

## ANÁLISE DO ATAQUE POR SULFATOS EM ARGAMASSAS DE CIMENTO GEOPOLIMÉRICO

Ezequiel Cunha de Oliveira (1), Daiane dos Santos da Silva Godinho (2), Adriano Michel Bernardin (3)

UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense

(1) [ezeqoliveira@hotmail.com](mailto:ezeqoliveira@hotmail.com), (2) [dss@unesec.net](mailto:dss@unesec.net), (3) [amb@unesec.net](mailto:amb@unesec.net)

### RESUMO

A busca por materiais alternativos é importante para o desenvolvimento contínuo da indústria da construção civil, especialmente os produtos com altos níveis de materiais cimentícios suplementares, compósitos poliméricos e geopoliméricos. Devido ao impacto ambiental de sua produção, a indústria da construção tem como alvo o uso racional de cimento Portland, através do desenvolvimento de materiais e cimentos mais eficientes. Diante do contexto, o geopolímero se apresenta como uma solução bastante atraente, pois possui muitas vantagens em relação ao cimento Portland, tais como excelente resistência mecânica, durabilidade de longo prazo, baixa retração, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica. Para melhor entendimento da durabilidade do geopolímero, no presente trabalho foram estudadas a expansão, resistência à tração na flexão e resistência à compressão da argamassa de cimento geopolimérico quando expostas as soluções de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) e sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4$ ). Também foram realizados ensaios de microestrutura como: Espectroscopia por Fluorescência de Raio-X (FRX), Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Com os resultados obtidos observa-se que as argamassas geopoliméricas estudadas sofrem reduções estatisticamente significativas em suas propriedades mecânicas e alterações nas propriedades microestruturais com o ataque de sulfatos.

*Palavras-Chave: Ataque Por Sulfatos; Argamassas; Cimento Geopolimérico*

### 1. INTRODUÇÃO

O crescente consumo de cimento Portland remete a uma preocupação para indústria no que se refere a poluição gerada para sua fabricação. Cimentos alternativos como os geopoliméricos aparecem como uma alternativa de menor impacto ambiental. Segundo Davidovits (2015) “A produção de 1 tonelada de cimento geopolimérico à base de caulim gera 0,180 toneladas de  $\text{CO}_2$ , a partir da combustão de carbono-combustível, em comparação com 1 tonelada de  $\text{CO}_2$  para o cimento Portland, ou seja, seis vezes menos”. Na última década, ligantes de geopolímeros emergiram como uma das possíveis alternativas para substituir os aglomerantes de cimento convencionais para a indústria do concreto. Segundo Nematollahi et al. (2014, p. 54), “o geopolímero é sintetizado a partir de materiais de origem geológica (por

exemplo, metacaulim) ou subprodutos industriais, tais como cinzas volantes e escórias que são ricos em sílica e alumina com ativadores alcalinos elevados”. Esse material destaca-se por excelentes características como, “pequena retração na cura, baixa fluência, resistência excelente ao ataque de sulfatos, boa resistência aos ácidos” (RANGAN, 2010), e ainda, “alcançam fácil e rapidamente altos valores de resistência mecânica, e valores muito baixos de permeabilidade”. (PINTO, 2004). “Destaca-se também importantes vantagens associadas ao comportamento mecânico, uma vez que, devido à maior coesão e adesão da matriz de cimento geopolimérico, a adição de agregados afeta menos a resistência de argamassas e concretos, contribuindo para a eficiência desses materiais” (PELISSER et al., 2013). Entretanto, uma das maiores preocupações está relacionada à durabilidade dos compósitos produzidos a partir do cimento geopolimérico em ambientes agressivos, principalmente quando expostos a sulfatos, que por sua vez se encontram naturalmente no meio ambiente. De acordo com Mehta e Monteiro (2008).

Normalmente, concentrações maiores de sulfato em águas subterrâneas se devem a presença de sulfatos de magnésio, sódio e potássio. O sulfato de amônia está frequentemente presente nas terras e águas agrícolas. Efluente de fornos (que usam combustíveis com alto teor de enxofre), e da indústria química podem conter ácido sulfúrico. A decomposições de matéria orgânica em pântanos, lagos rasos, poços de mineração e tubulações de esgoto costuma levar a formações do gás H<sub>2</sub>S (Sulfeto de hidrogênio), que se transforma em ácido sulfúrico pelas ações bacterianas. A água usada em torre de resfriamento em concreto também pode conter alta concentrações de sulfato devido a evaporações. Dessa maneira, não é raro encontrar concentrações de sulfato potencialmente deletérias em águas industriais e naturais.

Porém, a realidade das bacias hidrográficas que contemplam a região carbonífera, principalmente as dos rios Tubarão, Araranguá e Urussanga, tem uma configuração diferente no que diz respeito a presença de sulfato, conforme diz Alexandre (2000).

Dentre os processos associados à mineração de carvão o efluente resultante de reações de oxidação denominado de Drenagem Ácida de Mina (DAM), constitui-se em uma fonte causadora de severos impactos ao meio ambiente. A DAM é proveniente de transformações ocorridas no rejeito da mineração de carvão, onde o sulfeto, oriundo de forma predominante da pirita, é inicialmente oxidado quimicamente e na sequência do processo é catalisado por bactérias, gerando efluentes com elevada acidez, baixo pH, altas concentrações em metais dissolvidos, tais como, ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn), além de sulfatos.

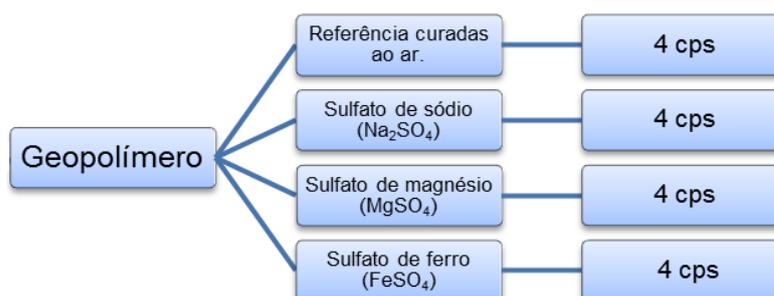
No entanto, a investigação sobre a exposição de geopolímero a alguns tipos de sulfato é muito limitado até o momento. Segundo Long et al. (2017) “Algumas pesquisas anteriores concluíram que os geopolímeros são mais duráveis sob ataque de sulfato, já que a estrutura do geopolímero de aluminossilicato reticulado é mais

estável que do que o gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) do cimento Portland”. Sendo assim, no presente trabalho foi estudado os efeitos do ataque de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) e sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4$ ) em argamassa de cimento geopolimérico. O objetivo principal do presente trabalho é analisar o ataque em argamassa de cimento geopolimérico quando expostas a solução de sulfato de sódio, sulfato de magnésio e sulfato de ferro e compara-las com os resultados das amostras referência que não tenham sido submetidas ao ataque de sulfato.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram moldados 16 corpos de prova (cps) prismáticos conforme determina a ABNT NBR 13583:2014, de seção quadrada de 25 x 25 mm e comprimento de 285 mm. Desse total, constituiu-se 4 series de amostras formadas de argamassa de cimento geopolímero, sendo que cada uma das séries foi submetida a um tipo de cura final diferente. A primeira série é a referência e obteve os cps curados ao ar, na segunda série foi adicionada a solução de sulfato de sódio, a terceira em solução de sulfato de magnésio e a última em solução de sulfato de ferro, conforme ilustra o Fluxograma da Figura 1 e as variáveis de estudo da Tabela 1.

Figura 1: Fluxograma do programa experimental



Fonte: Do Autor, 2018.

Tabela 1: Variáveis de estudo.

Série	Corpos de Prova
Geopolímero referência	GR
Geopolímero atacado com sulfato de sódio	GS
Geopolímero atacado com sulfato de magnésio	GM
Geopolímero atacado com sulfato de ferro	GF

Fonte: Do Autor, 2018.

A concentração de sulfato para cura final foi de 100 g por litro (10%). Os cps foram mantidos em estufa com temperatura constante de 40 °C e as idades de medições dos comprimentos das barras foram a cada 14 dias. A proporção do volume da solução agressiva pelo volume das barras de argamassa no recipiente de cura foi de 4:1. O volume considerado por barra foi de 184 ml e, portanto, o volume total de solução para cada série de quatro corpos de prova foi de 2944 ml.

## 2.1. MATERIAIS

Utilizou-se argamassa de cimento geopolimérico, constituída de metacaulim (MK), proveniente do argilomineral Caulim, calcinado a 800°C (o tratamento térmico foi realizado em um forno elétrico, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e as amostras foram mantidas durante 2 horas à temperatura máxima), hidróxido de sódio em pérolas (NaOH) da Química Moderna e silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) da Manchester Química. A Tabela 2 apresenta o traço da argamassa de cimento geopolimérico, e a Tabela 3 apresenta a composição química do metacaulim enquanto que a Tabela 4 ilustra a relação molar do cimento geopolímero.

Tabela 2: Traço da argamassa de cimento geopolimérico

Materiais	Traço do Geopolímero
Metacaulim	1
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> e NaOH	1,3
Areia	3,2

Fonte: Do Autor, 2018.

Tabela 3: Composição química do metacaulim (% peso).

Elementos	Metacaulim (800°C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,25
SiO <sub>2</sub>	52,15
Perda ao fogo	3,17

Fonte: Do Autor, 2018.

Tabela 4: Relação molar do cimento geopolímero

Composição	Relação Molar
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,45
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	9,46
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	3,86
SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0,75
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0,31

Fonte: Do Autor, 2018.

Para o preparo das soluções foram utilizados o sulfato de ferro (OSO) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) da Synth®, sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) da Synth® e sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) da CHEMCO.

## 2.2. MÉTODOS

Os corpos de prova foram moldados utilizando argamassa de cimento geopolimérico. Os materiais tiveram duas etapas de produção. No primeiro momento, confeccionou-se a argamassa de cimento geopolimérico adicionando o hidróxido de sódio no silicato de sódio e em seguida o Metacaulim. No segundo momento, misturaram-se as areias homogeneizadas para preparação da argamassa. Os materiais foram misturados em uma argamassadeira durante 4min, segundo orienta a ABNT NBR 7215:1997, em quatro períodos diferentes, conforme descrito na Tabela 5.

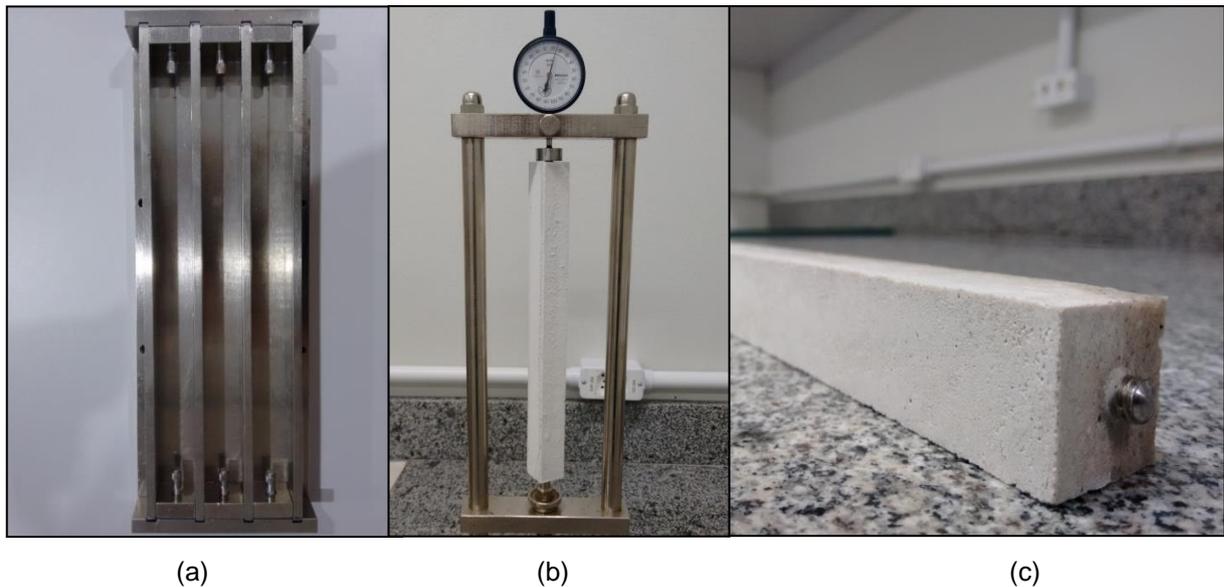
Tabela 5: tempos de mistura na argamassadeira

Tempo (s)	Velocidade	Movimento planetário (rpm)
60	Baixa	62
30	Alta	125
90	Parado para homogeneização e descanso do material	-
60	Alta	125

Fonte: Do Autor, 2018.

Os corpos de prova foram conformados com dimensão de 25 x 25 x 285 mm. Em cada cp foi colocado um pino metálico em suas extremidades para posterior medida de expansão (Figura 2). Logo após a moldagem, os cps devidamente identificados foram submetidos à cura inicial, onde permaneceram na mesma forma por 48 h. A cura intermediária teve duração de 12 dias, e só após esse período é que os cps ficaram expostos à cura final, sendo que os cps referência do geopolimérico tiveram cura ao ar. Os demais cps foram submersos em solução agressiva de sulfato de ferro, sulfato de magnésio e sulfato de sódio. As idades de medições dos comprimentos das barras foram aos 14, 28, 42, 56, 70, 84, 98, 112, 126, 140, 154, 168 e 182 dias. Os corpos de prova foram mantidos em estufa com temperatura constante de 40 °C.

Figura 2: Procedimentos (a) Molde; (b) Relógio comparador e (c) Corpo de prova.



Fonte: Do Autor, 2018.

A concentração de cada um dos tipos de sulfato empregados nas soluções foi de 100 g por litro de água deionizada (10%) e a homogeneização se deu por meio de agitador magnético.

### 2.2.1. Determinação da variação dimensional de barras de argamassa

A determinação da variação dimensional dos cps foram feitas seguindo as orientações da ABNT NBR 13583:2014. Para as leituras utilizou-se um suporte apropriado, onde na parte superior tinha-se um comparador de comprimento (extensômetro) da marca Mitutoyo com uma resolução de 0,001mm calibrado por meio de uma barra padrão de liga de aço com um coeficiente de dilatação linear de  $2 \times 10^{-6} \text{ mm}/^\circ\text{C}$ . A parte central da barra padrão foi recoberta por um tubo de material isolante de 3 mm de espessura por 100 mm de comprimento para evitar que o efeito da variação da temperatura interferisse nos resultados das leituras. O procedimento de ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção Civil – LMCC, do IDT - IPARQUE /UNESC.

### **2.2.2. Determinação da resistência à tração na flexão**

Os ensaios para a determinação da resistência à tração na flexão foram realizados de acordo com as orientações da ABNT NBR 13279:2005. Os equipamentos utilizados foram uma presa hidráulica da marca EMIC modelo DL 2000, com uma célula de carga com capacidade máxima de 2000 kgf, juntamente com um computador que utiliza o software TESC – Test Script, que fornece recursos para leitura e obtenção de resultados dos ensaios. A distância entre os apoios utilizado foi de 80 mm com aplicação de carga centralizada com uma velocidade uniforme de 50 N/s. Todos esses procedimentos de ensaio foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM, do Instituto SENAI de Tecnologia e Inovação de Criciúma – SC.

### **2.2.3. Determinação da resistência à compressão**

Para se obter a resistência à compressão, foram seguidas as orientações da ABNT NBR 13279:2005. Os equipamentos utilizados foram os seguintes: prensa hidráulica da marca EMIC modelo PC200CS com capacidade máxima de carga de 2000kN, juntamente com um computador que utiliza o software TESC – Test Script, que fornece recursos para leitura e obtenção de resultados dos ensaios. Os pratos utilizados nesse ensaio foram de aço com 25 mm de comprimento, 25mm de largura e 10 mm de espessura. A taxa de aplicação de carga foi de 500 N/s. Todos esses procedimentos de ensaio foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil – LMCC, do IDT - IPARQUE /UNESC.

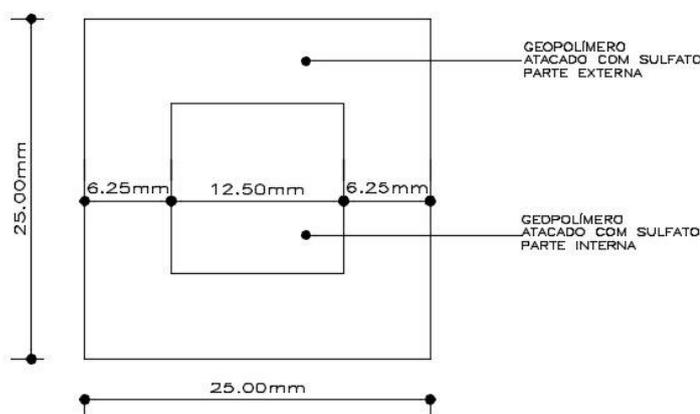
### **2.2.4. Difração de raio-X (DRX) e Espectroscopia por fluorescência de raio-X (FRX)**

Quando o raios-X incide sobre algum material, acontecem dois fenômenos para aplicações analíticas. Uma delas é a absorção de raio-X, cuja energia provocará os fenômenos de remoção total de elétrons do material irradiado, que por sua vez se rearranjará e emitirá a radiação secundária denominada fluorescente. Nesta radiação não aparece o espectro contínuo, apenas aparecerão as linhas do característico da substância irradiada, com toda a energia concentrada e distinta.

Esta é a técnica de FRX. Já o segundo fenômeno é justamente a difração de raio-X, pois como onda, a radiação pode ser difratada por cristais, obedecendo a lei de Bragg, podendo-se com este efeito analisar substâncias cristalinas com alto grau de especificidade e precisão.

Para ambos os ensaios os cps de geopolímero atacados com os sulfatos foram divididos em: geopolímero atacado com sulfato parte interna e geopolímero atacado com sulfato parte externa. Conforme apresentado em croqui da Figura 3, para os mesmos ensaios as variáveis de estudo também mudaram, conforme apresentados na tabela 6.

Figura 3: Croqui do corte transversal dos corpos de prova



Fonte: Do Autor, 2018.

Tabela 6: Novas variáveis de estudo.

Série	Corpos de Prova
Geopolímero referência	GR
Geopolímero atacado com sulfato de sódio parte interna	GSI
Geopolímero atacado com sulfato de sódio parte externa	GSE
Geopolímero atacado com sulfato de magnésio parte interna	GMI
Geopolímero atacado com sulfato de magnésio parte externa	GME
Geopolímero atacado com sulfato de ferro parte interna	GFI
Geopolímero atacado com sulfato de ferro parte externa	GFE

Fonte: Do Autor, 2018.

Para realizar esse ensaio de DRX foi utilizado um difratômetro de Raio- X, marca Bruker, modelo D8 Advance, com goniômetro theta-theta. Radiação k- $\alpha$  com tubo de cobre de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1,5406 Å, ângulo de varredura de 2 a 72° em 2 $\theta$  e velocidade de 2°/min, com 40kV de voltagem e 40 mA de corrente elétrica. Para

realizar o ensaio de FRX foi utilizado um Espectrômetro de Raio- X, marca Panalytical, modelo Axios Max, por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). Todos esses procedimentos de ensaio foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM, do Instituto SENAI de Tecnologia e Inovação de Criciúma – SC.

### **2.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Para realizar esse ensaio de MEV, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

### **2.2.6. Análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey**

Os resultados dos ensaios de Determinação da Variação Dimensional das Barras de Argamassa, Determinação da Resistência à Tração na Flexão e Determinação da Resistência à Compressão foram analisados pelo método de análise estatística de variância (ANOVA) para verificar se houve ou não diferença estatisticamente significativa entre os resultados obtidos e utilizou-se o Teste de Tukey para avaliar se houve diferenças estatisticamente significativas em relação as variáveis utilizadas. Ambos foram calculados usando o software Past3 versão 3.20. Considerando um intervalo de confiança de 95 %.

## **3. RESULTADO E DISCUSSÕES**

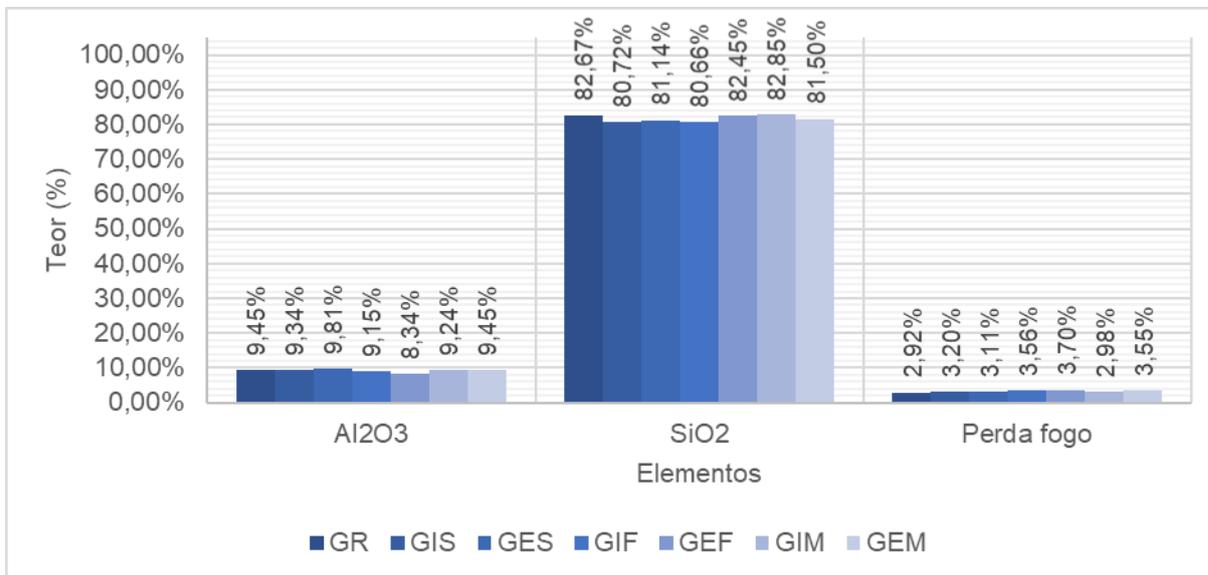
Nesse capítulo são apresentados primeiramente os resultados das análises microestruturais das amostras e posteriormente são apresentados os resultados das análises mecânicas.

### **3.1. ESPECTROSCOPIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X (FRX)**

A Figura 4 apresenta o gráfico da análise química (FRX), onde estão expostos os óxidos com maiores teores presentes nas amostras, que são: A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Também estão presentes os valores da perda ao fogo, exatamente para auxiliar na identificação das fases para o ensaio de DRX. Já a Figura 5 ilustra

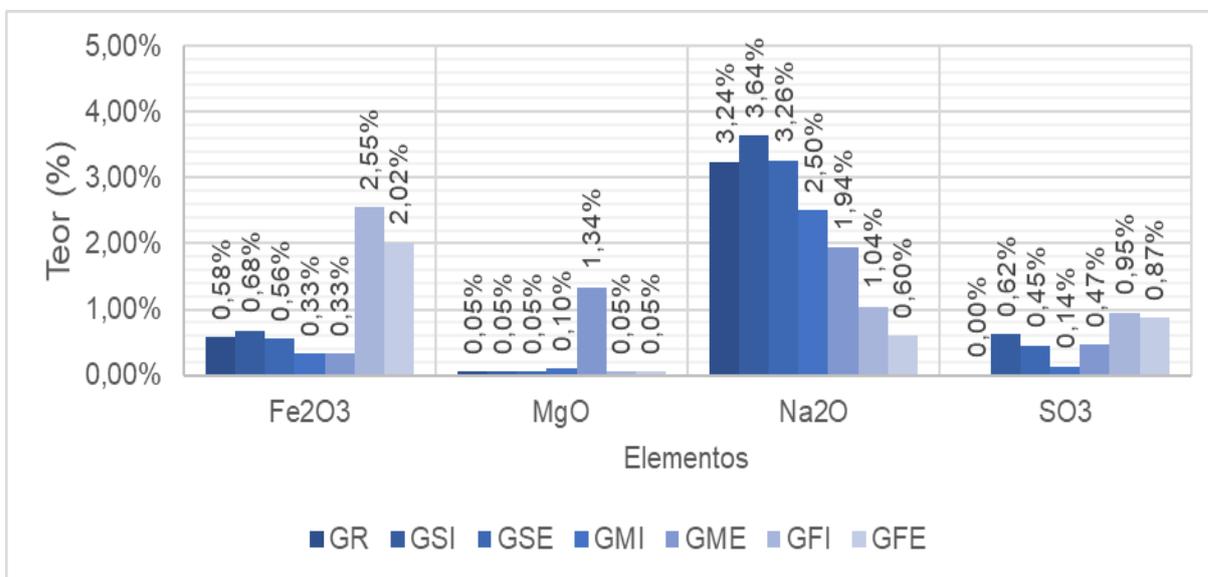
os óxidos com os menores teores presente nas amostras, que são justamente os elementos de ataque químico.

Figura 4: FRX das amostras - óxidos com maiores teores presentes nas amostras



Fonte: Do Autor, 2018.

Figura 5: FRX das amostras - óxidos com os menores teores presentes nas amostras



Fonte: Do Autor, 2018.

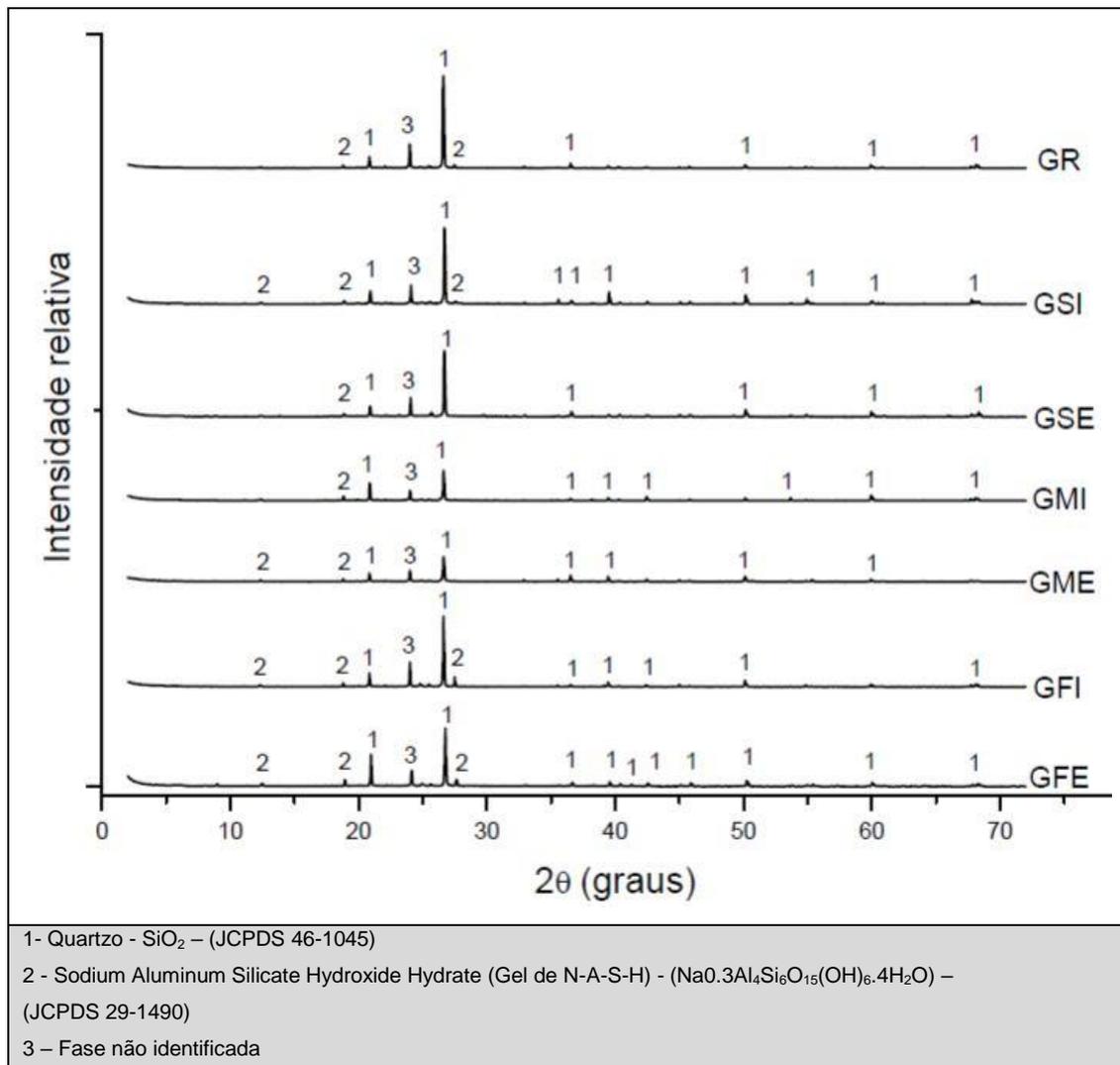
Através da análise da figura 5 é possível verificar um aumento no teor de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na série do geopolímero atacado com sulfato de ferro, sendo que o geopolímero atacado com sulfato de ferro parte interna teve um teor registrado de 2,55%, já o geopolímero atacado com sulfato de ferro parte externa teve um teor

registrado de 2,02%. Quando analisado o elemento óxido de magnésio ( $MgO$ ) observa-se que houve um aumento do teor apenas na série do geopolímero atacado com sulfato de magnésio parte externa, que foi de 1,34%. Pode-se dizer que a série geopolímero atacado com sulfato de magnésio parte interna não teve um aumento no teor, já que o valor registrado foi de 0,10%. Para o elemento óxido de sódio ( $Na_2O$ ), percebe-se uma semelhança entre os valores das series do geopolímero referência e do geopolímero atacado com sulfato de sódio parte externa, onde os teores registrados foram de 3,24% e 3,26%, respectivamente, tendo um ganho no teor para serie geopolímero atacado com sulfato de sódio parte interna, que foi de 3,64%. Observando os resultados das series geopolímero atacado com sulfato de magnésio parte interna e geopolímero atacado com sulfato de magnésio parte externa, constatando uma redução do íon sódio, aqui presente na forma de óxido de sódio, com teor registrado de 2,50% e 1,94%, respectivamente. A redução foi ainda maior quando analisado os resultados de geopolímero atacado com sulfato de ferro parte interna e geopolímero atacado com sulfato de ferro parte externa, cujo os teores registrados foram de 1,04% e 0,60%, respectivamente. Também presente em algumas amostras, o óxido sulfúrico ou trióxido de enxofre ( $SO_3$ ) não foi registrado na série geopolímero referência, já nas series geopolímero atacado com sulfato de sódio parte interna e geopolímero atacado com sulfato de sódio parte externa tiveram teores registrados de 0,62% e 0,45%, respectivamente. Assim como quando analisada a penetração do óxido de magnésio na série geopolímero atacado com sulfato de magnésio parte interna, é possível perceber que também no caso do óxido sulfúrico o teor registado na parte interna do corpo de prova foi menor que na parte externa, sendo que os valores encontrados foram de 0,14% para o geopolímero atacado com sulfato de magnésio parte interna e 0,47% para o geopolímero atacado com sulfato de magnésio parte externa. Para o geopolímero atacado com sulfato de ferro parte interna obteve-se uma leitura de  $SO_3$  no valor de 0,95%. Já para o geopolímero atacado com sulfato de ferro parte externa o teor encontrado foi de 0,87%.

### 3.2. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

A Figura 6 apresenta os difratogramas das amostras de todas as series em estudo.

Figura 6: difratogramas das amostras



Fonte: Do Autor, 2018.

Ao analisar os difratogramas das amostras foi possível observar a presença de Quartzo e do Aluminossilicato de sódio hidróxido hidratado (Gel de N-A-S-H) (LONG et al., 2017). A presença de quartzo (SiO<sub>2</sub>) em todas as amostras já era esperado, visto que as areias possuem essa fase em sua constituição. O Gel de N-A-S-H fica evidente mesmo estando presente em pequena quantidade, haja vista que o pico correspondente ocorre com baixa intensidade, não tem pico bem definido e não é bem cristalino, mas mostra a presença do gel de formação do geopolímero. Também foi observado a 24° (2θ) a presença de um pico que não foi identificado. Para essa análise foram utilizados os softwares: Diffract EVA, versão 11.03, base de dados ICSD. Diffract TOPAS, versão 2.1, base de dados ICSD. Software do equipamento

Shimadzu, base de dados JCPDS. Match, versão 3.6.2, base de dados COD (Crystallography Open Database).

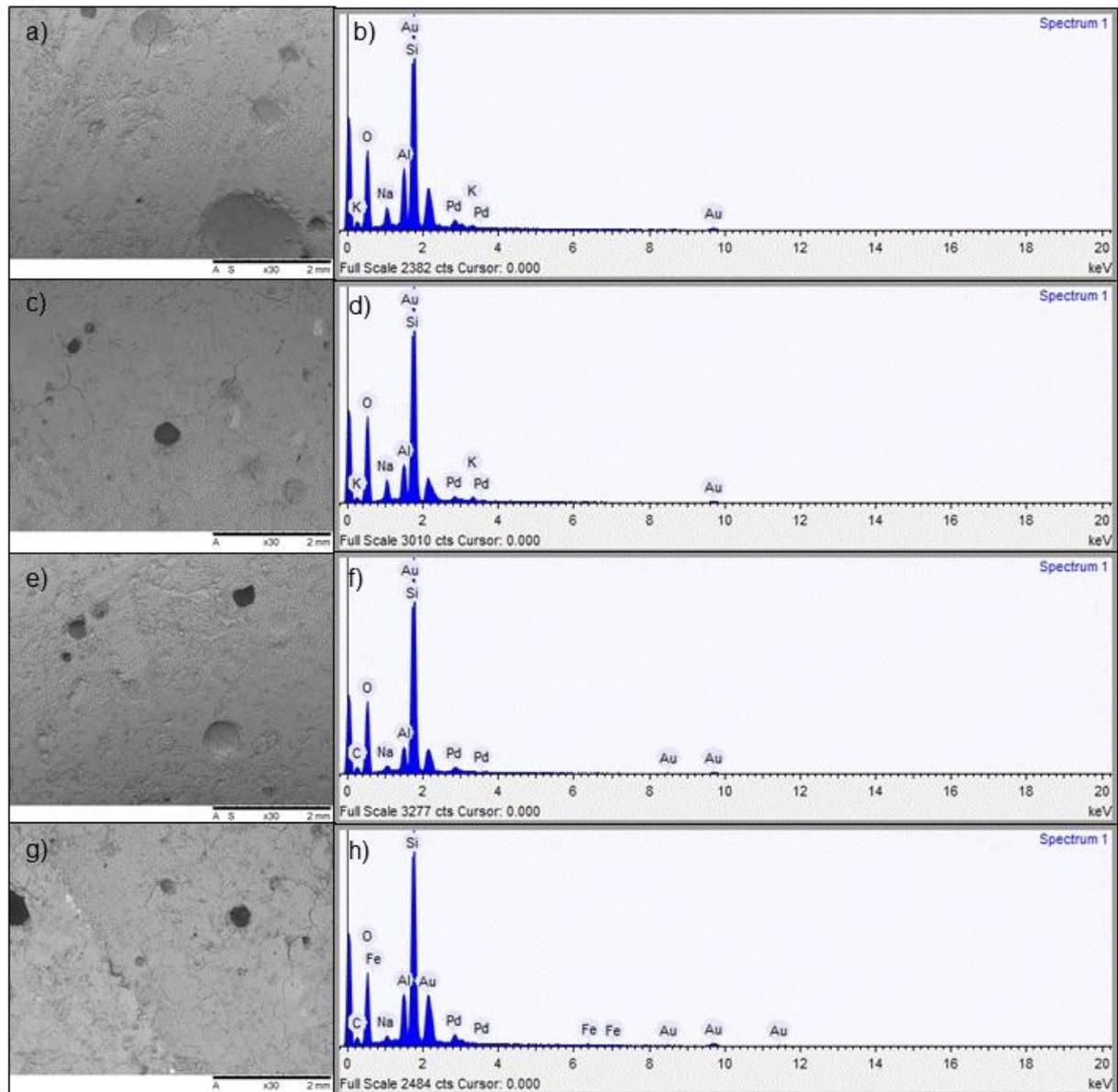
É importante salientar que não ocorreu nenhuma mudança significativa entre as amostras, apesar de ocorrer pequenas variações nas intensidades dos picos, sendo que as fases analisadas acima não deixaram de estar presentes em todas as amostras.

### 3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na análise do ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado um aumento de 30 x. O objetivo foi fazer uma verificação superficial dos poros existentes e apurar a existência de fraturas nos corpos de prova. Durante a obtenção das imagens também se utilizou da espectrometria de raio-X (EDS) para verificar se havia a presença dos elementos utilizados no ataque, como mostra a Figura 7 nos itens: a) MEV geopolímero referência, b) EDS geopolímero referência, c) MEV geopolímero atacado com sulfato de sódio, d) EDS geopolímero atacado com sulfato de sódio, e) MEV geopolímero atacado com sulfato de magnésio, f) EDS geopolímero atacado com sulfato de magnésio, g) MEV geopolímero atacado com sulfato de ferro, h) EDS geopolímero atacado com sulfato de ferro.

Percebe-se que no geopolímero referência e no geopolímero atacado com sulfato de sódio, tem-se a presença de poros, porém não se observa em sua superfície trincas significativas. No geopolímero atacado com sulfato de magnésio existem poros, mas não se tem muitas fissuras. É importante destacar que no EDS nessa amostra não aparece a presença do íon magnésio, assim como no ensaio de FRX não se encontra a presença do óxido de magnésio no geopolímero atacado com sulfato de magnésio parte interna. Já no geopolímero atacado com sulfato de ferro, verifica-se que na amostra existem poros grandes e uma série de fraturas. Nesse caso observa-se que o ataque causado pelo sulfato de ferro foi extremo, gerando muita porosidade no material além disso gerando muitas fissuras. Essa análise é de suma importância para posteriormente as comparar com os ensaios mecânicos. Segundo Duan, Yan e Zhou (2016) “A perda de resistência mecânicas em geopolímeros após exposição a sulfato refere-se ao desenvolvimento de microtrincas e alta porosidade”. “O tamanho médio dos poros do geopolímero mudou de 22 nm para 92 nm após a exposição ao sulfato, e a porosidade total também aumentou.” (REN et al., 2017).

Figura 7: MEV e EDS das amostras

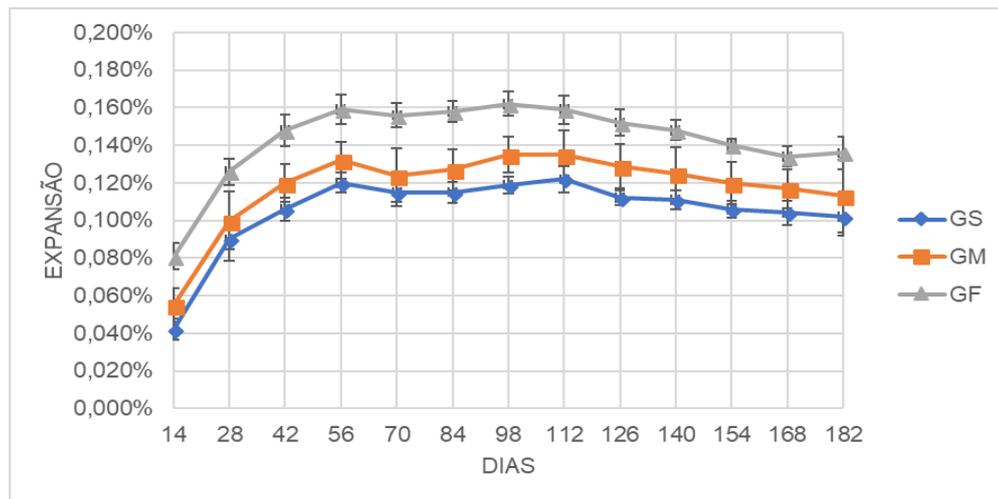


Fonte: Do Autor, 2018.

### 3.4. DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE BARRAS DE ARGAMASSA

A Figura 8 ilustra os resultados da expansão resultante ( $A_e$ ), obtido por meio da subtração da expansão ou retração média das barras expostas em soluções agressivas de sulfato ( $E_s$ ), pela expansão ou retração média das barras do geopolímero referência ( $E_a$ ). Calculado conforme a seguinte expressão:  $A_e = E_s - E_a$ . A figura também conta com as barras de erro, apresentado o desvio padrão dos valores em relação à média.

Figura 8: Expansão resultante



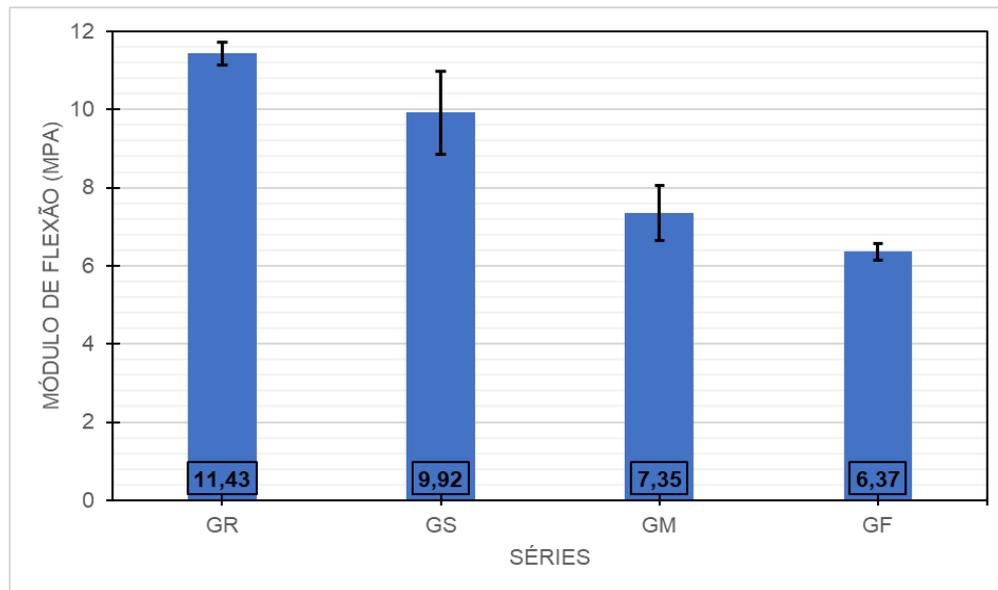
Fonte: Do Autor, 2018.

Através da análise estatística de variância (ANOVA) dos resultados obtidos foi possível observar que não existe variação da expansão estatisticamente significativa entre as idades de medição, mas existe variação estatisticamente significativa entre as series de geopolímero atacados com sulfatos. Aplicando o teste de Tukey pode-se dizer que não existe diferença estatisticamente significativa entre as series geopolímero atacado com sulfato de sódio e geopolímero atacado com sulfato de magnésio, mas que existe diferença estatisticamente significativa entre as series de geopolímero atacado com sulfato de sódio e geopolímero atacado com sulfato de ferro. Também existe diferença estatisticamente significativa entre as series geopolímero atacado com sulfato de magnésio e geopolímero atacado com sulfato de ferro. Demonstrando então que ao longo do tempo os cps não tiveram variação estatisticamente significativa em relação ao seu tamanho, mas que geopolímero atacado com sulfato de ferro teve um ganho de 0,039% ou 0,098 mm na sua medida imediatamente quando exposto a solução de sulfato ferro quando comparado com o geopolímero atacado com sulfato de sódio. Isso que o diferiu das outras series. Possivelmente essa expansão imediata tenha acontecido por conta da maior capacidade de difusão do material geopolimérico ainda na sua idade inicial, quando o material foi atacado diretamente com sulfato de ferro. Acredita-se que expansão inicial tenha degradado a microestrutura por figuração, como já foi visto na análise de MEV, onde a amostra apresenta alguns poros grandes e uma série de fraturas na sua superfície.

### 3.5. DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO

A Figura 9 mostra os resultados da Resistência à Tração na Flexão. A Figura também conta com as barras de erro apresentado o desvio padrão dos valores em relação à média.

Figura 9: Resultados da Resistência à Tração na Flexão



Fonte: Do Autor, 2018.

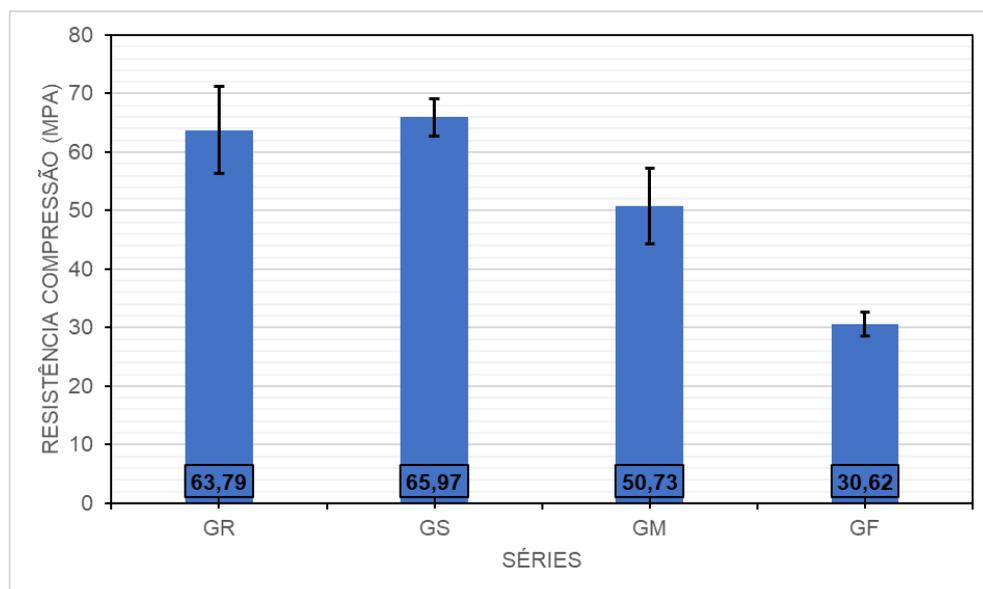
Através da análise estatística de variância (ANOVA) dos resultados obtidos foi possível observar que existe variação da resistência à tração na flexão estatisticamente significativa entre as series analisadas. Através do teste de Tukey pode-se dizer que não há diferença estatisticamente significativa entre as series geopolímero referência e geopolímero atacado com sulfato de sódio. Também não há diferença estatisticamente significativa entre as series geopolímero atacado com sulfato de magnésio e geopolímero atacado com sulfato de ferro. Entretanto há diferença estatisticamente significativa entre as series geopolímero referência e geopolímero atacado com sulfato de magnésio. Também há diferença estatisticamente significativa entre as series geopolímero referência e geopolímero atacado com sulfato de ferro. Provavelmente o grupo de geopolímero atacado com sulfato de sódio não tenha sofrido uma queda na Resistencia a Flexão significativa por conta que o íon sódio presente na solução de sulfato de sódio faz parte da estrutura do geopolímero. Constata-se isso quando se analisa o teor de óxido de

sódio nas amostras de geopolímero atacados com sulfato de sódio, que são semelhantes ao teor de óxido de sódio presente nas amostras do geopolímero referência. Na série do geopolímero atacado com sulfato de magnésio tem-se uma redução de média de 30% no teor de óxido de sódio quando comparado com o geopolímero referência. Já a redução média do Modulo de Flexão (MPA) para série de geopolímero atacado com sulfato de magnésio foi de 35% comparado com o geopolímero referência. Também pode-se observar no MEV que geopolímero atacado com sulfato de magnésio apresenta alguns poros, mas não se tem muitas fissuras. Na série do geopolímero atacado com sulfato de ferro tem-se uma redução de média de 75% no teor de óxido de sódio quando comparado com o geopolímero referência, já a redução média do Modulo de Flexão (MPA) para série de geopolímero atacado com sulfato de ferro foi de 45% comparado com o geopolímero referência. Também pode-se observar no MEV que geopolímero atacado com sulfato de ferro apresenta poros grandes e há uma série de fraturas.

### 3.6. DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A Figura 10 mostra os resultados da Resistência à Compressão. A Figura também conta com as barras de erro apresentando o desvio padrão dos valores em relação à média.

Figura 10: Resultados da Resistência à Compressão



Fonte: Do Autor, 2018.

Através da análise estatística de variância (ANOVA) dos resultados obtidos foi possível observar que existe variação da resistência à compressão estatisticamente significativa entre as séries analisadas. Através do teste de Tukey pode-se dizer que não há diferença estatisticamente significativa entre as series geopolímero referência e geopolímero atacado com sulfato de sódio. Porém há diferença estatisticamente significativa entre as series geopolímero referência e geopolímero atacado com sulfato de magnésio. Também há diferença estatisticamente significativa entre as series geopolímero referência e geopolímero atacado com sulfato de ferro. Há também diferença estatisticamente significativa entre as series geopolímero atacado com sulfato de magnésio e geopolímero atacado com sulfato de ferro. Provavelmente o grupo de geopolímero atacado com sulfato de sódio não tenha sofrido uma queda na Resistência a Compressão significativa por conta que o íon sódio presente na solução de sulfato de sódio faz parte da estrutura do geopolímero, exatamente como aconteceu no módulo à tração na flexão. Constata-se isso quando se analisa o teor de óxido de sódio nas amostras de geopolímero atacados com sulfato de sódio, que são semelhantes ao teor de óxido de sódio presente nas amostras do geopolímero referência. Na série do geopolímero atacado com sulfato de magnésio tem-se uma redução de média de 30% no teor de óxido de sódio quando comparado com o geopolímero referência. Já a redução média da Resistência a Compressão (MPa) para série de geopolímero atacado com sulfato de magnésio foi de 20% comparado com o geopolímero referência. Na série do geopolímero atacado com sulfato de ferro tem-se uma redução de média de 75% no teor de óxido de sódio quando comparado com o geopolímero referência. Já a redução média da Resistência a Compressão (MPa) para série de geopolímero atacado com sulfato de ferro foi de 50% comparado com o geopolímero referência. Ao longo dessa pesquisa pode-se observar que todas as series de geopolímero que foram adicionados ao ataque de sulfato, estavam sempre nas mesmas condições, de temperatura, mesma concentração de solução de sulfato (10%), tendo como única variável de estudo o cátion que acompanha o ânion sulfato, que nesse trabalho variou-se o cátion sódio, magnésio e ferro. E com isso pode-se notar uma alteração grande nas resistências de todos os ensaios mecânicos. Ensaios de Resistência a Compressão utilizando o sulfato de magnésio como agente agressor já foi testado em outro trabalho, sendo que o autor também constatou uma redução de 12,7% na Resistência a Compressão. Segundo Long et al (2017).

A degradação dos geopolímeros não é devida ao próprio sulfato, mas ao cátion que acompanha os ânions sulfato, uma vez que a degradação maciça das argamassas foi encontrada durante a imersão em solução de  $MgSO_4$ , mas não na solução de  $Na_2SO_4$ . A presença de Mg leva à migração de  $Ca^{2+}$  dos géis ricos em cálcio na matriz geopolimérica, mas o sódio não tem esse tipo de função.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos na presente pesquisa, pode-se concluir que o ataque por alguns tipos de sulfatos reduz de forma estatisticamente significativa as propriedades mecânicas das argamassas de geopolímero estudadas. Ficou evidenciado que o ataque por sulfato de sódio nas argamassas de geopolímero não alterou as propriedades mecânicas do material quando comparado a argamassa do geopolímero referência, não teve redução significativa quanto a Resistência a Flexão e também não teve redução significativa quanto a resistência à compressão. O ataque por sulfato de magnésio nas argamassas de geopolímero alterou as propriedades mecânicas do material quando comparado a argamassa do geopolímero referência, pois teve redução significativa quanto a resistência a flexão que foi em média 35% e teve também redução significativa quanto a resistência à compressão que foi em média 20%. O ataque por sulfato de ferro nas argamassas de geopolímero alterou as propriedades mecânicas do material quando comparado a argamassa do geopolímero referência, tendo redução significativa quanto a resistência a flexão que foi em média 45% e teve também redução significativa quanto a resistência à compressão que foi em média 50%. As análises microestruturais indicam que não houve redução do óxido de sódio para as argamassas de geopolímero atacadas com sulfato de sódio quando comparadas com a argamassa referência, também não apresentou mudança de fase, nem alteração na estrutura superficial, ficando evidente que o sulfato de sódio não altera a estrutura do geopolímero. Houve redução no teor de óxido de sódio para as argamassas de geopolímero atacadas com sulfato de magnésio, em média 30% quando comparadas com a argamassa referência, pois não apresentou mudança de fase, nem alterações significativas na estrutura superficial. Percebe-se que o sulfato de magnésio atacou e alterou a estrutura do geopolímero. Houve redução no teor de óxido de sódio para as argamassas de geopolímero atacadas com sulfato de ferro, em média 75% quando comparadas com a argamassa referência, não se constatou

alteração de fase, entretanto percebeu-se alterações significativas na estrutura superficial, dentre os sulfatos usados, o sulfato de ferro se apresentou muito agressivo quando em contato com a argamassa de cimento geopolimérico.

## 5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Refazer os ensaios utilizando maiores teores dos sulfatos para o ataque.
- Refazer o trabalho utilizando câmara de envelhecimento.

## 6. REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, Nadja Zim. **Análise integrada da qualidade das águas da bacia do rio Araranguá (SC)**. 2000. 296 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geografia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13583**: Cimento Portland — Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. Rio de Janeiro, 2014. 14 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997. 8 p.

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 4. ed. Saint Quentin - France: Institut Géopolymère, 2015. 623 p.

DUAN, Ping; YAN, Chunjie; ZHOU, Wei. Influence of partial replacement of fly ash by metakaolin on mechanical properties and microstructure of fly ash geopolymer paste exposed to sulfate attack. **Ceramics International**, [s.l.], v. 42, n. 2, p.3504-3517, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.154>.

LONG, Tao et al. Deterioration and Microstructural Evolution of the Fly Ash Geopolymer Concrete against MgSO<sub>4</sub> Solution. **Advances In Materials Science And Engineering**, [s.l.], v. 2017, p.1-11, 2017. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2017/4247217>.

MEHTA, Povindar Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini, 2008. 574 p.

NEMATOLLAHI, Behzad; SANJAYAN, Jay; SHAIKH, Faiz Uddin Ahmed. Comparative deflection hardening behavior of short fiber reinforced geopolymer

composites. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 70, p.54-64, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.085>.

PELISSER, F. et al. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 49, p.547-553, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.081>.

PINTO, Amândio Teixeira. Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina (Geopolimerização). **Construção Magazine**. 200\_, 12 p.

RANGAN, Balamuthu Vijaya. **Concreto geopolimérico à base de fly ash com baixo teor de cálcio**. Austrália: Curtin University of Technology, 200\_, 34 p.

REN, Daming et al. Durability performances of wollastonite, tremolite and basalt fiber-reinforced metakaolin geopolymer composites under sulfate and chloride attack. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 134, p.56-66, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.103>.