividade do ataque para esta argamassa. Já na AG é estabelecida uma troca catiônica entre os compostos químicos, pois esta possui em sua composição compostos à base de sódio (Na^+). Logo, o cátion Na^+ é substituído pelo cátion Ca^{++} da solução de sulfato de cálcio, diminuindo a resistência mecânica.

Para a solução de sulfato de sódio, a AC apresentou diferença significativa em relação à referência no 6.º ciclo. No 6.º ciclo foi observada a resistência de 29 MPa, o que mostra uma queda de 30% em relação à resistência inicial e 19% em relação à referência. Portanto, a AC foi mais sensível a esta solução em comparação à AG. A mesma explicação dada à AC exposta à solução sulfato de cálcio pode ser dada para a AG na solução de sulfato de sódio. A AG é composta, em sua solução alcalina, por compostos à base de sódio. Ao entrar em contato com a solução de sulfato de sódio, é estabelecido um equilíbrio químico entre os compostos da argamassa e a solução. Com isto, há diminuição da agressividade do ataque para esta argamassa. Na AC é estabelecida uma troca catiônica entre os compostos químicos da argamassa, no caso, pela presença de cálcio (Ca^{++}), e da solução de sulfato de sódio (Na^+). O cátion Ca^{++} é substituído pelo Na^+ da solução do sulfato de sódio gerando a diminuição na resistência mecânica e por consequência, na durabilidade.

Na solução de sulfato de magnésio, a AC não apresentou diferença significativa em relação à referência ao 6.º ciclo, apresentando 33 MPa de resistência ao fim do 6.º ciclo, ou seja, aumento de 4% de resistência em comparação à resistência inicial e perda de 8% em relação à referência. Isto mostra que seria necessário um maior número de ciclos agressivos para que fosse possível avaliar o ataque e a interferência observada na resistência da AC ao sulfato de magnésio. A perda de resistência atribuída a AG é explicada pela troca catiônica realizada entre a solução agressiva (cátion Mg^+) com os compostos da argamassa (cátion Ca^{++}). Perdas de resistências mecânicas também foram observadas por Bakharev (2005a) para diferentes tipos de

geopolímeros fabricados com cinza volante em soluções de sulfatos de sódio e magnésio a 5% de concentração durante um período de 5 meses.

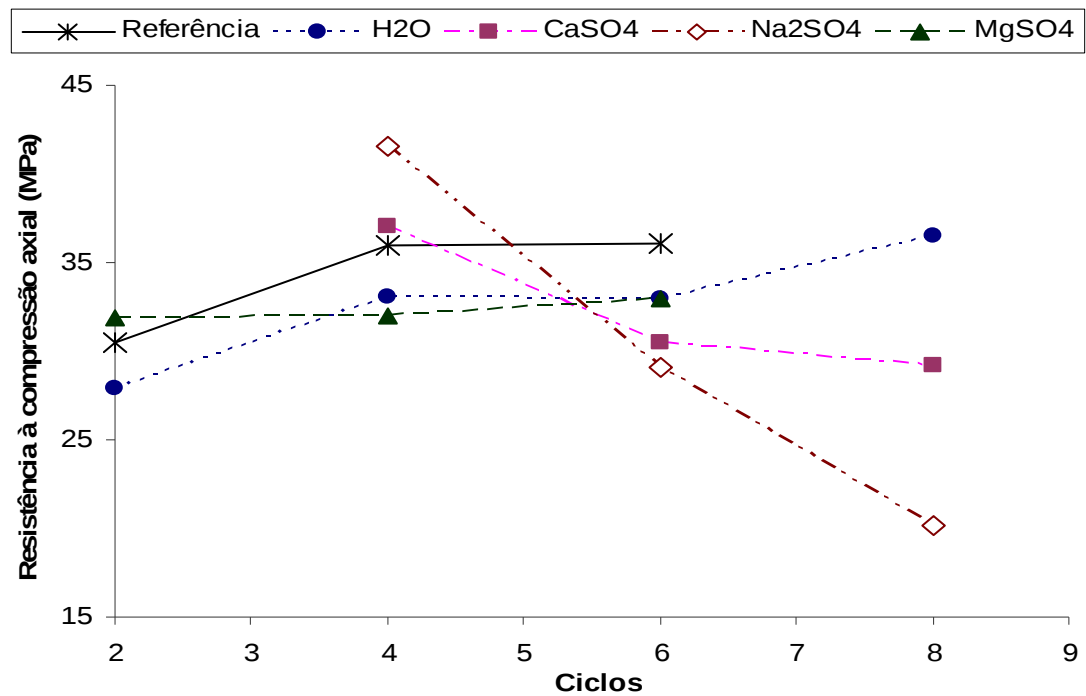


Figura 4.27 - Resistência à compressão em AC em função da ciclagem.

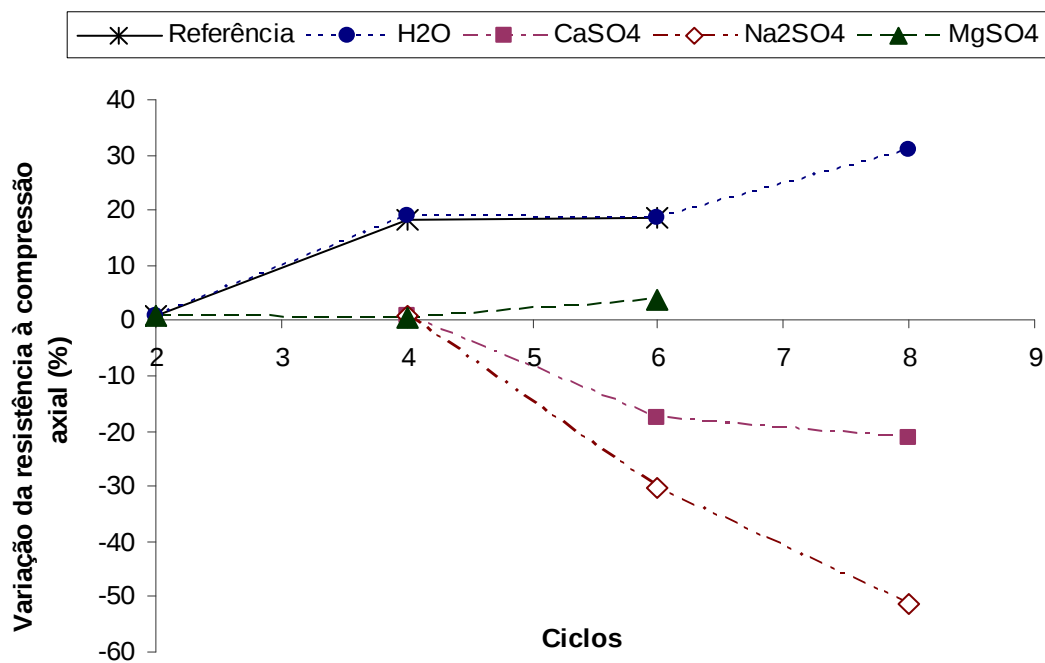


Figura 4.28 - Variação da resistência à compressão da AC em função da ciclagem.

Em resumo, a AG demonstrou melhor desempenho do que a AC na ciclagem agressiva por sulfato de sódio. Isto já esperado, pois, a AG é à base de compostos de sódio estabelecendo assim, um equilíbrio químico. A AC apresentou melhor desempenho em contato com o sulfato de cálcio e com o sulfato de magnésio. Já era esperado que a AC apresentasse melhor desempenho em contato com o sulfato de cálcio, já que em sua composição o cimento possui cálcio. No sulfato de magnésio, como já explicado, houve uma troca catiônica entre a solução agressiva com os compostos da argamassa. Logo, em função desses fatores associados com as características do metacaulim utilizado, a resistência à compressão deveria apresentar valores reduzidos, como ocorreu.

4.7. Análises em pastas geopoliméricas

As variações apresentadas no comportamento mecânico da AG sob a ação de sulfatos de cálcio, de sódio e de magnésio podem ser compreendidas com auxílio de análises microestruturais (MEV), difrações de raios X (DRX) e por análises termodiferencial e termogravimétrica (ATD/ATG), as quais foram realizadas nas pastas geopoliméricas após o 6.º ciclo agressivo.

4.7.1. Análise microestrutural após ataque químico por sulfatos

A Figura 4.29 apresenta a morfologia da pasta geopolimérica após o 6.º ciclo de ciclagem em água. A matriz geopolimérica observada é massiva e composta por uma única fase. De acordo com Silva *et al.* (2002), a formação de uma fase única é comum, uma vez que o geopolímero é formado por sílico-aluminatos, com a formação de fases não distintas (ver item 2.3 do capítulo 2).

A matriz geopolimérica apresentou microfissuras em sua superfície, que podem explicar o comportamento negativo relativo à resistência à compressão axial (Figura 4.25). Estas fissuras são provavelmente oriundas de pressões de cristalização de produtos formados no interior da matriz, os quais podem acarretar fissuração da matriz (Dias, 2001).

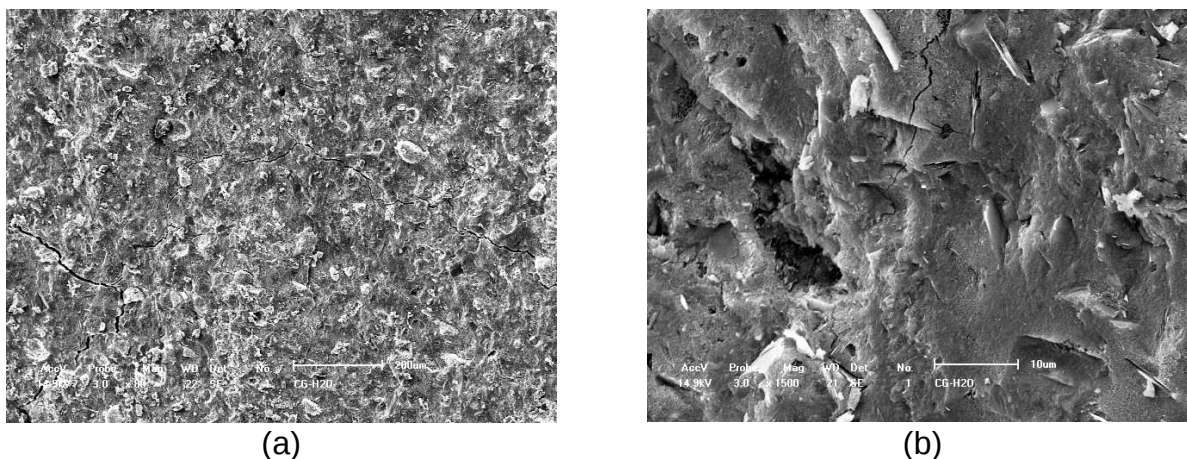


Figura 4.29 - Imagens de MEV da pasta geopolimérica em ciclagem na água após o 6.º ciclo com aumento de: (a) 80x e (b) 1500x.

A análise microestrutural realizada da pasta geopolimérica submetida ao ataque de sulfato de cálcio (Figura 4.30) mostra a formação de produtos expansivos, como o gesso e a etringita secundários. A formação destes produtos expansivos gera inicialmente, aumento de resistência. Após a completa densificação da matriz e permanência da argamassa na solução há lascamentos e fissuras, ou seja, é observada queda de resistência mecânica. É possível observar a queda de resistência mecânica pelos resultados de compressão axial (Figura 4.25). As fraturas observadas na pasta geopolimérica submetida ao ataque por sulfato de cálcio também estão diretamente ligadas à formação destes produtos (Figura 4.4).

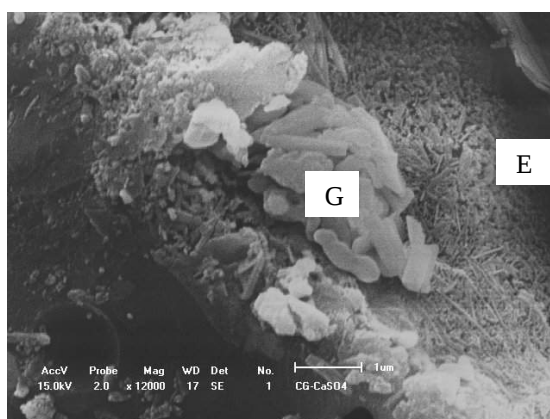


Figura 4.30 - Imagens no MEV da pasta geopolimérica na ciclagem em sulfato de cálcio com aumento de 12000x. G - cristais com forma massiva de gesso secundário; E - cristais aciculares de etringita secundária.

Nas pastas submetidas ao ataque de sulfato de sódio foi observada a formação de uma estrutura cristalina conhecida por “dente de cachorro” (Figura 4.31). Os cristais

presentes no poro da matriz geopolimérica são de barrilha ou natrão (Na_2CO_3). Cristais semelhantes a estes foram encontrados por Dias (2001).

As análises microestruturais das pastas geopoliméricas expostas ao ataque químico por sulfato de magnésio indicaram, após o 6.º ciclo agressivo, formação de gesso secundário (Figura 4.32). A formação do gesso secundário acarretou a formação de microfissuras, as quais geraram uma diminuição da resistência mecânica das AG, como pode ser observado na Figura 4.25. A morfologia do gesso secundário também está presente na natureza, como se pode observar pela Figura 4.33. A Figura 4.34 mostra a formação dos cristais de epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7[\text{H}_2\text{O}]$). Microestruturas semelhantes a estas foram obtidas por Dias (2001). Os cristais de epsomita foram formados a partir da solução do sulfato de magnésio e cristalizaram-se na superfície da pasta geopolimérica.



Figura 4.31 - Imagens no MEV da pasta geopolimérica na ciclagem em sulfato de sódio com aumento de: (a) 1200x; (b) 3000x. B - barrilha ou natrão.

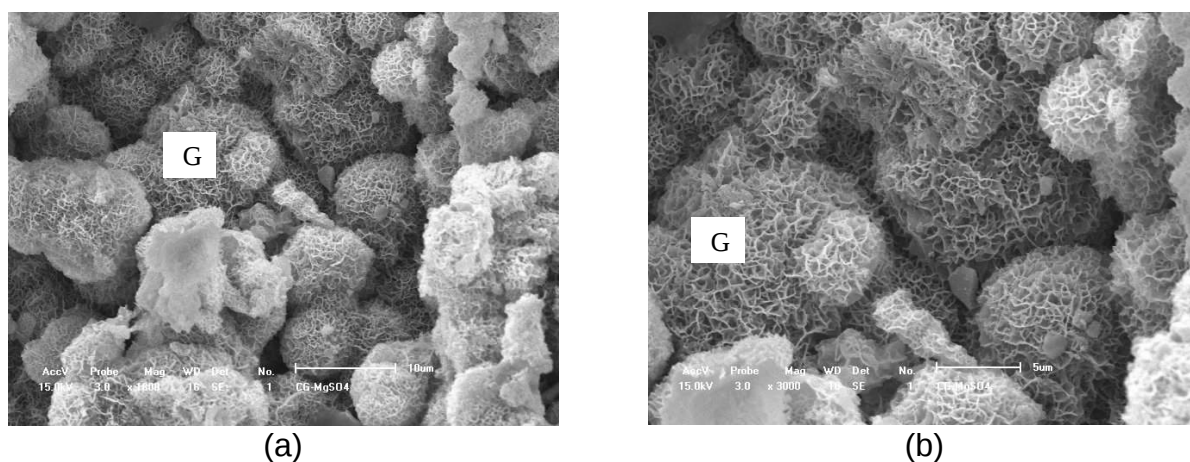
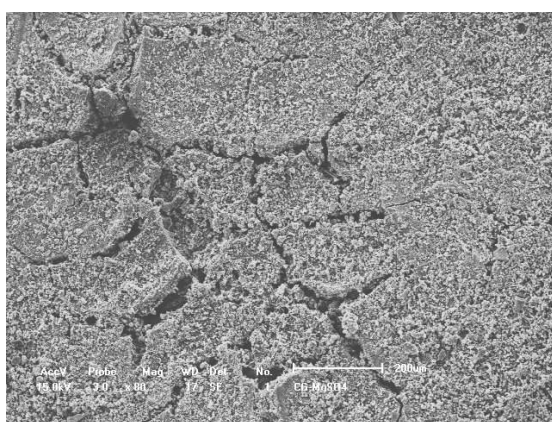


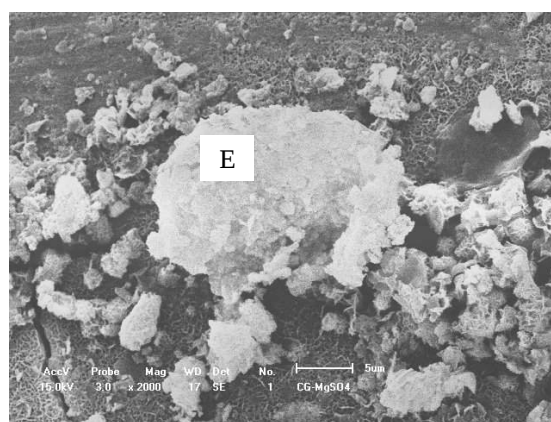
Figura 4.32 - Imagens no MEV da pasta geopolimérica na ciclagem em sulfato de magnésio com aumento de: (a) 1800x; (b) 3000x. G - gesso secundário.



Figura 4.33 - Morfologia do gesso encontrado na natureza (Webmineral, 2008).



(a)



(b)

Figura 4.34 - Imagens no MEV da pasta geopolimérica na ciclagem de sulfato de magnésio com aumento de; (a) 80x; (b) 2000x - Aparecimento de cristais esféricos de epsomita. E - epsomita.

4.7.2. Análises termodiferencial e termogravimétrica

As análises termodiferenciais e termogravimétricas das pastas geopoliméricas são apresentadas nas Figuras 4.35 a 4.38. É importante observar que o geopolímero possui estrutura química semelhante às das zeólitas cristalinas, porém, com o diferencial de ser semi-cristalino/amorfo. Sabendo disto, serão apresentadas estruturas de minerais que possuem estrutura química semelhante às encontradas nas pastas geopoliméricas.

Para a pasta geopolimérica de referência (ciclagem em água) é apresentada a Tabela 4.3 com os compostos encontrados referente ao ensaio de ATD. Na pasta geopolimérica que foi exposta à ciclagem em água (Figura 4.36), o primeiro pico endotérmico 1 posicionado na temperatura menor ou igual a 100°C, está associado à

evaporação da água capilar e adsorvida pelo cimento geopolimérico (Silva, 2000). O pico endotérmico 2, situado na temperatura entre 100 e 200°C é referente à perda de água estrutural da illita. No pico endotérmico 3, a estrutura do geopolímero assemelha-se à estrutura de algumas zeólitas, tais como a gismondina, a stilbita e a yugawaralita, as quais possuem perda de água na faixa de temperatura de 250 a 400°C (Ramachandran, 2001). O pico endotérmico 4, situado na faixa de temperatura de 400 a 600°C é referente à perda de água da laumonita, da faujasita-Na ou da natrolita. O último pico endotérmico 5 está associado à perda de água da analcima, da erionita ou da ofretita. A pasta geopolimérica apresentou umidade inicial de 3,7% e, ao fim do ensaio de ATG, apresentou perda ao fogo de 14,6% devido à decomposição dos produtos presentes no geopolímero.

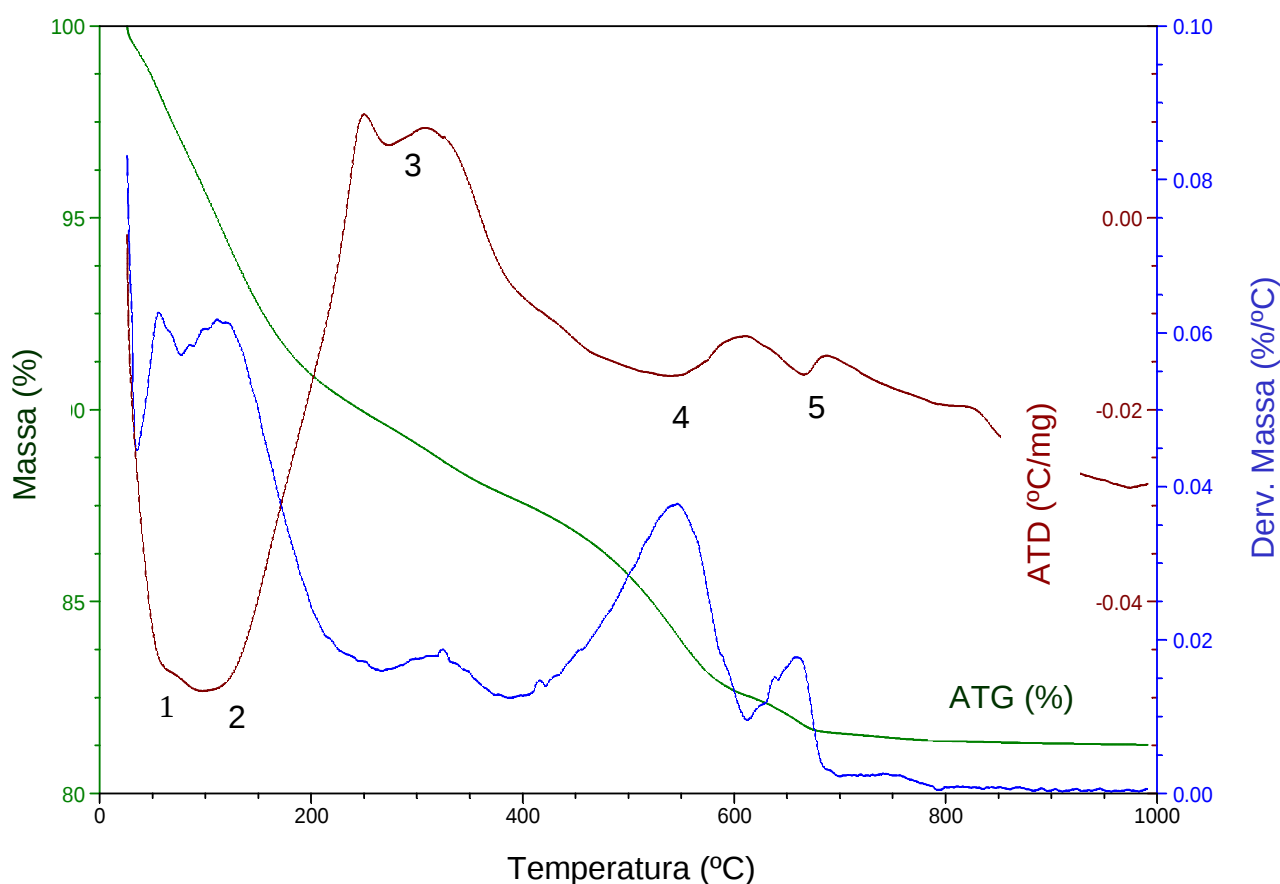


Figura 4.35 - Curvas de ATD/ATG da pasta geopolimérica submetida à ciclagem em água.

Tabela 4.3 - Estruturas químicas de composição semelhante às encontradas na pasta geopolimérica submetida à ciclagem em água

Número	Faixa de temperatura	Composição química	Fórmula química
1	$\geq 100^{\circ}\text{C}$	Água capilar e adsorvida	H_2O
2	100 a 200°C	Ilita	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$
3	250 a 400°C	Gismondina	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$
		Stilbita	$\text{NaCa}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 30(\text{H}_2\text{O})$
		Yugawaralita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
4	400 a 600°C	Laumonita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
		Faujasita-Na	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3, 5[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$
		Natrolita	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
5	600 a 700°C	Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
		Erionita-K	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)2[\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$
		Erionita-Na	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})2[\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$
		Ofretita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})2, 5[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$

A ATD realizada nas pastas geopoliméricas submetidas ao ataque agressivo de sulfato de cálcio (Figura 4.36) apresentou a alteração de apenas um produto formado em comparação à pasta geopolimérica submetida à ciclagem em água (pasta de referência) como apresenta a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Estruturas químicas de composição semelhante às encontradas na pasta geopolimérica submetida ao ataque por sulfato de cálcio

Número	Faixa de temperatura	Composição química	Fórmula química
1	$\geq 100^{\circ}\text{C}$	Água capilar e adsorvida	H_2O
2	100 a 150°C	Gesso secundário	$\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
3	250 a 400°C	Gismondina	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$
		Stilbita	$\text{NaCa}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 30(\text{H}_2\text{O})$
		Yugawaralita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
4	400 a 600°C	Laumonita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
		Faujasita-Na	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3, 5[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$
		Natrolita	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
5	600 a 700°C	Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
		Erionita-K	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)2[\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$
		Erionita-Na	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})2[\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$
		Ofretita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})2, 5[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$

O pico endotérmico 2 mostra a perda de água do gesso secundário, que pode ser observado na micrografia mostrada na Figura 4.30. Segundo Ramachandran (2001), o gesso secundário possui decomposição entre as temperaturas de 100 e 150°C. A pasta geopolimérica apresentou umidade inicial de 5,63%, e ao fim do ensaio de ATG, apresentou perda ao fogo de 15,62% devido à decomposição dos produtos formados no geopolímero, antes e após o ataque químico.

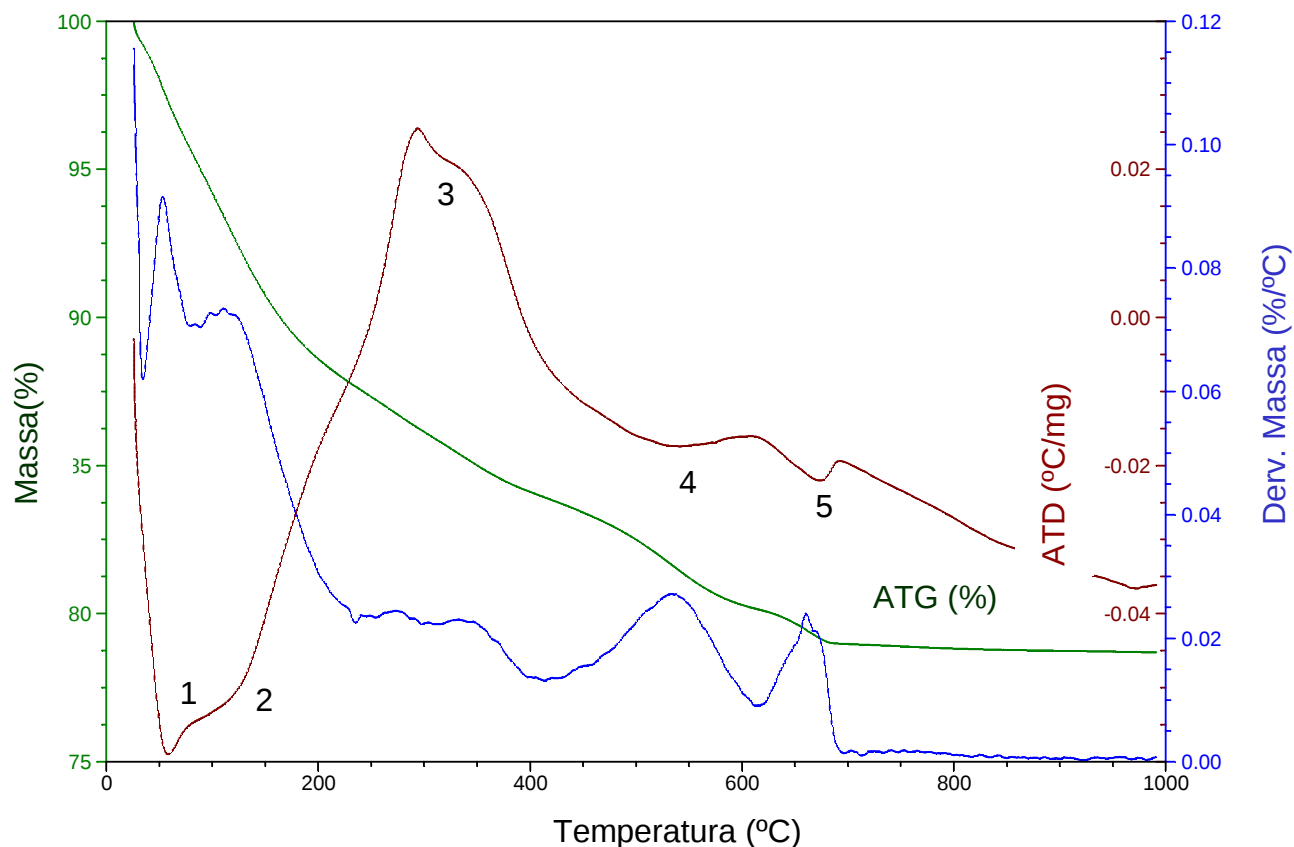


Figura 4.36 - Curvas de ATD/ATG da pasta geopolimérica submetida ao ataque por sulfato de cálcio.

A ATD realizada nas pastas geopoliméricas submetidas ao ataque agressivo por sulfato de sódio (Figura 4.37) apresentou a alteração dos picos 2 e 3, em comparação à pasta geopolimérica submetida à ciclagem em água (pasta de referência), como apresenta a Tabela 4.5. O pico endotérmico 2 situado na faixa de temperatura de 100 a 150°C é referenciado como a faixa de perda de água do gesso secundário. O pico endotérmico 3, situado na faixa de temperatura de 280 a 300°C refere-se à decomposição da anidrita. A pasta geopolimérica apresentou umidade inicial de 6,25%

e ao fim do ensaio de ATG, apresentou perda ao fogo de 14,38% de massa devido à decomposição dos produtos formados no ataque químico por sulfato de sódio.

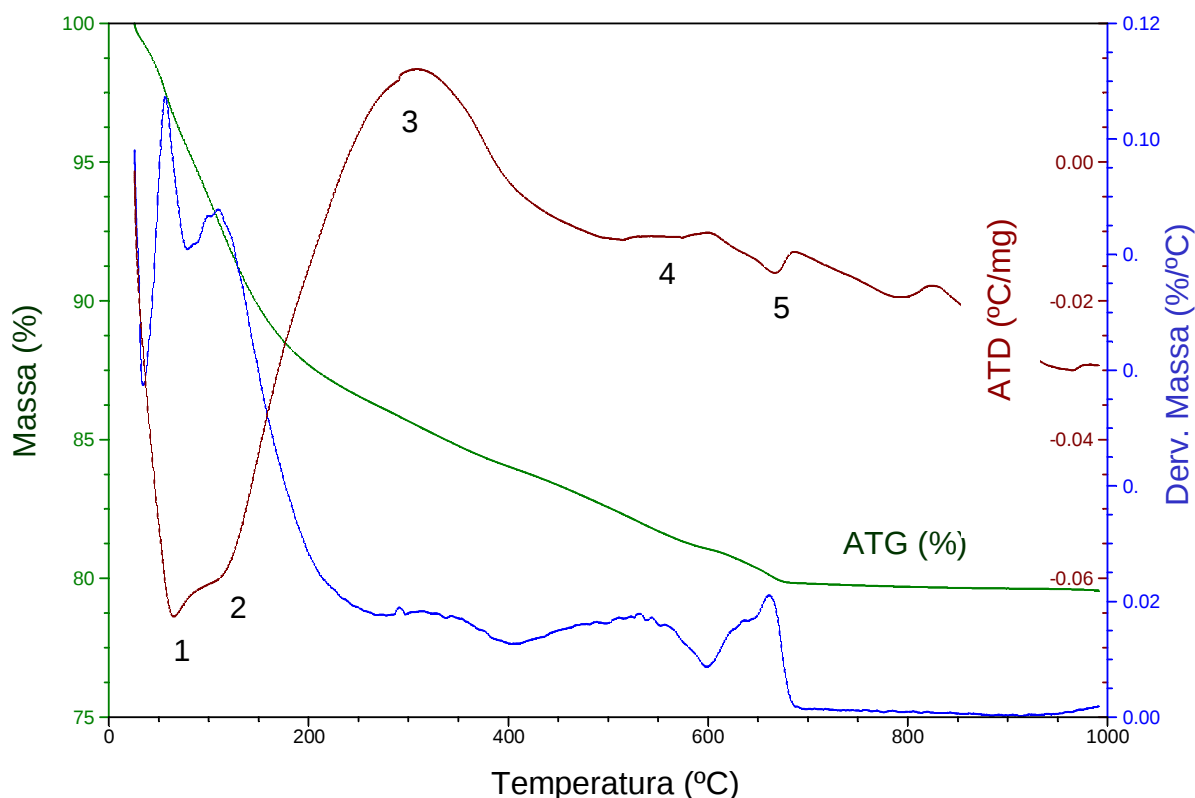


Figura 4.37 - Curvas de ATD/ATG da pasta geopolimérica submetida ao ataque de sulfato de sódio.

Tabela 4.5 - Estruturas químicas de composição semelhante às encontradas na pasta geopolimérica submetida ao ataque por sulfato de sódio

Número	Faixa de temperatura	Composição química	Fórmula química
1	$\geq 100^{\circ}\text{C}$	Água capilar e adsorvida	H_2O
2	100 a 150°C	Gesso secundário	$\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
3	280 a 300°C	Anidrita	CaSO_4
4	400 a 600°C	Laumonita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
		Faujasita-Na	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3, 5[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$
		Natrolita	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
5	600 a 700°C	Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
		Erionita-K	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)2[\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$
		Erionita-Na	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})2[\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$
		Ofretita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})2, 5[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$

A curva de DTA/TGA apresentada na Figura 4.38 é referente à pasta geopolimérica submetida ao ataque agressivo de sulfato de magnésio. A análise diferenciou-se nos picos de número 2 e 3 em comparação à pasta de referência como pode ser observado na Tabela 4.6.

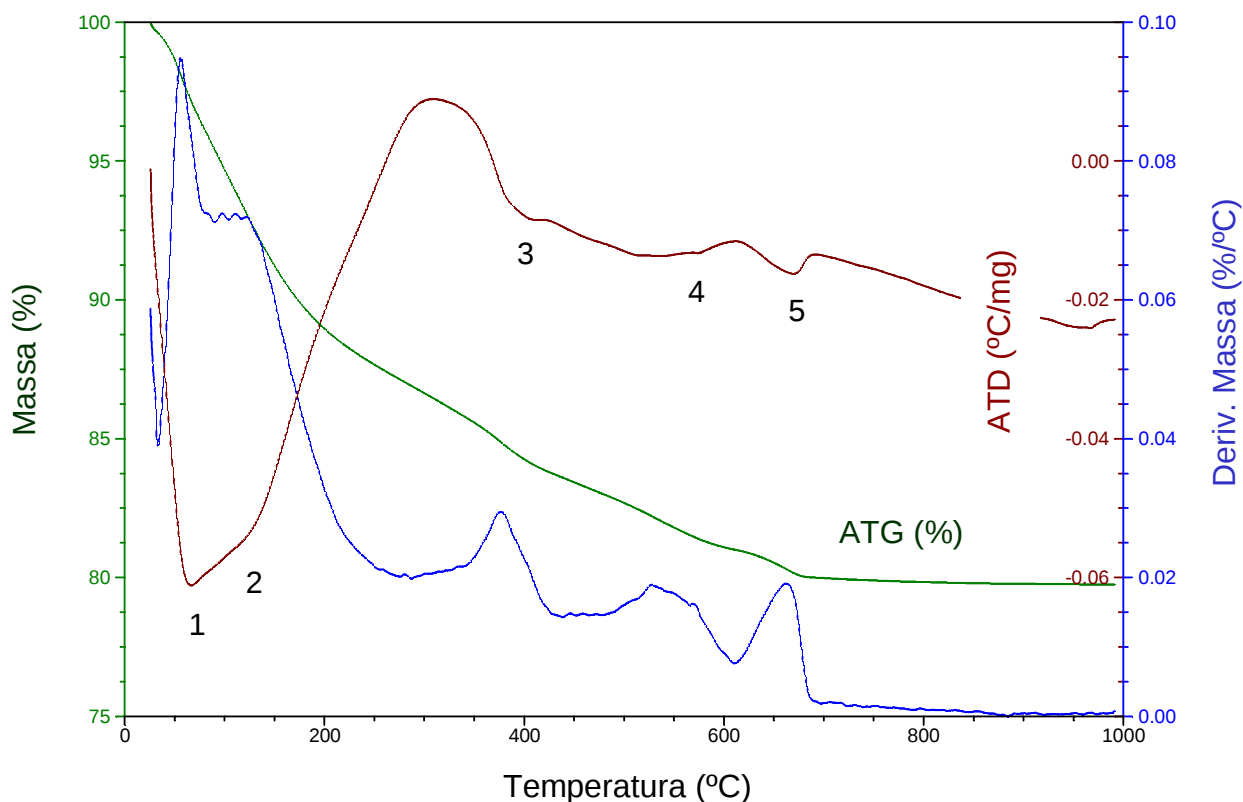


Figura 4.38 - Curvas de ATD/ATG da pasta geopolimérica submetida ao ataque de sulfato de magnésio.

Tabela 4.6 - Estruturas químicas de composição semelhante às encontradas na pasta geopolimérica submetida ao ataque por sulfato de magnésio.

Número	Faixa de temperatura	Composição química	Fórmula química
1	$\geq 100^{\circ}\text{C}$	Água capilar e adsorvida	H_2O
2	100 a 150°C	Gesso secundário	$\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
3	350 a 420°C	Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
4	400 a 600°C	Laumonita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
		Faujasita-Na	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3, 5[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$
		Natrolita	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
5	600 a 700°C	Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
		Erionita-K	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)2[\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$
		Erionita-Na	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})2[\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$
		Ofretita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})2, 5[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$

O pico endotérmico 2 situado na faixa de temperatura de 100 a 150°C, refere-se como a faixa de perda de água do gesso secundário. (Ramachandran, 2001). O pico endotérmico 3, na faixa de temperatura de 350 a 420°C, refere-se à desidroxilação da brucita (Ramachandran, 2001). A pasta geopolimérica apresentou umidade inicial de 5,25% e, ao fim do ensaio de ATG, apresentou perda ao fogo de 15,25% devido à decomposição dos produtos formados no geopolímero, antes e após o ataque químico.

Em resumo, foi observada a presença de produtos expansivos em todas as análises das pastas submetidas às soluções sulfatadas. O gesso secundário, que é um produto expansivo (Figura 5.30), foi observado nas pastas de sulfato de cálcio, de sódio e de magnésio. Além deste composto, foi observada a formação de brucita no ataque químico por sulfato de magnésio que também possui caráter expansivo.

4.7.3. Difração de raios X

A análise de difração de raios X da pasta de referência (pasta geopolimérica submetida à ciclagem em água) encontra-se ilustrada na Figura 4.39. Foram observados os mesmos minerais do difratograma do metacaulim (Figura 2.2), porém, com picos menos intensos de quartzo (SiO_2). Observou-se a contaminação por anatásio (TiO_2) assim como, pode-se confirmar a presença da illita ($[(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}]_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}([\text{OH}]_2, [\text{H}_2\text{O}])$), a qual já havia sido identificada pela ATD (Figura 4.35) e, a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5[\text{OH}]_4$). Como já citado, o geopolímero é intimamente influenciado pela qualidade de suas matérias-primas. Produtos de origem calcinada geram melhores resistências do que os de origem não calcinada. Sabe-se que a caulinita presente no metacaulim é referente à queima ineficiente da argila. Com a alta cristalinidade apresentada pelo difratograma do metacaulim e pela grande quantidade de caulinita observada na pasta geopolimérica de referência, é notada a baixa qualidade do metacaulim utilizado, sendo de baixa reatividade para fins de geopolimerização. Skaf (2008) analisou o DRX de uma pasta geopolimérica formada por metacaulim com a presença de caulinita e observou que após a ativação alcalina, a caulinita entrou em possível reação com os componentes ativadores e não apareceu na identificação.

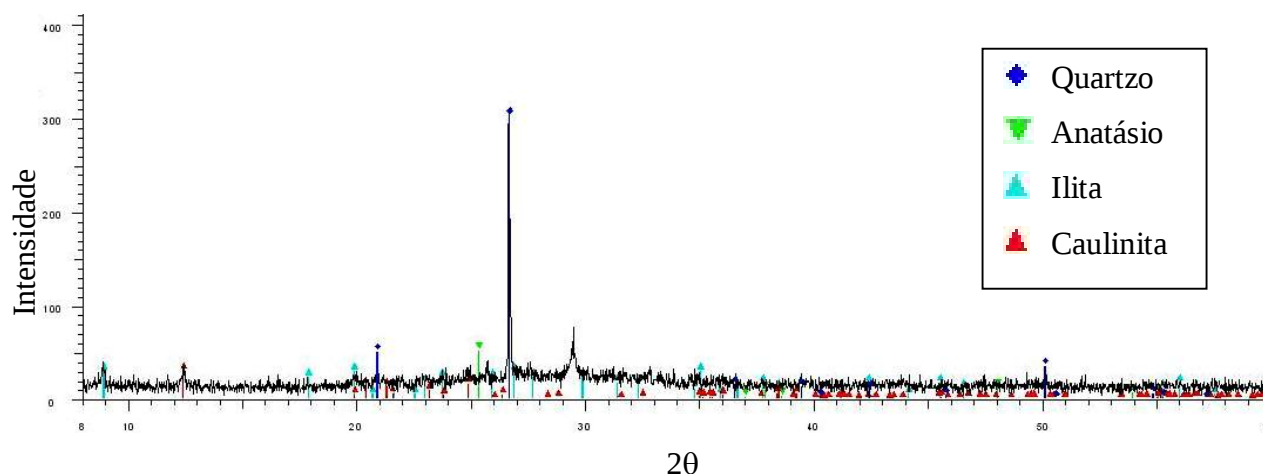


Figura 4.39 - Difratoograma de raios X da pasta geopolimérica submetida à ciclagem em água.

A Figura 4.40 mostra o difratograma da pasta geopolimérica que sofreu ataque agressivo por sulfato de cálcio. Observa-se que o mineral anatásio foi completamente lixiviado ao fim do 6.^o ciclo agressivo, assim como houve uma significativa redução na intensidade do pico de quartzo (2θ igual a 27°) em comparação ao difratograma de referência (Figura 4.39). As fases presentes no 6.^o ciclo foram o quartzo, a ilita e a caulinita. Como já observado na pasta de referência, a presença da caulinita é ligada a baixa qualidade do metacaulim utilizado. A AG apresentou, para esta solução agressiva, pior desempenho em comparação à AC.

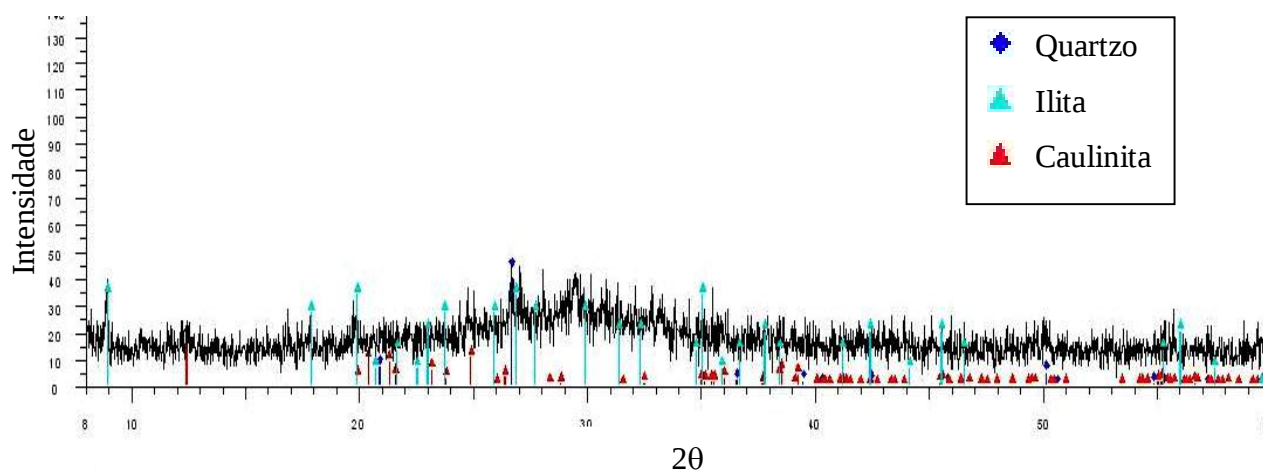


Figura 4.40 - Difratoograma de raios X da pasta de geopolímero submetida ao ataque agressivo por sulfato de cálcio.

O difratograma da pasta geopolimérica que sofreu ataque agressivo por sulfato de sódio é mostrado na Figura 4.41. Observa-se que a caulinita foi completamente lixiviada ao fim do 6.^o ciclo agressivo, provavelmente porque reagiu com a solução

sulfatada. As fases presentes foram o quartzo, anatásio e ilita. Esta solução agressiva foi a que a AG apresentou melhor desempenho do que a AC.

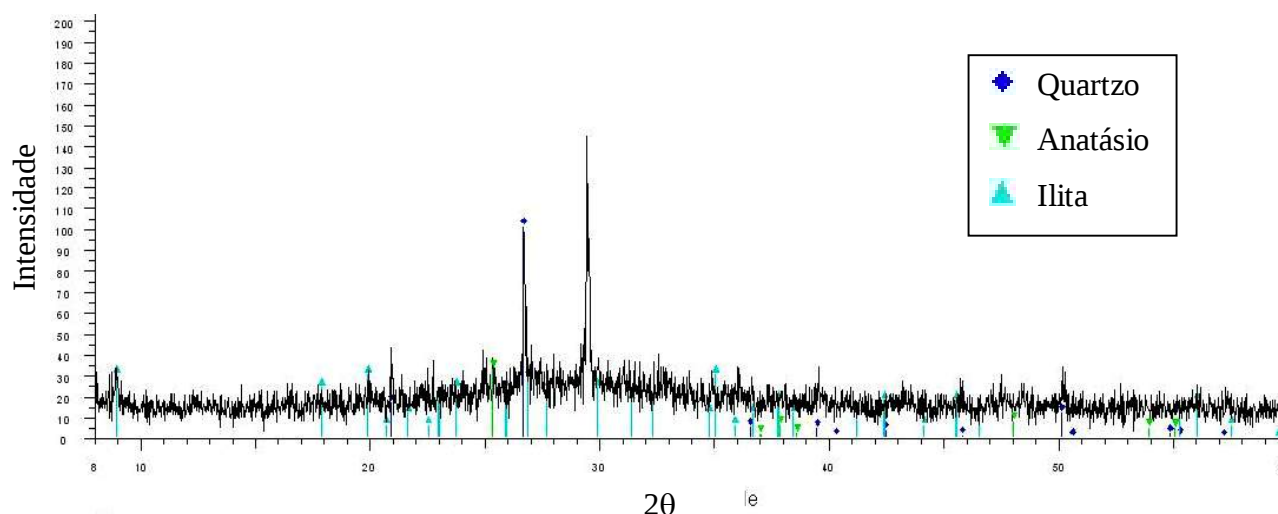


Figura 4.41 - Difratoograma de raios X da pasta geopolimérica submetida ao ataque agressivo por sulfato de sódio.

O difratograma da pasta geopolimérica que sofreu ataque agressivo por sulfato de magnésio é mostrado na Figura 4.42. Observa-se o mesmo comportamento das pastas geopoliméricas submetidas ao ataque por sulfato de sódio. A caulinita foi completamente lixiviada, pois, possivelmente reagiu com a solução sulfatada. Observou-se ainda a presença de quartzo e anatásio. A AG apresentou, para esta solução agressiva, pior desempenho em relação à AC.

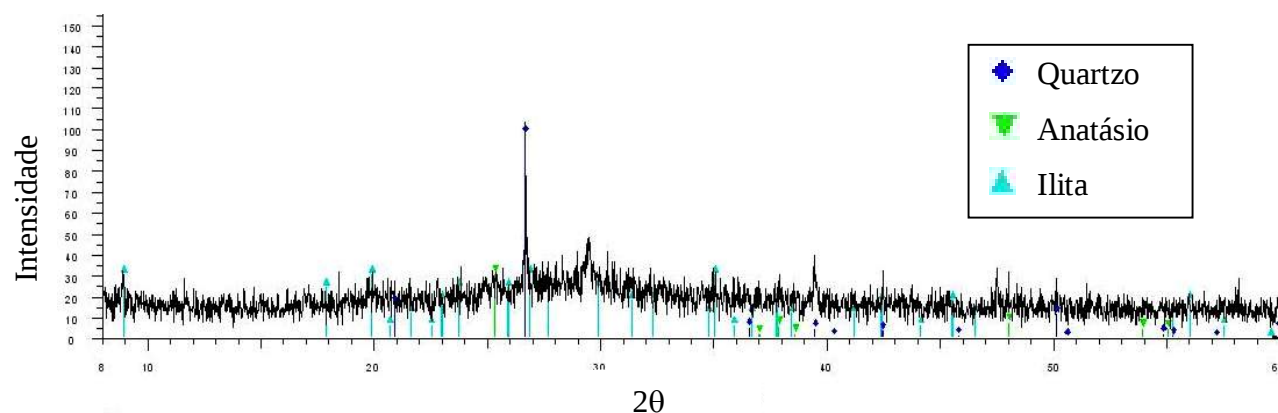


Figura 4.42 - Difratoograma de raios X da pasta de geopolímero submetida ao ataque agressivo por sulfato de magnésio.

Pelas análises de DRX foi possível observar o alto teor de cristalinidade do metacaulim (Figura 3.2) e da pasta geopolimérica de referência (Figura 4.39). Por ser um material de estrutura semi-cristalina/amorfa, era esperado que, no difratograma da

pasta de referência fosse obtido um halo difuso ou, com baixa cristalinidade (Khale *et al.*, 2007). O mau desempenho deste geopolímero em questão é atribuído, portanto, a utilização do metacaulim, com alto teor de cristalinidade.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos no programa experimental, foram obtidas as seguintes conclusões:

- na análise visual da degradação da AC observou-se que o sulfato de magnésio foi o mais agressivo, modificando a superfície da argamassa. Já para a AG não foi observada visual degradação em nenhuma das soluções sulfatadas. Todas as pastas geopoliméricas, para todas as soluções sulfatadas e em ciclagem em água, apresentaram fissuras e fraturas;
- o pH analisado para ambas as argamassas em todas as soluções, ao fim de 10 dias, apresentou elevada variação, com exceção da solução de ciclagem em água para a AC. Isto foi devido à lixiviação da solução alcalina, componente do geopolímero, para a água de cura devido a baixa geopolimerização;
- foi observado ganho de massa para ambas as argamassas expostas as soluções agressivas de sulfato de cálcio e sódio e também, para as argamassas que sofreram ciclagem em água, porém, em todas as análises, foi observado que a AG possuía maior ganho de massa. Já para o sulfato de magnésio, foi observado perda de massa apenas para a AG;
- o índice de vazios da AG exposta ao sulfato de magnésio apresentou-se menor que a AC. Já para as soluções de sulfato de cálcio e sódio não foi observada diferença significativa entre a AG e AC. Para a ciclagem em água, a AG apresentou maior índice de vazios para o 6.º ciclo;
- a massa específica de ambas as argamassas não demonstraram diferenças significativas de acordo com análise estatística (ANOVA) para todas as soluções agressivas água/sulfato;
- A AC de referência apresentou maior resistência a compressão do que a AG de referência;
- no ataque químico por sulfatos de cálcio a 10%, a AG demonstrou maior perda de resistência mecânica em comparação à AC. Para o sulfato de sódio a 10%, a AG apresentou maior resistência mecânica em comparação à AC. Já para o sulfato de magnésio a 10%, a AG apresentou maior perda de resistência ao fim do 6º ciclo;

- as análises microestruturais, assim como as análises térmicas, mostraram os produtos de reação formados pelo ataque agressivo por sulfatos. Foi notada a grande formação de produtos expansivos nas pastas geopoliméricas;
- as difrações de raios X mostraram que o metacaulim utilizado, com alta cristalinidade, é impróprio para fins de geopolimerização demonstrando baixa reatividade, o que influenciou diretamente no desempenho da AG.

De um modo geral, estes resultados mostram que a AG não apresentou desempenho satisfatório para ambientes altamente sulfatados (sulfatos de cálcio e de magnésio). Já para o sulfato de sódio, a AG apresentou bom desempenho em comparação a AC.

6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo por base os resultados aqui apresentados para este estudo, são feitas as seguintes recomendações:

- estudar o comportamento do cimento geopolimérico manufaturado com outros tipos de metacaulim de baixa cristalinidade de modo a garantir resistência mecânica superior;
- estudar o comportamento de outros geopolímeros em soluções que atacam os materiais cimentícios, tais como: sulfato de potássio, sulfato de amônia, ácidos fórmicos, ácidos lácticos, entre outros;
- estudar a incorporação de resíduos no cimento geopolimérico a fim de caracterizar seu comportamento em parâmetros de durabilidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aïtcin, P. C. (2000) *Cements of yesterday and today: concrete of tomorrow*, Cement and Concrete Research, V. 30, p. 1349-1359.
- Al-Akhras, N. M. (2006) *Durability of metakaolin concrete to sulfate attack*, Cement and Concrete Research, V. 36, p. 1727-1734.
- Albers, A. P. F.; Melchiades, F. G.; Machado, R.; Baldo, J. B.; Boschi, A. O. (2002) *Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X*. Cerâmica, V. 48, p. 34-37.
- American Concrete Institute (2001) Committee 201.2R. *Guide to durable concrete*. ACI Manual of Concrete Practice, Detroit, 41 p.
- American Society for Testing and Materials (1995) *Standard practice for use of apparatus for the determination of length change of hardened cement paste, mortar, and concrete*. ASTM C 1012. Philadelphia.
- American Society for Testing and Materials (2004) *Standard test method for length change of hydraulic-cement mortars exposed to sulfate solution*. ASTM C 1012-04.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1982) *Areia normal para ensaio de cimento*: NBR 7214, Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1987) *Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica*: NBR 9778, Rio de Janeiro.

- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1994) *Moldagem e cura de corpos-de-prova de concreto cilíndricos ou prismáticos*: NBR 5738, Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1994) *Concreto - ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos*: NBR 5739, Rio de Janeiro.
- Bakharev, T. (2005a) *Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions*. Cement and Concrete Research, v. 35, p. 1233-1246.
- Bakharev, T. (2005b) *Resistance of geopolymer materials to acid attack*. Cement and Concrete Research, v. 35, p. 658-670.
- Balaguru, P; Kurtz, S.; Rudolph, J. (1997) *Geopolymer for repair and rehabilitation of reinforced concrete beams*. Rutgers The State University of New Jersey, Piscataway, NJ, 6 p.
- 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.
- CDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Center) *Trends on line - A compendium of data on global change*. <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/emis/bra.htm> acesso em 08/2007.
- Cheng, T. W.; Chiu, J. P. (2003) *Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag* Minerals Engineering, V. 16, p. 205-210.
- Costa, R. M. (2004) *Análise de propriedades mecânicas do concreto deteriorado pela ação de sulfato mediante utilização do UPV*. Tese (Doutorado) - Minas Gerais,

MG. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 246 p.

Costa, J. S. da; Martins, C. A.; Baldo, J. B. (2006) *Análise da absorção de água por imersão em argamassa com reciclado da indústria cerâmica*. 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Paraná, Brasil.

Coutinho, J. S. (2001) *Ataque por sulfatos*. Durabilidade. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 12 p.

Davidovits, J. (1982) *Mineral polymers and methods of making them*. US Patent 4.349.386.

Davidovits, J. (1991) *Geopolymer: inorganic polymeric new materials*. Journal of Thermal Analysis, v. 37, p. 1633-1656.

Davidovits, J. (1994a) *Properties of geopolymer cements*. Journal of Materials Education, V. 16, p. 91-139.

Davidovits, J. (1994b) *Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement*. First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials. KIEV, Ucrânia, 19 p.

Davidovits, J. (1999) *Chemistry of geopolimeric systems, terminology*. Proceedings of the geopolymer '99 International conference. Saint-Quentin, p.9-40.

Davidovits, J. (2001) *The Pyramids An Enigma Solved*. Ed. 2, 427 p.

Davidovits, J. (2002a) *30 Years of successes and failures in geopolymer applications. Market Trends and Potential Breakthroughs*. Geopolymer 2002 International Conference. Melbourne. Australia, 16 p.

- Davidovits, J. (2002b) *Environmentally driven geopolymer cement applications*. Geopolymer 2002 International Conference. Melbourne. Australia, 9 p.
- Dias, D. P.; Thaumaturgo, C. (2000) *Avaliação da aderência entre barras lisas de aço e concretos geopoliméricos*. Simpósio Matéria 2000 (NOTIMAT 2000) - Materiais & Energia: O Desafio do Terceiro Milênio, 2000, Rio de Janeiro-RJ. Anais de Resumos e Programação Geral, 15 p.
- Dias, D. P. (2001) *Cimentos geopoliméricos: estudo de agentes químicos agressivos, aderência e tenacidade à fratura*. Tese (Doutorado) - Rio de Janeiro-RJ, Instituto Militar de Engenharia - IME, 216 p.
- Duxson, P.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Mallicoat, S. W.; Kriven, W. M.; Deventer, J. S. J. (2005) *Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties*. Colloids and Surfaces A., p. 47-50.
- Ferraris, C. F.; Clifton, J. R.; Stutzman, P. E.; Garboczi, E. J. (1997) *Mechanisms of degradation of Portland cement-based systems by sulfate attack* Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems, K.L. Scrivener, J.F. Young (Eds.), London, p. 185-192.
- Gonçalves, J. P. (2005) *Desenvolvimento e caracterização de concretos de baixo impacto ambiental e contendo argila calcinada e areia artificial*. Tese (Doutorado) - Rio de Janeiro-RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE/UFRJ, 273 p.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) Contas Nacionais Trimestrais- Indicadores de Volume e Valores Correntes. Acesso em 08/2008.
- Isaia, G. C. (2005) *Concreto: ensino, pesquisas e realizações* - São Paulo-SP, IBRACON, V. 1 e 2, 1600 p.

- John, V. M. (2000) *Reciclagem de resíduos na construção civil - contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento*. Tese (livre docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo - São Paulo-SP, 102 p.
- Khale, D.; Chaudrari, R. (2007) *Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review*. Journal of Materials Science, V.42, p. 729-746.
- Lea, F. C.; Hewlett, P. C. (1998) *Lea's chemistry of cement and concrete*, Ed. 4, Butterworth Heinemann, U.K., 1092 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, p. 90-92.
- Mehta, K. (2001) *Reducing the environmental impact of concrete*. ACI Concrete International, V. 23, p. 61-66.
- 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.
- Nicholson, C.; Fletcher, R.; Miller, N.; Stirling, C.; Morris, J.; Hodges, S.; Mackenzie, K.; Schmücker, M. (2005) *Building innovation through geopolymer technology*. Chemistry in New Zealand, p. 3.
- Osório, P. D. L. (2006) *Concepção de um saferoom anti-tornado em betão geopolimérico*. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Minho, Portugal, 228 p.
- 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, 12 p.

- Pinto, A. T. (2004) *Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metaucalino*. Tese (Doutorado) - Universidade do Minho, Portugal, 456 p.
- Provis, J. L. (2006) *Modeling the formation of geopolymers*. Tese (Doutorado) – University of Melbourne, 283 p.
- Ramachandran, V. S. (2001) *Thermal analysis*. In Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology - Principles, Techniques and Applications. Institute for Research in Construction. National Research Council of Canada - Canada, 691 p.
- Roy, D. M. (1999) *Alkali-activated cements: Opportunities and challenges*. Cement and Concrete Research, V. 29, p. 249-254.
- Santhanam, M.; Cohen, M. D.; Olek, J. (2001) *Sulfate attack research - whither now?* Cement Concrete Research, V. 31, p. 845-851.
- Santhanam, M.; Cohen, M. D.; Olek, J. (2003) *Mechanism of sulfate attack: a fresh look part 2. Proposed mechanisms*. Cement Concrete Research, V. 33, p. 341-346.
- 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.
- Silva, F. J; Oliveira, M. C. de; Machado, M. V. S.; Duarte, F. P.; Thaumaturgo, C. (2002) *Cimentos geopoliméricos*. Revista Matéria, V. 7, N. 3.
- Silva Junior, R. S.; Moura, M. A. L.; Meixner, F. X.; Kormann, R.; Lyra, R. F. F. (2004) *Estudo da concentração de CO₂ atmosférico em área de pastagem na região amazônica*, Revista Brasileira de Geofísica, V. 22, p. 259-270.

- 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.
- Skalny, J.; Marchand, J.; Odler, I. (2002) *Sulfate attack on concrete*. Publicado por Taylor e Francis, 217 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, 124 p.
- Souza, R. B (2006) *Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - Método de ensaio acelerado*. Dissertação (Mestrado) - São Paulo-SP, Escola Politécnica, USP, 131 p.
- Torgal, F. P.; Castro-Gomes, J. P.; Jalali, S. (2005a) *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. (2005b) *Cimento Portland versus ligantes geopoliméricos: considerações econômicas Sobre as implicações do mercado do carbono no custo dos betões*. Engenharia' 2005 Inovação e Desenvolvimento, 3ª Conferência de Engenharia, Covilhã, Universidade da Beira Interior – Portugal, 4p.
- Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J.; Schwartzman, A. (1998) *The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics*. Minerals Engineering, V. 12, p. 75-91.

Walah, 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.

Webmineral (www.webmineral.com/specimens/Gypsum.jpg) Acesso em 11/2008.

Yunsheng, Z.; Wei, Z.; Qianli, C.; Lin, C. (2007) *Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer*. Journal of Hazardous Materials, V. 143, p. 206-213.

ANEXO A: ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

São apresentados, neste anexo, os valores de F calculados (F_c) nas análises de variância realizadas no estudo de degradação das argamassas geopolimérica e convencional. São apresentados, ainda, os valores de graus de liberdade dos tratamentos (GL_T) e dos resíduos (GL_R) assim como, os limites unilaterais de F (F_t) ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Para as tabelas apresentadas a seguir foram utilizadas as seguintes abreviações apresentadas na Tabela A.

Tabela A - Abreviações utilizadas para as análises estatísticas

Sigla	Significado
AGREF	argamassa geopolimérica de referência
AGH ₂ O	argamassa geopolimérica submetida à ciclagem em água
AGCS	argamassa geopolimérica submetida à ciclagem por sulfato de cálcio
AGSS	argamassa geopolimérica submetida à ciclagem por sulfato de sódio
AGSM	argamassa geopolimérica submetida à ciclagem por sulfato de magnésio
ACREF	argamassa convencional de referência
ACH ₂ O	argamassa convencional submetida à ciclagem em água
ACSC	argamassa convencional submetida à ciclagem por sulfato de cálcio
ACSS	argamassa convencional submetida à ciclagem por sulfato de sódio
ACSM	argamassa convencional submetida à ciclagem por sulfato de magnésio

Tabela A.1 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de variação de massa nas argamassas geopoliméricas e convencionais.

Característica	GL_T	GL_R	F_c	F_t
Variação de massa (3.º ciclo)	7	56	77,04	3,32
Variação de massa (4.º ciclo)	7	56	7,54	3,32
Variação de massa (5.º ciclo)	7	56	27,23	3,32
Variação de massa (6.º ciclo)	7	56	6,97	3,32
Variação de massa (7.º ciclo)	5	40	14,99	4,46
Variação de massa (8.º ciclo)	5	42	15,04	4,46

Tabela A.2 - Comparação das médias, para o 3.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Variação de massa (3.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGREF	0,52	-	-
AGSC	0,99	-0,46	sim
AGSS	1,01	-0,48	sim
AGSM	0,56	-0,04	não
ACREF	0,11	-	-
ACSC	0,22	-0,10	não
ACSS	0,10	0,01	não
ACSM	0,62	-0,51	sim
AGSC	0,99	-	-
ACSC	0,22	-0,77	sim
AGSS	1,01	-	-
ACSS	0,10	-0,91	sim
AGSM	0,56	-	-
ACSM	0,62	0,06	não

Tabela A.3 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Variação de massa (4.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGREF	0,38	-	-
AGSC	0,25	0,13	não
AGSS	0,57	-0,47	sim
AGSM	0,57	-0,04	não
ACREF	0,16	-	-
ACSC	0,17	0,00	não
ACSS	0,42	-0,26	não
ACSM	0,56	-0,42	sim
AGSC	0,25	-	-
ACSC	0,17	-0,08	não
AGSS	0,57	-	-
ACSS	0,42	-0,15	não
AGSM	-0,07	-	-
ACSM	0,58	0,64	sim

Tabela A.4 - Comparação das médias, para o 5.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Variação de massa (5.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGREF	0,63	-	-
AGSC	0,75	-0,12	não
AGSS	1,81	-1,18	sim
AGSM	-0,49	1,12	sim
ACREF	0,11	-	-
ACSC	0,44	0,04	não
ACSS	0,96	-0,49	não
ACSM	0,42	0,05	não
AGSC	0,75	-	-
ACSC	0,44	-0,31	não
AGSS	1,81	-	-
ACSS	0,96	-0,85	sim
AGSM	-0,49	-	-
ACSM	0,42	0,91	sim

Tabela A.5 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Variação de massa (6.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGREF	0,52	-	-
AGSC	1,69	-0,69	não
AGSS	1,04	-0,03	não
AGSM	-0,18	0,58	sim
ACREF	0,11	-	-
ACSC	0,47	-0,12	não
ACSS	0,95	-0,60	sim
ACSM	0,40	-0,05	não
AGSC	1,69	-	-
ACSC	0,47	-1,23	sim
AGSS	1,04	-	-
ACSS	0,95	-0,09	não
AGSM	-0,18	-	-
ACSM	0,40	0,58	sim

Tabela A.6 - Comparação das médias, para o 7.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Variação de massa (7.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGREF	1,23	-	-
AGSC	0,66	0,57	sim
AGSS	1,01	-0,48	sim
ACREF	0,48	-	-
ACSC	0,48	0,00	não
ACSS	1,31	-0,84	sim
AGSC	0,66	-	-
ACSC	0,48	-0,18	não
AGSS	1,60	-	-
ACSS	1,31	-0,29	não

Tabela A.7 - Comparação das médias, para o 8.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Variação de massa (8.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGREF	1,04	-	-
AGSC	0,74	0,29	não
AGSS	1,48	-0,35	não
ACREF	1,49	-	-
ACSC	0,49	-0,03	não
ACSS	1,49	0,10	não
AGSC	0,74	-	-
ACSC	0,49	-0,25	sim
AGSS	1,38	-	-
ACSS	1,49	0,11	não

Tabela A.8 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de variação de índice de vazios nas argamassas geopoliméricas e convencionais.

Característica	GL _T	GL _R	F _c	F _t
índice de vazios (4.º ciclo)	9	30	3,14	2,86
índice de vazios (6.º ciclo)	9	30	16,02	2,86

Tabela A.9 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Índice de vazios (4.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGREF	20,04	-	-
AGH ₂ O	19,70	-0,34	não
AGSC	19,96	-0,08	não
AGSS	19,50	-0,54	não
AGSM	17,94	-2,10	não
ACREF	16,54	-	-
ACH ₂ O	18,80	2,25	não
ACSC	16,29	-0,25	não
ACSS	17,30	0,75	não
ACSM	15,51	-1,03	não
AGREF	20,04	-	-
ACREF	16,54	-3,50	não
AGSC	19,96	-	-
ACSC	16,29	-3,67	sim
AGSS	19,50	-	-
ACSS	17,30	-2,20	não
AGSM	17,94	-	-
ACSM	15,51	-2,43	não

Tabela A.10 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Índice de vazios (6.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGREF	21,58	-	-
AGH ₂ O	17,77	-3,80	não
AGSC	25,25	3,68	não
AGSS	19,66	-1,91	sim
AGSM	18,77	-2,80	sim
ACREF	16,39	-	-
ACH ₂ O	15,40	-0,99	não
ACSC	16,45	0,06	não
ACSS	19,12	2,72	sim
ACSM	13,52	-2,87	sim
AGREF	21,58	-	-
ACREF	16,39	-5,18	sim
AGSC	25,25	-	-
ACSC	16,45	-8,80	sim
AGSS	19,66	-	-
ACSS	19,12	-0,55	não
AGSM	18,77	-	-
ACSM	13,52	-5,24	sim

Tabela A.11 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de variação da massa específica nas argamassas geopoliméricas e convencionais.

Característica	GL _T	GL _R	F _c	F _t
Massa específica (4.º ciclo)	9	30	1,70	2,86
Massa específica (6.º ciclo)	9	30	2,25	2,86

Tabela A.12 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Massa específica (4.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGREF	2,49	-	-
AGH ₂ O	2,47	-0,02	não
AGSC	2,40	-0,08	não
AGSS	2,46	-0,03	não
AGSM	2,49	0,00	não
ACREF	2,53	-	-
ACH ₂ O	2,63	0,09	não
ACSC	2,56	0,02	não
ACSS	2,55	0,01	não
ACSM	2,63	0,10	não
AGREF	2,49	-	-
ACREF	2,53	0,04	não
AGSC	2,40	-	-
ACSC	2,56	0,15	não
AGSS	2,46	-	-
ACSS	2,55	0,08	não
AGSM	2,49	-	-
ACSM	2,63	0,14	não

Tabela A.13 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Massa específica (6.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGREF	2,51	-	-
AGH ₂ O	2,46	-0,06	não
AGSC	2,49	-0,02	não
AGSS	2,48	-0,03	não
AGSM	2,47	-0,04	não
ACREF	2,52	-	-
ACH ₂ O	2,49	-0,03	não
ACSC	2,50	-0,02	não
ACSS	2,50	-0,02	não
ACSM	2,52	0,00	não
AGREF	2,51	-	-
ACREF	2,52	0,01	não
AGSC	2,49	-	-
ACSC	2,50	0,01	não
AGSS	2,48	-	-
ACSS	2,50	0,01	não
AGSM	2,47	-	-
ACSM	2,52	0,06	não

Tabela A.14 - Parâmetros estatísticos utilizados na comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de compressão axial nas argamassas geopoliméricas e convencionais.

Característica	GL _T	GL _R	F _c	Ft
resistência a compressão (4.º ciclo)	4	11	7,32	5,93
resistência a compressão (6.º ciclo)	9	24	16,39	2,90
resistência a compressão (8.º ciclo)	5	6	19,97	4,95

Tabela A.15 - Comparação das médias, para o 4.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Resistência a compressão (4.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGREF	31,97	-	-
AGH ₂ O	31,09	-0,87	não
AGSC	36,25	4,28	não
AGSS	31,03	-0,84	não
AGSM	35,81	3,85	não
ACREF	35,98	-	-
ACH ₂ O	33,11	1,14	não
ACSC	37,01	1,03	não
ACSS	41,60	5,62	não
ACSM	32,03	-3,95	não
AGREF	31,97	-	-
ACREF	35,98	4,01	não
AGSC	36,25	-	-
ACSC	37,01	0,76	não
AGSS	31,03	-	-
ACSS	41,60	10,58	sim
AGSM	35,81	-	-
ACSM	32,03	-3,78	não

Tabela A.16 - Comparação das médias, para o 6.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Resistência a compressão (6.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGREF	32,83	-	-
AGH ₂ O	30,28	-2,54	não
AGSC	25,53	-7,30	sim
AGSS	25,63	-7,20	sim
AGSM	27,35	-5,47	sim
ACREF	36,08	-	-
ACH ₂ O	31,91	-4,17	não
ACSC	30,51	-5,57	não
ACSS	20,21	-15,87	sim
ACSM	32,99	-3,08	não
AGREF	32,83	-	-
ACREF	36,08	3,25	não
AGSC	25,53	-	-
ACSC	30,51	4,88	não
AGSS	25,63	-	-
ACSS	20,21	-5,42	não
AGSM	37,35	-	-
ACSM	32,99	5,64	sim

Tabela A.17 - Comparação das médias, para o 8.º ciclo agressivo, utilizando o teste de Tukey.

Resistência a compressão (8.º ciclo)	Média	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferentes
AGH ₂ O	29,51	-	-
AGSC	21,88	-7,63	sim
AGSS	26,79	-2,72	não
ACH ₂ O	36,48	-	-
ACSC	29,18	-7,30	não
ACSS	20,21	-16,27	sim
AGH ₂ O	29,51	-	-
ACH ₂ O	36,48	6,97	não
AGSC	21,88	-	-
ACSC	29,18	7,30	não
AGSS	26,79	-	-
ACSS	20,21	-6,58	não