

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

NEUSA APARECIDA MUNHAK BELTRAME

EFEITO DA CURA POR CARBONATAÇÃO NO ATAQUE POR SULFATOS EM  
CONCRETO GEOPOLIMÉRICO E DE CIMENTO PORTLAND

CURITIBA

2023

NEUSA APARECIDA MUNHAK BELTRAME

EFEITO DA CURA POR CARBONATAÇÃO NO ATAQUE POR SULFATOS EM  
CONCRETO GEOPOLIMÉRICO E DE CIMENTO PORTLAND

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Civil no Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Junior.

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP) UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO PARANÁ

SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Beltrame, Neusa Aparecida Munhak

Efeito da cura por carbonatação no ataque por sulfatos em concreto  
geopolimérico e de cimento Portland. / Neusa Aparecida Munhak  
Beltrame. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Junior.

1. Geopolímero. 2. Carbonatação. 3. Sulfatos. I. Medeiros Junior,  
Ronaldo Alves de. II. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA CIVIL -  
40001016049P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **NEUSA APARECIDA MUNHAK BELTRAME** intitulada: **Efeito da cura por carbonatação no ataque por sulfatos em concreto geopolimérico e de cimento Portland**, sob orientação do Prof. Dr. RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 04 de Dezembro de 2023.

Assinatura Eletrônica  
05/12/2023 08:34:27.0  
RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
04/12/2023 15:44:18.0  
EDUARDO PEREIRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA )

Assinatura Eletrônica  
05/12/2023 07:52:36.0  
FERNANDO PELISSER  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

Assinatura Eletrônica  
04/12/2023 15:48:01.0  
CAROLINE ANGULSKI DA LUZ  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

## AGRADECIMENTOS

Trabalhar com a cura por carbonatação em materiais geopoliméricos foi um grande desafio, porque além de uma dosagem complexa comparado ao cimento Portland, seria necessário criar uma camada de carbonatação com profundidade limitada da qual eu não fazia ideia de como fazer. Além disso, tudo isso seria mergulhado em sulfatos que, no meu entender, era muita “química” para ser compreendida. Confesso que por alguns momentos achei que não seria capaz, porém aprendi muito com meus erros e acertos e faria tudo de novo se fosse preciso.

A persistência é algo imprescindível para o sucesso de qualquer coisa que se deseja alcançar. Mesmo em tempos difíceis de pandemia, época que não tínhamos certeza se estaríamos vivos no dia seguinte, testes incessantes continuaram a serem desenvolvidos, muitos sem sucesso. Depois de todo o esforço, vejo que valeu a pena e mesmo que não tenha respostas para todas as perguntas, o pensamento intelectual mudou muito. Tenho muito orgulho de ter chegado até aqui e agradeço a Deus todos os dias por mais esta oportunidade. Mas, essa vitória não foi conquistada sozinha... todo sucesso que alcançamos é fruto de um trabalho em equipe e que neste momento gostaria muito de agradecer.

Primeiramente a DEUS pela oportunidade e pela proteção recebida durante toda a jornada do doutorado. Foram muitos quilômetros rodados e madrugadas na estrada. Obrigada Senhor por estar comigo todo o momento e nunca me deixar sozinha.

À minha família, meu esposo Josimar Beltrame e aos meus filhos Matheus Luís e Mayara Louise por serem tão compreensivos e pacientes. Agradeço também por entender que em alguns momentos minha ausência não permitiu dar a atenção que vocês precisavam.

Ao meu orientador Prof.º Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Junior que tenho muita admiração pelo profissionalismo. Obrigada pela sua disponibilidade, paciência, dedicação e por acreditar em mim desde o primeiro momento que nos conhecemos.

À Universidade Paranaense - UNIPAR, em especial ao Prof.º Gelson Luiz Uecker e a Técnica de laboratório Maria José Ribeiro, por compreender e permitir que a pesquisa pudesse ser realizada nos laboratórios da Instituição. Obrigada por ajudar a concretizar esse sonho e sou muito grata a vocês.

Ao Roberto Dias que gentilmente disponibilizou a câmara de carbonatação para que a pesquisa pudesse ser desenvolvida. Agradeço de coração a sua generosidade e parceria.

Às novas amigas que ganhei, em especial a do Dr. Franky Bruno Witzke, por ter sido meu amigo, parceiro de estudo e conselheiro nos momentos de grande cansaço e desânimo.

Agradeço também aos demais colegas, Jefferson, João, Allan e muitos outros que serão lembrados com muito carinho.

Aos professores, em especial, Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros e Dra. Marienne do Rocio de Mello Maron da Costa pelo aprendizado adquirido e aos membros da banca de qualificação e defesa final Dra. Mariana d'Orey Gaivão Portella Bragança, Dr. Eduardo Pereira, Dr. Fernando Pelisser e Dra. Caroline Angulski da Luz pela disponibilidade e contribuição para a pesquisa.

Às empresas Metacaulim do Brasil e Carbonífera Cambuí pela doação de metacaulim e de sulfeto de ferro, respectivamente, usados na produção dos concretos geopolimérico e ataque por sulfatos de origem interna.

À Central de Análises da UTFPR (Campus Pato Branco/PR), ao Instituto LAMIR - Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (Curitiba/PR), ao Centro de Microscopia Eletrônica – CME da UFPR (Curitiba/PR) e ao Laboratório de Raio-X da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG (Ponta Grossa) pela parceria e realização das análises microestruturais das amostras de concreto.

E finalmente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC e à Universidade Federal do Paraná por possibilitar o prosseguimento dos estudos de forma gratuita e à CAPES por financiar e tornar possível o sonho de cursar o doutorado.

*“Não há saber mais ou saber menos: há saberes diferentes... ensinar não é transferir conhecimento, mas criar as possibilidades para a sua própria produção ou a sua construção... quem ensina, aprende ao ensinar e quem aprende, ensina ao aprender...”*

Paulo Freire

## RESUMO

O ataque por sulfatos é uma forma complexa de degradação que envolvem as reações químicas entre os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e os produtos cimentícios, resultando na formação de compostos expansivos, fissuração e redução da vida útil das estruturas de concreto. Essa interação pode ser aumentada pela presença de poros na região superficial porque facilita a entrada de oxigênio, água e íons sulfatos. A cura por carbonatação tem como principal objetivo criar uma camada superficial mais densa e reduzir a suscetibilidade aos agentes agressivos por meio do refinamento dos poros e conversão de produtos quimicamente mais estáveis. O bom desempenho dos materiais à base de cimento Portland tratados com a cura por carbonatação tem sido amplamente discutido na literatura, mas essa discussão geralmente não abrange materiais geopoliméricos. Esses compósitos apresentam diversidade de materiais na formulação dos cimentos, fases de constituição e estrutura física diferenciada dos cimentos comuns. Dessa forma, a quantidade e o tipo de produtos formados pela cura por carbonatação em materiais geopoliméricos podem variar e investigações entre essa nova configuração e os íons sulfatos pode representar um avanço tecnológico para amenizar os efeitos deletérios em estruturas de concreto. Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da cura por carbonatação em concretos geopolimérico, submetidos ao ataque interno e externo por sulfatos pelos métodos de envelhecimento acelerado em ambiente laboratorial por 546 dias. Metacaulim ativado com uma combinação de NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e cimento Portland (CP V-ARI RS) foram usados para produção dos concretos, enquanto a pirita e sulfatos de sódio e de magnésio como contaminantes. As avaliações após a cura por carbonatação incluíram a profundidade de carbonatação, pH, DRX/MEV/EDS/Micro-CT e resistência à compressão. Ao longo do tempo de exposição aos sulfatos, as análises englobaram as inspeções visuais, mudanças no comprimento das barras de concreto, variação de massa, resistência à compressão e microestrutura (DRX/MEV/EDS). Os resultados mostraram que os geopolímeros podem apresentar profundidades de carbonatação e resistências mecânica equivalentes aos concretos de cimento Portland após o processo de cura por carbonatação. Quando as amostras foram contaminadas com pirita, a cura por carbonatação não aprimorou a resistência aos sulfatos e um desempenho inferior ocorreu durante a exposição aos sulfatos de sódio. Na solução de sulfato de magnésio, as interações químicas ocorreram de forma diferenciada e, como consequência, os produtos formados também foram distintos comparados aos concretos não-carbonatados e de cimento Portland. Além disso, ficou demonstrado de que os concretos geopoliméricos curados por carbonatação são mais resistentes na solução de sulfato de magnésio do que em sulfatos de sódio.

Palavras-chave: Cura por carbonatação; Geopolímero; Ataque por sulfatos; Pirita.

## ABSTRACT

The attack by sulfates is a complex form of degradation that chemical reactions between  $\text{SO}_4^{2-}$  ions and cementitious products, generated in the formation of expansive compounds, cracking and reduction of the useful life of concrete structures. This interaction can be increased by the presence of pores in the surface region because it facilitates the entry of oxygen, water and sulfate ions. The main objective of curing by carbonation is to create a denser surface layer and reduce susceptibility to aggressive agents by refining the pores and converting chemically more stable products. The good performance of Portland cement-based materials treated with carbonation curing has been widely discussed in the literature, but this generally does not cover geopolymeric materials. These composites present diversity of materials in the formulation of cements, phases of constitution and physical structure different from common cements. Thus, the amount and type of products formed by curing by carbonation in geopolymeric materials may vary and reflect between this new configuration and sulfate ions may represent a technological advance to mitigate the deleterious effects in concrete structures. Therefore, this work aimed to evaluate the effect of curing by carbonation in geopolymer concretes, evidenced by internal and external attack by sulfates by accelerated aging methods in a laboratory environment for 546 days. Metakaolin activated with a combination of NaOH and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and Portland cement (CP V-ARI RS) were used for the production of concretes, while pyrite and sodium and magnesium sulfates as contaminants. Assessments after carbonation curing included carbonation depth, pH, XRD/SEM/EDS/Micro-CT and compressive strength. Over the time of exposure to sulfates, the analyzes included visual inspections, changes in the length of the concrete bars, mass variation, compressive strength and microstructure (XRD/SEM/EDS). The results showed that geopolymers can present carbonation depths and mechanical strengths equivalent to Portland cement concretes after the carbonation curing process. When samples were contaminated with pyrite, carbonation curing did not improve sulfate resistance and poorer performance occurred during exposure to sodium sulfates. In the magnesium sulfate solution, the chemical interactions occurred differently and, as a consequence, the products formed were also different compared to non-carbonated concrete and Portland cement. Furthermore, it was demonstrated that geopolymer concretes cured by carbonation are more resistant in magnesium sulfate solution than in sodium sulfate.

Keywords: Carbonation curing; Geopolymers; Sulfate attack; Pyrite.

## LISTA DE SIGLAS

- ABNT - Associação brasileira de normas técnicas
- ACI - American Concrete Institute
- ASTM - American Society for Testing and Materials standards
- C-A-S-H – Aluminossilicato de cálcio hidratado
- C-A- $\bar{S}$ -H - Etringita
- C-N-A-S-H - Aluminossilicato de cálcio e sódio hidratado
- C-S-H - Silicato de cálcio hidratado ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- Ca(OH)<sub>2</sub> ou CH - Hidróxido de cálcio (Portlandita)
- C<sub>2</sub>S - Silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )
- C<sub>3</sub>S - Silicato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )
- C<sub>3</sub>A - Aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- C<sub>4</sub>AF - Ferroaluminato tetracálcico ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- CaCO<sub>3</sub> - Carbonato de cálcio
- CP - Cimento Portland
- CP V-32 RS – Cimento Portland de alta resistência inicial resistente à sulfatos
- DRX - Difração de raios-X
- EDS - Composição química elementar obtida por espectroscopia de energia dispersiva
- ESA - Ataque externo por sulfatos
- FeS<sub>2</sub> - Sulfeto de ferro ou pirita
- FRX - Fluorescência de raios-X
- GEO - Geopolímero
- ISA - Ataque interno por sulfatos
- H ou H<sub>2</sub>O - Água
- KOH - Hidróxido de potássio
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- MgSO<sub>4</sub> - Sulfato de magnésio
- Mg(OH)<sub>2</sub> - Hidróxido de magnésio (brucita)
- M-A-S-(H) - Aluminossilicato de magnésio hidratado
- M-S-H - Silicato de magnésio hidratado
- NaOH - Hidróxido de sódio
- Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> - Silicato de sódio
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Sulfato de sódio

N-A-S-(H) - Aluminossilicato de sódio hidratado

pH - Potencial hidrogeniônico

SO<sub>3</sub> - Anidro sulfúrico, óxido sulfúrico ou trióxido de enxofre

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Íon sulfato

UR - Umidade relativa

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Construções em concreto geopolimérico.....	30
Figura 2 - Representação da geopolimerização de metacaulim ativado com NaOH. ....	32
Figura 3 - Esquema conceitual da microestrutura do geopolímero. ....	33
Figura 4 - Evolução de calor da reação. ....	36
Figura 5 - Cinética da evolução de calor de reação do GEO à base de metacaulim. ....	37
Figura 6 - Mecanismo de carbonatação em materiais à base de cimento.....	44
Figura 7 - Restabelecimento do pH do concreto. ....	45
Figura 8 - Resultado do pH na mistura de carbonato / bicarbonato de sódio.....	50
Figura 9 - Microestrutura de pasta de CP por diferentes regimes de cura. ....	55
Figura 10 - Processo típico do processo de fissuração e oxidação da pirita.....	59
Figura 11 - Mecanismo de degradação do concreto com sulfeto reativo. ....	59
Figura 12 - Morfologia dos produtos expansivo. ....	61
Figura 13 - Mecanismo de ataque por sulfatos de sódio. ....	66
Figura 14 - Mecanismo de ataque por sulfatos de magnésio.....	67
Figura 15 - Resumo do programa experimental. ....	73
Figura 16 - Fluxograma dos materiais.....	74
Figura 17 - Características dos aglomerantes. ....	75
Figura 18 - Curva granulométrica dos agregados.....	76
Figura 19 - Granulometria da pirita após o processo de moagem. ....	77
Figura 20 - Fluxograma dos procedimentos experimentais da pesquisa. ....	78
Figura 21 - Preparação da pasta e do concreto GEO em misturador mecânico. ....	81
Figura 22 - Moldes em madeira MDF e resina epóxi nos pinos dos prismas.....	81
Figura 23 - Fases da cura por carbonatação e cura convencional. ....	83
Figura 24 - Corpos de prova preparado para início da etapa 1 de pré-condicionamento. ....	83
Figura 25 - Câmara de carbonatação. ....	84
Figura 26 - Dispositivo desenvolvido para aquecimento e controle da temperatura da água. .	85
Figura 27 - Esquema para determinação da profundidade de carbonatação. ....	88
Figura 28 - Fluxograma dos ensaios preliminares.....	94
Figura 29 - Cubos de concreto geopolimérico. ....	96
Figura 30 - Cubos de concreto geopolimérico após a cura por carbonatação – sem êxito.....	97
Figura 31 - Corpos de prova de concreto geopolimérico. ....	97
Figura 32 - Corpos de prova de GEO-C após 6 h de carbonatação.....	100

Figura 33 - Corpos de prova de CP-C após 6 h de carbonatação. ....	100
Figura 34 - Valores de pH do concreto geopolimérico e de CP - após a etapa 2. ....	101
Figura 35 - MEV/EDS do GEO-C após etapa 2 de carbonatação: superfície. ....	103
Figura 36 - MEV/EDS em concreto geopolimérico - núcleo. ....	103
Figura 37 - DRX dos concretos GEO e CP após a etapa 2 da cura por carbonatação. ....	104
Figura 38 - Detalhes de DRX dos concretos GEO e CP após estágio 2. ....	104
Figura 39 - Amostras de concreto GEO e CP - 28 dias (etapa 3). ....	105
Figura 40 - Absorção de água por imersão e índice de vazios aos 28 dias. ....	106
Figura 41 - Conteúdo de poros abertos e fechados dos concretos aos 28 dias de cura. ....	107
Figura 42 - Resistência à compressão durante os estágios de cura por carbonatação e convencional. ....	108
Figura 43 - Aspecto físico dos prismas geopoliméricos aos 546 dias. ....	111
Figura 44 - Aspecto físico dos cubos geopoliméricos aos 546 dias. ....	112
Figura 45 - Aspecto físico dos cubos de concreto CP aos 546 dias. ....	112
Figura 46 - Aspecto físico dos prismas de concreto CP aos 546 dias. ....	113
Figura 47 - Aspecto físico da região interna dos geopolímeros após 546 dias. ....	114
Figura 48 - EDS dos concretos geopolimérico com pirita aos 546 dias. ....	115
Figura 49 - MEV/EDS do concreto geopolimérico - RAA. ....	115
Figura 50 - Aspecto físico da região interna dos concretos CP após 546 dias. ....	116
Figura 51 - Reatividade das argamassas GEO e de CP – RAA. ....	117
Figura 52 - Aspecto físico das argamassas GEO e de CP após 30 dias em solução NaOH. ...	118
Figura 53 - Efeito da pirita na variação longitudinal dos GEO até 546 dias. ....	119
Figura 54 - Variação de massa dos concretos geopolimérico até 546 dias. ....	121
Figura 55 - Resistência à compressão dos geopolímeros até 546 dias. ....	122
Figura 56 - EDS dos concretos geopolimérico aos 546 dias – superfície. ....	123
Figura 57 - DRX dos concretos GEO - cura convencional (com e sem pirita). ....	124
Figura 58- DRX dos concretos GEO - cura por carbonatação (com e sem pirita). ....	125
Figura 59 - Carbonatos de sódio. (A) DRX; (B) Teor de carbonatos e bicarbonatos. ....	126
Figura 60 - Efeito da cura inicial na variação longitudinal dos GEO até 546 dias. ....	128
Figura 61 - Variação de massa dos concretos geopolimérico até 546 dias. ....	129
Figura 62 - Resistência à compressão dos geopolímeros até 546 dias. ....	130
Figura 63 - Variação longitudinal linear dos GEO e CP até 546 dias. ....	130
Figura 64 - DRX dos concretos de CP com pirita - cura convencional. ....	132
Figura 65 - DRX dos concretos de CP com pirita - cura por carbonatação. ....	132

Figura 66 - pH da solução dos concretos após 546 dias de testes. ....	133
Figura 67 - Comparativo da variação de massa dos GEO e de CP até 546 dias. ....	135
Figura 68 - Resistência à compressão dos GEO e de CP até 546 dias. ....	136
Figura 69 - Aparência física dos cubos geopoliméricos aos 546 dias. ....	139
Figura 70 - Aparência física dos prismas geopoliméricos aos 546 dias. ....	140
Figura 71 - Aspecto visual da região interna dos GEO após 546 dias. ....	141
Figura 72 - MEV/EDS do concreto geopolimérico após 546 dias - RAA. ....	141
Figura 73 - Resíduo formado na superfície dos concretos GEO-EN-M. ....	142
Figura 74 - Evolução do resíduo formado nos GEO-EN-M até 546 dias. ....	142
Figura 75 - MEV/EDS do resíduo superficial do GEO-EN-M. ....	143
Figura 76 - MEV/EDS do concreto GEO-EN-M - superfície. ....	144
Figura 77 - Resíduo gerado na superfície dos GEO-EC-M exposto aos $MgSO_4$ . ....	145
Figura 78 - Micromorfologia do GEO-EC-M - resíduo superficial. ....	146
Figura 79 - Variação longitudinal e de massa dos GEO imersos em $MgSO_4$ . ....	147
Figura 80 - EDS/DRX da região interna do GEO-EC-M aos 546 dias. ....	149
Figura 81 - Resistência à compressão dos geopolímeros. ....	150
Figura 82 - pHs medidos nas soluções de armazenamento dos corpos de prova. ....	152
Figura 83 - DRX dos GEO após imersão em $MgSO_4$ e água – cura convencional. ....	153
Figura 84 - DRX dos GEO após imersão em $MgSO_4$ e água – cura por carbonatação. ....	153
Figura 85 - DRX dos concretos geopoliméricos expostos aos $MgSO_4$ . ....	155
Figura 86 - Micromorfologia do GEO-EC-M – interior da amostra. ....	155
Figura 87 - Micromorfologia do GEO-EN-M – interior da amostra. ....	156
Figura 88 - Variação longitudinal e de massa dos GEO imersos em $Na_2SO_4$ . ....	158
Figura 89 - pHs das soluções de armazenamento dos corpos de prova até 390 dias. ....	160
Figura 90 - Resistência à compressão dos concretos geopolimérico. ....	161
Figura 91 - DRX dos GEO expostos aos sulfatos de sódio – cura convencional. ....	162
Figura 92 - DRX dos GEO expostos aos sulfatos de sódio – cura por carbonatação. ....	162
Figura 93 - DRX/detalhes da tenardita e do $Na_2CO_3$ em GEO expostos aos $Na_2SO_4$ . ....	163
Figura 94 - Micromorfologia do GEO aos 546 dias – cura por carbonatação. ....	164
Figura 95 - Micromorfologia do geopolímero aos 546 dias – cura convencional. ....	165
Figura 96 - Variação longitudinal resultante dos GEO expostos aos $Na_2SO_4$ e $MgSO_4$ . ....	167
Figura 97 - Variação massa resultante dos GEO expostos aos $Na_2SO_4$ e $MgSO_4$ . ....	168
Figura 98 - pHs das soluções de armazenamento dos corpos de prova até 390 dias. ....	169
Figura 99 - Resistência à compressão dos GEO expostos aos $Na_2SO_4$ e $MgSO_4$ . ....	170

Figura 100 - Aparência física dos prismas de CP aos 546 dias de ensaio. ....	171
Figura 101 - Aparência física dos cubos de CP aos 546 dias de ensaio. ....	172
Figura 102 - Concreto de cimento Portland exposto aos $MgSO_4$ até 546 dias. ....	172
Figura 103 - DRX dos concretos de CP expostos aos $MgSO_4$ - cura convencional. ....	173
Figura 104 - DRX dos concretos de CP expostos aos $MgSO_4$ - cura por carbonatação. ....	174
Figura 105 - Aspecto visual da região interna dos CP após 546 dias - RAA. ....	175
Figura 106 - Variação longitudinal dos GEO e de CP expostos aos sulfatos - cura carbonatação. ....	177
Figura 107 - Variação longitudinal dos GEO e de CP expostos aos sulfatos - cura convencional. ....	178
Figura 108 - DRX dos concretos CP após imersão em $Na_2SO_4$ e água. ....	179
Figura 109 - Detalhes do DRX dos concretos de CP após imersão aos $Na_2SO_4$ e água. ....	179
Figura 110 - DRX dos concretos de CP após imersão em $MgSO_4$ e água. ....	180
Figura 111 - Variação de massa dos concretos GEO e de CP - cura por carbonatação. ....	181
Figura 112 - Variação de massa resultante dos GEO e de CP - cura convencional. ....	183
Figura 113 - Resistências à compressão dos GEO e de CP – imersos em água. ....	184
Figura 114 - Resistência à compressão dos GEO e CP expostos aos $Na_2SO_4$ . ....	185
Figura 115 - Resistência à compressão dos GEO e de CP expostos aos $MgSO_4$ . ....	186

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos com cura por carbonatação em CP e carbonatação em GEO. ....	52
Tabela 2 - Principais estudos dos últimos anos de ataque interno e externo por sulfatos. ....	70
Tabela 3 - Composição química dos aglomerantes (% , em massa).....	74
Tabela 4 - Caracterização física dos agregados. ....	76
Tabela 5 - Proporções das misturas dos concretos de cimento Portland e geopolimérico. ....	79
Tabela 6 - Composição típica da pasta geopolimérica de metacaulim.....	80
Tabela 7 - Quantidade de corpos de provas produzidos para a pesquisa. ....	82
Tabela 8 - Resumo das etapas de cura do concreto. ....	83
Tabela 9 Nomenclatura dos corpos de prova de concreto. ....	86
Tabela 10 - Composição das soluções de sulfatos.....	87
Tabela 11 - Alterações adotadas neste estudo. ....	90
Tabela 12 - Propriedades antes e depois do período dentro da câmara de carbonatação. ....	99
Tabela 13 - Volume de poros obtido pelo teste Micro-CT aos 28 dias. ....	107
Tabela 14 – Influência da pirita na variação longitudinal dos geopolímeros aos 546 dias. ....	120
Tabela 15 - Análise da variação longitudinal dos GEO aos 7 e 546 dias.....	120
Tabela 16 - Variação de massa dos geopolímeros aos 7 e 546 dias. ....	121
Tabela 17 - Resistência à compressão dos concretos geopoliméricos.....	122
Tabela 18 - Influência da cura inicial na variação longitudinal dos GEO aos 546 dias.....	128
Tabela 19 - Amplitude dos picos de expansão aos 7, 265 e 546 dias.....	128
Tabela 20 – Comparação da variação longitudinal dos GEO e de CP aos 546 dias. ....	131
Tabela 21 - Análise comparativa da variação de massa dos GEO e CP aos 546 dias.....	135
Tabela 22 - Resistência à compressão dos GEO e CP aos 30 e 546 dias. ....	136
Tabela 23 - Análise da variação longitudinal resultante dos geopolímeros aos 7 e 546 dias. ....	146
Tabela 24 - Variação de massa resultante dos GEO aos 7 e 546 dias - MgSO <sub>4</sub> .....	148
Tabela 25 - Análise de variância das resistências à compressão dos expostos aos MgSO <sub>4</sub> . ...	150
Tabela 26 - Variação longitudinal resultante dos geopolímeros aos 7 e 546 dias.....	158
Tabela 27 - Variação de massa resultante dos GEO aos 7 e 546 dias - Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	159
Tabela 28 - Análise das resistências à compressão dos expostos aos MgSO <sub>4</sub> .....	161
Tabela 29 - Análise comparativa da variação longitudinal resultante dos GEO aos 546 dias.....	167
Tabela 30 – Influência do tipo de sulfato na variação de massa dos GEO aos 546 dias.....	167
Tabela 31 – Influência do tipo de sulfato na resistência à compressão dos GEO. ....	170
Tabela 32 - Análise da variação longitudinal dos concretos GEO e de CP aos 546 dias.....	176

Tabela 33 - Variação de massa resultante dos concretos GEO e de CP aos 546 dias. ....	182
Tabela 34 - Resistência à compressão dos GEO e CP imersos em água - 30 e 546 dias. ....	184
Tabela 35 - Análise da resistência à compressão dos GEO e CP expostos aos Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	186
Tabela 36 - Resistência à compressão dos GEO e CP expostos aos MgSO <sub>4</sub> - 30 e 546 dias. ....	187
Tabela 37A - Dados da variação longitudinal linear dos GEO-IN-R. ....	216
Tabela 38A - Dados da variação longitudinal linear dos GEO-IC-R. ....	216
Tabela 39A - Dados da variação longitudinal linear dos concretos GEO-IN-P. ....	217
Tabela 40A - Dados da variação longitudinal linear dos GEO-IC-P. ....	217
Tabela 41A - Dados da variação longitudinal linear dos CP-IN-R. ....	218
Tabela 42A - Dados da variação longitudinal linear dos CP-IC-R. ....	218
Tabela 43A - Dados da variação longitudinal linear dos CP-IN-P. ....	219
Tabela 44A - Dados da variação longitudinal linear dos CP-IC-P. ....	219
Tabela 45B - Dados da variação de massa dos GEO-IN-R. ....	220
Tabela 46B - Dados da variação de massa dos GEO-IC-R. ....	220
Tabela 47B - Dados da variação de massa dos GEO-IN-P. ....	221
Tabela 48B - Dados da variação de massa dos GEO-IC-P. ....	221
Tabela 49B - Dados da variação de massa dos CP-IN-R. ....	222
Tabela 50B - Dados da variação de massa dos CP-IC-R. ....	222
Tabela 51B - Dados da variação de massa dos CP-IN-P. ....	223
Tabela 52B - Dados da variação de massa dos CP-IC-P. ....	223
Tabela 53C - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-IN-R. ....	224
Tabela 54C - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-IC-R. ....	224
Tabela 55C - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-IN-P. ....	225
Tabela 56C - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-IC-P. ....	225
Tabela 57C - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-IN-R. ....	226
Tabela 58C - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-IC-R. ....	226
Tabela 59C - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-IN-P. ....	227
Tabela 60C - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-IC-P. ....	227
Tabela 61C - Análise comparativa das resistências à compressão dos GEO - ISA. ....	228
Tabela 62C - Análise comparativa das resistências à compressão dos CP - ISA. ....	229
Tabela 63C - Análise comparativa das resistências à compressão dos GEO e CP - ISA. ....	230
Tabela 64D - Variação longitudinal linear dos concretos geopolimérico. ....	231
Tabela 65D - Variação longitudinal linear dos concretos de cimento Portland. ....	232
Tabela 66D - Variação longitudinal dos concretos geopolimérico e de cimento Portland. ....	233

Tabela 67E - Dados da variação de massa dos concretos geopolimérico. ....	234
Tabela 68E - Dados da variação de massa dos concretos de cimento Portland. ....	235
Tabela 69E - Variação de massa dos concretos geopolimérico e de cimento Portland.....	236
Tabela 70F - Resistência à compressão dos concretos geopoliméricos até 546 dias. ....	237
Tabela 71F - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-EN-R.....	237
Tabela 72F - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-EN-S. ....	238
Tabela 73F - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-EN-M.....	238
Tabela 74F - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-EC-R. ....	239
Tabela 75F - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-EC-S. ....	239
Tabela 76F - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-EC-M. ....	240
Tabela 77F - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-EN-R.....	240
Tabela 78F - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-EN-S.....	241
Tabela 79F - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-EN-M. ....	241
Tabela 80F - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-EC-R. ....	242
Tabela 81F - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-EC-S.....	242
Tabela 82F - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-EC-M. ....	243
Tabela 83F - Análise comparativa das resistências à compressão dos GEO e CP - ESA. ....	244

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	21
1.1 OBJETIVOS .....	23
1.1 JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA .....	23
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	26
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	28
2.1 GEOPOLÍMERO .....	28
2.1.1 Mecanismos de reações .....	30
2.1.2 Propriedades dos geopolímeros.....	38
2.2 CURA POR CARBONATAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS .....	39
2.2.1 Carbonatação atmosférica .....	39
2.2.2 Cura por carbonatação.....	42
2.2.3 Efeitos da cura por carbonatação .....	51
2.3 ATAQUE POR SULFATOS .....	56
2.3.1 Ataque interno por sulfatos .....	57
2.3.2 Ataque externo por sulfatos.....	62
2.3.3 Estado da arte .....	69
<b>3. PROGRAMA EXPERIMENTAL</b> .....	73
3.1 MATERIAIS.....	73
3.1.1. Aglomerantes e agregados .....	74
3.2 MÉTODOS .....	78
3.2.1 Dosagem, mistura e moldagem dos concretos .....	79
3.2.2 Condições de cura .....	82
3.2.3 Condições de exposição .....	85
3.2.4 Profundidade de carbonatação, captação de CO <sub>2</sub> e determinação do pH.....	87
3.2.5 Absorção de água por imersão e índice de vazios.....	89
3.2.6 Resistência à compressão .....	89

3.2.7	Variação longitudinal e de massa.....	90
3.2.8	Microestrutura .....	92
3.2.9	Tratamento estatístico .....	93
3.3	HISTÓRICO DA CURA POR CARBONATAÇÃO EM GEOPOLÍMEROS .....	93
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>99</b>
4.1	CURA POR CARBONATAÇÃO EM CONCRETO GEOPOLÍMERO .....	99
4.1.1	Profundidade de carbonatação, absorção de CO <sub>2</sub> e pH.....	99
4.1.2	Absorção de água por imersão e índice de vazios.....	106
4.1.3	Resistência à compressão .....	107
4.1.4	Considerações sobre a cura por carbonatação.....	110
4.2	ATAQUE INTERNO POR SULFATOS .....	111
4.2.1	Aspecto visual dos corpos de prova após 546 dias de exposição ao ISA .....	111
4.2.2	Efeito da adição da pirita no ISA em concretos geopoliméricos .....	118
4.2.3	Efeito da cura por carbonatação no ISA induzidos pela pirita.....	127
4.2.4	Análise comparativa do concreto GEO e CP no ataque interno por sulfatos.....	130
4.2.5	Considerações a respeito do ataque interno por sulfatos.....	137
4.3	ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS .....	139
4.3.1	Aspecto físico dos geopolímeros após exposição aos Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e MgSO <sub>4</sub> .....	139
4.3.2	Efeito da cura por carbonatação no ataque por sulfatos de magnésio.....	142
4.3.3	Efeito da cura por carbonatação no ataque por sulfatos de sódio .....	157
4.3.4	Análise comparativa entre o ataque por sulfatos de sódio e de magnésio .....	166
4.3.5	Análise comparativa entre os concretos geopolimérico e de cimento Portland.....	171
4.3.6	Considerações a respeito do ataque externo por sulfatos.....	187
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>191</b>
5.1	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	194
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>195</b>
	<b>ANEXO A – ISA – VARIAÇÃO LONGITUDINAL .....</b>	<b>216</b>

<b>ANEXO B – ISA – VARIAÇÃO DE MASSA.....</b>	<b>220</b>
<b>ANEXO C – ISA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO .....</b>	<b>224</b>
<b>ANEXO D – ESA – VARIAÇÃO LONGITUDINAL .....</b>	<b>231</b>
<b>ANEXO E – ESA – VARIAÇÃO DE MASSA.....</b>	<b>234</b>
<b>ANEXO F – ESA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO .....</b>	<b>237</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A carbonatação por intemperismo é considerada prejudicial ao concreto armado. O mecanismo de degradação ocorre na pasta de cimento endurecida e está associada à ação do  $\text{CO}_2$  presente no ar. A interação dos produtos do cimento e o  $\text{CO}_2$  reduz o pH da solução de poros para cerca de 8-9, o que pode desestabilizar a camada protetora do aço e induzir a corrosão da armadura (CASCUDO; CARASEK, 2011; POUHET; CYR, 2016).

No processo de cura por carbonatação, o  $\text{CO}_2$  é introduzido intencionalmente em poucas horas de mistura para reagir com os compostos dos cimentos. Essa técnica foi desenvolvida para acelerar o ganho de resistência, refinar os poros e promover o sequestro de  $\text{CO}_2$  (XUAN; ZHAN; POON, 2016; ZHANG; SHAO, 2016b; SHARMA; GOYAL, 2018; ZHANG *et al.*, 2023). O sequestro mineral de  $\text{CO}_2$  é uma rota de armazenamento químico na qual o dióxido de carbono está ligado a um mineral carbonático (HUIJGEN; WITKAMP; COMANS, 2006; GUO *et al.*, 2023), a exemplo do  $\text{CaCO}_3$  e do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Apesar de um pH reduzido na zona carbonatada logo após a cura por carbonatação, a alcalinidade no núcleo é mantida alta para permitir a passivação e evitar a corrosão do aço (FENG; YANG; ZHANG, 2023). Além disso, o pH, na região carbonatada, é restabelecido parcialmente após uma etapa de cura adicional (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011, 2012; ROSTAMI *et al.*, 2012; SHARMA; GOYAL, 2018).

Nos compósitos de cimentos Portland, vários estudos têm demonstrado melhoria na durabilidade sob diferentes mecanismos de degradação devido à cura por carbonatação (JANG; LEE, 2016; MO; ZHANG; DENG, 2016; ZHANG; CAI; SHAO, 2016; ZHANG; SHAO, 2016a; XUAN; ZHAN; POON, 2016; SEO; PARK; LEE, 2018; SHARMA; GOYAL, 2018; PAN *et al.*, 2019; ZHANG; SHAO, 2019; LIU *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021; GUO *et al.*, 2023, SUN *et al.*, 2023), tais como: redução da porosidade e permeabilidade, penetração de íons cloretos e ácidos, carbonatação por intemperismo, danos por congelamento-descongelamento, retração por secagem e resistência ao ataque externo de sulfatos de sódio e de magnésio. Isso é devido à formação dos  $\text{CaCO}_3$  e refinamento dos poros após a carbonatação (SUN *et al.*, 2023; FENG; YANG; ZHANG, 2023). No entanto, estudos envolvendo a cura por carbonatação e a durabilidade dos materiais geopoliméricos, especialmente em relação ao ataque interno e externo por sulfatos após o tratamento por  $\text{CO}_2$ , ainda é uma lacuna que precisa ser investigada.

Os geopolímeros são produzidos por meio de uma fonte de aluminossilicatos e ativadores químicos para formar os ligantes (PARK; POUR-GHAZ, 2018; GUO *et al.*, 2020). São materiais que, quando em solução alcalina, endurecem devido à polimerização e ganham

resistência mecânica. A combinação dos diversos materiais aluminossilicatos, ativadores, procedimentos de cura, aditivos, entre outros, produz cimentos geopoliméricos com bom desempenho mecânico e durabilidade, além dos benefícios ambientais (SINGH; MIDDENDORF, 2020) devido ao uso de subprodutos industriais e menores emissões de CO<sub>2</sub> comparado aos cimentos Portland.

No entanto, os materiais geopoliméricos também estão sujeitos às deteriorações decorrentes de agentes agressivos, como os sulfatos. O ataque por sulfatos é uma forma de deterioração e considerada como uma ameaça para as estruturas de concreto (NEVILLE, 2004; DRIMALAS, 2007; ISMAIL *et al.*, 2012). Existem duas formas de ataque e a principal diferença entre eles é a localização da fonte de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: um ataque por sulfato externo (ESA) e um interno (ISA) (GENOVÉS *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2019). No primeiro, os íons sulfatos advêm de fonte externa para o interior da matriz cimentícia e, no segundo, os íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> já estão presentes no próprio material cimentício.

O ataque externo por sulfatos depende da difusão dos íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para o interior do material e o processo de deterioração ocorre da superfície para o núcleo do componente cimentício. Os sulfatos podem advir nas águas subterrâneas, água do mar, águas de rios, lençol freático, esgotos e efluentes industriais (SHANAHAN; ZAYED, 2007; ALEKSIC, 2010; MEHTA; MONTEIRO, 2014; SOUZA, 2016). Por outro lado, o ataque interno por sulfatos é ainda mais preocupante, porque os íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> já estão presentes no interior do material cimentício. Um exemplo disso são os agregados contaminados com a pirita (FeS<sub>2</sub>). Os sulfetos de ferro são minerais encontrados nos agregados naturais e, após a oxidação, liberam os íons sulfatos dentro dos materiais; por isso, são considerados perigosos (MEHTA; MONTEIRO, 2014; SOUZA, 2016; GENOVÉS *et al.*, 2017; CAMPOS *et al.*, 2018; COLMAN *et al.*, 2021). Logo, as reações químicas são desencadeadas envolvendo os sulfetos, oxigênio, água e os compostos do cimento.

Dependendo do material aluminossilicato usado na formulação do geopolímero, os sulfatos penetram na rede capilar e resultam na precipitação da etringita, gipsita, cristais de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e, principalmente em alterações na microestrutura do gel aluminossilicato (BAKHAREV, 2005; CHEN *et al.*, 2020); GUO *et al.*, 2020; COLMAN *et al.*, 2021). A interação entre o gel aluminossilicato e os sulfatos pode resultar na formação de diferentes produtos e depende da formulação geopolimérica, condições de cura, tempo de exposição e a concentração dos contaminantes (BAKHAREV, 2005). Em cimento Portland, os sulfatos reagem com os produtos do cimento Portland (Ca(OH)<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>A, C-S-H), originam a etringita secundária, gipsita e outras fases expansivas, inclusive, afetando a estrutura do gel C-S-H

(SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2002; ARAÚJO, CHINCHÓN; AGUADO, 2008; OLIVIA; NIKRAZ, 2011; NEVILLE; BROOKS, 2013; BREKAILO, 2019).

Como resultado, fissuras e microfissuras ocorrem e se propagam; quando se interconectam, a estrutura perde sua estanqueidade e se torna vulnerável a um ou mais processos de deterioração (MEHTA; MONTEIRO, 2014), resultando em redução da resistência mecânica (DRIMALAS, 2007; SHANAHAN; ZAYED, 2007; PRISZKULNIK, 2011; ISMAIL *et al.*, 2012; MEHTA; MONTEIRO, 2014; CAMPOS *et al.*, 2018) e exposição das armaduras às ações das intempéries. Portanto, ambas formas de ataque por sulfatos (ESA ou ISA) são nocivas aos materiais cimentícios.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa foi investigar a influência da cura por carbonatação dos concretos geopoliméricos de metacaulim, submetidos ao ataque interno e externo por sulfatos, e comparar com os concretos de cimento Portland e geopolímeros não-carbonatados.

### 1.1 JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

A degradação dos materiais ao longo do tempo ocorre pelas interações físico-químicas com o ambiente e estão fortemente relacionadas à sua rede de poros (BERTOLINI, 2010). A resistência mecânica e a durabilidade dos concretos são influenciadas pelo volume, forma e a distribuição do tamanho dos poros, as quais estão associadas à permeabilidade e transporte dos íons dentro do material (OLIVIA; NIKRAZ, 2011; MA; HU; YE, 2013). A velocidade das reações pode ser intensificada pela porosidade superficial do concreto, devido ao acesso facilitado para o ingresso dos agentes agressivos.

O ataque por sulfatos de origem interna ou externa dependem de uma rede de poros interconectadas para o transporte de umidade, oxigênio e íons sulfatos para o interior do material e, então, instaurar o processo de reações químicas. Essas reações originam produtos expansivos, como a etringita, tenardita e gipsita. Além de alterações na matriz do gel C-S-H, em cimentos com alto teor de cálcio, e gel aluminossilicato (N-A-S-(H)), em compostos com baixo teor de cálcio, como por exemplo, os geopolímeros a base de metacaulim.

Técnicas relacionadas ao controle de qualidade dos concretos e à introdução de outros materiais em substituição aos cimentos comuns têm contribuído para a redução do ataque por

sulfatos, mas podem ser pouco eficientes em condições severas de exposição ( $> 0,2\%$  no solo ou  $> 1500$  ppm na água) (MEHTA; MONTEIRO, 2014) e reduzir a estabilidade a longo prazo.

Diferentemente da carbonatação atmosférica, em que o pH do concreto é reduzido e as condições de corrosão da armadura são favorecidas, a cura por carbonatação difere-se, uma vez que procedimentos controlados de pré-condicionamento, tempo e pressão de  $\text{CO}_2$  e cura adicional são realizados para a eficácia do tratamento. Apesar da técnica reduzir também o pH após a carbonatação, a alcalinidade pode ser recuperada parcialmente durante a cura subsequente e, portanto, com baixo risco de corrosão (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011, 2012; ROSTAMI *et al.*, 2012; SHARMA; GOYAL, 2018).

A cura por carbonatação foi desenvolvida com o propósito de criar uma camada superficial mais densa e reduzir a suscetibilidade aos agentes agressivos por meio do refinamento dos poros. Por exemplo, o  $\text{CaCO}_3$  produzido durante as reações de carbonatação nos cimentos Portland, sendo sólido, precipita nos poros e diminui a porosidade (SHARMA; GOYAL, 2018; SUN *et al.*, 2023; FENG; YANG; ZHANG, 2023), enquanto o  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (natron) nos geopolímeros, ao se ligar com a água, torna-se mais volumoso e com maior capacidade de preenchimento e bloqueio dos poros (BERNAL *et al.*, 2012). Além disso, o carbonato de cálcio pode reduzir o  $\text{C}_3\text{A}$  e o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  do cimento Portland, deixando-os menos suscetíveis ao ataque por sulfatos, uma vez que os  $\text{CaCO}_3$  são mais estáveis quimicamente. Desse modo, as propriedades de transporte de substâncias podem ser reduzidas e a cura por carbonatação representar um indicativo para mitigar os efeitos deletérios dos sulfatos por meio da selagem superficial e dificultar a ação desses agentes.

Embora o bom desempenho dos materiais tratados com a cura por carbonatação tenha sido amplamente discutido e bem tratado pela literatura em materiais à base cimento Portland (JANG; LEE, 2016; MO; ZHANG; DENG, 2016; ZHANG; CAI; SHAO, 2016; ZHANG; SHAO, 2016a; XUAN; ZHAN; POON, 2016; SEO; PARK; LEE, 2018; SHARMA; GOYAL, 2018; PAN *et al.*, 2019; ZHANG; SHAO, 2019; LIU *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021), os estudos envolvendo os íons sulfatos convergiram para o ataque externo de sulfatos de sódio e de magnésio (SAITO *et al.*, 2011; ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011 e 2012; QIN *et al.*, 2021). Poucas pesquisas relacionadas ao ataque interno por sulfatos foram disponibilizadas nas bibliografias, principalmente, em relação à corrosão induzida pela oxidação da pirita. Dessa maneira, o efeito da cura por carbonatação na durabilidade e os mecanismos fundamentais por trás desses materiais não foram esclarecidos anteriormente.

Em contrapartida, os concretos geopoliméricos têm se mostrado atrativos como materiais alternativos ao cimento Portland, devido ao seu baixo impacto ambiental e ao bom

desempenho mecânico (ROBAYO-SALAZAR; AGUIRRE-GUERRERO; GUTIÉRREZ, 2020). Várias fontes de resíduos de baixo custo podem ser usadas como precursor aluminossilicato, gerando produtos de valor agregado. No entanto, informações sobre a durabilidade após o tratamento da cura por carbonatação ainda não estão disponíveis para os materiais com baixo teor de cálcio. A diversidade dos materiais empregados para a formulação dos cimentos, fases de constituição e estrutura física diferenciada dos cimentos comuns, pode ter gerado uma barreira para a não aplicação dessa técnica em geopolímeros.

Estudos sobre a carbonatação por intemperismo em geopolímeros (CRIADO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005; BADAR *et al.*, 2014; POUHET; CYR, 2016; NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2018; NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2019; ROBAYO-SALAZAR; AGUIRRE-GUERRERO; GUTIÉRREZ, 2020) forneceram indícios de que o comportamento dos géis aluminossilicatos, como a redução do pH após exposição ao CO<sub>2</sub> e a formação de carbonatos, apresentam certa similaridade com os cimentos Portland comuns. Isso sugere que os benefícios da cura por carbonatação por meio do refinamento dos poros e recuperação parcial do pH depois da cura adicional também poderiam ser aplicados em geopolímeros. No entanto, poucas referências sobre a carbonatação por intemperismo dos geopolímeros foram encontradas na literatura e a ausência de informações não permite tirar conclusões mais aprofundadas sobre as interações nas idades iniciais, pois, até onde a autora sabe, ainda não são referenciados na literatura para geopolímero à base de metacaulim.

Diferentemente dos componentes de cimento Portland, em que a estrutura do gel C-S-H é afetada depois do esgotamento de outros produtos da hidratação desses cimentos, como o Ca(OH)<sub>2</sub>, nos materiais geopoliméricos com baixo teor de CaO, as interações químicas ocorrem diretamente na microestrutura do gel aluminossilicato. Portanto, há expectativas de que o método da cura por carbonatação possa melhorar as propriedades de permeabilidade dos concretos geopoliméricos quando expostos aos sulfatos de forma análoga aos componentes de cimento Portland indicado na literatura (SAITO *et al.*, 2011; ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011 e 2012; QIN *et al.*, 2021) e com isso aumentar a durabilidade desses compósitos. O Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é mais instável do que o CaCO<sub>3</sub> e os efeitos dessa interação carbonatos *versus* sulfatos podem ser ainda mais pronunciados. Portanto, essa interatividade química é mais uma lacuna que precisa ser investigada.

A inovação e o aperfeiçoamento de técnicas, a exemplo da cura por carbonatação em materiais à base de cimento Portland, contribuiu para aumentar a vida útil dos materiais. Apesar dos geopolímeros apresentar resistência mecânica e durabilidade melhorada em comparação com o cimento Portland (ZHANG *et al.*, 2022), sua utilização permanece limitada

(PASUPATHY; SANJAYAN; RAJEEV, 2021) e levantam preocupações sobre o desempenho a longo prazo (SUN; VOLLPRACHT; VAN DER SLOOT, 2019). Esses materiais também são vulneráveis às deteriorações, em menor grau, mas que pode reduzir a durabilidade e a vida útil das estruturas. A rede de aluminossilicato de metacaulim pode ser modificada na presença de sulfatos e essa alteração é mais intensificada na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , enquanto que a dissolução dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  é mais pronunciada na solução de  $\text{MgSO}_4$  (CHEN *et al.*, 2020), o que poderia influenciar a estabilidade da camada de carbonatos formada após a cura por  $\text{CO}_2$ .

Embora existam várias pesquisas sobre a resistência ao ataque por sulfato em geopolímeros, a maioria delas se concentra na comparação da resistência aos sulfatos entre geopolímeros com alto e baixo conteúdo de cálcio, concentração de sulfatos e incorporação materiais cimentícios suplementares. No entanto, não há relatos sobre a resistência aos sulfatos de compósitos geopoliméricos à base de metacaulim tratados superficialmente com os carbonatos ou com a incorporação de sulfeto de ferro na mistura de concreto.

Os geopolímeros requerem mais investigações para aplicações práticas em ambientes sulfatados, como em estruturas enterradas ou submersas. O uso em maior escala industrial precisa de um acervo de pesquisas e testes que, somado aos diferentes resultados e pontos de vista dos pesquisadores, culmina para um produto com melhor durabilidade para aplicação em diferentes ambientes. Além disso, a busca por soluções inovadoras para mitigar os efeitos destrutivos dos sulfatos em estruturas de concreto armado e, ao mesmo tempo, contribuir para a redução do  $\text{CO}_2$  presente no meio ambiente é o foco de muitas pesquisas.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho foi estruturado em 5 capítulos e distribuídos da seguinte forma:

Capítulo 1: Composto por uma introdução que tem por finalidade apresentar o objetivo proposto na pesquisa, justificativa, bem como a importância e a contribuição científica que o trabalho traz para a ciência.

Capítulo 2: Apresenta a revisão bibliográfica composta por três categorias que embasam a pesquisa: a) propriedades e mecanismos de reações dos geopolímeros e cimento Portland; b) técnicas da cura por carbonatação e seus efeitos nos materiais cimentícios; c) mecanismos de ataque interno e externo por sulfatos, reações químicas e estudos relacionados ao tema.

Capítulo 3: Descreve o programa experimental, incluindo os materiais, métodos, monitoramento e análise dos resultados para cada ensaio do estudo. Além disso, um breve resumo a respeito dos testes preliminares também é apresentado.

Capítulo 4: Apresenta os resultados obtidos durante a cura por carbonatação dos concretos geopoliméricos e o monitoramento durante a exposição ao ataque por sulfatos de origem interna e externa.

Capítulo 5: Apresenta a conclusão final dos principais resultados obtidos durante a pesquisa, e as sugestões para trabalhos futuros também são indicadas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 GEOPOLÍMERO

A busca por materiais cimentícios alternativos tornou-se importante para o avanço tecnológico da construção civil, pois estruturas cada vez mais esbeltas, resistentes e duráveis são almeçadas. O concreto é um dos materiais de construção mais empregado pelo baixo custo, disponibilidade de materiais e capacidade de ser moldado em qualquer tamanho e forma.

O cimento Portland é o principal aglomerante hidráulico usado nas misturas do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2014). É obtido por meio da calcinação em altas temperaturas (1400-1450 °C) da mistura de calcário, argila e outros materiais silicosos para formação do clínquer; a moagem do clínquer, em conjunto com o sulfato de cálcio e eventuais adições minerais, forma o ligante hidráulico (BATTAGIN, 2011; NEVILLE, BROOKS, 2013; BATTAGIN, 2017).

Nesse cenário, o geopolímero atraiu um interesse crescente, devido ao seu potencial de ser usado como um aglomerante alternativo ao cimento Portland na indústria da construção civil (LUUKKONEN *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2019; CAI *et al.*, 2020; SINGH; MIDDENDORF, 2020). O geopolímero foi nomeado por Joseph Davidovits em 1979 quando sintetizou um pó de aluminossilicato com uma solução alcalina (ALMUTAIRI *et al.*, 2021). A principal diferença entre o cimento Portland e os geopolímeros está na composição química (BAKHAREV, 2005). O primeiro é formado principalmente por CaO e SiO<sub>2</sub>, sendo o CaO presente em maior quantidade, enquanto o segundo é formado, principalmente, por SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com o SiO<sub>2</sub> em maior quantidade.

A terminologia usada para o geopolímero e materiais álcali ativados ainda gera debates na literatura. Em geral, o teor de cálcio classifica esses materiais em: ligantes ativados por álcalis com baixo teor de cálcio (geopolímero) e ligantes ativados por álcalis com alto teor de cálcio, o que pode originar estrutura química, microestrutura e propriedades diferenciadas (PROVIS, 2014; LUUKKONEN *et al.*, 2018). Por essa razão, o termo “geopolímero” foi adotado para o desenvolvimento desta pesquisa, no entanto, as terminologias originais usadas nas referências bibliográficas foram mantidas.

Os geopolímeros são produzidos por meio de uma fonte de aluminossilicatos e ativadores químicos alcalinos que promovem a dissolução de fases amorfas e possibilita a formação de compostos ligantes (PARK; POUR-GHAZ, 2018; GUO *et al.*, 2020). Como precursores aluminossilicatos, tem-se, principalmente, o caulim, metacaulim, cinza da casca de arroz, pó de rocha vulcânica (WITZKE *et al.*, 2023). Esses precursores também podem ser

obtidos de fontes de resíduos industriais, como as cinzas volantes e escórias, provenientes de usinas de carvão e da indústria de fabricação de aço, respectivamente. Outros materiais como a lama vermelha de indústrias de alumina, pó de vidro residual do polimento de vidros, sílica ativa (subproduto da produção de silício metálico ou liga de ferro-sílica) e rejeito de minas estão sendo testados como precursores aluminossilicatos (ALMUTAIRI *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022).

Os ativadores alcalinos típicos são os hidróxidos de potássio, hidróxidos de sódio, ácidos fosfóricos, silicatos de potássio, silicatos de sódio e misturas desses componentes (CAI *et al.*, 2020; GUO *et al.*, 2020; JAYA *et al.*, 2020; NAWAZ; HEITOR; SIVAKUMAR, 2020). O reaproveitamento de subprodutos industriais possibilita a formação de geopolímeros com baixa emissão de CO<sub>2</sub> porque não requer temperaturas elevadas e nem a formação de produtos de clínquer (SINGH; MIDDENDORF, 2020; PASUPATHY; SANJAYAN; RAJEEV, 2021). A principal causa de emissão de CO<sub>2</sub> em geopolímeros é a produção dos álcalis, a exemplo do Na<sub>2</sub>O, usados como ativadores alcalinos (DAVIDOVITS, 2002; PASUPATHY; SANJAYAN; RAJEEV, 2021).

O metacaulim (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) é um dos materiais comumente utilizados para sintetizar geopolímeros (LI *et al.*, 2019). É um mineral aluminossilicoso obtido da calcinação, entre 600-900 °C, moagem e micronização de alguns tipos de argilas, como as caulínicas e os caulins (DAL MOLIN, 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2014; SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017), podendo conter quartzo e outros minerais (ROZEK; KROL; MOZGAWA, 2019). O produto resultante é um material amorfo, constituído de partículas lamelares e superfície irregular de elevada atividade pozolânica (DAL MOLIN, 2011; SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017). Cerca de 80% da massa total do metacaulim é formada por materiais ativos da fase amorfa, favorecendo a atividade química durante o estágio de geopolimerização (CAI *et al.*, 2020). O material amorfo reage com a base alcalina para formar as ligações poliméricas e a estrutura dos geopolímeros (GRANIZO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2014; BOCA SANTA *et al.*, 2021). A combinação dos diversos materiais aluminossilicatos, ativadores, procedimentos de cura, aditivos e outros componentes produz cimentos geopoliméricos com elevadas propriedades mecânicas e durabilidade, além dos benefícios ambientais (SINGH; MIDDENDORF, 2020).

As aplicações mais comuns dos geopolímeros são nas indústrias de concreto, principalmente em elementos pré-moldados (NAWAZ; HEITOR; SIVAKUMAR, 2020; ALMUTAIRI *et al.*, 2021). Outras aplicações usuais incluem pisos de aeroportos (GLASBY *et al.*, 2015), estruturas marinhas (ISMAIL *et al.*, 2012; HASSAN; MOHAMMED; SHARIQ,

2020; MAHMOOD; FOSTER; CASTEL, 2020), argamassas de reparo (ALLALI *et al.*, 2016), telhas (AZEVEDO *et al.*, 2020), calçadas, ciclovias, lajes pré-moldadas, tubos de concreto, dormente de ferrovias e segmentos para túneis (HASSAN; MOHAMMED; SHARIQ, 2020). Mas, os geopolímeros também foram aplicados em obras de maior porte. Na Austrália, tem-se o Instituto de Mudança Global da Universidade de Queensland, com 4 pavimentos, executado com 33 painéis pré-moldados de concreto geopolimérico com escória e cinza volante e na Rússia, em Lipetsk, o Edifício residencial com 20 andares (PALOMO *et al.*, 2014; ALMUTAIRI *et al.*, 2021) conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Construções em concreto geopolimérico.



Universidade de Queensland - Austrália.  
Fonte: ALMUTAIRI *et al.*, (2021).



Edifício Residencial, Lipetsk, Rússia.  
Fonte: PALOMO *et al.*, (2014).

### 2.1.1 Mecanismos de reações

O geopolímero é um material inorgânico obtido como resultado da reação entre os aluminossilicatos e álcalis (SINGH; MIDDENDORF, 2020). Quando os materiais sílico-aluminosos amorfos reativos entram em contato com a solução alcalina ( $\text{pH} > 13,0$ ), dissolvem-se rapidamente por hidrólise na forma tetraédrica de  $\text{AlO}_4^{4-}$  e  $\text{SiO}_4^{4-}$  para formação dos oligômeros<sup>1</sup> do tipo Si-O-Si e Si-O-Al e, por policondensação, formam uma estrutura

<sup>1</sup> Oligômeros: estrutura com um número finito de monômeros.

tridimensional resistente (gel de aluminossilicato amorfo), originando uma cadeia polimérica (CAI *et al.*, 2020; CRIADO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005; DUXSON *et al.*, 2007; NAWAZ; HEITOR; SIVAKUMAR, 2020; SINGH *et al.*, 2013). O produto resultante também pode conter materiais não-reagidos e fases cristalinas, como os zeólitos (ROZEK; KROL; MOZGAWA, 2019).

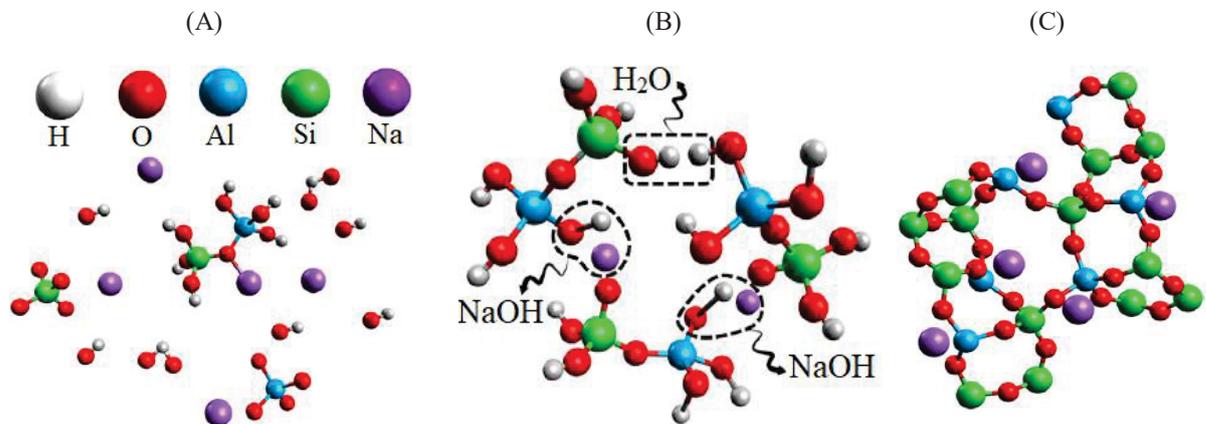
O cimento Portland hidrata-se para formar uma massa sólida resistente e o processo de hidratação consiste em reações simultâneas dos compostos anidros ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$ ) com a água, resultando na formação do C-S-H (silicato de cálcio hidratado), CH (hidróxido de cálcio ou Portlandita), aluminato de cálcio hidratado e etringita, conforme as Equações (1), (2), (3) e (4) (SHARMA; GOYAL, 2018; MEHTA; MONTEIRO, 2014; NEVILLE, BROOKS, 2013). Ao contrário dos cimentos Portland, no geopolímero, devido à baixa quantidade de cálcio, o mecanismo de reação é regido pela policondensação<sup>2</sup> dos precursores de Si e Al e um alto teor de álcalis (ELYAMANY *et al.*, 2018; SINGH *et al.*, 2013).



No modelo de Park e Pour-Ghaz (2018), a geopolimerização pode ser representada por três fases distintas (Fig. 2): (A) a dissolução e reorganização do aluminossilicato criam vários tipos de oligômeros; (B) os oligômeros se conectam; e (C) formam o gel ou polímero grande. Quando os oligômeros são ligados, os grupos OH nas extremidades se encontram e liberam água, compartilhando um átomo de oxigênio. Dessa forma, a água adicional produzida durante a geopolimerização é uma consequência do processo de condensação, apresentado na Figura 2B. Nesse processo, a condensação da sílica é uma consequência preferencial, enquanto, na alumina, a dissolução é favorecida. A presença de Al fornece o gatilho para o endurecimento químico irreversível, porém, o tempo para a solução aluminossilicato formar o gel depende das condições de processamento da matéria prima, composição da solução ativadora e das condições de síntese (DUXSON, *et al.*, 2007).

<sup>2</sup> Policondensação: polimerização pela combinação de monômeros para a formação de outros produtos.

Figura 2 - Representação da geopolimerização de metacaulim ativado com NaOH. (a) dissolução do aluminossilicato e formação dos oligômeros, (b) conexão dos oligômeros e (c) formação do gel aluminossilicato.



Fonte: Park e Pour-Ghaz (2018).

As reações envolvendo os ativadores alcalinos de hidróxidos podem ser governadas, de forma geral, pelas Equações (5) e (6) (NAWAZ; HEITOR; SIVAKUMAR, 2020). Em alta alcalinidade, o precursor, a exemplo do metacaulim, se dissolve, originando os monômeros<sup>3</sup> de sílica  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$  e  $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$  e os monômeros de alumínio  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . Esses monômeros podem interagir para produzir o aluminossilicato, que se precipita na forma de um gel N-A-S-(H) amorfo (aluminossilicato de sódio hidratado) ou zeólitos (GRANIZO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2014). A Equação (7) representa a reação química do geopolímero à base de metacaulim ativado com NaOH, resultando na formação do gel N-A-S-(H) (ZHANG *et al.*, 2012).



Para alguns pesquisadores (LANDI *et al.*, 2013; PARK; POUR-GHAZ, 2018), o geopolímero não se hidrata, mas a presença da água é necessária para dissolver as partículas sólida e hidrolisar<sup>4</sup> os íons de Al e Si, facilitando as reações de geopolimerização. A água

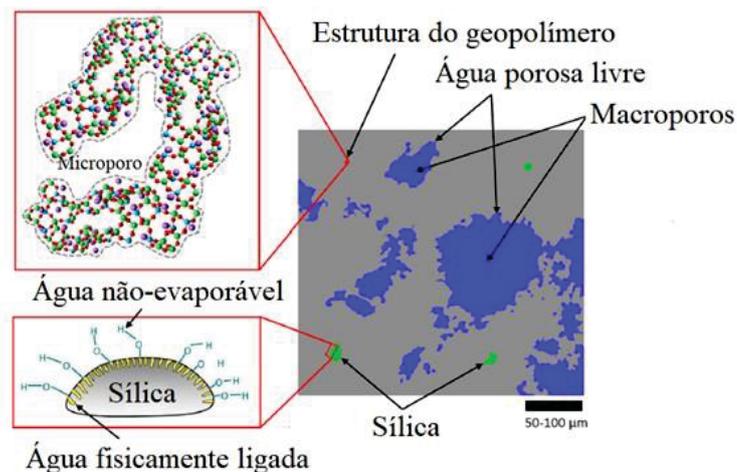
<sup>3</sup> Monômeros: pequenas moléculas capazes de se ligar com outros monômeros, originando os polímeros.

<sup>4</sup> Hidrolisar: reação de decomposição ou alteração de uma substância pela água.

consumida na dissolução do aluminossilicato é liberada durante a formação do gel e reside dentro dos poros; portanto, ela fornece um meio para que as reações químicas possam acontecer (DUXSON *et al.*, 2007). Esse processo pode ocorrer em temperatura ambiente ou superior (RAMOS *et al.*, 2018; JAYA *et al.*, 2020).

Park e Pour-Ghaz (2018) investigaram diferentes estados da água na microestrutura do geopolímero de metacaulim ativado com NaOH. O estudo concluiu que o gel aluminossilicato forma a estrutura principal com inclusões de sílica não-reagidas (Fig. 3). A superfície hidroxilada da sílica é responsável pela água não-evaporável e os microporos da sílica pela água fisicamente ligada. A água livre fica nos microporos e macroporos do esqueleto principal de aluminossilicato. A quantidade de água afeta o equilíbrio nas diferentes etapas da geopolimerização, uma vez que o processo de hidrólise consome água, enquanto a polimerização libera a água (MINELLI, *et al.*, 2016).

Figura 3 - Esquema conceitual da microestrutura do geopolímero.



Fonte: Traduzido e adaptado de Park e Pour-Ghaz (2018).

A estrutura do gel de aluminossilicato transforma-se em diferentes fases até a etapa final de endurecimento e solidificação da pasta (polimerização). De acordo com Granizo, Palomo e Fernández-Jiménez (2014), a dissolução do metacaulim consiste em três fases: a) período muito curto de rápida dissolução, resultando em um gel com  $Al > Si$ ; b) processo de velocidade e duração moderado em que  $Al \leq Si$ ; e c) processo de cura lenta, no qual  $Si > Al$ . As ligações Al-O são mais facilmente quebradas do que a Si-O; por essa razão, no estágio inicial da ativação, o N-A-S(H) é rico em Al e, com o progresso da reação, o gel se torna mais rico em Si. Em geopolímeros de metacaulim, Zhang *et al.* (2013) relataram que a relação Na/Al tem mais influência na geopolimerização do que a temperatura e a razão Si/Al.

Ao contrário dos aglomerantes à base de cimento Portland, que apresentam retração química monotônica<sup>5</sup>, durante o processo de reação, o geopolímero (metacaulim, ativado com NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e temperatura ambiente) experimenta três estágios de deformação química: a) retração inicial devido à dissolução do precursor e formação dos monômeros ou pequenos oligômeros; b) expansão química durante a formação de produtos ricos em Al; c) retração devido à reorganização e polimerização dos produtos ricos em Al com os silicatos para formar os géis amorfo, ricos em Si (LI *et al.*, 2019).

O NaOH aumenta o pH da solução e, como consequência, as ligações Ca-O, Si-O ou Al-O se quebram rapidamente e as matérias-primas são dissolvidas, enquanto na ativação com o Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, as reações ocorrem de forma mais lenta, resultando em menor porosidade e maior resistência mecânica (ZHANG; SHI; ZHANG, 2019). Isso ocorre porque o Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> é menos alcalino do que o NaOH e, portanto, não dissolve tanto os minerais, além de ser mais eficaz para reter o Al e Si (PHAIR; VAN DEVENTER; SMITH, 2004). Na pesquisa de Criado, Palomo e Fernández-Jiménez (2005), a ativação de cinza volante com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e NaOH resultou em estruturas zeólitas identificadas como a hidroxisodalita (Na<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>OH), herquelita (NaAlSiO<sub>6</sub>3H<sub>2</sub>O) e, também, o bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>); este último é intensificado com o aumento do tempo de cura térmica. Fases similares ao N-A-S-(H) foram identificadas por Granizo, Palomo e Fernández-Jiménez (2014) e o produto obtido foi a sodalita (Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>), a partir da ativação do metacaulim com NaOH em temperatura ambiente (25 °C). A formação da rede de aluminossilicato de sódio hidratado amorfo (N-A-S-(H)) também foi relatada por Rashad (2013), no sistema de metacaulim ativado com uma combinação do Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e NaOH. Sun e Vollpracht (2019) encontraram uma fase de zeólito cristalino de Na<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>32</sub>·12H<sub>2</sub>O em geopolímero à base de metacaulim ativado com silicato de sódio. Os minerais zeólitos são compostos do tipo (Na<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>, Ca)O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(2-10)SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Quando o CaO é adicionado à matéria-prima para a síntese do geopolímero, coexistem dois tipos de géis: o N-A-S-(H) e o C-S-H, ou sua forma C-A-S-H (KHALID *et al.*, 2018). Em baixas alcalinidades, os géis N-A-S-(H) e C-S-H podem se formar, enquanto, em altas alcalinidades, N-A-S-(H) é uma fase predominante com alguns precipitados de compostos de cálcio (ROZEK; KROL; MOZGAWA, 2019). Boca Santa *et al.* (2021) identificaram os

---

<sup>5</sup> Monotônica: acontece apenas uma vez durante a hidratação.

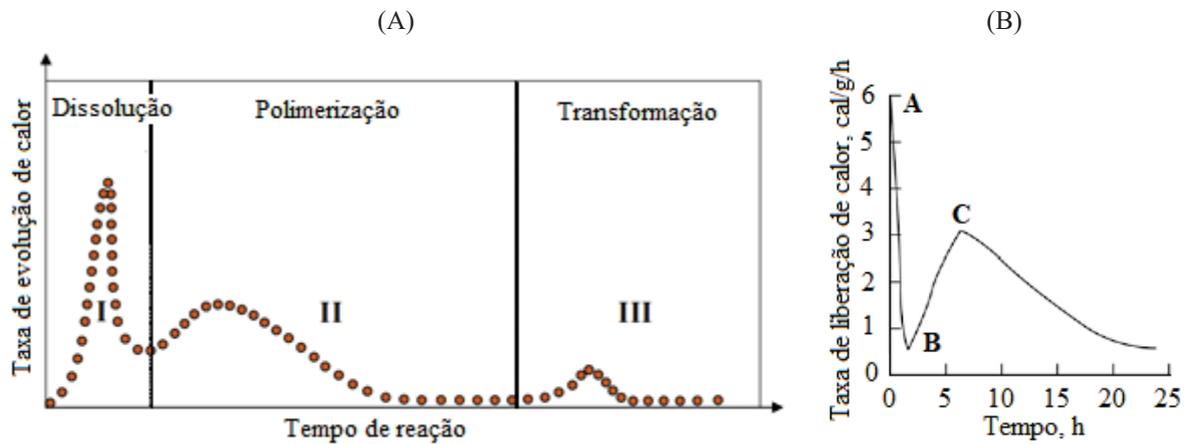
compostos zeólitos  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  sem a presença do cálcio e a composição  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  com a inserção do cálcio em geopolímero de cinza volante.

Quando a solução ativadora inclui o Na e o Si solúvel, ambos elementos são incorporados aos produtos da reação; os silicatos favorecem a polimerização e produtos ricos em Si, melhorando o desempenho mecânico, enquanto o Na produz estruturas menos polimerizadas (CRIADO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005). Pelisser *et al.* (2013) demonstraram que a razão molar dos ativadores alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 / \text{NaOH} = 1,0$ ) produziu uma estrutura mais porosa e com menor desempenho mecânico comparada às razões de 1,6 e 2,2, atribuído à geopolimerização insuficiente. Razões molares mais baixas também favorecem a carbonatação (ZHANG; SHI; ZHANG, 2019).

Quando os íons Al e Si presentes na solução atingem a saturação, eles interagem para formar o aluminossilicato; à medida que essa fase precipita, partículas não reagidas podem ser envolvidas, dificultando a sua dissolução e o mecanismo passa a ser governado pela difusão (GRANIZO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2014). Menores quantidades de íons Si e Al na solução proporcionam uma baixa extensão da fase de gel; em maiores quantidades (excesso), os polímeros se formam rapidamente, podendo ocasionar endurecimento precoce da estrutura e levando ao aprisionamento de partículas não-reagidas na microestrutura (BOCA SANTA *et al.*, 2021).

A cinética de evolução de calor da reação química dos geopolímeros à base de metacaulim ativado com NaOH (ZHANG *et al.*, 2012) e do cimento Portland (MEHTA; MONTEIRO, 2014) estão ilustrados na Figura 4. De forma geral, no geopolímero, a evolução de calor pode ocorrer por meio de três picos distintos (Figura 4A). No estágio I, o pico indica a dissolução do metacaulim e acontece de forma rápida ( $\approx 5$  minutos), independentemente da temperatura; no estágio II, a polimerização do Si e Al resulta nos oligômeros de aluminossilicato e o tempo correspondente para o pico máximo varia de acordo com a temperatura de reação; a maior temperatura reduz o tempo para atingir o pico máximo. Esse período pode ser comparado com o de indução da hidratação do cimento Portland, embora o processo físico-químico seja muito diferente; no estágio III, há uma reorganização da rede aluminossilicato, podendo surgir um pico de menor intensidade ( $> 72$  horas). Depois da formação do gel, o sistema continua a se transformar e reorganizar, conforme a conectividade da rede aumenta (DUXSON *et al.*, 2007).

Figura 4 - Evolução de calor da reação.  
 (A) Geopolímero de metacaulim ativado com NaOH e (B) Cimento Portland.



Fonte: Traduzido e adaptado de Zhang *et al.* (2012) e Mehta e Monteiro (2014).

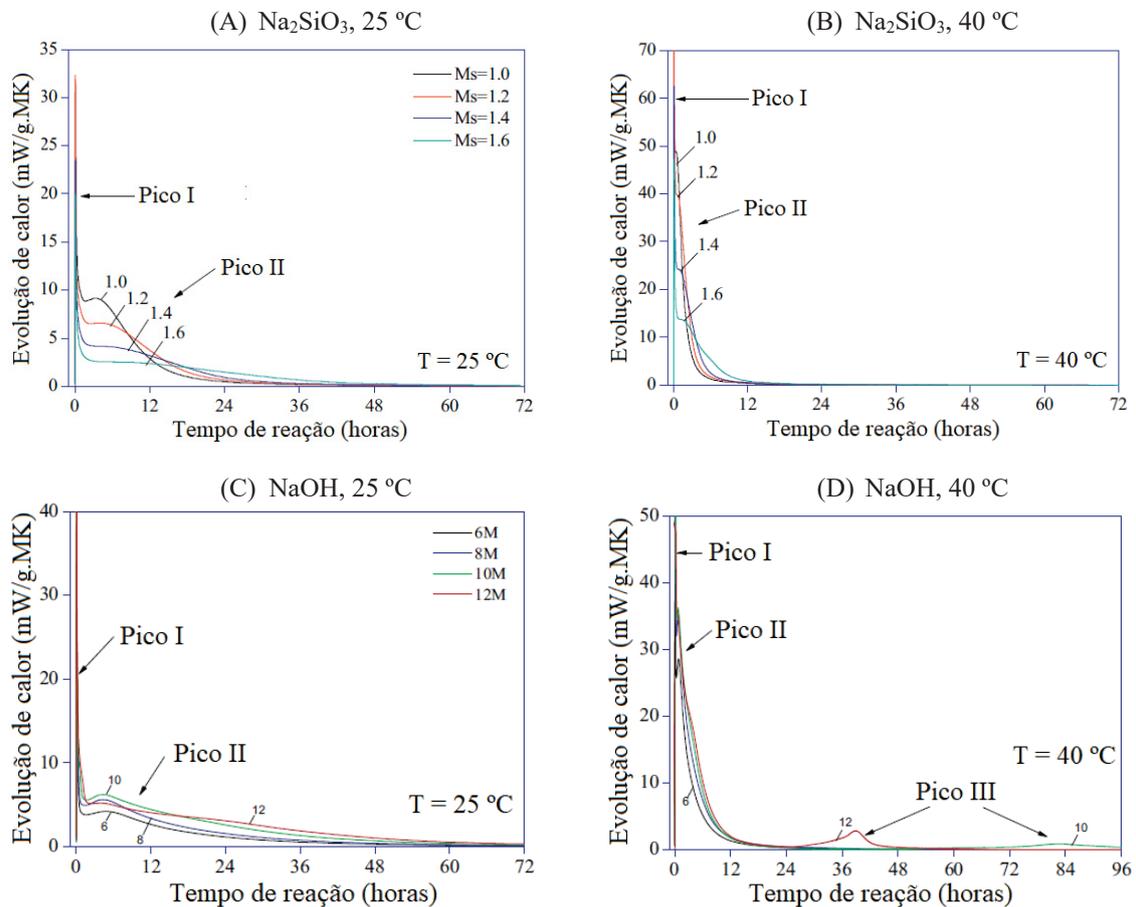
No cimento Portland, uma rápida evolução de calor ocorre inicialmente por alguns minutos devido à hidratação do  $C_3S$  e dissolução dos aluminatos e sulfatos (fase A, conforme Figura 4B); essa evolução de calor termina rapidamente quando a solubilidade dos aluminatos é reduzida com a presença do sulfato na solução (fase B); em seguida, as reações químicas são retomadas e um segundo ciclo de evolução de calor ocorre devido à formação da etringita e à precipitação do C-S-H e  $Ca(OH)_2$  (fase C) (NEVILLE; BROOKS, 2013; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Zhang *et al.* (2012 e 2013) investigaram a taxa de evolução de calor em geopolímero à base de metacaulim ativado com  $Na_2SiO_3$  e NaOH, isoladamente (Figura 5). As Figuras 5A e 5B mostram dois picos exotérmicos nas primeiras 72 horas em sistemas ativados com silicato de sódio e a Figura 5C, em misturas ativadas com NaOH. O primeiro corresponde à dissolução do metacaulim e o segundo indica o processo de polimerização do Al e Si. No sistema ativado com NaOH, um terceiro pico (Figura 5D) pode ocorrer, atribuído à reorganização do gel aluminossilicato. A velocidade de reação depende da temperatura de cura, sendo mais rápida em temperaturas mais elevadas. Os silicatos proporcionam uma microestrutura mais densa e melhores propriedades mecânicas são obtidas em comparação ao NaOH.

Fernández-Jiménez, Palomo e Criado (2005), investigando a evolução do grau de reação da pasta de geopolímero à base de cinza volante ativada com NaOH, e descobriram que 45,4% das reações ocorreram em 5 horas, 50,0% em 20 horas e 66,8% próximo de 60 horas. No entanto, o estudo indicou que esses tempos são suscetíveis ao material utilizado, granulometria, concentração dos ativadores e outros fatores. Zhang *et al.* (2012 e 2013) relataram que a

extensão da reação precoce é limitada (menos de 40% em 72 h) em temperaturas menores que 40 °C, independentemente do ativador utilizado, NaOH ou Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

Figura 5 - Cinética da evolução de calor de reação do GEO à base de metacaulim.



Fonte: Traduzido de ZHANG *et al.* (2012 e 2013).

Algumas pesquisas (ALONSO; PALOMO, 2001; BAKHAREV, 2005; ZHANG *et al.*, 2012; GRANIZO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2014; MO *et al.*, 2014; CAI *et al.*, 2020) indicaram que a elevação da temperatura de cura acelera o processo de dissolução, polimerização e reprecipitação da reação de geopolimerização. O aumento da resistência mecânica foi observado em temperaturas de até 60 °C e a partir desse valor, a resistência declinou. O incremento de resistência foi associado à formação acelerada do gel aluminossilicato e redução no tamanho dos poros, enquanto em temperaturas superiores, a desidratação excessiva pode resultar em retração por secagem, formação de microfissuras e baixo desempenho mecânico. Em temperaturas mais baixas (20 °C), a dissolução dos precursores e formação do gel são mais lentas. Os zeólitos ricos em Al também são favorecidos

em temperaturas e concentração de ativadores mais baixa, enquanto, para o contrário, fases mais ricas em Si são geradas.

### 2.1.2 Propriedades dos geopolímeros

As características que mais se destacam nos materiais geopoliméricos são as propriedades mecânicas e a baixa porosidade da microestrutura. Várias pesquisas têm indicado bom desempenho mecânico dos geopolímeros à base de metacaulim, ativados com uma combinação de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e NaOH (SATA; SATHONSAOWAPHAK; CHINDAPRASIRT, 2012; PELISSER *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2013; MO *et al.*, 2014; PELISSER *et al.*, 2018; RAMOS *et al.*, 2018). Resistências à compressão de até 98 MPa e outras propriedades, como resistência à flexão e módulo de elasticidade, foram relatadas positivamente. A alta resistência mecânica do geopolímero pode ser um indicativo da baixa porosidade e permeabilidade, inferindo no potencial de durabilidade desses materiais, comparado às misturas de cimento Portland convencional (RAMOS *et al.*, 2018).

Com isso, tem-se melhor resistência aos ácidos, à água do mar, ao ataque por sulfatos de sódio e de magnésio, penetração de cloretos e menor fissuração por retração plástica; ainda, questões ambientais que envolvem baixas emissões de  $\text{CO}_2$ , menor consumo de energia de produção, conservação dos recursos naturais e reaproveitamento de subprodutos (OLIVIA; SARKER; NIKRAZ, 2008; OLIVIA; NIKRAZ, 2011; PELISSER *et al.*, 2013; RASHAD, 2013; LIEW; SOJOBI; ZHANG, 2017; ZHUANG; ZHANG; XU, 2017; NAWAZ; HEITOR; SIVAKUMAR, 2020).

A porosidade dos geopolímeros pode estar presente devido à formação do próprio gel e à presença de água nos poros capilares não preenchidos pela reação de geopolimerização, porém, essa propriedade é reduzida à medida que as cadeias geopoliméricas são formadas (DUXSON *et al.*, 2007). Na fase de reorganização, são formadas a microestrutura, a distribuição dos poros e as propriedades físicas do material que ocorrem ao longo do tempo (BOCA SANTA *et al.*, 2021).

A porosidade dos geopolímeros pode ser afetada pela temperatura, bem como a reorganização estrutural do gel aluminossilicato, reações incompletas, relação agregado/aglomerante e razão água/sólido (DUXSON *et al.*, 2007; OLIVIA; SARKER; NIKRAZ, 2008; OLIVIA; NIKRAZ, 2011; PELISSER *et al.*, 2013; RASHAD, 2013; ELYAMANY *et al.*, 2018; PARK; POUR-GHAZ, 2018).

Em contrapartida, a natureza do ativador desempenha influência importante na ativação do geopolímero. O  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , geralmente, oferece maior resistência mecânica aos geopolímeros do que os ativadores com hidróxidos (PELISSER *et al.*, 2013; RASHAD, 2013). No entanto, Zhang *et al.* (2013) demonstraram que o aumento na quantidade desse ativador pode enfraquecer a estrutura e reduzir a resistência dos geopolímeros por dissolver os produtos da reação recém-formado, quebrando as ligações químicas. Além disso, quando a cura térmica a vapor é usada, a maior quantidade de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  pode ainda criar mais canais no concreto, deixando-os mais poroso (OLIVIA; SARKER; NIKRAZ, 2008), devido a sua grande mobilidade e suscetibilidade à lixiviação (POUHET; CYR, 2016).

## 2.2 CURA POR CARBONATAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS

### 2.2.1 Carbonatação atmosférica

Anteriormente à definição e ao detalhamento da revisão bibliográfica a respeito da cura por carbonatação, a carbonatação atmosférica será abordada nessa tese, tendo em vista diferenciar os dois mecanismos. A carbonatação atmosférica do concreto ocorre na pasta de cimento endurecida e está associada à ação do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) presente no ar. Mudanças químicas e físicas causam a deterioração do concreto, reduzindo seu desempenho a longo prazo (NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2018). Em grandes centros urbanos, as concentrações volumétricas de  $\text{CO}_2$  são, no geral, acima de 0,3%, podendo alcançar 1,0% em ambientes urbanos-industriais (CASCUDO; CARASEK, 2011; NEVILLE; BROOKS, 2013). Teores atmosféricos baixos (0,03-0,04%) fazem da carbonatação um processo lento em materiais densos e quimicamente estáveis (POUHET; CYR, 2016). No início do processo, a taxa de carbonatação é maior, porém, reduzida à medida que a porosidade superficial diminui, devido à formação dos carbonatos e bloqueio parcial dos poros (CASCUDO; CARASEK, 2011; BADAR *et al.*, 2014).

As reações químicas da carbonatação entre os produtos de hidratação dos aglomerantes e do  $\text{CO}_2$  ocorrem a partir da superfície para o interior do concreto. O mecanismo de reação inclui inicialmente a dissolução do ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), formado pela presença da umidade e dióxido de carbono nos poros, em íons carbonato e água ( $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ ). No cimento Portland, paralelamente à dissolução preferencial do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , por ser mais solúvel, os cátions de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e íons hidroxila ( $2\text{OH}^-$ ) são liberados nos poros. Outros compostos da hidratação do cimento, tais como o C-S-H (silicato de cálcio hidratado) e as fases aluminato,

também podem ser decompostos em condições de carbonatação prolongada. Em seguida, o  $\text{CO}_3^{2-}$  reage com o  $\text{Ca}^{2+}$  formando o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (CASCUDO; CARASEK, 2011; NEVILLE; BROOKS, 2013) ou com outros cátions, a exemplo do  $\text{Na}^+$  para formação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

O  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e o C-S-H formam-se como resultado da hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$  (silicato tricálcico e silicato dicálcico, respectivamente) e o aluminato de cálcio hidratado é o principal produto da hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$  (aluminato tricálcico) (BHATTY; TAYLOR, 2006; NEVILLE; BROOKS, 2013). O  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  constitui o suprimento mais significativo de hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) da pasta de cimento Portland, mantendo o pH em torno de 12,5; assim, o consumo desse hidratado ocasiona a redução do pH da solução porosa para um valor abaixo de 9,0 (NEVILLE; BROOKS, 2013; POUHET; CYR, 2016). Nos geopolímeros, os ativadores alcalinos são responsáveis pelo pH elevado (cerca de 12-13) do sistema (ZHANG; SHI, ZHANG, 2019). O pH do  $\text{CaCO}_3$  varia de 8,3-9,0, do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 11,5 e do  $\text{NaHCO}_3$  próximo de 8,5, em temperatura ambiente, o que acarreta uma alteração das condições de estabilidade química da película passivadora do aço (CASCUDO; CARASEK, 2011; POUHET; CYR, 2016).

Diante deste contexto, a consequência mais prejudicial da carbonatação do concreto é a redução do pH na solução de poros (CASCUDO; CARASEK, 2011; NEVILLE; BROOKS, 2013; MEHTA; MONTEIRO, 2014). A formação de uma fina camada protetora na superfície do aço, conhecida como passivação, é considerada estável desde que o pH da solução permaneça acima de 11,0-11,5; abaixo desse valor, a passividade pode ser destruída e favorecida as condições do processo de corrosão. A formação de compostos ferrosos expansivos durante a corrosão resulta em um aumento do volume em relação ao aço original, até seis vezes, e tensões de expansão causam fissuração e fragmentação do concreto.

A formação de fissuras favorece a difusão da umidade e dos agentes agressivos, acelerando o processo de degradação das estruturas de concreto armado (SILVA, 2007; BERNAL *et al.*, 2012; NEVILLE; BROOKS, 2013; POUHET; CYR, 2016; SHARMA; GOYAL, 2018). Por essa razão, a carbonatação do concreto, associada à ação do  $\text{CO}_2$ , representa um desencadeador importante para a corrosão das armaduras (CASCUDO; CARASEK, 2011).

Por outro lado, como resultado da carbonatação por intemperismo, tem-se também o aumento de massa e da dureza superficial, incremento da resistência mecânica e redução da porosidade do concreto (CASCUDO; CARASEK, 2011; BERNAL *et al.*, 2012; NEVILLE; BROOKS, 2013; BADAR *et al.*, 2014; GUO *et al.*, 2023; SUN *et al.*, 2023). O aumento de massa deve-se à incorporação do  $\text{CO}_2$  na estrutura interna do concreto, devido à formação do

$\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaHCO}_3$ . Um ligeiro aumento da resistência e menor permeabilidade são proporcionados pelo preenchimento dos vazios internos pelos produtos da carbonatação, bloqueando os poros, além de aumentar a dureza superficial e reduzir a taxa de difusão dos agentes agressivos para o interior do material. O  $\text{CaCO}_3$  apresenta um volume maior que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , em torno de 11%, e o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se liga a uma grande quantidade de água, deixando-o mais volumoso em comparação com o  $\text{NaHCO}_3$ , o que resulta na colmatação dos poros.

Nos cimentos com baixo teor de cálcio, como os materiais geopoliméricos, o carbonato de sódio ou natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e o bicarbonato de sódio ou nahcolite ( $\text{NaHCO}_3$ ) foram indicados como principais compostos originados do processo da carbonatação; a quantidade desses produtos depende do teor de  $\text{CO}_2$  do ambiente (POUHET; CYR, 2016). São formados por meio dos álcalis fornecidos pelos ativadores e o  $\text{CO}_2$ ; este último também pode interagir com a estrutura do geopolímero (BERNAL *et al.*, 2012; SUN; VOLLPRACHT, 2019). Em temperatura ambiente (23 °C), o natron é formado preferencialmente em baixa concentração de  $\text{CO}_2$  (0,3-0,4%, condições naturais), enquanto a nahcolite domina regiões com teores de  $\text{CO}_2$  mais elevados (1-5%). A quantidade de carbonatos ou bicarbonatos gerados durante a carbonatação altera o pH da solução da rede de poros dos sistemas geopoliméricos.

As frentes de carbonatação são constituídas por uma zona carbonatada (pH 9,0 ou inferior), zona parcialmente carbonatada (carbonatação em desenvolvimento) e a zona não-carbonatada (pH 12,0 ou superior) (CASCUDO; CARASEK, 2011). A profundidade e a intensidade da carbonatação estão relacionados às características dos materiais cimentícios, tais como: relação água/aglomerante, forma de cura, compactação, idade e consumo de cimento. Com relação às condições de exposição, tem-se o teor de  $\text{CO}_2$ , temperatura e umidade relativa (CASCUDO; CARASEK, 2011; NEVILLE; BROOKS, 2013).

Como a permeabilidade é governada pela proporção de água e pela eficácia da cura, concretos com elevada relação água/cimento e curados inadequadamente são mais suscetíveis à carbonatação devido à maior quantidade, dimensões e conectividade dos poros (CASCUDO; CARASEK, 2011; NEVILLE; BROOKS, 2013). O tipo de cimento está relacionado ao teor de cálcio do aglomerante, presença de adições pozolânicas e à quantidade de produtos de hidratação formados na pasta de cimento Portland. Neste contexto, a maior quantidade de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  resgata parcialmente a alcalinidade perdida durante a carbonatação do cimento Portland, reduzindo a velocidade do processo (CASCUDO; CARASEK, 2011). Em cimentos geopoliméricos, a alcalinidade e a velocidade da carbonatação dependem dos materiais utilizados para a formulação do aglomerante, uma vez que está associada à mobilidade dos íons

dos ativadores alcalinos e à reorganização da rede porosa da matriz cimentícia (POUHET; CYR, 2016).

A maior concentração de CO<sub>2</sub> no ar e o aumento da temperatura intensificam a ação da carbonatação, no entanto, a presença de umidade é um dos fatores mais importantes para a ocorrência das reações químicas (CASCUDO; CARASEK, 2011). A taxa de carbonatação é mais acentuada com uma umidade relativa em torno de 45-75%. Nessas condições, o CO<sub>2</sub> dissolve e se espalha com mais facilidade nos poros do material até profundidades em que tal condição seja favorável. Com valores de umidade acima de 80%, os poros ficam saturados, dificultando a propagação do CO<sub>2</sub>, devido à baixa taxa de difusão do CO<sub>2</sub> na água, em geral, 10<sup>4</sup> vezes menor do que no ar; mas, se o ambiente estiver seco (UR < 25%), a escassez de água disponível para dissolver o CO<sub>2</sub> dificulta as reações de carbonatação (CRIADO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005; CASCUDO; CARASEK, 2011).

### 2.2.2 Cura por carbonatação

A cura por carbonatação difere-se da carbonatação por intemperismo, uma vez que é realizada durante as primeiras horas de hidratação e pode ser aplicada com diferentes concentrações de CO<sub>2</sub>, variando de 5% a 99,9%, e hidratação subsequente convencional (JANG; LEE, 2016; PAN *et al.*, 2019; ZHANG; SHAO, 2019; LIU *et al.*, 2020; QIN *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021; FENG; YANG; ZHANG, 2023; XIAN; MAHOUTIA; SHAO, 2023). Em contraste, a carbonatação atmosférica (ou por intemperismo) ocorre com o concreto já endurecido, em fases avançadas de hidratação (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2012). No processo da cura por carbonatação, o CO<sub>2</sub> é introduzido intencionalmente para reagir com os compostos dos cimentos hidratados e não-hidratados nas idades iniciais (ZHANG *et al.*, 2023). Essa técnica foi desenvolvida para acelerar o ganho de resistência, promover o sequestro de dióxido de carbono e converter produtos mais estáveis no concreto (XUAN; ZHAN; POON, 2016; ZHANG; SHAO, 2016b; SHARMA; GOYAL, 2018).

O procedimento é realizado geralmente dentro das primeiras 24 horas após a mistura e moldagem dos materiais cimentícios, por um curto período (entre 2-12 horas), seguido por uma hidratação subsequente (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2012; SHI *et al.*, 2012; ZHANG; SHAO, 2016b; LIU *et al.*, 2020; LIU; MENG, 2021). Essa operação não impede a continuidade da hidratação posterior (ROSTAMI *et al.*, 2012), no entanto, a taxa de hidratação dos compostos, após a carbonatação, é mais baixa do que as não-carbonatadas (HE *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2021).

Xuan, Zhan e Poon (2016) descobriram que prolongar o tempo de carbonatação (até 24 horas) não altera significativamente a resistência à compressão e à absorção de CO<sub>2</sub>, mesmo aplicando diferentes pressões. Rostami *et al.* (2012) observaram que 60% do CO<sub>2</sub> é absorvido nos primeiros 30 minutos, permanecendo constante a uma taxa reduzida nas horas seguintes. A velocidade de carbonatação é maior inicialmente porque a permeabilidade ao CO<sub>2</sub> é reduzida à medida que os poros são preenchidos gradativamente pelos CaCO<sub>3</sub> por apresentar maior volume do que o Ca(OH)<sub>2</sub> consumido durante a reação química (CASCUDO; CARASEK, 2011). Dias *et al.*, (2023) observaram que prolongar o tempo de cura por carbonatação para valores 24-32 horas pode, inclusive, reduzir a eficiência dessa técnica em proteger o concreto contra a entrada de cloretos. Por essa razão, o método é realizado em poucas horas.

Esse tipo de cura requer procedimentos cautelosos, distribuídos em três fases distintas: a) pré-condicionamento, b) exposição ao CO<sub>2</sub> e c) pós-condicionamento (ZHANG; GHOULEH; SHAO, 2017). A grande quantidade de água pode reduzir a capacidade de captura do CO<sub>2</sub>; então, uma etapa de desidratação parcial deve ser incluída no pré-tratamento (MINELLI *et al.*, 2016). A fase (a) consiste na cura em molde e retirada controlada da água da mistura, de modo a proporcionar uma quantidade ideal de umidade para uma carbonatação efetiva. Condições muito úmidas ou muito secas não favorecem a cura com CO<sub>2</sub> (ZHAN; POON; SHI, 2016).

A temperatura ambiente entre 20-25 °C e a umidade relativa em torno de 40-60% podem ser suficientes para essa etapa. Assim, a água livre na superfície deve ser removida antes que a reação de carbonatação possa ocorrer e, ao mesmo tempo, fornecer resistência inicial ao manuseio dos componentes cimentícios (ROSTAMI *et al.*, 2012; SHARMA; GOYAL, 2018). As pastas de cimento Portland podem atingir um grau de hidratação em torno de 20-30% em 24 horas (LIU; MENG, 2021), enquanto pastas de geopolímero podem chegar a 50% em 20 horas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005). No entanto, essa taxa de hidratação depende do tipo de materiais empregados (precursor e ativador alcalino) e das condições de preparo.

A fase (b) é compreendida pelo tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>. Nesse processo, ocorre a difusão, dissolução do CO<sub>2</sub> e a precipitação do CaCO<sub>3</sub> nos cimentos Portland ou do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub> nos geopolímeros (POUHET; CYR, 2016; ZHANG; GHOULEH; SHAO, 2017; LIU; MENG, 2021). De forma geral (Fig. 6), o transporte e a dissolução do CO<sub>2</sub> liberam os íons carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), enquanto espécies de Ca<sup>2+</sup> são liberadas na solução de poros pelo cimento anidro e produtos de hidratação, no caso do cimento Portland. Na sequência, os Ca<sup>2+</sup> e os íons CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> precipitam o carbonato de cálcio (LIU; MENG, 2021). Nos geopolímeros, a cinética

ocorre de forma similar, no entanto, os íons  $\text{Na}^+$  podem ser liberados dos ativadores alcalinos para formação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Cabe destacar que existe um número muito inferior de publicações referentes à cura por carbonatação em geopolímeros, comparativamente ao cimento Portland. Isso dificulta o pleno conhecimento do mecanismo desse tipo de cura nos geopolímeros, mas aumenta o potencial de inovação desta tese.

Figura 6 - Mecanismo de carbonatação em materiais à base de cimento.



Fonte: Traduzido de LIU; MENG (2021).

A porcentagem de absorção de  $\text{CO}_2$  é limitada pelos parâmetros do processo, incluindo a relação água/cimento, cura inicial, da natureza química dos produtos de reação (géis) presentes nos materiais cimentícios e do módulo dos ativadores alcalinos (ROSTAMI *et al.*, 2012; ZHANG; SHI; ZHANG, 2019; ROBAYO-SALAZAR; AGUIRRE-GUERRERO; GUTIÉRREZ, 2020). Os materiais álcali-ativados apresentam menor capacidade de ligação de  $\text{CO}_2$  (NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2018). Por ser uma reação exotérmica, geralmente, a cura por carbonatação é realizada em temperatura ambiente (ROSTAMI *et al.*, 2012).

Na fase (c), o pós-condicionamento permite uma hidratação subsequente dos produtos que não reagiram. A água esgotada nos estágios (a) e (b) deve ser repostada para suprir as necessidades dessa fase. De acordo com Rostami *et al.* (2012), a compensação de água após a cura por carbonatação é necessária para completar a hidratação. Alguns grãos de cimento permanecem sem reagir durante a carbonatação inicial e podem ser hidratados posteriormente na condição úmida (ZHANG; SHAO, 2016b). Portanto, as três fases são importantes para garantir o grau de carbonatação e o bom desempenho dos produtos curados por carbonatação (LIU; MENG, 2021).

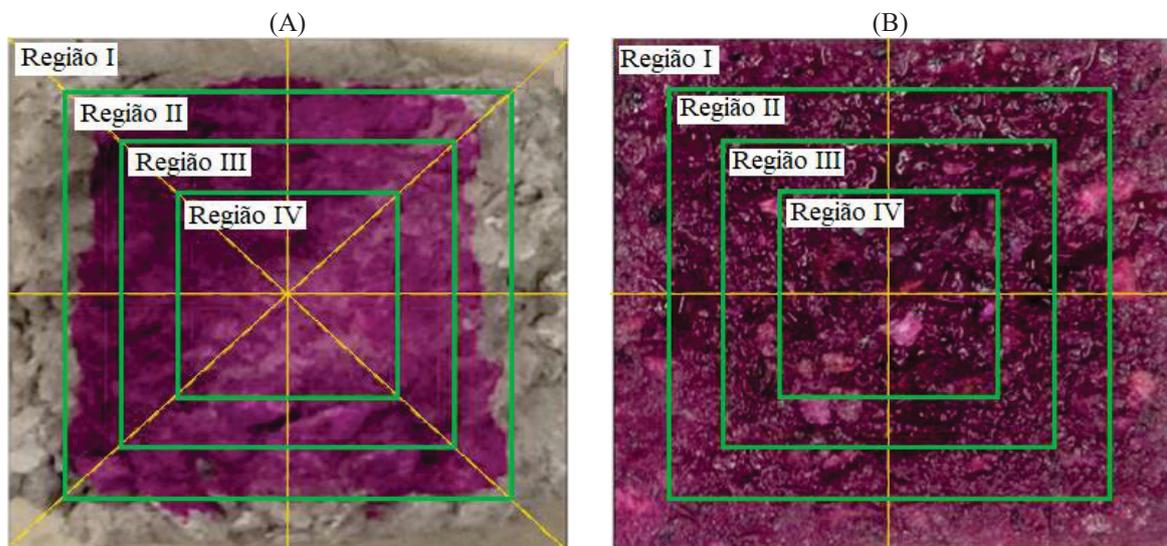
A água residual durante o estágio do pré-condicionamento pode influenciar também a fase (c). He *et al.* (2016) demonstraram que a relação água/cimento residual de 0,25, obtida no pré-condicionamento, comparada a teores de 0,11 e 0,18, resultou em melhor desempenho

mecânico e menor porosidade após a cura adicional em água. Resistências superiores às argamassas com cura convencional também foram indicadas por Sharma e Goyal (2018), devido à grande quantidade de C-S-H gerado e à porosidade reduzida pela formação do  $\text{CaCO}_3$  em componentes de cimento Portland (SUN *et al.*, 2023; FENG; YANG; ZHANG, 2023).

Apesar de um pH reduzido na zona carbonatada, logo após o processo de cura por carbonatação, a alcalinidade no núcleo é mantida alta para permitir a passivação e evitar a corrosão do aço. Se o conteúdo de água for reabastecido ao seu nível original, pH comparável aos elementos não-carbonatados pode ser obtido (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011, 2012; ROSTAMI *et al.*, 2012; SHARMA; GOYAL, 2018).

Zhang e Shao (2016b) indicaram uma profundidade de carbonatação de 15-18,5 mm (pH 9,2 na superfície) logo após o processo de cura por carbonatação (24 horas) em concreto de cimento Portland. No entanto, após 28 dias de cura subsequente em água, a alcalinidade da seção havia sido restabelecida (pH de 12,3) conforme mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Restabelecimento do pH do concreto.  
(A) após 12 horas de carbonatação e (B) após 28 dias de cura subsequente em água.

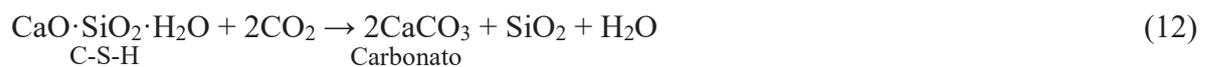


Fonte: Traduzido de Zhang e Shao (2016b).

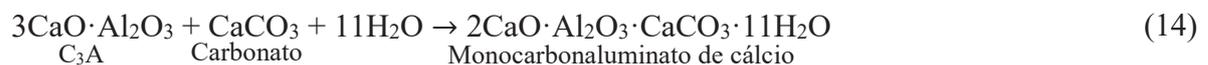
Outros estudos registraram valores de pH de 9,3 e 12,5 (MO; ZHANG; DENG, 2016) e de 9,9-11,3 e 10,3-12,3 (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2012; ROSTAMI *et al.*, 2012). Isso indica que a cura por  $\text{CO}_2$  não impede a formação do filme alcalino da armadura e, portanto, não há risco de corrosão do aço devido à carbonatação nesse caso. O valor do pH, logo após a cura por

carbonatação pode ser influenciado pelo teor e pressão de CO<sub>2</sub>, tempo de carbonatação, condições de cura iniciais e tipo de mistura.

No cimento Portland, o CO<sub>2</sub> proveniente da cura por carbonatação pode reagir com diferentes produtos anidros e hidratados do aglomerante (ZHANG; GHOULEH; SHAO, 2017). A curto prazo, a reação com o silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S) e o silicato dicálcico (C<sub>2</sub>S), na presença de água, origina o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), conforme as Equações (8) e (9), ou com os produtos de hidratação, hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), C-S-H e etringita, conforme as Equações (10), (11) e (12). A exposição prolongada do material ao CO<sub>2</sub> pode descalcificar o C-S-H, originando o carbonato de cálcio e a sílica gel (SiO<sub>2</sub>) (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2012; ROSTAMI *et al.*, 2012; SHI *et al.*, 2012; SHARMA; GOYAL, 2018; HUANG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020; QIN *et al.*, 2021). De acordo com Seo, Park e Lee (2018), os produtos da carbonatação originados pela belita (C<sub>2</sub>S) são mais estáveis que a alita (C<sub>3</sub>S). O Ca(OH)<sub>2</sub> e os silicatos de cálcio são os primeiros a serem carbonatados, seguidos pelo C-S-H (ROSTAMI *et al.*, 2012).



Após a precipitação do CaCO<sub>3</sub>, se houver quantidade suficiente de CO<sub>2</sub> livre presente na água, o CaCO<sub>3</sub> é transformado em bicarbonato de cálcio (Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), conforme a Equação (13) (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Também, foi indicado por He *et al.* (2016) que o CaCO<sub>3</sub> formado, na cura por CO<sub>2</sub>, pode ser consumido durante a hidratação subsequente pelo C<sub>3</sub>A para a formação do monocarbonaluminato de cálcio hidratado (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>·11H<sub>2</sub>O), conforme a Equação (14).



De forma geral, a microestrutura da pasta do cimento Portland gerada após a carbonatação apresenta uma mistura de produtos hidratados e não-hidratados. Ausência de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  foi indicado por He *et al.* (2016) após a cura por carbonatação e hidratação adicional em concretos. Contudo, a formação do C-S-H continua sendo amplamente debatida, devido à presença de uma fase amorfa semelhante ao gel com uma relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  menor que a do C-S-H gerado hidraulicamente com base nos silicatos de cálcio (ZHANG; GHOULEH; SHAO, 2017).

Rostami *et al.* (2012) indicaram que, em baixo grau de carbonatação, o C-S-H não é polimerizado e continua rico em Si e com a capacidade de ligação Ca-O mantida. No entanto, por causa da carbonatação, o conteúdo de Ca é reduzido, o que provoca uma mudança na estrutura de sílica; então, os  $\text{CaCO}_3$  podem coexistir dentro do gel C-S-H, característica que é benéfica, pois a resistência inicial é aumentada, a camada superficial densificada e o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  quimicamente instável é reduzido. Segundo Saito *et al.* (2011), o baixo teor de Ca/Si do C-S-H, na superfície endurecida, poderia contribuir para a resistência aos íons sulfatos.

Uma camada mais densa, que contém muito  $\text{CaCO}_3$ , forma-se após a cura por carbonatação e o carbonato é menos solúvel do que  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (QIN *et al.*, 2021; GUO *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2023). Em estudo anterior, Liu *et al.* (2021) indicaram a presença de duas fases do  $\text{CaCO}_3$  (amorfos e cristalinos). O  $\text{CaCO}_3$  amorfo é mais instável que as fases cristalinas, incluindo a vaterita, aragonita e a calcita. À medida que o tempo de carbonatação aumenta, a fase amorfa é reduzida por meio da dissolução e precipitação durante a cura com água subsequente e a fase cristalina aumentada. Nedeljković *et al.* (2018) descobriram que a mudança da fase amorfa para a cristalina ocorre naturalmente, independentemente de  $\text{CO}_2$  adicional.

Por outro lado, a cinética da carbonatação nos geopolímeros é distinta, comparativamente aos cimentos Portland comuns, devido à reduzida quantidade de Ca, diversidade dos materiais empregados na formulação dos geopolímeros, bem como fases de constituição e estrutura física diferenciada (BORÇATO; THIESEN, MEDEIROS-JUNIOR, 2023). Pouquíssimas referências sobre a carbonatação dos geopolímeros foram encontradas na literatura para geopolímero à base de metacaulim. Por essa razão, pesquisas de carbonatação por intemperismo em geopolímeros foram consideradas como referência para a compreensão do mecanismo de reação desses materiais. Entre as principais diferenças na técnica de cura por carbonatação, comumente aplicadas aos cimentos Portland, destaca-se o pré-condicionamento prolongado ou cura térmica, exposição contínua ao  $\text{CO}_2$  e ausência de cura adicional.

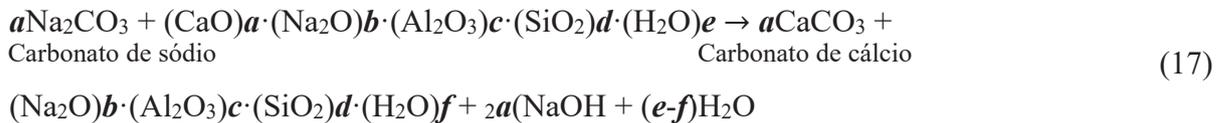
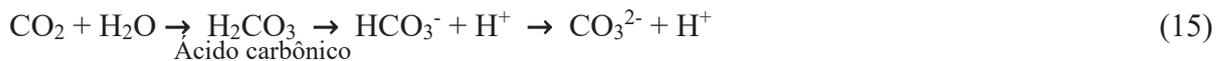
O mecanismo de carbonatação do material álcali ativado é baseado na natureza de seus produtos de reação e diferentes tipos de géis alcalinos podem ser formados, tais como: o aluminossilicato de sódio (N-A-S-(H)), aluminossilicato de cálcio (C-A-S-H), o aluminossilicato hidratado de cálcio e sódio (C-N-A-S-H) ou sistemas híbridos com C-S-H, C-A-S-H ou N-A-S-(H), que, por sua vez, dependem do precursor e do tipo do ativador alcalino (NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2019; ROBAYO-SALAZAR; AGUIRRE-GUERRERO; GUTIÉRREZ, 2020). A ausência do  $\text{Ca(OH)}_2$  ocasiona uma descalcificação mais rápida dos géis C-A-S-H / C-N-A-S-(H) no processo de carbonatação (NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2019). No entanto, as reações do  $\text{CO}_2$  com os álcalis são predominantes nas idades iniciais e a adsorção e reação de  $\text{CO}_2$  com os átomos de oxigênio da estrutura pode ocorrer lentamente com o passar do tempo nos geopolímeros (SUN; VOLLPRACHT, 2019). Zhang, Shi e Zhang (2019) relataram que, em sistemas álcali-ativados de escórias e cinza volante, a carbonatação resultou na descalcificação dos géis C-A-S-H e formação do  $\text{CaCO}_3$  e sílica gel, enquanto os géis N-A-S-(H) foram constantes após a carbonatação. Isso demonstra que, em sistemas com baixo teor de cálcio, a microestrutura dos géis é menos afetada do que em sistemas com maior teor de cálcio, já que a existência de álcalis livres nos sistemas geopoliméricos reduz a probabilidade de extração do sódio da rede de gel N-A-S-(H).

A carbonatação nos materiais álcali-ativados pode acontecer em duas etapas: na primeira, a carbonatação na solução de poros provoca a redução do pH e precipitação de carbonatos ricos em Na; na segunda, há uma descalcificação das fases ricas em Ca e produtos secundários presentes no sistema (NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2019).

No entanto, algumas pesquisas (BERNAL *et al.*, 2012; BADAR *et al.*, 2014; UL HAQ; PADMANABHAN; LICCIULLI, 2014; POUHET; CYR, 2016) demonstraram que os produtos originados após a carbonatação em geopolímeros com diferentes precursores (metacaulim, escórias de alto forno e cinza volante) são similares. Os principais produtos formados são: o natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), termonatrita ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), nahcolite ( $\text{NaHCO}_3$ ), trona ( $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e outras fases zeolíticas de polissilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). De acordo com Pouhet e Cyr (2016), a carbonatação na solução de poros ocorre inicialmente com a formação do carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), seguido pela formação do bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ). Após a precipitação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se houver aumento da concentração de  $\text{CO}_2$ , o  $\text{NaHCO}_3$  se forma até atingir um equilíbrio; então, o carbonato é reduzido e o bicarbonato aumentado. A termonatrita ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) pode ser convertida em natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) em condições especiais de temperatura e umidade (20 °C e UR > 72% ou 32 °C e UR ≥ 81%). Essa mudança física pode gerar expansão longitudinal, porém, sem danos estruturais por não

envolver quimicamente os produtos de hidratação do material cimentante (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O efeito da carbonatação na microestrutura de cimentos álcali-ativados de cinza volante e escória de alto forno, após cura de 28 dias, foi estudado por Nedeljković *et al.* (2018). Os autores relataram que as reações químicas do processo da carbonatação podem ser descritas pelas Equações (15), (16) e (17), em que  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$  são os coeficientes estequiométricos dos óxidos CaO, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e são diferentes para cada tipo de mistura.



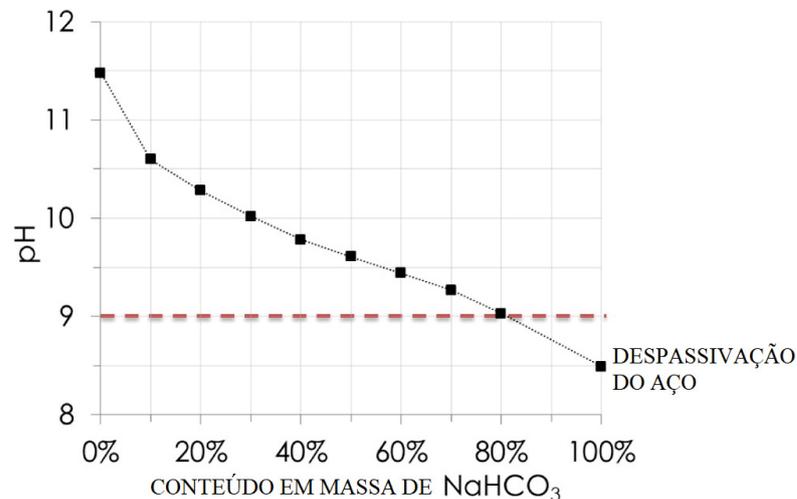
De forma geral, nos geopolímeros, o CO<sub>2</sub> pode reagir com os ativadores alcalinos ou com os produtos resultantes da carbonatação. A Equação (18) representa a reação com os silicatos e o CO<sub>2</sub>, em que  $M$  pode ser substituído pelos cátions de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup> ou outros (UL HAQ; PADMANABHAN; LICCIULLI, 2014). Assim, a Equação (19) ilustra a reação química do silicato de sódio com o CO<sub>2</sub>, em que a água quimicamente retida é removida, resultando na formação do carbonato de sódio e na sílica; o SiO<sub>2</sub> recém-produzido interage com outras redes de sílica e fortalece a estrutura. A formação do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> também pode ser governada pela Equação (20) e a conversão do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para o NaHCO<sub>3</sub> pela Equação (21) (DEDRICK; BEHRENS; BRADSHAW, 2007). Na solução com NaOH, a formação do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pode ocorrer entre o NaOH e o CO<sub>2</sub> ou ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), conforme as Equações (22) (MELLO, 2013) e (23) (NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2018). O ácido carbônico é resultado da reação entre o CO<sub>2</sub> com a água.





O efeito do pH no equilíbrio das fases carbonato/bicarbonato de sódio foi estudado por Pouhet e Cyr (2016) em geopolímero de metacaulim ativado com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Os autores relataram que à medida que o teor de  $\text{NaHCO}_3$  aumenta na matriz do gel aluminossilicato, o valor do pH decresce, podendo chegar a 8,5 quando constituído de 100% de  $\text{NaHCO}_3$  (Fig. 8). O estudo concluiu que, após 365 dias, o pH (10,5) da pasta curada em  $\text{CO}_2$  atmosférico não apresentou risco de corrosão por carbonatação. No entanto, a exposição acelerada com 50% de  $\text{CO}_2$  alterou o equilíbrio das fases carbonato/bicarbonato, gerando maior quantidade de  $\text{NaHCO}_3$ , redução do pH e, portanto, um potencial risco de deterioração do aço por carbonatação. Já Robayo-Salazar, Aguirre-Guerrero e Gutiérrez (2020) relataram que, após 360 dias de carbonatação acelerada (1% de  $\text{CO}_2$ ), o pH do geopolímero próximo ao aço foi de 10,5-10,7 e, portanto, sem risco de corrosão, de acordo com os autores.

Figura 8 - Resultado do pH na mistura de carbonato / bicarbonato de sódio.



Fonte: Traduzido e adaptado de Pouhet e Cyr (2016).

De forma análoga, Bernal *et al.* (2012) relataram que, em temperatura ambiente e condições naturais de  $\text{CO}_2$ , os  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  são predominantes, enquanto o  $\text{NaHCO}_3$  governa em concentrações maiores de  $\text{CO}_2$ . O  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  absorve maior quantidade de água do que o  $\text{NaHCO}_3$ , resultando em maior volume e maior capacidade de preencher e bloquear os poros à medida que crescem dentro dos poros. Por outro lado, o aumento do  $\text{NaHCO}_3$  altera o pH da solução

de poros e, portanto, eleva o risco de corrosão do aço. Muitos parâmetros podem alterar o pH das fases de carbonatação, sendo os principais: formulação do geopolímero em relação à quantidade de álcalis e à organização da rede de poros, umidade relativa, quantidade água na rede poros, temperatura e o teor de CO<sub>2</sub> (POUHET; CYR, 2016). A formação do NaHCO<sub>3</sub> e a redução do pH também foi indicado no estudo de Criado, Palomo e Fernández-Jiménez (2005). Os autores relatam que o tipo do ativador (NaOH ou silicato de sódio) e o tempo da cura térmica (85 °C) não influenciaram a formação do NaHCO<sub>3</sub>; contudo, o teor de CO<sub>2</sub> foi determinante para a formação desse composto.

Uma alta concentração de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e sua grande mobilidade nos geopolímeros mostram também riscos significativos para a lixiviação de compostos hidratados e o aparecimento de eflorescência (POUHET; CYR, 2016). A eflorescência deve-se ao uso excessivo de álcalis, que se difundem para a superfície e reagem com o CO<sub>2</sub>, formando o carbonato branco (MEDRI *et al.*, 2020). Isso ocorre devido à reação do hidróxido de sódio lixiviado com o CO<sub>2</sub> atmosférico (ALBITAR *et al.*, 2017). De acordo com Pouhet e Cyr (2016), a eflorescência gera principalmente problemas estéticos. Esses cristais também foram relatados na pesquisa de Singh *et al.* (2013) e surgiram na superfície do geopolímero depois de seco e exposto ao ar (ALBITAR *et al.*, 2017). De acordo com Phair, Van Deventer e Smith (2004), uma lixiviação moderada ocorre quando uma combinação de NaOH e o Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> são usados conjuntamente.

A cura por carbonatação pode ser aplicada na produção de concretos pré-moldados e blocos de concreto (SHI *et al.*, 2012; XUAN; ZHAN; POON, 2016; SHARMA; GOYAL, 2018). Essa técnica foi considerada uma alternativa à cura a vapor para diversos produtos de concreto pré-moldados, oferecendo benefícios técnicos (resistência e durabilidade), econômicos e ambientais (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011; 2012).

### 2.2.3 Efeitos da cura por carbonatação

Várias pesquisas apresentaram melhorias na durabilidade dos compósitos cimentícios, sob diferentes mecanismos de degradação, devido à cura por carbonatação (Tabela 1). No entanto, estudos envolvendo a cura por carbonatação e a durabilidade dos materiais geopoliméricos, especialmente o ataque por sulfatos, indicam uma lacuna que ainda precisa ser investigada, o que impossibilita um entendimento mais aprofundado sobre os efeitos dessa técnica em idades precoces.

Tabela 1 - Estudos com cura por carbonatação em cimento Portland e carbonatação em geopolímero.

*Continua...*

Autores	Tipo de mistura	Propriedade estudada	Pré - cura	Cura por Carbonatação	Pós - cura
Dias <i>et al.</i> , (2023)	Concreto *CP	Penetração de cloretos	6 h molde, 18 h, (25 ± 1) °C, UR (50 ± 5) %	8, 24 e 32 h, 99,9% CO <sub>2</sub> , 5, 10, 15, 20 e 25 Psi	27 d imerso em água
Qin <i>et al.</i> (2021)	Pasta *CP e <sup>6</sup> ganga de carvão	Ataque por MgSO <sub>4</sub>	24 h em molde, (20 ± 3) °C	4 h, 20% CO <sub>2</sub>	28 d, (20 ± 3) °C, UR 90%
Liu <i>et al.</i> (2021)	Pasta *CP	Microestrutura	18 h seladas, 3 h, (20 ± 1) °C, UR 50%	1, 2, 3, 4, 24 e 72 h, 99,5% CO <sub>2</sub> , 14,5 Psi	28 d em água
Robayo-Salazar; Aguirre-Guerrero; Gutiérrez (2020)	Concreto **GEO (pozolanas naturais, escória e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> e NaOH)	Corrosão do aço induzido pela carbonatação	24 h selado, 28 d, 25 °C, UR > 90%	1% CO <sub>2</sub> , 360 d	--
Liu <i>et al.</i> (2020)	Blocos de concreto *CP e lodo da ETA	Macroestrutura	4 h, (23 ± 2) °C, UR 60%	20 h, 10% CO <sub>2</sub>	27 d, (23 ± 2) °C, UR 95%
Nedeljković <i>et al.</i> (2019)	Pasta **GEO (cinza volante, escória; NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	pH da solução após o processo de carbonatação	28 d, 20 °C, UR 99%, 28 d, 20 °C, UR 55-60%	500 d, 1% CO <sub>2</sub>	--
Pan <i>et al.</i> (2019)	Argamassa *CP	Penetração de cloretos	24 h molde selado, (20 ± 1) °C, UR ≥ 98%	3-6 h, 99% CO <sub>2</sub> , 29 Psi	28, 90 e 180 d imersos em água
Zhang; Shao (2019)	Pasta e concreto *CP	Penetração de cloretos	5 h molde, 5-6 h, 25 °C, UR 50%	12 h, 99,8% CO <sub>2</sub> , 72,52 Psi	27 d, 25 °C, UR 95%
Nedeljković <i>et al.</i> (2018)	Pasta **GEO (cinza volante, escória e NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	Microestrutura após a carbonatação	Seladas por 28 d	1% CO <sub>2</sub> , 180 d	--
Seo; Park; Lee (2018)	Pastas *CP	Ataque por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HCl	24 h molde, 20 °C	28 d, 10% CO <sub>2</sub> , 14,69 Psi	--
Sharma; Goyal (2018)	Argamassa *CP e pó de cimento forno	Macroestrutura	6 h, 26 °C, UR (50 ± 5) %	12 h, 99% CO <sub>2</sub> , 10 Psi	28 d selada e aspersão de água
He <i>et al.</i> (2016)	Argamassa e concreto *CP	Produtos suscetíveis ao ataque químico	0-6 h, 22 °C, UR 60%	3 h, 99,5% de CO <sub>2</sub> , 29 Psi	27 d, submersas em água
Jang; Lee (2016)	Pasta e argamassa *CP	Contendo alita e belita	24 h, 20 °C	7, 14 e 28 d, 5% CO <sub>2</sub> , 14,69 Psi	--
Mo; Zhang; Deng (2016)	Pasta *CP e escória	Microestrutura	7 d, (23 ± 2) °C, RH 98% 2 d, UR 30-40%	1, 3 e 14 d, 99,9% CO <sub>2</sub> , 14,69 Psi	--
Pouhet; Cyr (2016)	Pasta **GEO (metacaulim e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	pH após a carbonatação	24 h molde vedado, 20 °C	Acelerada: 14 d, 50% CO <sub>2</sub> ; Natural: 365 d, UR 95%, 20 °C.	--

<sup>6</sup> Ganga: resíduo sem valor encontrado junto dos minérios.

Tabela 1 - Estudos com cura por carbonatação em cimento Portland e carbonatação em geopolímero.

Conclusão.

Autores	Tipo de mistura	Propriedade estudada	Pré - cura	Cura por Carbonatação	Pós - cura
Xuan; Zhan; Poon (2016)	Blocos de concreto *CP e RCD	Variação dimensional	6 h, UR 50%, 25 °C	1, 2, 3, 6, 18 e 24 h, 99,5% CO <sub>2</sub> , 1,45 a 72,52 Psi	28 d ao ar
Zhang; Cai; Shao (2016)	Concreto *CP	Influência da cinza volante	5 h molde, 5,5 h, 25 °C, UR (50 ± 5)%	2, 12 e 24 h, 99,8% CO <sub>2</sub> , 72,52 Psi	1, 4, 28, 90, 180 e 360 d, 25 °C, UR 95%
Zhang; Shao, (2016a)	Concreto *CP e cinza volante	Penetração de cloretos	5-6 h molde, 25 °C, UR 60%; 5,5 h ao ar, 25 °C, UR (50 ± 5)%	12 h, 99,8% CO <sub>2</sub> , 72,52 Psi	27 d, 25 °C, UR 95%
Badar <i>et al.</i> (2014)	Concreto **GEO (cinza volante e NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	Efeito da carbonatação na corrosão do aço	72 h, 80 °C	(5 ± 3)% CO <sub>2</sub> , 450 d	--
Mo; Panesar (2012)	Paste *CP e MgO reativo	Microestrutura	(24 ± 2) h, (23 ± 2) °C, UR 90% molde, 24 h vácuo	7, 28 e 56 d, 99,9% CO <sub>2</sub> , 14,69 Psi	--
Rostami; Shao; Boyd (2012)	Concreto *CP	Ataque por Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , penetração de cloreto, ação do gelo-degelo	18 h, 25 °C, UR 60%	2 h, 99,5% CO <sub>2</sub> , 21,75 Psi	27 d selada e aspersão de água
Shi <i>et al.</i> (2012)	Blocos de concreto *CP	Climas extremos (-26 a +32) °C	3-6 h molde e 4 h fora do molde	2 h, 10 Psi	--
Rostami; Shao; Boyd (2011)	Tubos de concreto *CP	Ataque por Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e penetração de cloretos	2-4 h à vapor (40-63) °C	2 h, 99,5% CO <sub>2</sub> , 21,75 Psi.	27 d selados
Saito <i>et al.</i> (2011)	Pastas *CP	Ataque por Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4 h, 65 °C e UR 100%, 8 h autoclave, 180 °C	28 d, 5% CO <sub>2</sub>	--
Criado; Palomo; Fernández-Jiménez, (2005)	Pasta **GEO (cinza volante, NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	Carbonatação durante a cura térmica	5, 12, 20 h e 7 d, 85 °C	--	--

\*CP: Cimento Portland; \*\*GEO: geopolímero.

As pesquisas referenciadas neste estudo envolvendo a carbonatação em geopolímeros (CRIADO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005; BADAR *et al.*, 2014; POUHET; CYR, 2016; NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2018; NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2019; ROBAYO-SALAZAR; AGUIRRE-GUERRERO; GUTIÉRREZ, 2020) não seguiram os procedimentos controlados de pré-condicionamento, tempo e pressão de CO<sub>2</sub> e pós-condicionamento para

completar as reações químicas. Portanto, não foram pesquisas sobre a cura por carbonatação em geopolímeros e, sim, estudos da carbonatação (acelerada ou natural) de geopolímeros.

Nos geopolímeros, a carbonatação natural em idade precoce resultou na redução do pH e diminuição da taxa de ativação e, portanto, no desenvolvimento da resistência mecânica (CRIADO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005). Em idades posteriores, além do pH e resistência mecânica declinarem, o aumento da porosidade também foi observado, independentemente do teor de cálcio presente, 1,97% ou 12,93% (BADAR *et al.*, 2014). De acordo com Nedeljković *et al.* (2019), o pH também pode ser reduzido durante a dissolução dos precursores e a formação do gel C-N-A-S-H e, sob carbonatação, devido à lixiviação e neutralização dos álcalis ( $\text{Na}^+$ ), nas soluções de poros, pode chegar próximo de 9,24-9,84. Contudo, Robayo-Salazar, Aguirre-Guerrero e Gutiérrez (2020) concluíram que, apesar dos concretos geopoliméricos terem apresentado uma distribuição de poros menos refinada do que o concreto de cimento Portland comum, os aços permaneceram passivos após 360 dias de carbonatação e com pH próximo de 10,7.

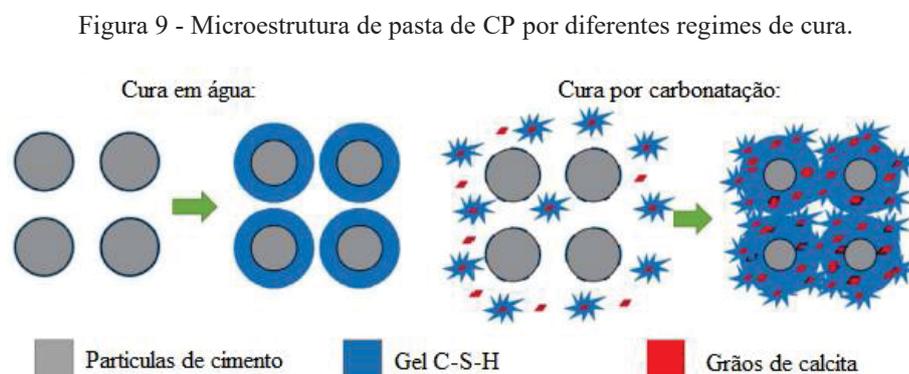
Em outro estudo, o efeito da carbonatação por intemperismo nas idades iniciais foi investigado por Pouhet e Cyr (2016). Os autores indicaram que, durante a exposição em ambiente natural de  $\text{CO}_2$ , o pH inicial de 12,0 (14 dias) estabilizou-se em 10,5, após 365 dias de carbonatação. A redução do pH foi proporcional ao aumento da resistência à compressão. O incremento de resistência foi associado à ligação dos hidróxidos na estrutura, enquanto a estabilização aconteceu devido ao esgotamento do metacaulim ou à interrupção da geopolimerização pelo baixo pH na solução. Nas condições de carbonatação acelerada, a presença do bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) reduziu o pH para menos de 10,0, em apenas 14 dias, quando os testes foram encerrados por causa da ausência de solução nos poros para novas análises. O estudo concluiu que, se o teste fosse prolongado, o pH poderia ser inferior a 9,0 e representaria um risco potencial de corrosão do aço, o que difere da cura por carbonatação em que apenas o pH superficial é reduzido. O sódio adicional nos geopolímeros pode ser transportado para a superfície e reagir com o  $\text{CO}_2$  para formar o bicarbonato de sódio (REN *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2020).

A taxa de carbonatação e a quantidade de produtos formados também são afetados pelo tipo do ativador alcalino. Zhang, Shi e Zhang (2019) descobriram que o maior teor de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  pode reduzir a taxa de carbonatação e a quantidade de produtos formados, o que tende a afetar a estrutura de poros, se comparado ao NaOH. No entanto, a microestrutura do gel aluminossilicato nos cimentos álcali-ativados (C-N-A-S-H) é menos afetada pelo processo de

carbonatação do que a descalcificação do C-S-H e perda do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nos cimentos Portland (NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2018).

Nos cimentos Portland (Tabela 1), a cura por carbonatação contribuiu para a redução da porosidade e permeabilidade (SAITO *et al.*, 2011; MO; PANESAR, 2012; JANG; LEE, 2016; MO; ZHANG; DENG, 2016; ZHANG; CAI; SHAO, 2016; SHARMA; GOYAL, 2018, PAN *et al.*, 2019; ZHANG; SHAO, 2019; LIU *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021; GUO *et al.*, 2023; SUN *et al.*, 2023), penetração de íons cloreto (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2012; ZHANG; SHAO, 2016a; PAN *et al.*, 2019; ZHANG; SHAO, 2019), aos ácidos (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011), diminuição e ausência de etringita (SEO; PARK; LEE, 2018; LIU *et al.*, 2020), carbonatação por intemperismo (ZHANG; SHAO, 2016a), danos por congelamento-descongelamento (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2012), retração de secagem (SHI *et al.*, 2012; XUAN; ZHAN; POON, 2016) e maior resistência ao ataque externo por sulfatos de sódio e de magnésio (SAITO *et al.*, 2011; ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011 e 2012; QIN *et al.*, 2021).

O acréscimo da resistência mecânica está associado à densificação da matriz cimentícia e à formação do gel C-S-H misturado com  $\text{CaCO}_3$  da carbonatação (ROSTAMI *et al.*, 2012; ZHANG; GHOULEHB; SHAO, 2017; QIN *et al.*, 2021; LIU; MENG, 2021), conforme ilustrado na Figura 9. De acordo com Zhan, Poon e Shi (2016), as resistências em blocos de concreto, à base de cimento Portland, testadas após 2 horas de cura por carbonatação, são comparáveis a 6 horas de cura a vapor. Liu *et al.* (2021) descobriram que o refinamento dos poros, durante a cura subsequente, é afetado pelo tempo da cura por carbonatação. Até 24 horas, o refinamento ocorreu pela hidratação das partículas não-reagidas e, após esse tempo, a redução no tamanho dos poros aconteceu por uma expansão do C-S-H, devido à reabsorção de água perdida durante a descalcificação e carbonatação.



Fonte: Traduzido de LIU; MENG (2021).

A diminuição da porosidade acontece pela formação do  $\text{CaCO}_3$ , porém, os cuidados com a cura adicional aumentam a quantidade de C-S-H e melhoram ainda mais a resistência mecânica (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2012; SHARMA; GOYAL, 2018). Além disso, as melhorias na durabilidade do concreto à base de cimento Portland estão relacionadas à redução do teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  na superfície do concreto e à diminuição do teor de  $\text{C}_3\text{A}$  após a cura por carbonatação, o que os torna menos suscetíveis ao ataque químico de agentes agressivos (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011; HE *et al.*, 2016; ZHANG; CAI; SHAO, 2016).

Em pesquisa anterior (LIU *et al.*, 2020), a inclusão dos resíduos de lodo da ETA em blocos de concreto gerou aumento da porosidade, redução da resistência e formação da etringita. No entanto, a cura por  $\text{CO}_2$  decompôs a etringita em  $\text{CaCO}_3$ , reduziu a porosidade e aumentou a resistência à compressão, tornando-os adequados para aplicação prática.

Em síntese, o conjunto da elevada resistência mecânica inicial, alcalinidade recuperada após a cura adicional, baixa permeabilidade e a redução dos produtos suscetíveis aos agentes agressivos, proporcionadas pela cura por carbonatação, são fatores que podem melhorar a durabilidade de materiais à base de cimento Portland. Diante da revisão bibliográfica explorada até o momento, pressupõem-se que comportamentos similares, em materiais geopoliméricos, possam ser obtidos por meio da cura por carbonatação, uma vez que as propriedades afetadas pela carbonatação, tais como: o pH, porosidade e microestrutura do gel, assemelham-se com os materiais à base de cimento Portland, apesar desses cimentos apresentarem uma estrutura bastante complexa pela diversidade de materiais empregados para as suas formulações. Por essa razão, investigações relacionadas à cura por carbonatação têm recebido atenção, especialmente por aumentar a vida útil dos materiais cimentícios.

### 2.3 ATAQUE POR SULFATOS

Nas condições de uso, os materiais de construção estão sujeitos às ações físico-químicas do ambiente, as quais podem ser causadas por agentes advindos do meio externo ou por agentes internos ao concreto (BERTOLINI, 2010; NEVILLE; BROOKS, 2013). A durabilidade é uma das propriedades essenciais para avaliar se o concreto suporta as condições para o qual foi projetado (NEVILLE; BROOKS, 2013; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

As substâncias agressivas, tanto no estado gasoso como líquido, podem penetrar através dos poros e, portanto, agredir o material não só a partir da sua superfície, mas também de seu próprio interior (BERTOLINI, 2010). A permeabilidade está relacionada com o grau para o qual um material permite o transporte de gases, líquidos ou espécies iônicas através dele

(OLIVIA; NIKRAZ, 2011). Como resultado da exposição ambiental, fissuras e microfissuras ocorrem e se propagam; quando se interconectam, a estrutura pode perder a sua estanqueidade e se tornar vulnerável a um ou mais processos de deterioração (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Os efeitos dos sulfatos são alguns dos fatores mais importantes de deterioração das estruturas de concreto (HASAN; BLESSEN, 2017) e sua ocorrência está relacionada à rede de poros capilares presentes nos materiais.

O ataque por sulfatos é uma forma complexa de deterioração definida como uma ação deletéria que envolve os íons sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e reconhecida como uma ameaça degradante para as estruturas de concreto (NEVILLE, 2004; DRIMALAS, 2007; ISMAIL *et al.*, 2012). As reações químicas que envolvem a formação de produtos expansivos geram tensões internas e podem se manifestar na forma de expansão, fissuração, lascamento e redução progressiva da resistência mecânica, devido à perda da coesão dos produtos de hidratação; ao fissurar, o material torna-se mais suscetível, acelerando a deterioração do componente cimentício (SHANAHAN; ZAYED, 2007; PRISZKULNIK, 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2014; CAMPOS *et al.*, 2018).

Existe duas formas de ataque por sulfatos no concreto. A principal diferença entre eles é a localização da fonte de sulfatos: um ataque externo de sulfatos (ESA) e um ataque interno de sulfatos (ISA) (GENOVÉS *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2019). As fontes internas podem incluir sulfatos originalmente presentes no cimento com alto teor de  $\text{SO}_3$ , materiais cimentícios suplementares, água contaminada e agregados naturais com esses íons. As fontes externas incluem os sulfatos presentes nas águas subterrâneas, água do mar, águas de rios, lençol freático, fertilizantes, esgotos e efluentes industriais (SHANAHAN; ZAYED, 2007; ALEKSIC, 2010; MEHTA; MONTEIRO, 2014; SOUZA, 2016). Uma das formas mais eficazes para proteger o concreto e as argamassas dos efeitos prejudiciais do ataque por sulfatos é reduzindo a permeabilidade, seja para evitar a entrada de sulfatos (em se tratando do ataque externo), seja para evitar a entrada de água e oxigênio (em se tratando do ataque interno) (HASAN; BLESSEN, 2017).

### 2.3.1 Ataque interno por sulfatos

O ataque interno por sulfatos ou ISA (*Internal sulfate attack*) é uma das causas mais agressivas de degradação do concreto. É considerado ainda mais perigoso, porque os agentes contaminantes já estão presentes no próprio material cimentício (GENOVÉS *et al.*, 2017; COLMAN *et al.*, 2021). Estando o sulfato disponibilizado na massa do concreto, o processo de

fissuração tende a progredir em todas as direções no sentido radial ao agregado e o dano espalha-se homogeneamente pela matriz do concreto (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2002; GENOVÉS *et al.*, 2017). Assim, a fonte interna elimina a necessidade de difusão de sulfatos para o ataque acontecer (COLMAN *et al.*, 2021).

Os sulfetos de ferro, a exemplo da pirita, são minerais frequentemente presentes nos agregados naturais e são indicados como fontes de liberação de íons sulfatos, responsáveis por reações expansivas (MEHTA; MONTEIRO, 2014; SOUZA, 2016; CAPRARO *et al.*, 2017a). Portanto, os agregados contaminados com pirita são inadequados para aplicação em concretos. Contudo, por questões de logística (transporte) e custo, muitas vezes, são usados em obras de grande porte e até mesmo para construções comuns (ARAÚJO; CHINCHÓN; AGUADO, 2008; CAPRARO *et al.*, 2017b).

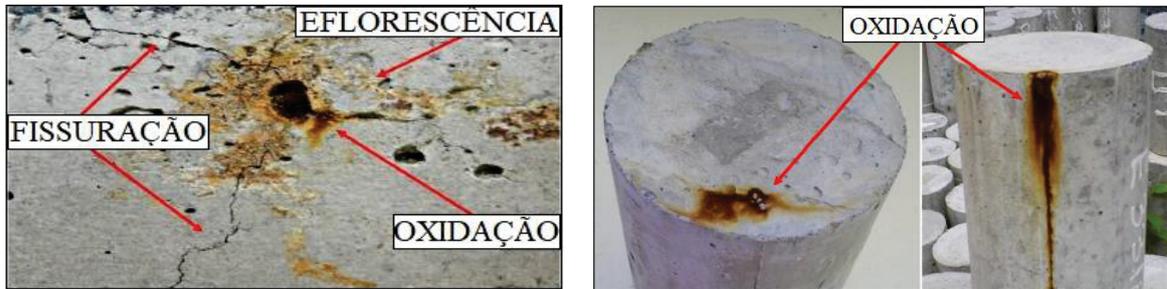
A pirita ( $\text{FeS}_2$ ) é composta, geralmente, por cerca de 46,6% de Fe (ferro) e 53,4% de S (enxofre) (GOMIDES, 2009); a oxidação ocorre durante a exposição ao oxigênio e à umidade ambiente e depende do transporte dessas substâncias para o interior do concreto (GOTO *et al.*, 2017; CAMPOS *et al.*, 2018). Em concretos, nos quais as condições do pH estão próximas de 12,5, o oxigênio é o principal agente oxidante e pode estar dissolvido (em solução) ou como gás atmosférico (BELZILE *et al.*, 2004). Campos *et al.* (2018) investigaram o ataque interno por sulfatos em uma barragem de concreto e revelaram que a deterioração foi mais pronunciada na região onde os maiores teores de oxigênio estavam presentes na água; em baixo teor de umidade, a oxidação não ocorreu. Isso demonstra que o oxigênio e a presença de água são fatores essenciais para o desenvolvimento das reações de oxidação dos sulfetos no interior do concreto.

Os mecanismos das reações são desenvolvidos em duas etapas: uma reação primária, que envolve a oxidação dos sulfetos de ferro (presentes nos agregados) e liberação dos íons sulfatos ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), e uma secundária, relacionada às reações dos sulfatos com a pasta de cimento (GOTO *et al.*, 2017; CAMPOS *et al.*, 2018). Esses estágios são conhecidos na literatura como fases de dormência e de propagação.

Na primeira fase, a variação longitudinal linear do concreto devido à oxidação do sulfeto é em torno de  $6,04 \text{ cm}^3/\text{mol}$  de sulfeto, em detrimento da formação do hidróxido de ferro. Na segunda fase, a formação da etringita secundária gera um aumento volumétrico na ordem de  $172,19 \text{ cm}^3/\text{mol}$  de sulfeto (CASANOVA, AGULLÓ; AGUADO, 1996). Dessa forma, a expansão gerada na segunda fase é em torno de 28 vezes maior que na primeira fase e de acordo com Pereira (2015), os agregados ocupam em torno de 70-80% do volume do concreto, o que poderia causar um efeito expansivo significativo. A oxidação da pirita é evidenciada por

manchas de ferrugem na superfície (eflorescência), fissuração e intumescimento (ARAÚJO, CHINCHÓN; AGUADO, 2008; PEREIRA, 2015). A Figura 10 mostra o processo típico da oxidação da pirita.

Figura 10 - Processo típico do processo de fissuração e oxidação da pirita.

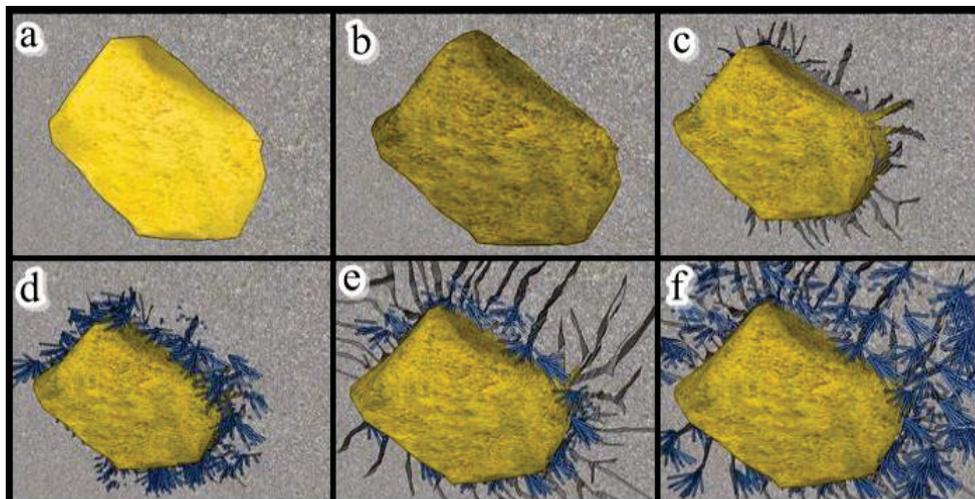


Fonte: Adaptado de PEREIRA (2015).

A Figura 11 ilustra o mecanismo de degradação do concreto por sulfatos de origem interna (PEREIRA, 2015). O sulfeto presente no concreto (a) oxida liberando os íons ferro (II e III) e sulfatos (b). Essas reações provocam ligeiro aumento de volume devido à formação dos hidróxidos de ferro (c). Os sulfatos presentes nos poros reagem com os produtos do cimento hidratado, originando a etringita e a gipsita (d); um aumento considerável de volume provoca a fissuração do concreto (e). Por fim, o processo propaga-se até que o concreto seja substancialmente degradado (f). Assim, duas fases de expansões ocorrem devido ao ataque interno por sulfatos.

Figura 11 - Mecanismo de degradação do concreto com sulfeto reativo.

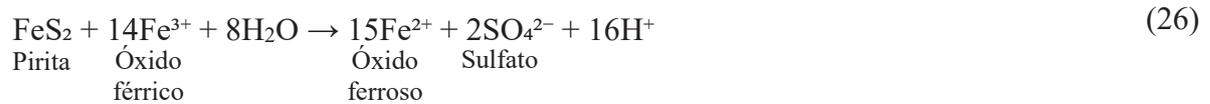
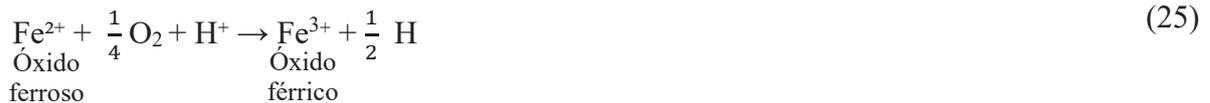
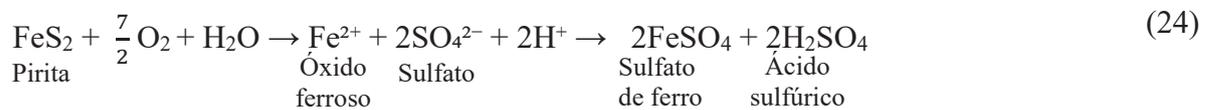
(a) sulfeto, (b) liberação dos íons de ferro, (c) formação dos hidróxidos de ferro, (d) formação da etringita e gipsita, (e) fissuração e (f) propagação da degradação.



Fonte: PEREIRA (2015).

Ciclos de fissuração e refinamento temporário dos poros foram demonstrados no estudo de Pereira (2018). Inicialmente, a formação dos produtos expansivos nos poros e nas fissuras colmatam os vazios e reduz a porosidade. No entanto, à medida que a formação dos cristais aumenta, novas fissuras são formadas e a porosidade volta a se elevar, principalmente nos poros com diâmetros acima de 50 nm. Essas fases resultam também na oscilação da resistência mecânica. Comportamento similar também foi relatado por Dobrovolski *et al.* (2021) e a presença da gipsita, etringita e sais de sulfatos resultaram em fissuração e microfissuração.

A velocidade de oxidação dos sulfetos é influenciada pela umidade, concentração de oxigênio, temperatura, morfologia, superfície específica, teor de ferro, pH do sistema e a presença de bactérias aeróbias (PEREIRA, 2015; CAPRARO *et al.*, 2017a; 2017b). As Equações (24) e (25) apresentam as reações de oxidação da FeS<sub>2</sub> e liberação do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e os óxidos ferroso (Fe<sup>2+</sup>) e férrico (Fe<sup>3+</sup>). O sulfato de ferro (FeSO<sub>4</sub>) e o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) também podem ser formados por meio da Equação (24). A pirita pode ser oxidada pelo íon férrico (Eq. 26) liberando mais Fe<sup>2+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, enquanto que o Fe<sup>3+</sup> pode originar o Fe(OH)<sub>3</sub> (Eq.27). Após a liberação de íons ferrosos, um ciclo de reação é restabelecido, nos quais os íons férricos produzidos são subsequentemente reduzidos pela pirita, gerando Fe<sup>2+</sup> e acidez. O FeSO<sub>4</sub> e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> também podem reagir com o CH e originar o hidróxido de ferro (Fe(OH)<sub>3</sub>) e a gipsita (Equações 28 e 29). O sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) pode precipitar nas superfícies dos materiais cimentícios e a formação dos íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e dos Fe(OH)<sub>3</sub> pode reduzir o pH do sistema (CASANOVA; AGULLÓ; AGUADO, 1996; FLOYD *et al.*, 2003); ARAÚJO; CHINCHÓN; AGUADO, 2008; GOMIDES, 2009; CHINCHÓN-PAYÁ; AGUADO; CHINCHÓN, 2012; DUCHESNE; FOURNIER, 2013; MA; LIN, 2013; CAMPOS; LÓPEZ; AGUADO, 2016; SANSANA *et al.*, 2017).



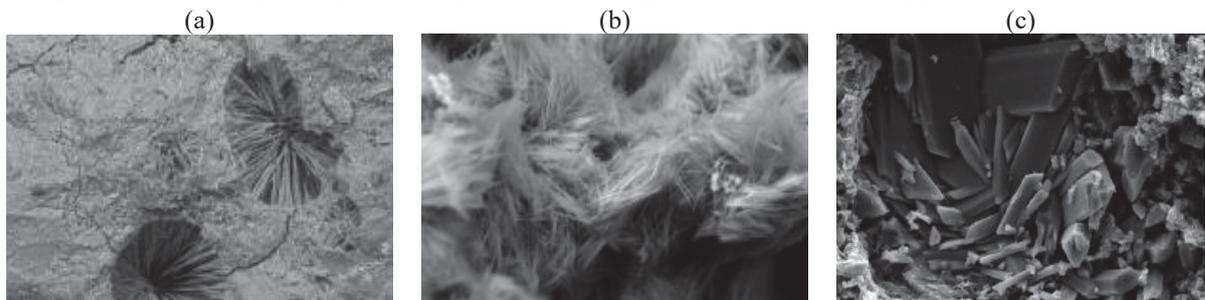


Chinchón-Payá *et al.* (2011) indicaram que as rochas calcárias podem amortecer os efeitos prejudiciais da dissolução dos sulfetos em comparação com os agregados silicosos, devido à dissolução dos carbonatos de cálcio. Além do pH mais alto (de 6,1 para 8,1), a concentração de sulfatos disponíveis para subsequente ataque foi 4,7 vezes menor (de 419,9 ppm para 89,0 ppm). A precipitação do carbonato de cálcio e a consequente passivação da superfície do sulfeto reduz a oxidação da pirita (CALDEIRA *et al.*, 2003).

Após a liberação dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , o mecanismo de ataque interno por sulfatos ocorre de forma similar ao ataque por sulfatos de origem externa; as principais reações químicas serão abordadas na seção 2.3.2. Além da formação da etringita secundária ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) e da gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), tem-se, ainda, como produtos das reações entre os sulfatos e o cimento hidratado, a tenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), tiosulfato de ferro ( $\text{FeS}_2\text{O}_3$ ) e, em alguns casos, a taumasita ( $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) (CHINCHÓN-PAYÁ *et al.*, 2011; GOTO *et al.*, 2017; CAPRARO *et al.*, 2017b; PEREIRA, 2018).

A Figura 12 apresenta a morfologia dos cristais de etringita, gipsita e taumasita, obtidas por MEV. A presença da etringita e da gipsita sob ataque interno de sulfatos foi identificada em três barragens espanholas por Araújo, Chinchón e Aguado (2008). A expansão em estruturas, como barragens, é caracterizada por fissuras mapeadas, mudanças de cor na superfície, quebra de partes móveis e deslocamentos.

Figura 12 – Morfologia dos produtos expansivo. (a) etringita, (b) taumasita e (c) gipsita obtidas por MEV.



Fonte: (a) e (b) CHINCHÓN-PAYÁ *et al.* (2011) e (c) PEREIRA (2015).

Nos materiais geopoliméricos, a forma de ingresso de substâncias agressivas para o interior do material ocorre de forma análoga aos cimentos Portland e depende da rede de poros para iniciar a oxidação da pirita no ataque interno por sulfatos, resultando na deterioração e redução da vida útil das estruturas (OLIVIA; NIKRAZ, 2011). Contudo, os mecanismos de ataque por sulfatos podem ser distintos entre o cimento Portland e o geopolímero, devido aos diferentes produtos de reação e formação de uma microestrutura diferenciada (SINGH *et al.*, 2013; NAWAZ; HEITOR; SIVAKUMAR, 2020).

Dessa forma, o período de dormência (fase de oxidação dos sulfetos), ainda, é uma lacuna a ser investigada em geopolímeros à base de metacaulim, e, também, em cimentos Portland curados com carbonatação. Pressupõe-se que uma baixa permeabilidade reduziria a entrada de umidade e oxigênio para o interior do concreto, aumentando a resistência ao ataque interno por sulfatos. Por essa razão, informações mais específicas sobre esse mecanismo e seus efeitos posteriores nos materiais geopoliméricos e de cimento Portland não foram encontradas para serem adicionadas neste capítulo.

### 2.3.2 Ataque externo por sulfatos

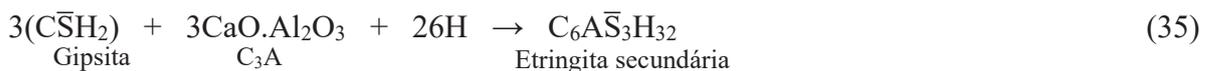
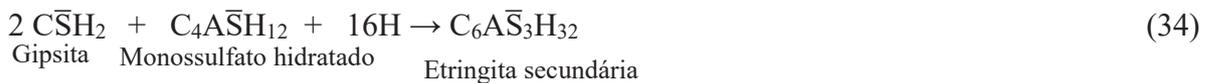
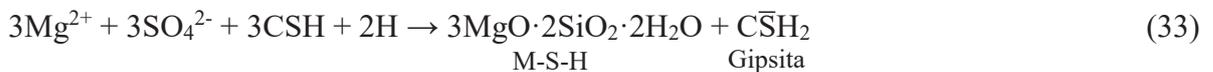
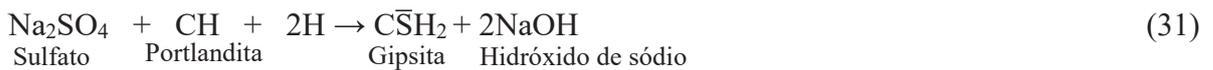
O ataque externo por sulfatos ou ESA (*External Sulfate Attack*) ocorre da superfície para o núcleo do componente cimentício. Os sulfatos mais comuns são os de cálcio, potássio, magnésio e de sódio (NEVILLE; BROOKS, 2013). Os íons sulfato, provenientes de fonte externa ao material, ingressam no concreto e difundem-se por meio da sua rede de poros (OLIVIA; NIKRAZ, 2011; BREKAILO, 2019). O mecanismo de ataque pode ser caracterizado por três estágios: a) difusão dos íons agressivos para o interior do concreto, b) interações químicas com os produtos de hidratação do cimento, e c) deterioração da matriz cimentante (MEHTA; MONTEIRO, 2014; SOUZA, 2016). O tipo de cátion ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), associado aos íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), interfere na intensidade do ataque e pode originar diferentes níveis de agressividades ao compósito cimentício (BREKAILO, 2019).

Nos cimentos Portland, o  $\text{C}_3\text{A}$  e o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  são produtos preferenciais para as reações com os íons sulfatos, mas o C-S-H também pode ser descalcificado (TIAN; COHEN, 2000; DRIMALAS, 2007; HE *et al.*, 2016). O  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e o C-S-H formam-se como resultado da hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$  e o aluminato de cálcio hidratado é o principal produto da hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$  (BHATTY; TAYLOR, 2006; NEVILLE; BROOKS, 2013).

O  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  desencadeia a formação da etringita e gipsita, enquanto o  $\text{MgSO}_4$ , além desses compostos, pode descalcificar o C-S-H, uma vez esgotado o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (NEVILLE, 2004;

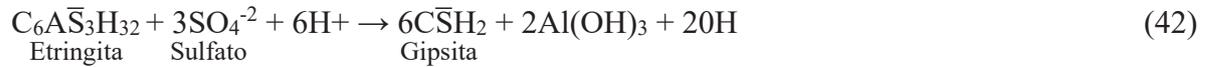
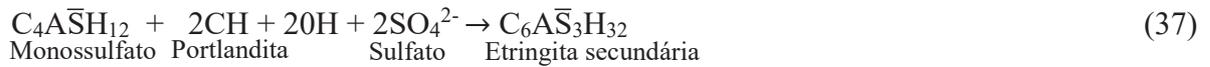
BHATTY; TAYLOR, 2006; DRIMALAS, 2007; MEHTA; MONTEIRO, 2014; SOUZA, 2016; BREKAILO, 2019; ZOU *et al.*, 2021). A etringita e a gipsita são os produtos mais importantes formados durante o ESA, resultado das reações químicas entre os íons sulfato e os produtos de hidratação do cimento (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2001; SHANAHAN; ZAYED, 2007; ALEKSIC, 2010). Ao cristalizar, esses elementos ocupam um volume maior do que os compostos que lhe deram origem, resultando na deterioração do concreto. Além das alterações externas por causa da expansão e fissuração, a microestrutura e a composição química do material também sofrem mudanças (CAPRARO, 2019).

De forma geral, os sulfatos podem reagir com o CH ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e o C-S-H ( $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) para formar a gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Eq. 30, 31, 32 e 33). A partir da gipsita e os aluminatos ( $\text{C}_3\text{A}$  ou monossulfato ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )), os sulfatos podem originar a etringita secundária ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) (Eq. 34 e 35). A etringita primária forma-se entre o gesso adicionado aos cimentos e os aluminatos anidros ( $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$ ) durante a hidratação do cimento; nessa fase, não há danos ao concreto porque as reações produzidas são absorvidas no concreto fresco (GENOVÉS *et al.*, 2017). Após o esgotamento do sulfato de cálcio, a etringita primária é convertida em monossulfato hidratado que, em contato com os sulfatos, gera a etringita secundária (Eq. 34), responsável pela degradação pelo ESA.



A presença do aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) (Eq. 36) ou monossulfato ( $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ ) (Eq. 37) com o hidróxido de cálcio (CH), os íons sulfatos reagem para formar a etringita secundária ( $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ). A gipsita ( $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ ) pode ser formada por meio dos íons sulfatos e os íons de cálcio

(Eq. 38), dissolvidos do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou dos silicatos de cálcio hidratado (C-S-H). O aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) (Eq. 39), aluminato tetracálcico ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ) (Eq. 40) e o monossulfato ( $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ ) (Eq. 41) são considerados como reagentes com a gipsita, o que ocasiona a formação da etringita ( $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ). A conversão da etringita em gipsita também pode ocorrer durante as reações químicas (Eq. 42) (AYORA *et al.*, 1998; OLIVEIRA; CAVALARO; AGUADO, 2013; PEREIRA, 2018; ZOU *et al.*, 2021).



A conversão da etringita em gipsita acontece pela disponibilidade de sulfatos e após o esgotamento das fases aluminatos. Com o avanço do envelhecimento, os cristais de gipsita são aumentados em relação às idades iniciais, quando a proporção de aluminatos é mais significativa e a formação da etringita é facilitada (PEREIRA, 2015 e 2018). A etringita é estável em um  $\text{pH} \geq 11,5$  e instável ao  $\text{pH} < 10$  e, à medida que o  $\text{pH}$  é reduzido, a etringita se decompõe e o produto de reação dominante é a gipsita (KOMLJENOVIC; BASCAREVIC; MARJANOVIC, 2013).

A etringita desencadeia mecanismos de expansão pelo crescimento dos cristais ou pela adsorção de água em meio alcalino por uma fase pouco cristalina, causando fissuras, redução da rigidez e da resistência mecânica. A gipsita reduz inicialmente o  $\text{pH}$  da solução, diminui a rigidez e a resistência, seguido de expansão e fissuração, transformando o concreto em uma massa pastosa e não coesiva (MEHTA; MONTEIRO, 2014; GENOVÉS *et al.*, 2017). Essas mudanças comprometem a durabilidade dos concretos, uma vez que, ao fissurar, um caminho preferencial é criado para outras manifestações que passam a atuar simultaneamente (PEREIRA, 2015).

As reações com os sulfatos são de natureza expansiva e causam a deterioração no concreto endurecido, devido à pressão interna por ocupar um volume maior que os compostos que eles substituíram (BHATTY; TAYLOR, 2006; BERTOLINI, 2010; NEVILLE; BROOKS, 2013; SOUZA, 2016). A gipsita pode apresentar aumento de volume de até 1,2 vezes o tamanho original, enquanto, na etringita, o aumento pode chegar a 2,5 vezes o volume inicial (IRASSAR; DI MAIO; BATIC, 1996; SOUZA, 2016). Além da expansão, a gipsita reduz o pH da matriz de cimento pelo consumo do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

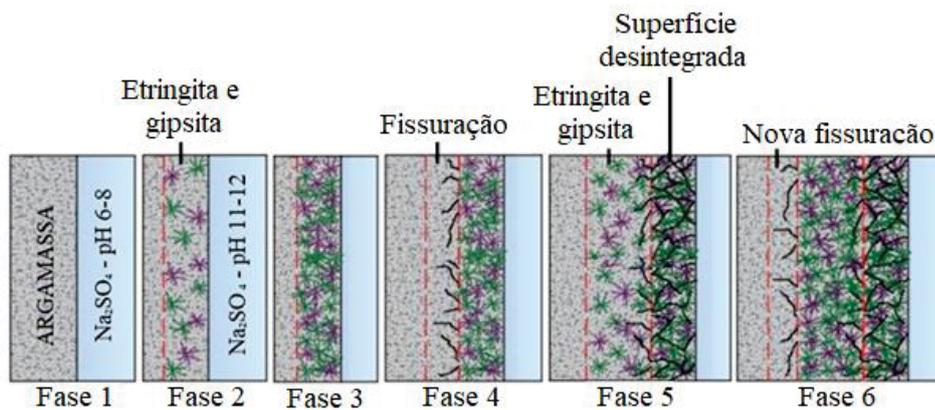
A formação do NaOH, como subproduto da reação (Eq. 31), assegura a manutenção da alcalinidade do sistema, essencial para a estabilidade do C-S-H (MEHTA; MONTEIRO, 2014). A brucita (Eq. 32), que é pouco solúvel, consome o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e reduz o pH da solução de poro; uma vez esgotado o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , o  $\text{MgSO}_4$  buscará mais cálcio, descalcificando o C-S-H (Eq. 38), a fim de transformá-lo em silicato de magnésio hidratado (M-S-H), acompanhado também pela gipsita (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2001; DRIMALAS, 2007; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Nesse caso, a desintegração ocorre devido à perda de resistência e coesão do C-S-H, o que faz com que o ataque por  $\text{MgSO}_4$  seja considerado o mais agressivo entre os tipos de sulfatos (BERTOLINI, 2010; MEHTA; MONTEIRO, 2014; BREKAILO, 2019). Em geral, as expansões e fissuras estão associadas à formação da gipsita e da etringita, enquanto o enfraquecimento e a desintegração ligam-se à destruição do C-S-H (BAKHAREV; SANJAYAN; CHENG, 2002).

No ataque de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , em baixa concentração de sulfatos ( $< 1000 \text{ ppm SO}_4^{2-}$ ), a etringita é favorecida, enquanto, em altas concentrações ( $> 8000 \text{ ppm SO}_4^{2-}$ ), a gipsita é o produto principal. Entre  $1000\text{-}8000 \text{ ppm SO}_4^{2-}$ , tanto a gipsita quanto a etringita podem ser originadas. No ataque de  $\text{MgSO}_4$ , a etringita é formada em baixa concentração ( $< 4000 \text{ ppm SO}_4^{2-}$ ); na faixa intermediária ( $4000\text{-}7500 \text{ ppm SO}_4^{2-}$ ), uma mistura de etringita e gipsita forma-se, enquanto em altas concentrações ( $> 7500 \text{ ppm SO}_4^{2-}$ ), as ligações são enfraquecidas (falta de coesão) (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2002).

No estágio inicial do ataque (dormência), os cristais preenchem os poros e as microfissuras, dificultando o transporte dos íons sulfatos e, como resultado, tem-se a redução da permeabilidade e aumento da resistência. No entanto, no período de propagação, uma expansão significativa ocorre devido ao acúmulo dos cristais em maiores quantidades e tamanhos. A pressão interna resulta em fissuração, difusão acelerada de íons sulfatos, aumento da permeabilidade e redução da resistência (BREKAILO, 2019; ZOU *et al.*, 2021). Mesmo não ocorrendo a ruptura imediata, as fissuras facilitam o ingresso de novos agentes agressivos para o interior e o ataque avançará até a desintegração total (BREKAILO, 2019).

A Figura 13 ilustra o mecanismo de ataque por sulfatos de sódio (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003; BREKAILO, 2019). Após a solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entrar em contato com o material cimentício (Fase 1), nesse exemplo a argamassa, o pH se eleva devido à formação do NaOH. Nesse caso, cristais de etringita e gipsita são formados na região superficial, preenchendo os poros (Fase 2). O aumento do volume e da quantidade de cristais (Fase 3) gera tensões internas, provocando a fissuração e expansão da argamassa (Fase 4). Essas fissuras se propagam e permitem o ingresso de mais  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para o interior, onde novos cristais expansivos são gerados (Fase 5). Na Fase 6, um novo ciclo de fissuração interna, propagação e formação de cristais expansivos é restabelecido, porém, em maiores profundidades, causando a desintegração do componente cimentício.

Figura 13 - Mecanismo de ataque por sulfatos de sódio.



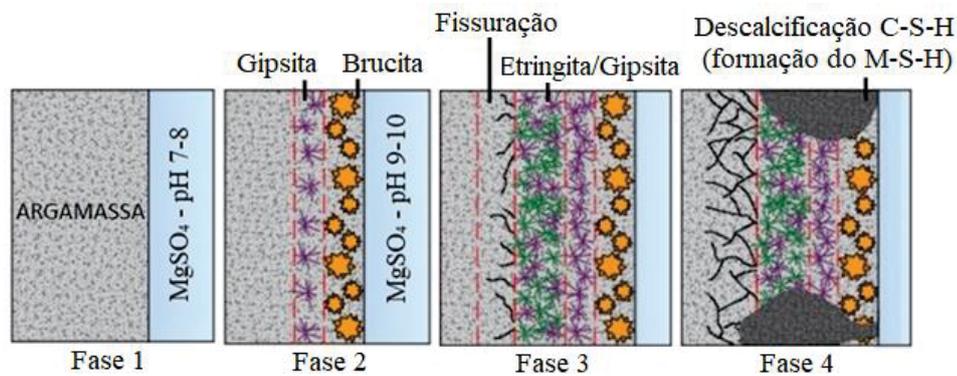
Fonte: Adaptado de SANTHANAM; COHEN; OLEK (2003); BREKAILO (2019).

A Figura 14 mostra a cinética de ataque por sulfatos de magnésio (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003; BREKAILO, 2019). Depois da solução de  $\text{MgSO}_4$  entrar em contato com a argamassa (Fase 1), o pH eleva-se e uma camada de brucita é formada na superfície (Fase 2). Nessa etapa, a gipsita também pode ser gerada como produto das reações. Na Fase 3, os sulfatos penetram no interior da argamassa e cristais de gipsita e etringita são formados próximos à superfície, o que ocasiona a expansão e fissuração. A camada de brucita reduz a entrada de sulfato inicialmente; no entanto, essa camada pode fissurar por conta da expansão, permitindo a descalcificação do C-S-H, formação do M-S-H e gipsita (Fase 4).

Nos geopolímeros, a degradação por sulfatos ocorre de forma distinta aos cimentos Portland e a sua resistência pode ser aumentada devido à ausência das fases com alto teor de cálcio, principalmente na superfície (BAKHAREV, 2005; ROSTAMI *et al.*, 2012). No entanto, quando os geopolímeros são expostos aos sulfatos de origem externa, os íons penetram

continuamente pela rede capilar, resultando na precipitação da etringita e gipsita, dependendo do material precursor usado em algumas formulações geopoliméricas, cristais de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e, principalmente, em alterações na microestrutura do gel aluminossilicato. Com isso, as tensões na matriz cimentícia formam-se, gerando fissuras e, conseqüentemente, perda das propriedades mecânicas (BAKHAREV, 2005; CHEN *et al.*, 2020); GUO *et al.*, 2020; COLMAN *et al.*, 2021). O preenchimento inicial dos poros pelos cristais produz o efeito de densificação da microestrutura e aumento da resistência mecânica; no entanto, a cristalização também pode provocar a degradação e expansão, reduzindo a durabilidade desses materiais em ambientes sulfatados (GUO *et al.*, 2020).

Figura 14 - Mecanismo de ataque por sulfatos de magnésio.



Fonte: Adaptado de SANTHANAM; COHEN; OLEK (2003); BREKAILO (2019).

A troca iônica entre o geopolímero, à base de metacaulim, e os sulfatos é influenciada pelos cátions presentes nos sulfatos (CHEN *et al.*, 2020). A troca dos íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  domina o processo na solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , enquanto a troca dos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  é mais evidente na solução de  $\text{MgSO}_4$ . Picos similares à tenardita (cristais de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) foram identificados por Chen *et al.* (2020) e Guo *et al.* (2020) após exposição aos sulfatos de sódio. A tenardita é indicada como uma nova fase dentro do geopolímero e é considerada responsável por danos estruturais e perda de resistência (GUO *et al.*, 2020). O crescimento da tenardita nos poros do material gera pressão de cristalização e resulta na deterioração das argamassas de cimento, como trincas e descascamento superficial (JIANG *et al.*, 2022) e pode resultar em danos consideráveis (YU; OGUCHI, 2013).

No tocante a exposição ao  $\text{MgSO}_4$ , Chen *et al.* (2020) observaram que a relação Si/Al pode influenciar a formação de diferentes produtos após à exposição. Para a razão Si/Al mais baixa (2,0), a caminita ( $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ ) foi identificada pelos autores, enquanto a maior relação Si/Al (2,25) originou fases semelhantes à brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) e, também, géis de silicato

de magnésio hidratado (M-S-H,  $\text{MgO}_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_y$ ). A formação do M-S-H pode aumentar a ligação do  $\text{OH}^-$  e do  $\text{SO}_4^{2-}$  no geopolímero, restringindo a movimentação desses íons e resultando em um melhor desempenho mecânico, o que é positivo para a resistência ao ataque por sulfatos dos geopolímeros. Em outra pesquisa (NARATTHA *et al.*, 2023), a formação das fases de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e M-A-S-(H) foram encontradas durante a exposição aos sulfatos de magnésio, devido à difusão entre  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ . O composto M-A-S-(H), originado pela substituição do  $\text{Na}^+$  da rede geopolimérica N-A-S-(H) por  $\text{Mg}^{2+}$  da solução  $\text{MgSO}_4$ , é relatada como uma fase de baixa resistência (JENA; PANIGRAHI, 2022; LONG *et al.*, 2017) e, portanto, reduzir as propriedades mecânicas dos geopolímeros.

As reações químicas entre os geopolímeros à base de cinza volante (6,5% CaO) e os sulfatos foi estudada por Bakharev (2005). O mecanismo de ataque ocorre por meio da migração dos íons e depende do ativador alcalino. No  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a difusão dos íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  do geopolímero para a solução causa tensões e microfissuras quando o NaOH e KOH são empregados conjuntamente como ativadores, resultando em aumento da porosidade e redução significativa da resistência mecânica. No  $\text{MgSO}_4$ , a migração dos íons também ocorre, no entanto, os cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  podem ser acomodados no gel como modificadores da rede, melhorando a resistência mecânica quando ativados com NaOH puro ou uma combinação com KOH. Por outro lado, a ativação com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  resultou na migração dos álcalis para a solução e formação da etringita, culminando na perda da resistência mecânica. O autor indicou a presença da chabazita (mineral do grupo dos zeólitos), nas pastas ativadas com NaOH e KOH, e a etringita, nas pastas ativadas com silicato de sódio, em ambas as soluções de sulfatos. A chabazita tem fórmula geral  $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg}) \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (WARCHOL *et al.*, 2012) e a estrutura é similar a uma das fases do zeólito, indicado por Granizo, Palomo e Fernández-Jiménez (2014) durante as reações e formação do gel aluminossilicato.

Guo *et al.* (2020) relataram que o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  desencadeia a dissolução dos géis geopoliméricos, liberando Al e Si na solução. Pela baixa solubilidade da sílica em pH neutro, a sílica gel precipita na interface matriz/sulfato, conferindo resistência mecânica à camada deteriorada que atua como uma barreira, inibindo a degradação dos compósitos. Além disso, as partículas de silicato não reagidas também atuam como enchimento insolúvel, melhorando a resistência química. Mas, apesar dessas propriedades, a dissolução dos álcalis do geopolímero na solução de sulfato reduz a alcalinidade, resultando na interrupção das reações químicas contínuas da matéria-prima, aumento da porosidade, formação de microfissuras e redução da resistência mecânica. A formação da tenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), uma fase cristalina de sulfato de sódio anidro, foi indicada como responsável pela deterioração do geopolímero. A concentração de

sulfatos afetou a estrutura de poros; então, quanto maior a concentração de sulfatos, maior o volume de poros e maior a perda de resistência mecânica.

Chen *et al.* (2020) relataram que existe uma tendência diferente na dissolução dos carbonatos quando expostos a diferentes soluções de sulfatos. O íon  $\text{CO}_3^{2-}$  mostra uma dissolução mais significativa na solução de  $\text{MgSO}_4$  em comparação com a solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , porém, não justificado pelos autores por conta da ausência de estudos mais específicos.

### 2.3.3 Estado da arte

De forma semelhante aos compostos de cimento Portland, a microestrutura dos geopolímeros também pode sofrer mudanças com a ação dos sulfatos. A difusão dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  depende da permeabilidade do material, que é controlada pelo diâmetro médio dos poros (BAKHAREV, 2005) e um concreto durável deve reduzir o potencial de fragmentação do material sob ataque químico (ALBITAR *et al.*, 2017).

Pesquisas envolvendo o ataque interno por sulfatos em geopolímeros ainda são uma lacuna que precisa ser investigada e, por essa razão, estudos realizados em materiais à base de cimento Portland foram referenciados neste estudo. Por outro lado, diversas pesquisas têm apontado que os materiais geopoliméricos são menos suscetíveis ao ataque por sulfatos externos, de sódio e de magnésio, em comparação com os cimentos convencionais devido ao baixo teor de cálcio (SATA; SATHONSAOWAPHAK; CHINDAPRASIRT, 2012; SINGH *et al.*, 2013; ALBITAR *et al.*, 2017; ELYAMANY *et al.*, 2018).

No  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o melhor desempenho está relacionado a uma microestrutura mais estável quimicamente e ausência de etringita. No  $\text{MgSO}_4$ , a formação do M-S-H aumenta a ligação do  $\text{OH}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e limita o movimento desses íons, resultando em menor alteração da estrutura do gel em geopolímeros (CHEN *et al.*, 2020). A deterioração gerada à microestrutura dos geopolímeros, em menor grau, é causada pela lixiviação do  $\text{NaOH}$  e interação com os íons sulfatos (ALBITAR *et al.*, 2017). Essa inter-relação resulta na dissolução dos géis, formação de microfissuras e estrutura porosa (GUO *et al.*, 2020). A presença da etringita (BAKHAREV, 2005) e da gipsita (ELYAMANY *et al.*, 2018) também foi identificada em algumas formulações de geopolímeros com a presença do  $\text{CaO}$ .

Dessa maneira, as formulações dos geopolímeros, condições de cura, tempo de exposição e a concentração dos contaminantes são alguns fatores influenciadores do mecanismo das reações químicas. Diferentes produtos podem ser formados como resultado da interação do gel aluminossilicato e os sulfatos (BAKHAREV, 2005). A Tabela 2 apresenta alguns estudos

que envolvem o ataque interno e externo por sulfatos em materiais geopoliméricos e de cimento Portland.

Tabela 2 - Principais estudos dos últimos anos de ataque interno e externo por sulfatos.

Autor (es)	Tipo mistura	Base cimentícia	Ativador	Fonte de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfato	Teor (%)	Tempo exposição
Zou <i>et al.</i> (2021)	Concreto	Cimento Portland	--	Externo	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3, 5, 7	150 dias
Chen <i>et al.</i> (2020)	Pasta	Metacaulim	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Externo	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub>	10	180 dias
Guo <i>et al.</i> (2020)	Pastas	Metacaulim	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Externo	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5, 10, 15 e 20	120 dias
Capraro (2019)	Concreto	Cimento Portland	--	Interno	Pirita	0,38, 0,75 e 3,75	800 dias
Elyamany <i>et al.</i> (2018)	Argamassa	Cinza volante, escória e sílica ativa	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , NaOH	Externo	MgSO <sub>4</sub>	10	48 semanas
Pereira (2018)	Argamassa	Cimento Portland	--	Interno	Pirita	5	360 dias
Albitar <i>et al.</i> (2017)	Concreto	Cinza volante e escória	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Externo	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub>	5	9 meses
Capraro <i>et al.</i> (2017a)	Pasta	Cimento Portland	--	Interno	Pirita	0,38, 0,75 e 3,75	84 dias
Capraro <i>et al.</i> (2017b)	Pasta e argamassa	Cimento Portland	--	Interno	Pirita	0,38, 0,75, 3,75	168 dias
Sansana <i>et al.</i> (2017)	Argamassa	Cimento Portland	--	Interno	Pirita	0 e 5	120 dias
Pereira (2015)	Argamassa e concreto	Cimento Portland	--	Interno	Pirita	5 e 10	360 dias
Singh <i>et al.</i> (2013)	Argamassa	Cinza volante	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Externo	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	90 dias
Sata; Sathonsaowaphak; Chindaprasirt, (2012)	Argamassa	Cinza de carvão de linhita	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Externo	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	240 dias
Bakharev (2005)	Pasta	Cinza volante (6,5% CaO)	NaOH, KOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Externo	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub>	5	150 dias

Fonte: Autora (2021).

No ataque externo por sulfatos, Bakharev (2005) descobriu que o ativador alcalino de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> é mais suscetível ao ataque por sulfatos do que o NaOH e a etringita foi indicada como responsável pelo baixo desempenho, já que o precursor aluminossilicato era composto por 6,5%

de CaO. A combinação de NaOH + KOH mostrou bom desempenho ao MgSO<sub>4</sub>, mas foi fortemente degradado pelo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esse comportamento distinto foi associado à troca dos íons do gel aluminossilicato para a solução e vice-versa. A troca iônica entre o material precursor, a exemplo do metacaulim, e a solução de sulfato é influenciada pelo tipo do cátion (CHEN *et al.*, 2020). Elyamany *et al.* (2018) demonstraram que a maior quantidade de ativadores, em relação ao aglomerante, propicia a formação da gipsita e uma estrutura mais porosa, mas não o suficiente para gerar fissuras ou danos físicos ao material. A combinação dos ativadores de NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> foi empregada em vários estudos de durabilidade que envolvem os íons sulfatos (SATA; SATHONSAOWAPHAK; CHINDAPRASIRT, 2012; SINGH *et al.*, 2013; ALBITAR *et al.*, 2017; ELYAMANY *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2020; GUO *et al.*, 2020), pressupondo que essa combinação exerce pouca influência no ataque por sulfatos de origem externa.

Em maiores concentrações de sulfatos (5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5% MgSO<sub>4</sub>), as pastas de cimento Portland foram mais suscetíveis ao ataque em comparação com as pastas de geopolímero (BAKHAREV, 2005). Esse resultado foi confirmado por Zou *et al.* (2021). Os autores concluíram que a maior concentração de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e temperaturas mais elevadas (35 °C) potencializam a difusão dos íons sulfatos e as reações químicas em concretos de cimento Portland, mas o teor de sulfato exerce influência maior do que a variação de temperatura. Albitar *et al.* (2017) relataram que o sulfato de sódio puro (5%) é mais prejudicial ao geopolímero do que a combinação em maiores concentrações (5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5% de MgSO<sub>4</sub>). Por outro lado, o aumento da temperatura de cura do geopolímero (de 30 °C para 90 °C) pode reduzir a quantidade de poros e melhorar a resistência ao ataque por MgSO<sub>4</sub> (ELYAMANY *et al.*, 2018). Chen *et al.* (2020) demonstraram que aumentar a relação Si/Al (de 2,0 para 2,25) em geopolímero de metacaulim pode aumentar a resistência ao ataque por sulfatos e a resistência mecânica (6-8% e 15-42%), após a exposição aos Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e de MgSO<sub>4</sub>, respectivamente.

No ataque interno por sulfatos induzido pela pirita, Pereira (2015 e 2018) relataram expansões das argamassas de cimento Portland, presença de cristais de etringita e gipsita, manchas de ferrugem na superfície e oscilação das resistências à compressão e de tração ao longo dos testes. Esse comportamento típico do ataque interno por sulfatos é constituído por um ligeiro aumento de resistência durante os estágios iniciais, como reflexo da densificação microestrutural, e posterior redução da coesão, perda progressiva de resistência, rigidez e de massa. Aumento de resistência mecânica, ao longo do tempo, expansão das pastas e argamassa também foram indicados por Capraro *et al.* (2017a e 2017b). No entanto, os autores relataram apenas a presença de etringita, possivelmente, pelo tempo reduzido dos testes para conversão

em gipsita. Expansões em barras de argamassa também foram indicadas por Sansana *et al.* (2017), evidenciando a potencialidade da pirita em provocar danos aos materiais cimentícios. Em outro estudo, Capraro (2019) relatou que a taxa de corrosão do aço foi mais acentuada no concreto contaminado com maior teor de pirita (3,78%). No entanto, taxas inferiores a 1,0% não foram prejudiciais quanto ao mecanismo de corrosão.

A respeito do efeito da cura por carbonatação no ataque por sulfatos, a redução do teor de cálcio livre aumenta a resistência aos sulfatos externo e, como a superfície do compósito é densificada, a água e o oxigênio são mais difíceis de penetrar nos materiais (LIU; MENG, 2021). Saito *et al.* (2011) indicaram que a permeabilidade dos íons de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi consideravelmente reduzida e a densificação da superfície inibiu a degradação do C-S-H, bem como a geração de produtos expansivos. No estudo de Qin *et al.* (2021), a adição de ganga de carvão em substituição parcial do cimento Portland causou expansão e perda de resistência após exposição aos  $\text{MgSO}_4$  (5%). A pesquisa concluiu que a cura por carbonatação não impediu o ataque por sulfatos de magnésio, porém, os danos foram menores, comparados às amostras de referência.

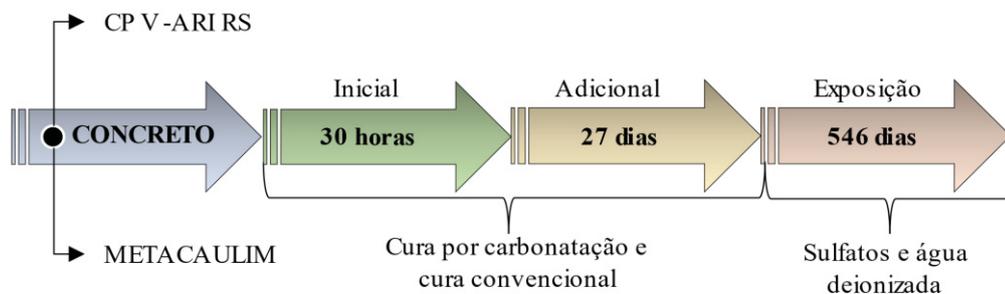
Nota-se, que pesquisas correlacionadas aos três principais temas desta tese, ou seja, o efeito da cura por carbonatação no ataque por sulfatos em geopolímeros, não foram encontradas. Portanto, na tentativa de amenizar o ataque por sulfatos, pesquisas que buscam mitigar os efeitos deletérios desses agentes agressivos são necessárias para melhorar a durabilidade desses materiais quando postos em serviço.

### 3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Para alcançar os objetivos propostos neste estudo, desenvolveu-se um programa experimental com a definição das variáveis independentes, dependentes e os métodos para testar e interpretar as respostas. Como variáveis independentes, tem-se o tipo de aglomerante (geopolímero de metacaulim e cimento Portland resistente a sulfatos), o método de cura (convencional e cura por carbonatação), as condições de ataque por sulfatos (interno e externo) e o agente contaminante (sulfato de sódio, sulfato de magnésio e pirita). Além disso, corpos de prova imersos em água deionizada também foram usados como referência.

Como variáveis dependentes, tem-se a mudança do comprimento longitudinal linear, a variação de massa, a resistência à compressão e a microestrutura. O planejamento experimental, materiais empregados e a metodologia de análise dos resultados estão apresentados neste capítulo. Em resumo, os concretos geopoliméricos e de cimento Portland foram curados inicialmente por 30 horas, seguido pela cura adicional por mais 27 dias e submetidos ao ataque por sulfatos por até 546 dias (Figura 15). Exemplos com a cura convencional também foram produzidos e comparados.

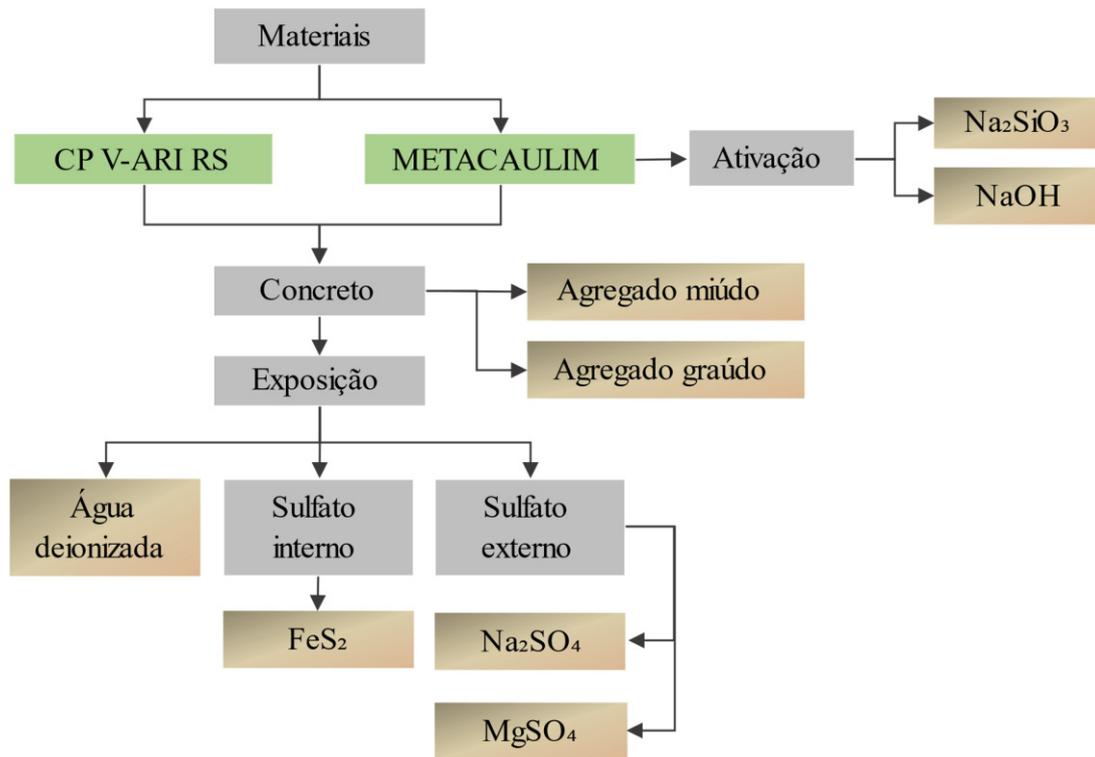
Figura 15 - Resumo do programa experimental.



#### 3.1 MATERIAIS

A eficiência do tratamento da cura por carbonatação em concretos geopoliméricos expostos aos sulfatos de origem interna (pirita) e externa (sódio e magnésio) foi investigada nesta pesquisa. Geopolímero produzido com metacaulim, ativado com uma combinação de silicato de sódio e hidróxido de sódio, foi comparado com o concreto de cimento Portland resistente a sulfatos (CP V-ARI RS). Os principais materiais que compõem esta pesquisa estão ilustrados na Figura 16.

Figura 16 - Fluxograma dos materiais.



### 3.1.1. Aglomerantes e agregados

Para produção do concreto, dois tipos de aglomerantes foram empregados, o metacaulim (como precursor do geopolímero) e o cimento Portland resistente a sulfatos (CP V-ARI RS). Os cimentos Portland do tipo RS são recomendados em situações nas quais a exposição ao sulfato é esperada e deve apresentar expansão  $\leq 0,03\%$  aos 56 dias de idade (ABNT NBR 16697, 2018). De acordo com equação de Bogue ( $\%C_3A = 2,650.A_2O_3 - 1,692.Fe_2O_3$ ) (MEHTA; MONTEIRO, 2014), a composição teórica de  $C_3A$  para o cimento Portland empregado nesta pesquisa é de  $\approx 4,0\%$ .

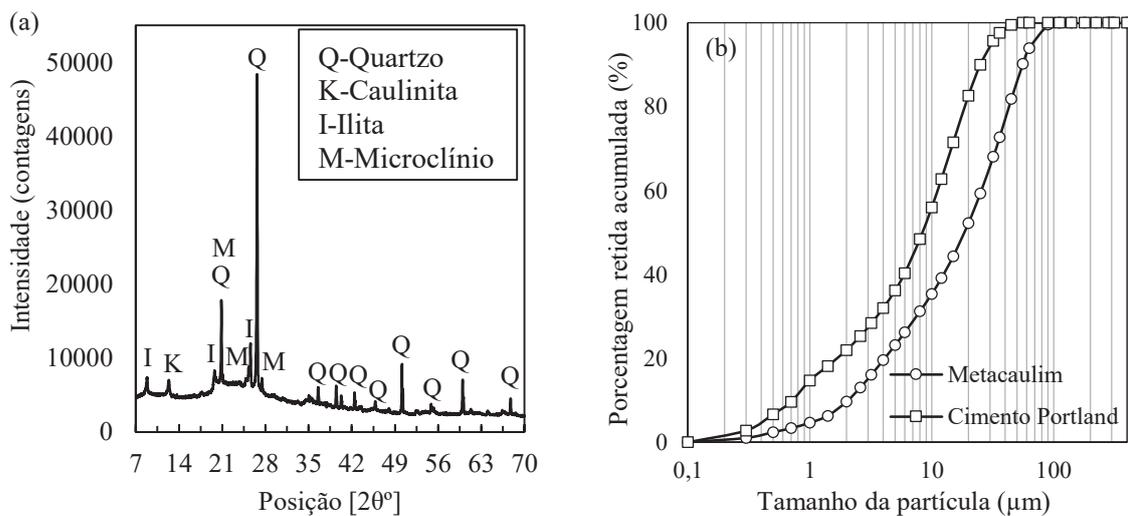
A composição química do metacaulim e do cimento Portland foram obtidos por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX) EDX-700 e estão mostrados na Tabela 3. O metacaulim é constituído principalmente por  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  (cerca de 91,3%), enquanto o CaO é o principal composto do cimento Portland ( $\approx 73,3\%$ ) seguido do  $SiO_2$  ( $\approx 11,6\%$ ).

Tabela 3 - Composição química dos aglomerantes (% em massa).

Materiais	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	ZnO	TiO <sub>2</sub>	SrO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
CP I-ARI RS	73,33	11,62	4,00	3,91	2,44	2,17	1,89	-	0,53	0,11	-
Metacaulim	-	50,31	41,00	3,27	-	-	2,99	-	2,43	-	-
Pirita	0,97	1,26	1,59	41,97	52,28	-	-	0,43	-	-	1,50

A estrutura das fases do pó de metacaulim foi caracterizado por um difratômetro de raios X X'Pert Pro (PANalytical), equipado com o detector X'Celetor, operando em 45 kV e 40 mA, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  1,2, comprimento de onda de 1,5418 Å e faixa de varredura de 7-70° 2 $\theta$  com um tempo de 120 minutos. Os principais picos do difratograma mostram que o metacaulim é constituído basicamente por quartzo, ilita, caulinita e microclínio, conforme Figura 17a. A distribuição das partículas do metacaulim e do cimento Portland foram realizadas utilizando um difratômetro a laser (CILAS 920) e uma faixa de 30 µm a 400 µm. O diâmetro médio das partículas de metacaulim é de 24,50 µm e 90% dos grãos possuem diâmetro menor que 55,66 µm, enquanto o diâmetro médio do cimento Portland é de 10,98 µm e 90% das partículas são menores que 25,06 µm, conforme Figura 17b. Ambos os aglomerantes apresentaram distribuição uniforme, porém as partículas de metacaulim são mais grossas que os grãos de cimento Portland.

Figura 17 - Características dos aglomerantes. (a) DRX do metacaulim; (b) Distribuição granulométrica do metacaulim e do cimento Portland.



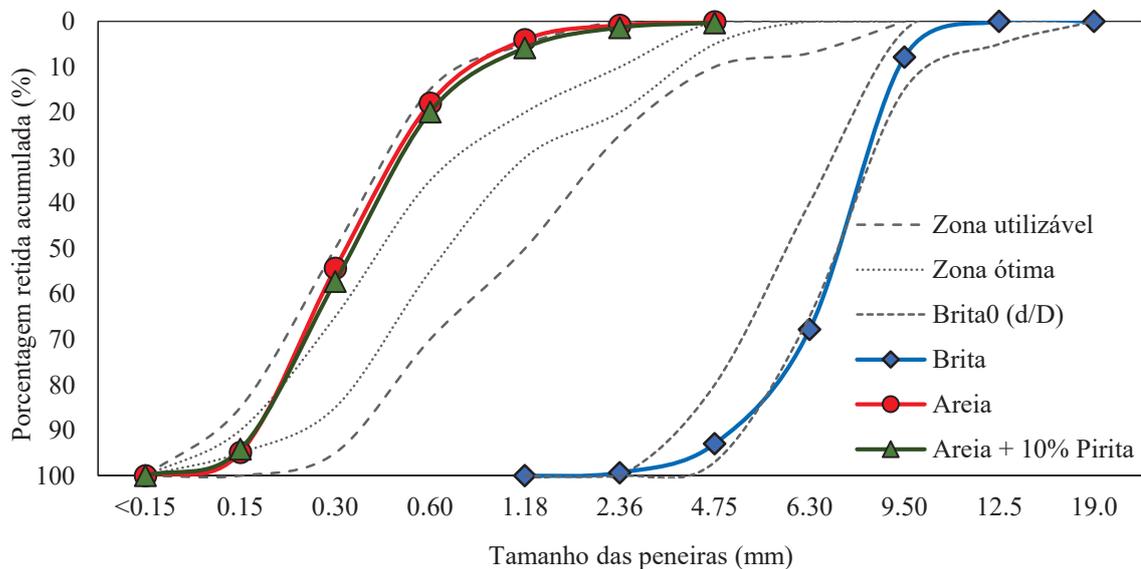
A Tabela 4 apresenta a caracterização física e a Figura 18 a curva granulométrica dos agregados utilizados para produção dos concretos. Os corpos de prova de concreto (GEO e CP) foram preparados com areia natural de rio e brita basáltica como agregados miúdo e graúdo, respectivamente. De acordo com a Figura 18, ambos os agregados estão bem graduados. Além disso, o agregado miúdo tem módulo de finura de 2,01 e densidade específica de 2,64 g/cm<sup>3</sup>, enquanto o agregado graúdo tem tamanho máximo de 9,5 mm, módulo de finura de 5,87 e densidade específica de 2,90 g/cm<sup>3</sup>. Os agregados foram caracterizados por meio da composição granulométrica (ABNT NBR NM 248, 2003; NBR 7211, 2019), massa específica

e massa unitária (ABNT NBR NM 45, 2006; NBR NM 52, 2009; NBR NM 53:2009) e teor de material pulverulento passante na peneira de 75  $\mu\text{m}$  (ABNT NBR NM 46, 2003).

Tabela 4 - Caracterização física dos agregados.

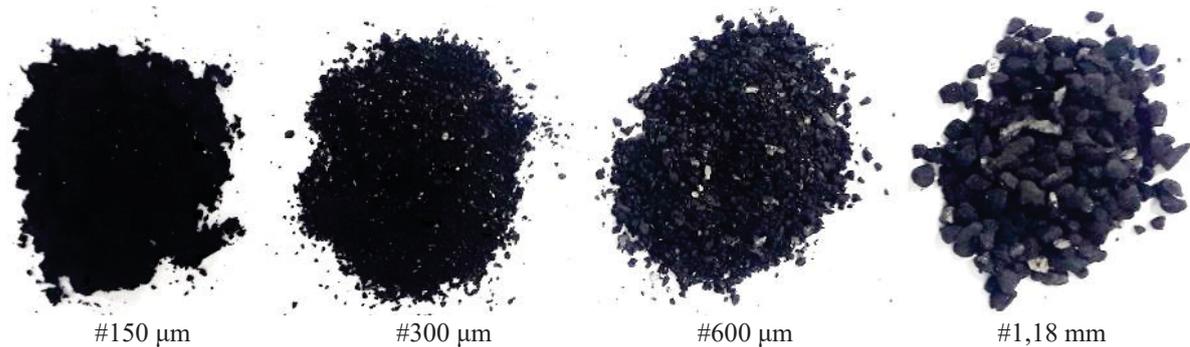
Propriedades	Areia	Brita	Areia + 10% pirita
Massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,64	2,90	2,72
Massa unitária ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,64	1,45	1,59
% de material pulverulento	0,63	1,00	4,32
Módulo de finura	2,01	5,87	1,94
Diâmetro máximo (mm)	4,75	9,50	4,75

Figura 18 - Curva granulométrica dos agregados.



Para as amostras estudadas quanto ao ataque interno por sulfatos, a pirita também foi utilizada como agregado miúdo em substituição de 10% da areia natural, com o propósito de fornecer uma fonte interna de íons sulfatos (DOBROVOLSKI *et al.*, 2021). A composição química da pirita está apresentada na Tabela 3. Esse mineral é proveniente do beneficiamento de carvão mineral e sua granulometria original tinha entre 9,5 e 19 mm. A pirita foi beneficiada em moinho de bolas e o material passante na peneira 2,36 mm e retido na peneira de malha 0,15 mm foi selecionado para compor as misturas (Figura 19). Após o beneficiamento, a pirita foi armazenada em sacos plásticos fechados para minimizar o efeito da oxidação superficial. A fração de substituição por pirita foi proporcional à granulometria mais fina da areia nas seguintes proporções: 34,66% #150, 52,09% #300, 11,60% #600 e 1,65% #1,18 mm.

Figura 19 - Granulometria da pirita após o processo de moagem.



A escolha da granulometria da brita com diâmetro máximo de 9,5 mm levou em consideração as menores seções das amostras de concreto (50 x 50 x 50 mm) usadas para os testes de resistência à compressão. As características físicas da combinação da areia + 10% de pirita foram similares às propriedades da areia natural (Tabela 4 e Fig. 19), exceto o conteúdo de material pulverulento devido ao processo de moagem e a presença de fragmentos vegetais na pirita. Todos os agregados empregados para produção do concreto estavam dentro da zona utilizável, recomendada pela NBR 7211 (ABNT, 2019).

Os ativadores alcalinos consistiram em uma combinação de solução de hidróxido de sódio (NaOH) e de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), cujas proporções estão detalhadas na seção 3.2. A solução de hidróxido de sódio foi preparada por pelo menos 24 horas antes da sua utilização, dissolvendo pérolas de NaOH 97% puro em água potável para produzir uma solução com uma concentração de 11 M. A solução de silicato de sódio era composta de 14,77% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 32,26% de  $\text{SiO}_2$  e 52,97% de  $\text{H}_2\text{O}$ , em massa.

A resistência mecânica inicial foi fundamental para esta pesquisa, já que a desforma do concreto ocorreu após 6 horas da mistura para o início do processo de cura por carbonatação. Geralmente os silicatos de sódio proporcionam maior resistência mecânica aos geopolímeros do que os ativadores com hidróxidos (PELISSER *et al.*, 2013; RASHAD, 2013). Além disso, esses ativadores são facilmente encontrados no comércio, o que motivou a escolha desses produtos para ativação do geopolímero.

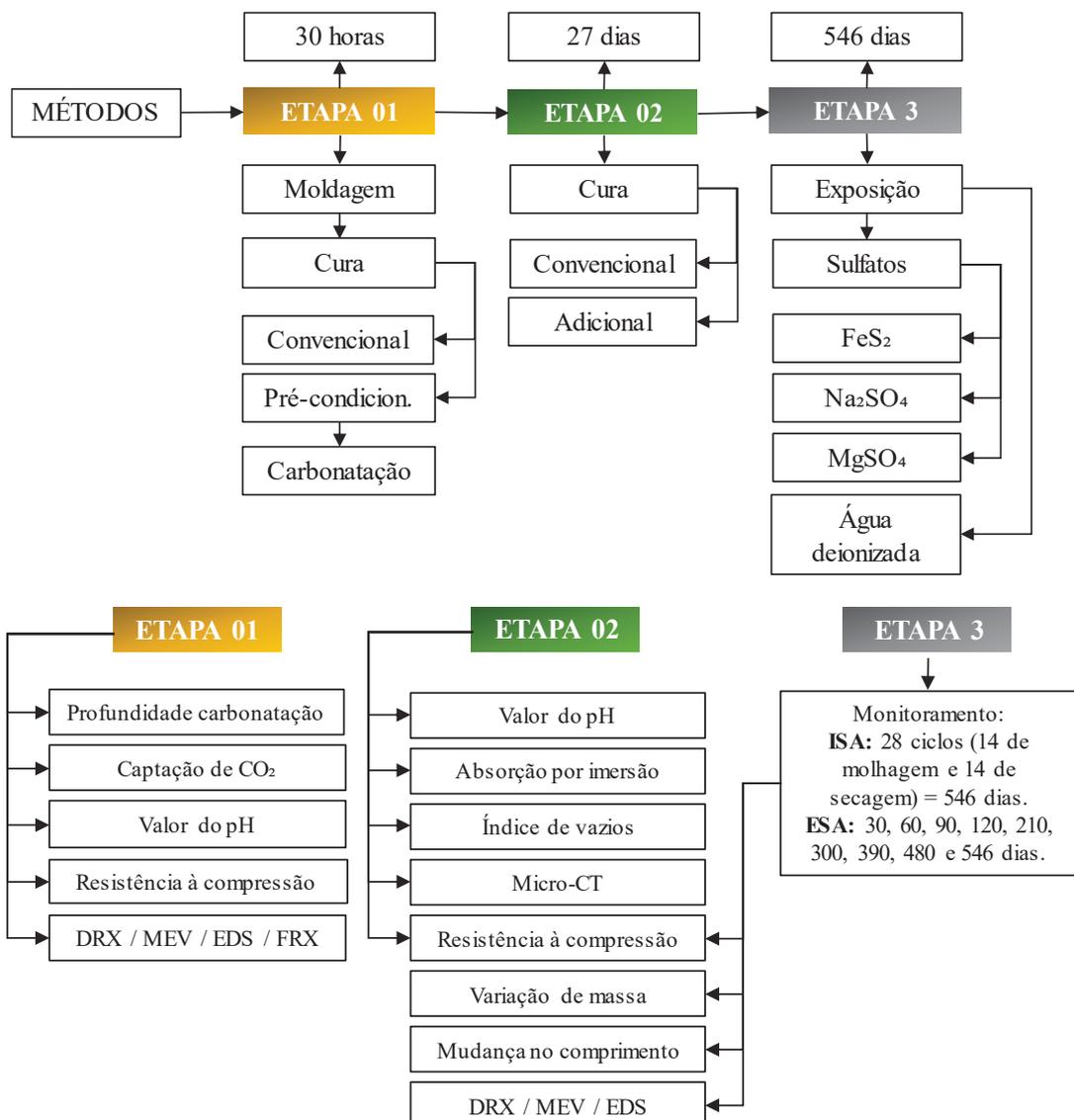
A solução contaminante incluiu o sulfato de sódio anidro (P.A. teor de pureza 99%) e o sulfato de magnésio anidro (P.A. teor de pureza 98%) para imersão contínua das amostras de concreto (como fonte de sulfatos externo). Como fonte de íons sulfatos internos, os concretos foram contaminados com 10% de pirita, proveniente da região de Figueira/PR em substituição da granulometria mais fina da areia natural (peneiras #0,15 a #1,18 mm). Além disso, água

deionizada também foi usada para imersão das amostras de referência para comparação com os exemplares expostos aos sulfatos.

### 3.2 MÉTODOS

Os procedimentos metodológicos foram distribuídos em três etapas e estão representados na Figura 20. A Etapa 01 compreendeu nos testes realizados nos concretos com idade de 30 horas de cura. A Etapa 02 contemplou as fases imediatamente após a finalização do período total de cura de 27 dias (por carbonatação e convencional). A Etapa 03 foi composta pelo monitoramento das amostras por um período de tempo de 546 dias (78 semanas) delimitado nesta pesquisa.

Figura 20 - Fluxograma dos procedimentos experimentais da pesquisa.



Os ensaios macroestruturais foram realizados no laboratório de materiais e estrutura da Universidade Paranaense – UNIPAR, em Cascavel/PR, enquanto os testes microestruturais foram realizados na Universidade Federal do Paraná – UFPR, em Curitiba/PR, Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, em Ponta Grossa/PR e na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, em Pato Branco/PR.

### 3.2.1 Dosagem, mistura e moldagem dos concretos

A relação ligante e agregados miúdo e graúdos (1: 2,03: 2,47) foi a mesma para os concretos com cimento Portland (CP) e geopolímero (GEO). As proporções de agregados dos geopolímeros foram calculados em relação à quantidade de metacaulim. O traço do concreto foi definido em pré-testes (mostrado na seção 3.3) para que ambos os concretos atingissem pelo menos 25 MPa de resistência à compressão aos 28 dias e a profundidade de carbonatação requerida para o tratamento com CO<sub>2</sub> (entre 5-10 mm). No entanto, a relação água/ligante no concreto GEO é maior, devido à maior viscosidade da solução de silicato de sódio usada para a dissolução do metacaulim. Assim, o concreto geopolímero requer maior quantidade de água em sua mistura, porém, o impacto dessa variável na resistência à compressão é menor nos geopolímeros quando comparado ao concreto de cimento Portland. As proporções detalhadas da mistura estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Proporções das misturas dos concretos de cimento Portland e geopolimérico.

Materiais	GEO	GEO-P	CP	CP-P
Aglomerante* (kg/m <sup>3</sup> )	375,00	375,00	448,00	448,00
Silicato de sódio sólido (kg/m <sup>3</sup> )	174,95	174,95	-	-
Hidróxido de sódio (kg/m <sup>3</sup> )	35,60	35,60	-	-
Agregado miúdo (kg/m <sup>3</sup> )	761,50	685,35	909,40	818,46
Agregado graúdo (kg/m <sup>3</sup> )	926,25	926,25	1106,56	1106,56
Pirita, 10% do agregado miúdo (kg/m <sup>3</sup> )	-	76,15	-	90,94
Água (kg/m <sup>3</sup> )	277,50	277,50	246,40	246,40
Água / aglomerante	0,74	0,74	0,55	0,55
Teor de argamassa (%)	55,00	55,00	55,00	55,00
Teor de agregados (%)	72,11	72,11	74,38	74,38
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> / NaOH (mols)	1,61	1,61	-	-
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O (ativadores, mols)	1,50	1,50	-	-
Na <sub>2</sub> O (% em massa, metacaulim)	22,00	22,00	-	-

\*Metacaulim, no caso dos concretos GEO e GEO-P e cimento Portland para CP e CP-P.

A composição do cimento geopolimérico foi composta por 47,93% de metacaulim, 47,52% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e 4,55% de NaOH (11 M), conforme recomendado por outros estudos (PELISSER *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2020). O cimento geopolimérico apresentou razões molares de  $(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 1,5$ ,  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}) = 1,61$ ,  $(\text{Na}/\text{Al}) = 0,88$  e teor de óxido de sódio de 22% ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{metacaulim}$ ). Em outros estudos (PELISSER *et al.*, 2013; RASHAD, 2013; PELISSER *et al.*, 2018; SUN; VOLLPRACHT, 2019; CHEN *et al.*, 2020), a razão molar de 1,60 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ) e a razão água/precursor entre 0,70-0,80 indicaram boa trabalhabilidade e resistência mecânica. A razão água/precursor usada neste estudo foi de 0,74. A Tabela 6 apresenta a composição típica dos cimentos geopoliméricos de algumas pesquisas. A pequena variação entre os ativadores alcalinos e o metacaulim estão associadas às diferentes composições químicas desses materiais.

Tabela 6 - Composição típica da pasta geopolimérica de metacaulim.

Autores	Metacaulim (%)	Silicato de sódio (% em solução)	NaOH (%)
Pelisser <i>et al.</i> (2013)	46,00	50,00	4,00
Pouhet e Cyr (2016)	52,00	41,50	--
Chen <i>et al.</i> (2020)	40,20	53,05	6,75
	34,88	60,87	4,25
Albidah <i>et al.</i> (2021)	41,13-66,72	21,35-36,73	11,93-21,61
<b>Esta pesquisa (2023)</b>	<b>47,93</b>	<b>47,52</b>	<b>4,55</b>

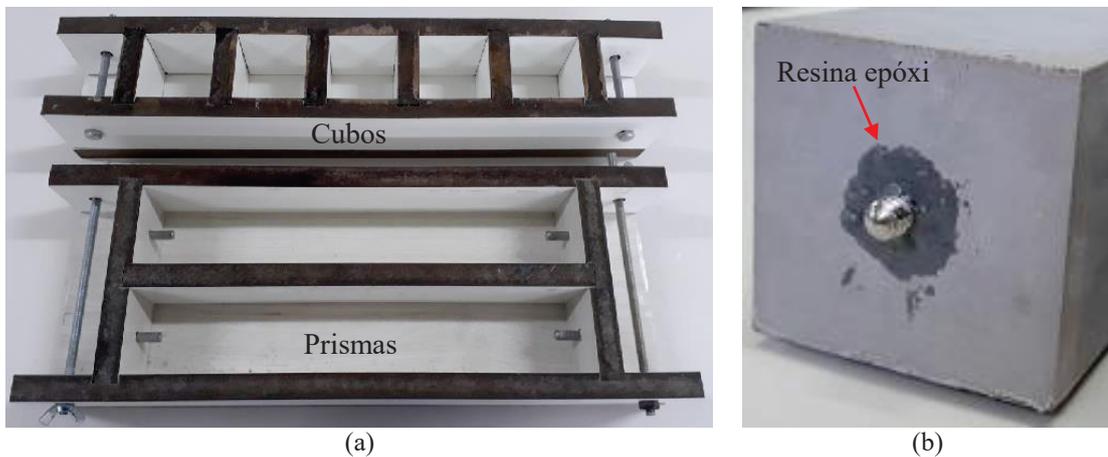
A produção de concreto GEO iniciou com a preparação da solução ativadora. Para isso, o NaOH foi dissolvido em água e misturado com a solução de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Essa mistura permaneceu em repouso por 24 h para resfriamento. Em seguida, o concreto foi produzido pela mistura dos ativadores alcalinos com a adição de metacaulim, seguido de agregados miúdos e graúdos (BADAR *et al.*, 2014) conforme a Figura 21. A homogeneização foi realizada com misturador mecânico por  $(8 \pm 2)$  minutos (ASTM C192, 2019). A produção de concreto CP foi feita de forma semelhante ao concreto GEO sem a etapa de preparação da solução ativadora e usando cimento CP V-ARI RS em vez de metacaulim.

Prismas de concreto com dimensões de  $(50 \times 50 \times 285)$  mm foram moldados para os testes de variação do comprimento longitudinal e de massa. Cubos com aresta de 50 mm foram produzidos para os demais ensaios: resistência à compressão, profundidade de carbonatação, absorção por imersão e microestrutura. Para isso, moldes em madeira MDF (fibra de média densidade) com capacidade para cinco cubos e três prismas foram confeccionados (Fig. 22a).

Figura 21 - Preparação da pasta e do concreto GEO em misturador mecânico.



Figura 22 - Moldes em madeira MDF e resina epóxi nos pinos dos prismas.



Nas extremidades dos moldes prismáticos, pinos de aço inoxidável com dimensões de  $\text{Ø } 6,27 \times 22,5 \text{ mm}$  foram posicionados na região central durante a moldagem (esses pinos são usados para acoplar o corpo de prova no relógio medidor de comprimento). Para aumentar a resistência na região dos pinos dos prismas, logo após a desmoldagem dos corpos de prova, uma camada de resina epóxi foi aplicada em torno do pino, conforme ilustrado na Figura 22b (ALEKSIC, 2010). Esse procedimento tem a função de estabilizar o pino de medição e evitar a entrada de sulfato nessa região.

A Tabela 7 apresenta um resumo da quantidade de corpos de prova cúbicos e prismáticos produzidos para a realização da pesquisa. O número de amostras extras curadas por carbonatação foram usadas para aferição da profundidade de carbonatação logo após a saída da câmara de carbonatação. Três exemplares para cada lote carbonatado foram retirados de pontos distintos e testados.

Tabela 7 - Quantidade de corpos de provas produzidos para a pesquisa.

Tipo de ensaio	Condição de cura	Tipo de concreto	Cubos	Prismas
Caracterização	Cura convencional	Geopolímero	40	-
		Cimento Portland	40	-
	Cura por carbonatação	Geopolímero	40	-
		Cimento Portland	40	-
Ataque externo por sulfatos	Cura convencional	Geopolímero	108	09
		Cimento Portland	108	09
	Cura por carbonatação	Geopolímero	108	09
		Cimento Portland	108	09
Ataque interno por sulfatos	Cura convencional	Geopolímero	72	06
		Cimento Portland	72	06
	Cura por carbonatação	Geopolímero	72	06
		Cimento Portland	72	06
Exemplares extras	Cura por carbonatação	Geopolímero	30	05
		Cimento Portland	30	05
Total			940	70

Para facilitar a desmoldagem dos corpos de prova, uma fina camada de desmoldante à base de emulsão de ácidos graxos foi aplicada nas laterais internas e na base dos moldes. De acordo com a ASTM C1012 (2018), desmoldante é aceitável se servir como um agente de separação sem deixar resíduos que inibiam a penetração de água na amostra. Em seguida, os moldes foram preenchidos com o concreto em duas camadas de altura aproximadamente iguais e adensadas com soquete de aço inoxidável, sendo de 32 golpes por camada para as amostras prismáticas e de 16 golpes por camada nos corpos de prova cúbicos (ASTM C109, 2016). O rasamento das superfícies foi realizado com uma régua metálica e as condições de preparo foram em temperatura e UR ambiente.

### 3.2.2 Condições de cura

A Figura 23 resume os estágios de cura dos concretos e a Tabela 8 sumariza as principais etapas dos dois tipos de cura realizados - cura por carbonatação (C) e cura convencional (N). A retirada do concreto das fôrmas ocorreu após as primeiras 6 horas de cura. Esse tempo mínimo foi necessário para que o concreto adquirisse rigidez suficiente para o manuseio sem quebrá-lo.

A cura térmica inicial ( $50 \pm 5$  °C) do concreto geopolimérico foi indispensável para as reações de geopolimerização, liberação da água e desobstrução dos poros do concreto para injeção de CO<sub>2</sub> na etapa seguinte. Esses procedimentos foram baseados em testes preliminares devido à falta de referências na literatura (ver resumo na seção 3.3). Nas primeiras 4 horas as

amostras foram seladas para evitar a fissuração devido à retração gerada pela saída da água (Fig. 24).

Figura 23 - Fases da cura por carbonatação e cura convencional.

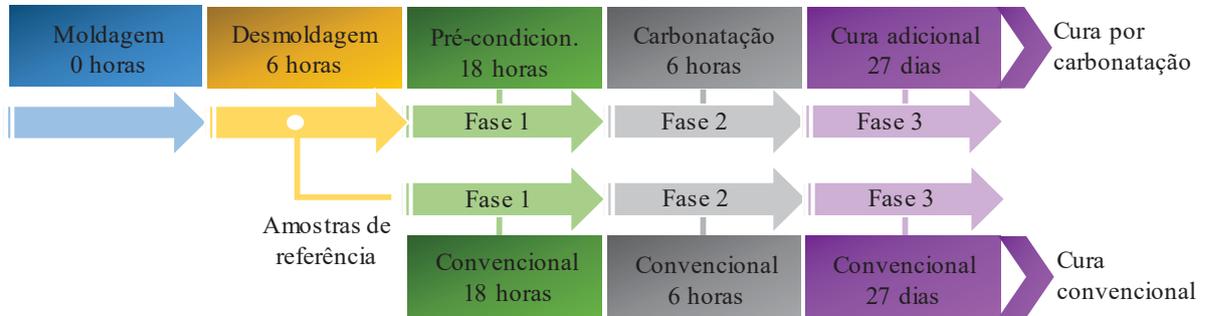


Tabela 8 - Resumo das etapas de cura do concreto.

Concreto	Fase 1 Pré-condicionamento	Fase 2 Câmara CO <sub>2</sub>	Fase 3 Pós-condicionamento
GEO-N	4 h em molde, selado (50 ± 5) °C, UR ambiente 2 h fora do molde (50 ± 5) °C, UR ambiente 24 h (25 ± 5) °C, UR ambiente	--	27 dias (25 ± 5) °C, UR ambiente
GEO-C	4 h em molde, selado (50 ± 5) °C, UR ambiente 2 h fora do molde (50 ± 5) °C, UR ambiente 18 h (25 ± 5) °C, RH (45 ± 5) %	6 h, 15 Psi (25 ± 5) °C UR ambiente	
CP-N	6 h em molde (25 ± 5) °C, UR ambiente 24 h (25 ± 5) °C, UR (95 ± 5) %	--	27 dias (25 ± 5) °C, UR (95 ± 5) %
CP-C	6 h em molde (25 ± 5) °C, UR ambiente 18 h (25 ± 5) °C, UR (50 ± 5) %	6 h, 15 Psi (25 ± 5) °C UR ambiente	

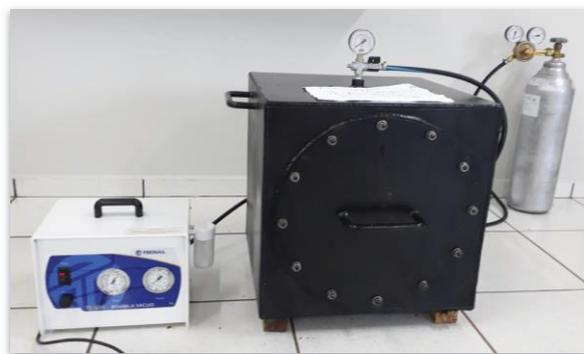
Figura 24 - Corpos de prova preparado para início da etapa 1 de pré-condicionamento.



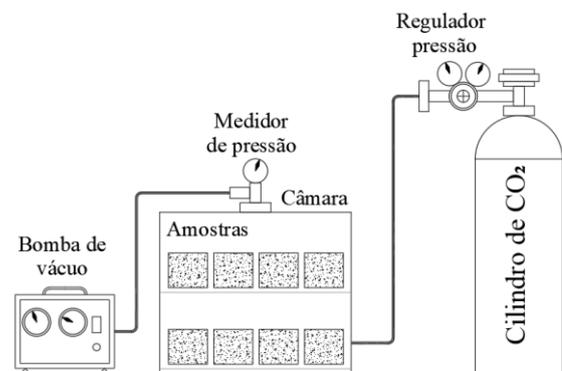
A cura por carbonatação consistiu em três estágios controlados: pré-condicionamento (24 h), cura em câmara de CO<sub>2</sub> (6 h) e pós-condicionamento (27 dias). A fase de pré-

condicionamento teve como objetivo retirar parte da água livre para desobstruir os poros e facilitar a entrada de gás carbônico. A remoção de 40-45% da água da mistura de cimento Portland permite maximizar o grau de carbonatação (ZHANG; SHAO, 2016a; 2016b). Porém, em materiais geopolímeros, não há referência a teores ideais para potencializar a carbonatação. Portanto, estabeleceu-se um tempo de 24 horas. As massas antes e depois da fase de pré-condicionamento foram registradas. Depois do pré-condicionamento, os espécimes foram colocados em uma câmara de carbonatação com dimensões de (500 x 500 x 500) mm (Fig. 25).

Figura 25 - Câmara de carbonatação.



Fonte: Câmara desenvolvida por Dias (2023).



A câmara foi aspirada com uma bomba de vácuo por 5 minutos para remover o ar interno. Em seguida, o gás  $\text{CO}_2$  foi injetado com pressão de 15 Psi por 6 h. O tempo de 6 horas e a pressão de 15 Psi ( $\pm 1$  bar) foi escolhido após pré-testes para limitar a profundidade de carbonatação entre 5-10 mm. Uma profundidade maior que esta faixa pode prejudicar o material para aplicações onde são usados reforços com aço. Uma cobertura de concreto de cerca de 25 mm é geralmente usada para expor o concreto armado a uma carbonatação atmosférica moderada. Portanto, as condições da câmara de carbonatação foram desenvolvidas para promover profundidades de carbonatação inferiores ao cobrimento de concreto geralmente executado. Os corpos de prova tiveram suas massas registradas antes e depois de entrarem na câmara de carbonatação.

Os exemplares foram retirados da câmara de carbonatação após 6 horas de exposição e mantidos por mais 27 dias em pós-condicionamento para completar as reações químicas. No caso do concreto CP, os corpos de prova foram colocados em recipientes fechados, providos com uma lâmina d'água para manter a umidade relativa próxima de  $(95 \pm 5) \%$ . No entanto, a literatura mostra que a água não faz parte da estrutura do gel de aluminossilicato (PARK; POUR-GHAZ, 2018) e a cura submersa não é recomendada (MOHAMMED; SAEED, 2018)

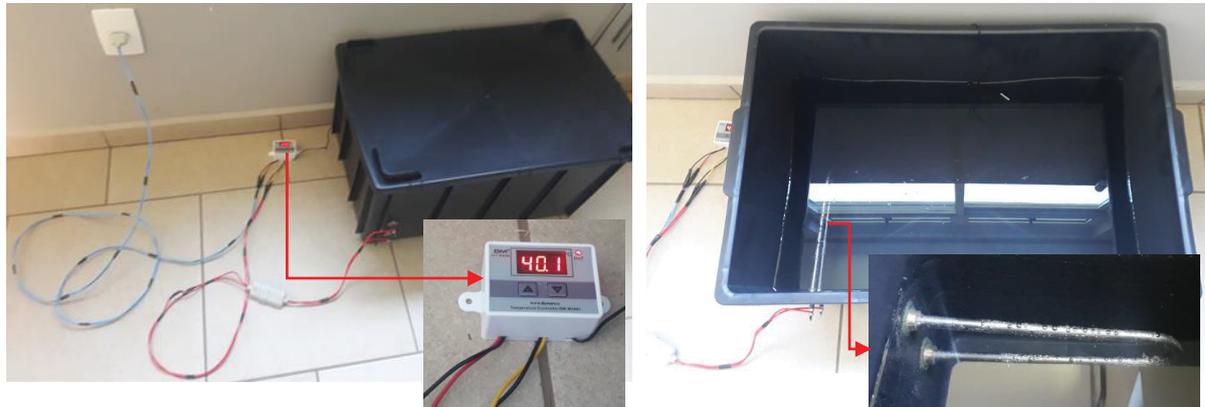
para geopolímeros. Assim, as amostras de geopolímeros foram pós-condicionados em umidade relativa ambiente que variou de 50-70% (condição de laboratório - temperatura  $(25 \pm 5) ^\circ\text{C}$ ) (ALBIDAH *et al.*, 2021; LI, Z; LI, S., 2018).

### 3.2.3 Condições de exposição

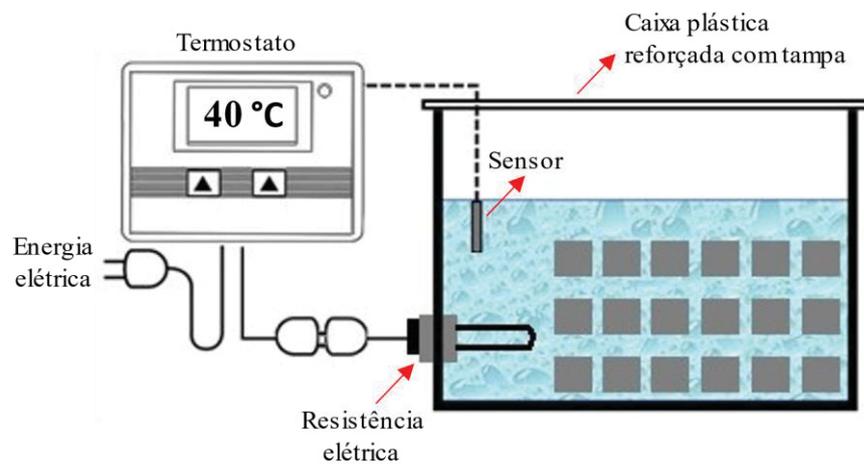
Após as etapas de cura por 28 dias, os corpos de prova de concreto foram expostos aos sulfatos durante 546 dias. Dois tipos de exposição de longa duração foram empregados: (i) imersão contínua e (ii) ciclos de umedecimento e secagem. Na primeira condição, os corpos de prova foram continuamente imersos nas soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{MgSO}_4$  em temperatura ambiente. Na segunda situação, as amostras foram sucessivamente imersas em solução aquosa a  $(40,0 \pm 2,0) ^\circ\text{C}$  por 15 dias seguido de secagem em temperatura ambiente por mais 15 dias, (fechando o ciclo de um mês). O equipamento e esquema de aquecimento e controle da temperatura da água para a condição (ii) de exposição está ilustrado na Figura 26.

Figura 26 – Dispositivo desenvolvido para aquecimento e controle da temperatura da água.

(a) Equipamento; (b) Esquema do equipamento.



(a)



(b)

Os ciclos úmido/seco teve como propósito fornecer umidade e oxigênio necessários para desencadear a oxidação da pirita. As amostras foram armazenadas em recipientes fechados para evitar a evaporação da solução durante os testes, exceto nos intervalos de secagem ao ar. O dispositivo aquecimento de água foi composto por caixas reforçadas de PP (polipropileno) com tampa e capacidade para 61 litros, resistência elétrica de 1000 W para boiler de água quente e termostato com sensor de temperatura (Fig. 26).

A Tabela 9 apresenta o conjunto de espécimes testados e a nomenclatura adotada nesta pesquisa. Exemplo: GEO-IN-P, se refere ao concreto geopolimérico (GEO) submetido ao ataque interno por sulfatos (I), com cura convencional (N) e adição de pirita (P). CP-EC-S, se refere ao concreto de cimento Portland (CP) submetido ao ataque externo por sulfatos (E), com a cura por carbonatação (C) e exposto aos sulfatos de sódio (S). Exemplares imersos em água deionizada também foram testadas para comparação, servindo como referência para entender os efeitos do envelhecimento natural dos concretos.

Tabela 9 Nomenclatura dos corpos de prova de concreto.

Cimento	Tipo de ensaio	Método de cura	Nomenclatura	Exposição
Geopolímero (GEO)	Sulfato interno (I)	Convencional (N)	GEO-IN-P	Ciclos de molhagem (40 ± 2) °C / secagem ao ar
			GEO-IN-R	
		Carbonatação (C)	GEO-IC-P	
			GEO-IC-R	
Cimento Portland (CP)		Convencional (N)	CP-IN-P	
			CP-IN-R	
		Carbonatação (C)	CP-IC-P	
			CP-IC-R	
Geopolímero (GEO)	Sulfato externo (E)	Convencional (N)	GEO-EN-S	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (S) MgSO <sub>4</sub> (M) Água (R)
			GEO-EN-M	
			GEO-EN-R	
		Carbonatação (C)	GEO-EC-S	
			GEO-EC-M	
			GEO-EC-R	
Cimento Portland (CP)		Convencional (N)	CP-EN-S	Imersão contínua
			CP-EN-M	
			CP-EN-R	
		Carbonatação (C)	CP-EC-S	
			CP-EC-M	
			CP-EC-R	

A ASTM C1012 (2018) sugere a utilização de 50 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído em 1 litro de água deionizada ou destilada (5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). O sulfato de sódio anidro apresenta massa molar de 142,04 g/mol, dos quais apenas 67,63% correspondem ao SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Dessa forma, a concentração de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na solução corresponde a 3,38% (33.810 ppm ou 352 mols/m<sup>3</sup>). No entanto, essa

concentração é muito próxima do valor (2,10%) geralmente adotado para o ensaio de ataque por sulfatos natural (ZHANG; JIN; LUO, 2019) e essa concentração baixa poderia retardar o tempo de ataque por sulfatos da pesquisa.

Por essa razão, o teor de 5,0% de  $\text{SO}_4^{2-}$  foi adotado neste estudo. Essa concentração equivale a 7,39% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 520,51 mols de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{m}^3$ . O sulfato de magnésio anidro ( $\text{MgSO}_4$ ) apresenta massa molar de 120,36 g/mol, dos quais 79,80% correspondem ao  $\text{SO}_4^{2-}$ . Então, a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  na solução correspondente é de 3,99% ou 39.810 ppm (415 mols/ $\text{m}^3$ ). Portanto, com o objetivo de padronizar a concentração de íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , foi utilizado 62,65 g de  $\text{MgSO}_4$ , que correspondem a 520,51 mols de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{m}^3$ . A Tabela 10 mostra a composição das soluções de sulfatos de sódio e de magnésio.

Tabela 10 - Composição das soluções de sulfatos.

Solução		Água deionizada (g)	Reagente (g)	Mols / $\text{m}^3$
Reagente	% $\text{SO}_4^{2-}$			
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	5,0	926,07	73,93	520,51
$\text{MgSO}_4$	5,0	937,35	62,65	520,51

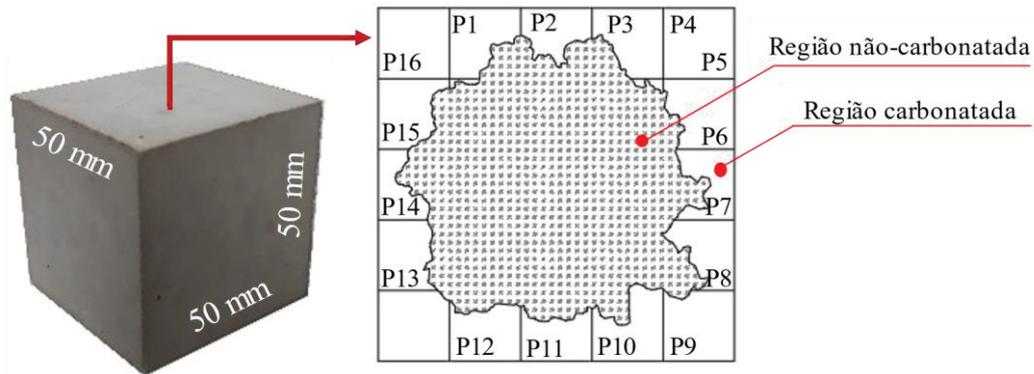
A ASTM C1012 (2018) também recomenda a substituição da solução de sulfato em todas as medições; porém, períodos variando de três dias a três meses foram encontrados na literatura (BAKHAREV; SANJAYAN; CHENG, 2002; ALBITAR *et al.*, 2017; ELYAMANY *et al.*; 2018; CHANG; GU; ANSARI, 2020; GUO *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2020; QIN *et al.*, 2021). Assim, para manter a concentração de sulfatos, adotou-se nesta pesquisa a substituição a cada quatro meses (equivalente a 3 trocas), levando em consideração o tempo total de exposição e o volume de solução necessária durante os testes. Essas soluções foram preparadas com água deionizada por pelo menos 24 horas antes da sua utilização (ASTM C1012, 2018).

### 3.2.4 Profundidade de carbonatação, captação de $\text{CO}_2$ e determinação do pH

Três corpos de prova de concreto foram partidos ao meio imediatamente após a exposição à câmara de carbonatação para caracterização. Uma solução hidroalcoólica de fenolftaleína (1% de fenolftaleína em 70% de álcool etílico e 29% de água destilada) (RILEM CPC-18, 1988) foi pulverizada na seção transversal do espécime quebrado. A profundidade de

carbonatação foi calculada através da média de 16 leituras por face do corpo de prova (Figura 27). As medidas foram realizadas com paquímetro digital, com precisão de 0,001 mm.

Figura 27 - Esquema para determinação da profundidade de carbonatação.



Uma estimativa da área carbonatada (mm<sup>2</sup>) também foi realizada usando o software AutoCAD, tratando as imagens tiradas sempre na mesma posição e com a mesma luminosidade. Três exemplares também foram usados (por lote de carbonatação) para aferição da profundidade de carbonatação durante a produção das amostras para o monitoramento. Entende-se por lote de carbonatação a cada vez que a câmara era ligada para realização da carbonatação nas amostras de concreto durante 6 h.

A absorção de CO<sub>2</sub> foi estimada usando o método de ganho de massa (ZHANG; SHAO, 2016a, 2016b). Esta técnica calcula a absorção de CO<sub>2</sub> no concreto comparando a massa dos corpos de prova antes (M<sub>1</sub>) e após (M<sub>2</sub>) a carbonatação. Durante a exposição na câmara de carbonatação, o concreto adquire massa com a incorporação de CO<sub>2</sub> e formação de carbonatos (CaCO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), porém perde massa porque parte da água do material é liberada durante as reações. Assim, por se tratar de um sistema fechado, a perda de água induzida pela carbonatação (M<sub>a</sub>) nas paredes internas da câmara foi coletada com papel absorvente, pesada e adicionada à massa final (M<sub>2</sub>), conforme recomendado por Zhang e Shao (2016a, 2016b). A Equação (43) expressa a porcentagem estimada de absorção de CO<sub>2</sub> no concreto.

$$CO_2 (\%) = \frac{(M_2 + M_a) - M_1}{M_1} \cdot 100 \quad (43)$$

Onde:

M<sub>1</sub> = Massa do concreto antes da carbonatação, em g;

M<sub>2</sub> = Massa do concreto após a carbonatação, em g;

M<sub>a</sub> = Massa de água recolhida na câmara com papel absorvente, em g.

O pH em diferentes regiões da superfície quebrada dos espécimes após a etapa 2 (câmara de carbonatação) e após a etapa 3 (pós-condicionamento) foi determinado usando um medidor de pH, modelo K39 Kasvi. As faces dos corpos de prova foram subdivididas em duas profundidades de análise: (1) superfície (profundidade entre 0 e 5 mm - região carbonatada); e (2) núcleo não carbonatado (profundidade entre 20 a 30 mm). O método de suspensão, chamado de lixiviação *ex-situ*, foi usado para determinar o valor do pH, conforme sugerido em vários estudos (PU *et al.*, 2012; MANSO; AGUADO, 2017; SHARMA; GOYAL, 2018). Esta técnica é baseada na mistura de concreto em pó com um solvente. Neste caso, 3 g foram extraídos das amostras e misturados com 10 g de água destilada e depois testados com um medidor de pH digital (após 15 minutos de repouso). As amostras foram extraídas das regiões especificadas (superfície e núcleo), moídas manualmente e o material passante na peneira 50 (partículas  $\leq 0,30$  mm) foi selecionado para análise. Os testes para determinação do valor do pH foram realizados com três repetições e a média aritmética adotada como valor representativo do pH da região estudada.

### 3.2.5 Absorção de água por imersão e índice de vazios

Três corpos de prova foram testados aos 28 dias para absorção de água por imersão e índice de vazios, de acordo com a ASTM C140 (2020). Os corpos de prova foram imersos em água por 28 horas, seguidos de secagem em estufa até massa constante, porém em temperatura mais baixa ( $40 \pm 5$ ) °C do que a recomendação da referida norma para evitar a retração e fissuração das amostras geopoliméricas. A massa saturada imersa em água também foi registrada em uma balança hidrostática para determinar a razão de vazios.

### 3.2.6 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado após 24 horas de cura (estágio 1), depois da saída da câmara de carbonatação (30 horas de cura, estágio 2) e também aos 28 dias de idade (depois do estágio 3), de acordo com a ASTM C109:2016. Além disso, nove idades diferentes foram testadas durante a exposição aos sulfatos e água deionizada (30, 60, 90, 120, 210, 300, 390, 480 e 546 dias). Quatro corpos de prova por condição de cura e exposição foram rompidos em uma prensa hidráulica automática com capacidade de até 100 tf e velocidade controlada de 0,45 MPa/s.

### 3.2.7 Variação longitudinal e de massa

O monitoramento das barras de concreto foi baseado na ASTM C1012 (2018). Esse método recomenda uma técnica para avaliação do ataque por sulfatos de origem externa, no entanto, não há uma metodologia normatizada para a avaliação do ataque por sulfatos de origem interna. Por essa razão, alguns materiais e procedimentos foram adaptados para realização dos testes, entre eles o tipo de mistura, dimensões das amostras, cura inicial, critério de exposição, condições de exposição e agente contaminante. Esse tipo de adaptação é permitido pela própria norma ASTM C1012 (2018). As alterações podem incluir quaisquer composições ou concentrações de soluções agressivas, como o  $MgSO_4$ , outras idades para iniciar a exposição, argamassas de diferentes proporções ou diferentes meios para simular a exposição ambiental de interesse. A Tabela 11 apresenta as principais modificações adotadas nesta pesquisa.

Tabela 11 - Alterações adotadas neste estudo.

Descrição	ASTM C1012 (2018)	Alterações desta pesquisa
Tipo de mistura	Argamassa	Concreto
Dimensões	(25 x 25 x 285) mm	(50 x 50 x 285) mm
Cura inicial	Submersa em água ( $35 \pm 3$ ) °C por $\pm 24$ h, seguido de imersão em água ( $23 \pm 2$ ) °C, sem tempo determinado	Cura por carbonatação e cura convencional ( $23 \pm 2$ ) °C, por 28 dias
Critério para exposição	Resistência à compressão $\geq (20,0 \pm 1,0)$ MPa, independentemente da idade.	28 dias de cura, respeitando a resistência mínima de 20 MPa
Solução de imersão	$Na_2SO_4$ ou $MgSO_4$ em água destilada ou deionizada	Incluso a solução aquosa a 40 °C, para o ataque interno de sulfatos
Forma de exposição	Imersão contínua	Incluso os ciclos de molhagem / secagem
Idades avaliadas	Semanalmente no 1.º mês; 8.ª, 13.ª e 15.ª semanas e aos 4, 6, 9, 12, 15 e 18 meses	Semanalmente no 1.º mês; mensalmente nos 3 meses seguintes e a cada 90 dias até completar 546 dias.
Intervalo de substituição da solução de sulfato	A cada medição	A cada 4 meses

A primeira medida das barras de concreto, antes da exposição (28 dias), foi designada como comprimento inicial ( $L_i$ ) (fase seca). Três repetições prismáticas por tipologia foram submetidas aos sulfatos e inspecionadas aos 30, 60, 90, 120, 210, 300, 390, 480 e 546 dias para o ataque externo por sulfatos e de 28 medições a cada 15-20 dias para o ataque interno por sulfatos, sendo 14 inspeções na fase de molhagem e 14 na fase de secagem. O monitoramento foi realizado com a retirada das barras dos recipientes (uma por vez) e colocadas no suporte metálico acoplado com um relógio comparador de comprimento digital, com resolução de 0,001

mm, calibrado com uma barra padrão de aço. Antes da leitura, as superfícies das amostras foram secas com pano limpo e úmido para a retirada do excesso de água. Tomou-se como leitura padrão o valor final observado no relógio com uma volta completa de 360 graus, observando a mesma posição e sentido de rotação. Imediatamente após as medições, os corpos de prova retornaram para a solução, exceto nos casos dos ciclos de secagem que permaneceram ao ar em câmara com temperatura e UR ambiente.

As mudanças no comprimento das barras, expansões (positiva) ou retrações (negativa), foram obtidas pela diferença entre o valor medido na idade correspondente ( $Lx$ ) e a leitura inicial da mesma barra ( $Li$ ), dividida pelo seu comprimento nominal ( $Lg$ ), conforme a Equação (44) (ASTM C1012, 2018). O valor de cada barra foi obtido com o resultado da média de três leituras consecutivas.

$$\Delta L = \frac{Lx - Li}{Lg} \times 100\% \quad (44)$$

Em que:

$\Delta L$  = Mudança no comprimento na idade x, em %;

$Lx$  = Leitura da barra na idade x;

$Li$  = Leitura inicial da barra;

$Lg$  = Comprimento nominal (distância entre as extremidades internas dos pinos).

A variação de massa durante o ataque por sulfatos pode fornecer uma visão do processo de deterioração devido à formação de substância contendo sulfato ou fragmentação da camada externa do concreto. Assim, logo após a leitura no comparador de comprimento, os corpos de prova foram pesados em uma balança digital, com precisão de 0,01 g e os valores calculados por meio da Equação (45).

$$\Delta m = \frac{Mx - Mi}{Mi} \times 100\% \quad (45)$$

Em que:

$\Delta m$  = Variação de massa na idade x, em %;

$Mx$  = Leitura da massa na idade x;

$Mi$  = Leitura inicial da massa.

Durante as leituras, as amostras foram inspecionadas visualmente a fim de identificar possíveis alterações, tais como: fissuração, desagregação, empenamento, deposição de resíduos nos recipientes entre outros. Essas alterações foram registradas por fotografias e o material coletado para análise microestrutural.

### 3.2.8 Microestrutura

As análises microestruturais foram realizadas em amostras carbonatadas e não-carbonatadas após a etapa 2 (depois da exposição na câmara de carbonatação) e após a etapa 3 (pós-condicionamento). As amostras de concreto foram pulverizadas manualmente e o material que passou pela peneira 100 (0,15 mm) foi selecionado para análise de difração de raios X (DRX). O teste foi realizado entre  $5^\circ$  e  $75^\circ 2\theta$ , com passo angular de  $0,05^\circ/\text{segundo}$  em difratômetro de raios X modelo Miniflex 600, Rigaku, com tubos geradores de raios X ( $K\alpha$  de Cu  $\lambda = 0,154$  nm) e tensão de 40kV.

Fragmentos de concreto com bordas de 5,0 mm foram extraídos dos corpos de prova e metalizados com ouro para análises em microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um Microscópio Tescan (modelo VEGA3 LMU) e as análises foram realizadas com tensão de 15 kV e aproximação de até 15kx. Partículas com as mesmas dimensões foram coletadas e avaliadas por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) em detector Oxford (modelo C-Max 80). A identificação dos elementos químicos das amostras foi feita com espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) EDX-700.

O ensaio micro-CT foi utilizado para estimar a contagem de poros abertos e fechados do concreto. O teste foi realizado utilizando um scanner SkyScan 1172, com resolução de  $1332 \times 2000$  pixels sem filtro e tamanho de pixel de  $5,93 \mu\text{m}$ . Para esta aplicação, a tensão e a corrente utilizadas foram 100 kV e  $100 \mu\text{A}$ , respectivamente. A amostra foi varrida em  $180^\circ$  em passos de  $0,4^\circ$  por um período de 600 ms. Os dados foram analisados utilizando o software CT Analyzer versão 1.20.8.0. As amostras para o teste de micro-CT foram preparadas quebrando inicialmente parte da superfície do corpo de prova original com dimensões de  $(50 \times 50 \times 50)$  mm. Em seguida, fragmentos cúbicos com bordas de  $(5,0 \pm 2,0)$  mm foram selecionados para teste. A contagem de poros nesta pesquisa foi identificada pelo software de acordo com a ligação dos poros com o exterior, ou seja, o poro que está conectado com o exterior foi considerado um “poro aberto”, enquanto o “poro fechado” foi o poro que possui nenhuma conexão com o exterior. Essa distinção foi feita nas imagens pelos pixels pretos (fase sólida) e brancos (fase porosa). Portanto, a porosidade total considerada é o volume de todos os poros abertos e fechados como uma percentagem do volume total da amostra. Embora a técnica de micro-CT ainda não seja altamente precisa, vários estudos utilizaram esta técnica para estimar a porosidade de materiais à base de cimento (CHUNG *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2020; SKARŻYŃSKI; TEJCHMAN, 2021; HUANG *et al.*, 2023; MIAO *et al.*, 2023).

### 3.2.9 Tratamento estatístico

O tratamento estatístico dos dados experimentais foi realizado usando o software livre para análises de dados científicos “Past Statistic 4.12b, versão 2022”. Os métodos empregados foram o teste ANOVA e teste Tukey. A análise de variância ANOVA verifica a existência de diferenças significativas entre as médias e se os valores exercem influência em alguma variável dependente. Se o valor  $F_{calculado}$  for superior ao  $F_{tabelado}$ , a influência é considerada significativa. No entanto, a ANOVA fornece a certeza de que existe no mínimo um par de médias diferentes, mas não se sabe quantas e quais são. Para isso, quando a análise de variância indicar diferença significativa, as médias são comparadas pelo teste de Tukey (5% de probabilidade de erro) e o nível significância de cada par de média são identificadas.

### 3.3 HISTÓRICO DA CURA POR CARBONATAÇÃO EM GEOPOLÍMEROS

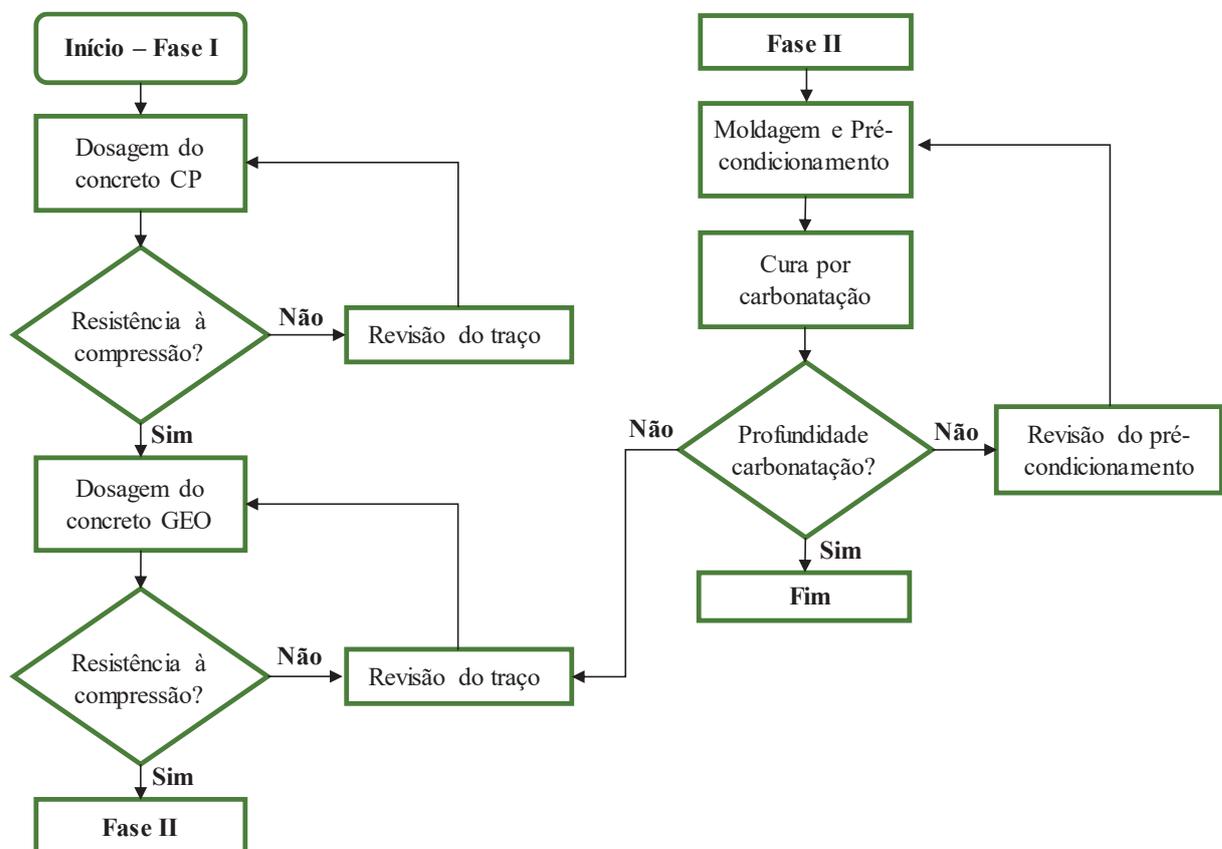
Para o desenvolvimento da pesquisa de ataque por sulfatos em concretos geopoliméricos, ensaios preliminares para dosagem, resistência à compressão e profundidade de carbonatação foram realizados com o intuito de equalizar estes valores inicialmente aos concretos de cimento Portland para comparações. Assim, esta seção apresenta resumidamente o histórico que precederam a obtenção dos procedimentos adotados e apresentados na seção 3.2.1 e 3.2.2 para o início dos testes de ataque por sulfatos em concretos tratados com a cura por carbonatação. Antes da moldagem definitiva dos corpos de prova, inúmeros testes de “tentativa e erro” foram realizados com o objetivo de obter propriedades equivalentes entre os concretos investigados. Os resultados destes ensaios preliminares podem ser verificados com detalhes no artigo “*Preliminary study of the effect of carbonation curing on geopolymers*” publicado na revista “*IBRACON Structures and Materials Journal*” (BELTRAME *et al.*, 2024).

Os ensaios preliminares consistiram em duas fases conforme fluxograma apresentado na Figura 28, sendo a Fase I para definição da resistência à compressão e a Fase II para limitação da profundidade de carbonatação. Os experimentos iniciaram com a dosagem dos concretos de cimento Portland pelo método da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) ( $F_{ck} \geq 25$  MPa), cujo traço foi de 1: 2,03: 2,47: 0,55 (cimento: areia: brita: água). Na sequência, a resistência à compressão foi testada e valores próximos de 30 MPa aos 7 dias foram obtidos.

Nesta etapa, cubos de 75 mm foram usados para os testes, porém reduzidos posteriormente para 50 mm, já que resultados semelhantes poderiam ser obtidos em corpos de prova com seções menores. Além disso, o custo dos materiais e o espaço físico para

armazenamento durante o monitoramento das amostras também foram determinantes para esse procedimento. Definido a dosagem do concreto de cimento Portland, iniciou-se a formulação do concreto geopolimérico. Esta etapa exigiu muitos ensaios, pois é sabido que a dosagem do geopolímero é muito mais complexa do que os concretos de cimento Portland, devido à ausência de métodos padronizados. Além da proporção dos agregados, os geopolímeros exigem uma combinação adequada dos ativadores alcalinos para produzir um material ligante com boas propriedades mecânicas, neste caso, a resistência à compressão.

Figura 28 - Fluxograma dos ensaios preliminares.



Inicialmente, a composição do cimento geopolimérico, constituída pelo metacaulim e uma combinação de ativadores alcalinos (silicato de sódio e hidróxido de sódio), foi baseada em algumas referências bibliográficas e testadas (PELISSER *et al.*, 2013; RASHAD, 2013; POUHET; CYR, 2016; SUN; VOLLPRACHT, 2019; CHEN *et al.*, 2020; ALBIDAH *et al.*, 2021). A formulação inicial partiu de um composto formado por 46% de metacaulim, 50% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e 4%  $\text{NaOH}$ , enquanto a quantidade de agregados foi mantida em proporções similares aos concretos de cimento Portland (1: 2,03: 2,47), uma vez que esses materiais apresentavam bastante variações na literatura (OLIVIA; NIKRAZ, 2011; LEE *et al.*, 2019). Contudo a

resistências à compressão encontrada foi cerca de 10 MPa, o que estava muito abaixo do valor obtido para o concreto de cimento Portland ( $\approx 30$  MPa). Com isso novas formulações para o cimento foram testadas variando os teores de metacaulim e ativadores alcalinos com base nos valores mostrados na Tabela 6.

Resistências à compressão entre 5,0 MPa e 65,0 MPa foram obtidas durante os testes, então, o traço do aglomerante foi sendo ajustado gradativamente. A proporção mais adequada entre tantas formulações testadas durante os pré-testes foi de 50,31% de metacaulim, 45,35%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e 4,34% NaOH com teor de  $\text{Na}_2\text{O} = 25\%$  em relação ao metacaulim e resistência à compressão próxima de  $\approx 40$  MPa. No entanto, as amostras pareciam estar bastante suscetíveis à formação de eflorescência, então o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  foi reduzido para 20% ajustando os componentes do cimento, mas a resistência declinou para cerca de 15 MPa. Então, uma nova composição com 22% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , composta por 47,93% de metacaulim, 47,52% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e 4,55% de NaOH foi ensaiada e a resistência à compressão próximo de 35 MPa aos 28 dias foi encontrada. A relação água/metacaulim de 0,74 para o geopolímero e fator água/cimento de 0,55 para os concretos e cimento Portland se mostraram equivalentes visualmente (trabalhabilidade), porém não medida pelo *slump test* devido às reduzidas porções produzidas em cada lote, limitada pela quantidade de moldes e capacidade da câmara de carbonatação.

Na Fase II, os ensaios tiveram como propósito a definição dos vários parâmetros que envolveram o processo da cura por carbonatação, tais como: temperatura e UR durante o pré-condicionamento, tempo e pressão dentro da câmara de carbonatação e temperatura e UR da cura subsequente. Para os concretos de cimento Portland, os procedimentos indicados nas referências bibliográficas foram aplicados (ROSTAMI *et al.*, 2012; ZHANG; SHAO, 2016a e 2016b; SHARMA; GOYAL, 2018; DIAS *et al.*, 2023), porém sem êxito (ora a amostra era totalmente carbonatada e outras vezes a carbonatação era nula). Então, ajustes nos padrões da cura por carbonatação foram necessários porque o tratamento superficial com  $\text{CO}_2$  dependia muito da porosidade inicial, que é influenciada pelas características dos materiais e dosagem dos concretos.

Após obter a profundidade de carbonatação desejada nos concretos de cimento Portland, começava o desafio da cura por carbonatação nos geopolímeros, haja visto a escassez de referencial teórico para estes materiais. Inicialmente, os parâmetros da cura por  $\text{CO}_2$  usados nos geopolímeros foram os mesmos aplicados nos concretos de cimento Portland, isto é, em temperatura ambiente, mesma UR, pressão e tempo de carbonatação. No entanto, o processo de carbonatação não teve êxito e a profundidade de carbonatação por várias vezes foram nulas, conforme ilustrado na Figura 29A. A baixa porosidade superficial dos concretos

geopoliméricos não permitia a penetração do dióxido de carbono para o interior dos cubos e os carbonatos eram formados nas superfícies das amostras. Esse comportamento estava em concordância com a perda de água na fase de pré-condicionamento que também era zero. Após vários testes fracassados, percebeu-se que a cura em temperatura ambiente não poderia ser aplicada nos concretos geopolimérico de forma similar aos concretos de cimento Portland. Então, surgiu a hipótese de que a cura térmica nos concretos geopolimérico seria fundamental para gerar canais de poros superficiais e permitir a entrada de CO<sub>2</sub> para criar a camada de carbonatos.

Figura 29 – Cubos de concreto geopolimérico.

(A) após a saída da câmara de carbonatação e (B) após cura térmica em estufa.



O tempo de cura inicial indicado na literatura (SHARMA; GOYAL, 2018; DIAS *et al.*, 2023) para os componentes de cimento Portland era, em média, de 6 horas. Assim, iniciou-se a cura em estufa por 6 horas com temperatura de  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ , pois a ideia era que a reação de geopolimerização não ocorresse completamente. Contudo, os primeiros testes fracassaram porque o geopolímero perdia água lentamente e com os poros bloqueados a carbonatação era formada na região externa dos cubos. Então, a temperatura na estufa foi aumentada para  $50 \pm 5^\circ\text{C}$ , porém os concretos perdiam água muito rápido e fissuras de retração por secagem se formavam em todas as superfícies das amostras conforme ilustrado na Figura 29B, o que poderia reduzir a resistência à compressão e intensificar o ataque por sulfatos. Diante disso, as amostras foram seladas com papel filme e testadas novamente em estufa por 6 horas. Ausência de fissuras foram obtidas, porém a profundidade de carbonatação novamente zerou. Períodos de pré-cura em estufa variando de 1 a 5 horas com os corpos de prova selados e não-selados foram testados exaustivamente até que a profundidade de carbonatação fosse similar ao concreto de cimento Portland e com o mínimo de fissuras por retração de secagem.

A Figura 30 mostra a profundidade de carbonatação de algumas amostras de concreto geopolimérico testadas sem sucesso. Além do controle da dosagem e do processo de cura para formação da camada superficial de carbonatos, o posicionamento e a quantidade de corpos de prova acomodados dentro da câmara de carbonatação também foram importantes para o êxito do tratamento com CO<sub>2</sub>. A câmara tinha que ser operada na metade da sua capacidade ( $\pm 20$  cubos ou 6 prismas) e as amostras precisavam estar afastadas das paredes e entre si de pelo menos 5 cm, pois do contrário, o dióxido de carbono não penetrava nas amostras. Isso ocorreu porque a câmara de carbonatação tinha apenas uma entrada de gás e as amostras que estavam posicionadas na direção do fluido eram mais carbonatadas do que as amostras que estavam mais afastadas. Por essa razão a distribuição dos cubos foram relevantes para a uniformidade da profundidade de carbonatação das amostras. Alguns lotes de exemplares foram perdidos por causa da distribuição conforme Figura 31A.

Figura 30 - Cubos de concreto geopolimérico logo após a cura por carbonatação – sem êxito.

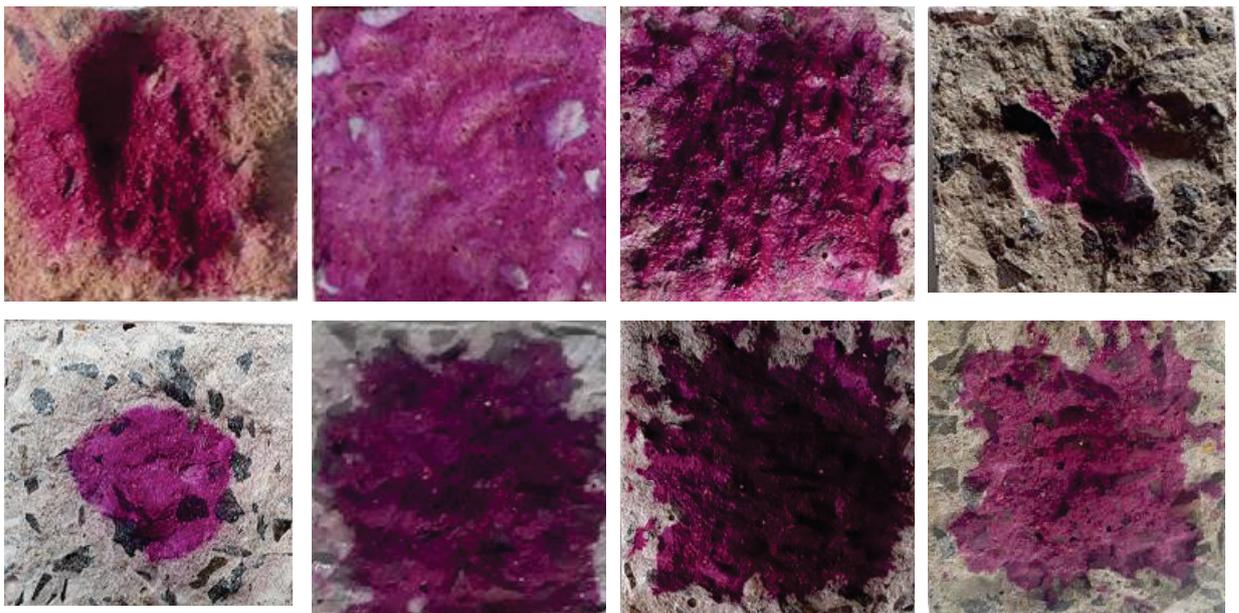
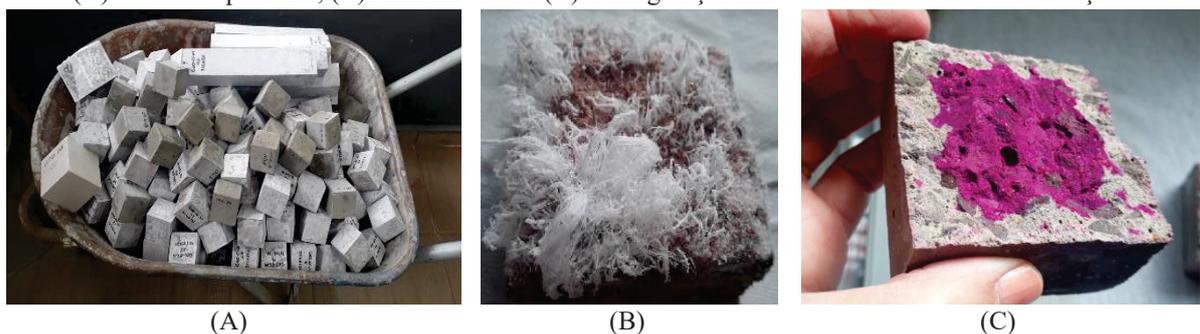


Figura 31 – Corpos de prova de concreto geopolimérico.

(A) Amostras perdidas, (B) Eflorescência e (C) Configuração final dos cubos com a carbonatação.



A cura subsequente também exigiu cuidados especiais, uma vez que os geopolímeros apresentavam grande suscetibilidade à formação de eflorescência (Fig. 31B) e a presença de umidade durante essa fase tinha que ser minimizada. Por essa razão as amostras foram armazenadas em recipientes fechados até o início dos testes de ataque por sulfatos. Por fim, a Figura 31C mostra a configuração final dos cubos de 50 mm de concreto geopolimérico obtidos após o tratamento com CO<sub>2</sub> e usados para desenvolvimento da pesquisa depois dos vários testes preliminares.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CURA POR CARBONATAÇÃO EM CONCRETO GEOPOLÍMERO

Após os testes preliminares para definição da resistência à compressão e limitação da profundidade de carbonatação, cubos com 50 mm de aresta foram moldados e curados por carbonatação para caracterização do tratamento superficial em concretos geopolimérico e de cimento Portland. As propriedades físicas e microestruturais antes e após o tratamento com CO<sub>2</sub> (até 28 dias de idade) foram testadas e estão apresentadas nesta seção.

#### 4.1.1 Profundidade de carbonatação, absorção de CO<sub>2</sub> e pH

Conforme Tabela 12, as perdas de água dos concretos GEO-C e CP-C foram de 1,74% e 2,93% após o pré-condicionamento, respectivamente. O ganho de massa devido à absorção de CO<sub>2</sub> durante as 6 horas dentro da câmara de carbonatação (15 Psi) foi de 0,88% e 2,34% para as misturas GEO-C e CP-C, respectivamente. Assim, a perda de água durante a fase inicial influenciou na captura de CO<sub>2</sub> durante o processo de carbonatação. Isto demonstra que o concreto de cimento Portland tem maior probabilidade de inicialmente perder água e posteriormente absorver CO<sub>2</sub>.

Tabela 12 - Propriedades antes e depois do período dentro da câmara de carbonatação.

Propriedades	GEO-C	CP-C
Perda de massa durante o pré-condicionamento (%)	1.74* ± 0,12	2.93 ± 0,35
Ganho de massa após 6 horas de carbonatação (%)	0.88 ± 0,16	2.34 ± 0,29
Profundidade de carbonatação (mm)	8.26 ± 0,72	7.26 ± 1,42
Área carbonatada (%)	51.47	53.18

\* Incluindo o período de 6 h dentro da estufa.

A Figura 32A e a Figura 33A mostram a profundidade de carbonatação dos concretos GEO-C e CP-C após a etapa da câmara de carbonatação e a Figura 32B e a Figura 33B as áreas estimadas. A profundidade média de carbonatação dos concretos GEO-C e CP-C foi de 8,26 mm e 7,26 mm, respectivamente. Portanto, embora a absorção de CO<sub>2</sub> do concreto CP-C tenha sido 2,6 vezes maior que a do concreto GEO-C (Tabela 12), a profundidade média de carbonatação do concreto GEO-C foi 13,8% maior (1 mm a mais).

Figura 32 – Corpos de prova de GEO-C após 6 h de carbonatação.  
 (A) Cubos seccionados com spray de fenolftaleína; (B) Projeções das áreas carbonatadas.

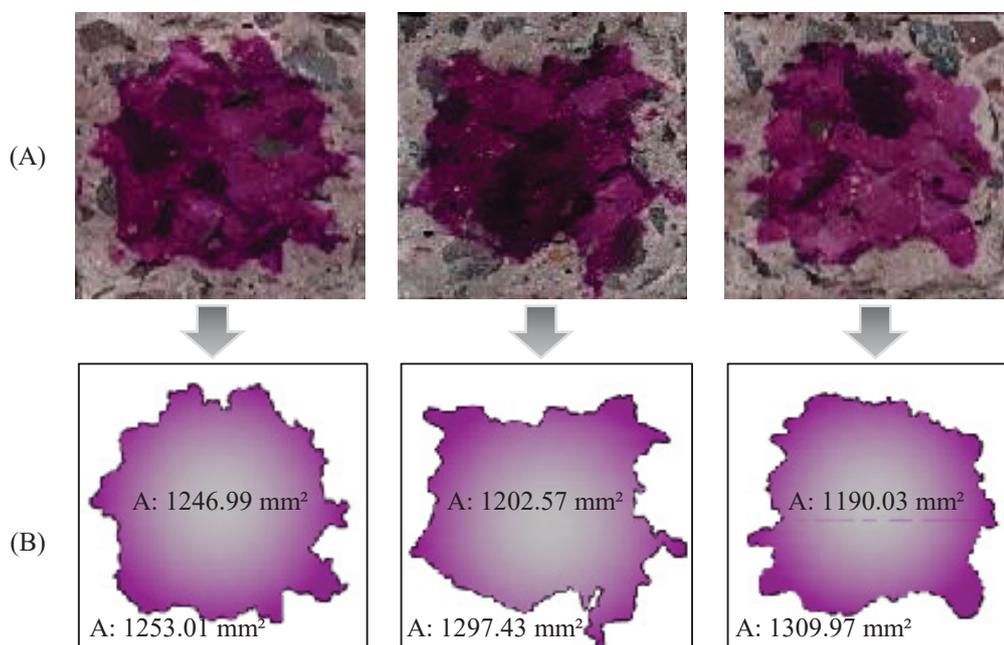
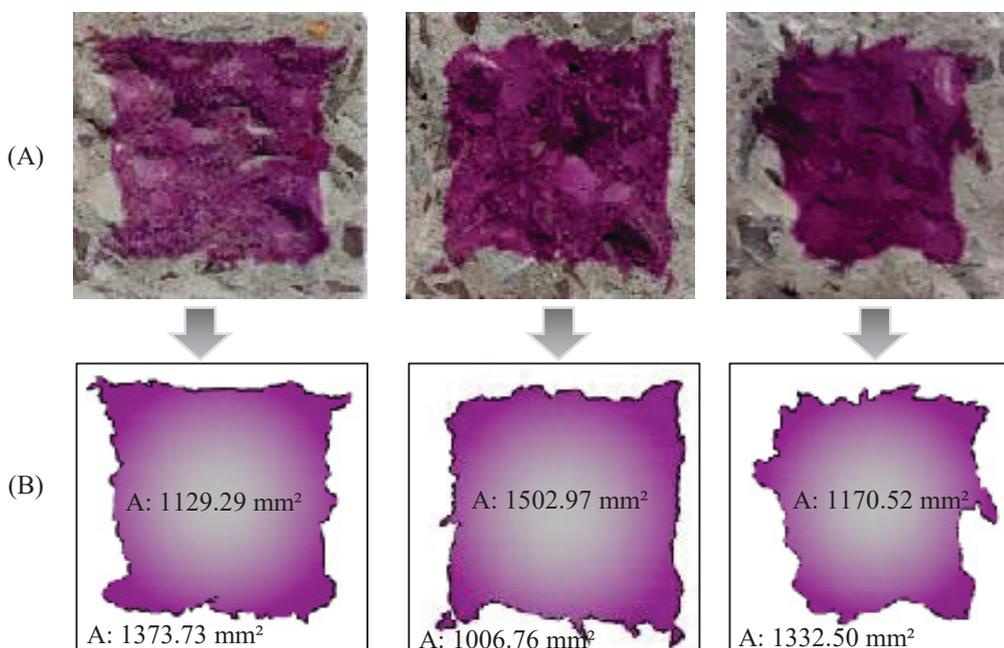


Figura 33 – Corpos de prova de CP-C após 6 h de carbonatação.  
 (A) Cubos seccionados com spray de fenolftaleína; (B) Projeções das áreas carbonatadas.



De acordo com Longhi *et al.* (2020), a utilização de um maior teor de silicato solúvel como ativador alcalino reduz a quantidade de álcalis livres e lixiviáveis. Como a formação de carbonatos depende da disponibilidade de álcalis livres, um menor teor de carbonato é produzido durante a cura por carbonatação. Portanto, a maior quantidade de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> utilizado

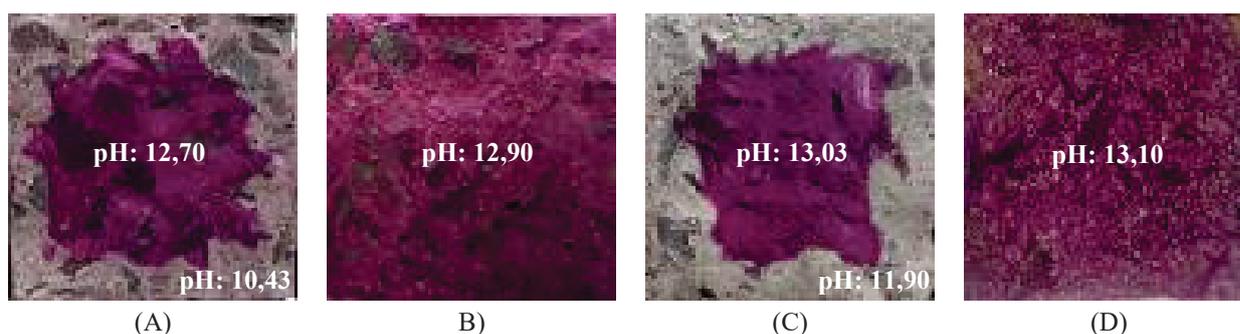
nesta pesquisa ( $M_s = 1,5$ ), em comparação ao NaOH, é consistente com o baixo teor de  $\text{CO}_2$  absorvido pelo GEO-C.

Apesar desta diferença de 1 mm, as profundidades de carbonatação dos concretos (GEO-C e CP-C) podem ser consideradas semelhantes, principalmente considerando as diferenças entre estes dois materiais (geopolímero e cimento Portland) e a precisão do teste de fenolftaleína, que é um método colorimétrico e depende da precisão do operador. Isto indica que a reatividade com dióxido de carbono foi semelhante em ambos os casos.

Embora o geopolímero tenha absorvido menos  $\text{CO}_2$  durante as 6 horas de carbonatação (conforme resultado de ganho de massa na Tabela 12), a profundidade de carbonatação semelhante entre os dois tipos de concreto indica que o geopolímero tem menor capacidade de incorporar dióxido de carbono ao concreto. Este comportamento está associado ao tipo de ativador alcalino utilizado na formulação do geopolímero, pois a carbonatação depende da disponibilidade de álcalis para a formação de carbonatos de sódio. O gel de aluminossilicato pode capturar “Na” na estrutura e reduzir o teor de carbonato durante a carbonatação, conforme discutido por Nedeljković *et al.*, (2018), reduzindo a absorção de  $\text{CO}_2$ , mas ainda produzindo profundidade de carbonatação.

A Figura 34 mostra que a cura por carbonatação reduziu o pH na região superficial do concreto GEO-C para 10,43 em comparação ao concreto GEO-N (não carbonatado) que apresentou pH de 12,90 (Fig. 34A e Fig. 34B, respectivamente). Porém, o pH na região central do concreto GEO-C ( $\approx 12,70$ ) foi mantido próximo ao concreto de referência. Este comportamento comprova que nas condições impostas neste estudo, as armaduras de concreto não estariam sob risco de corrosão por causa da redução do pH superficial, inclusive para o concreto geopolimérico, uma vez que os revestimentos de concreto usualmente executados são superiores a 10 mm.

Figura 34 - Valores de pH do concreto geopolimérico e de CP - após a etapa 2.  
(A) GEO-C, (B) GEO-N, (C) CP-C, (D) CP-N.



A redução do pH também ocorreu na superfície do concreto CP-C. Comparado ao CP-N (pH = 13,10) (Fig. 34D), a cura por carbonatação reduziu o pH na superfície do concreto para 11,90 (Fig. 34C), enquanto o pH do núcleo do concreto permaneceu alto ( $\approx 13,03$ ) e próximo ao pH do concreto de referência. As Figuras 34B e 34D mostram a seção transversal dos concretos GEO-N e CP-N (corpos de prova sem cura por carbonatação), que apresentam coloração rosa em toda a superfície, confirmando que nos corpos de prova que não foram curados por carbonatação não houve redução do pH em nenhuma região interna do material.

Pesquisas anteriores (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2012; ROSTAMI *et al.*, 2012; MO; ZHANG; DENG, 2016; POUHET, 2016; ZHANG; SHAO, 2016a, 2016b; ROBAYO-SALAZAR; AGUIRRE-GUERRERO; GUTIÉRREZ, 2020) relataram valores de pH entre 9,2 a 10,3 na região superficial dos concretos de cimento Portland e valores de pH entre 10,0 a 10,7 para materiais geopoliméricos, ambos após a carbonatação atmosférica. No que diz respeito à cura por carbonatação, a existência destes valores na literatura é mais escassa, principalmente em relação aos geopolímeros. Porém, este estudo demonstrou que a redução no valor do pH devido à cura por carbonatação é próxima daquela relatada para a carbonatação atmosférica.

A redução do pH na superfície do concreto está relacionada à formação de carbonatos que reduzem o pH da solução dos poros. No caso dos geopolímeros, o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  é a principal fase formada, enquanto o  $\text{CaCO}_3$  é a principal fase formada no cimento Portland. Além disso, os ativadores alcalinos são responsáveis pelo alto pH (em torno de 12-13) nos geopolímeros (ZHANG; SHI; ZHANG, 2019). Durante o processo de carbonatação, o  $\text{Na}_2\text{O}$  é consumido pelo  $\text{CO}_2$  para formar o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Nos concretos de cimento Portland, o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que é o suprimento mais significativo de hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) e responsável por manter o pH em torno de 12,5, é consumido pelo  $\text{CO}_2$  para formar  $\text{CaCO}_3$ .

De acordo com a Figura 35, as fases químicas encontradas na superfície da amostra GEO-C indicam a presença de Na, C e O, sugerindo a existência de carbonatos ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). A Figura 36 (referência - GEO-N) indica a presença de Si, Na, Al e O, sugerindo a formação do gel N-A-S-(H). Portanto, a comparação de intensidades entre Si e Na indica a formação de carbonatos devido à cura por carbonatação em geopolímeros.

A morfologia do carbonato de sódio mostrada na Figura 35 é devida à presença de silicato solúvel utilizado para ativação do metacaulim. Geopolímeros ativados com NaOH mostram a formação de cristais de carbonato em forma de agulha em vez de cristais em forma de placa (LONGHI *et al.*, 2020). As imagens obtidas no núcleo GEO-C (Fig. 36a) e na amostra de referência GEO-N (Fig. 36b) mostram a presença de uma estrutura densa do gel N-A-S-(H).

Portanto, um sistema contendo gel N-A-S-(H) no núcleo (Fig. 36a) e a formação de cristais de carbonato na superfície (Fig. 35) foram identificados nas amostras de concreto GEO-C.

Figura 35 - MEV/EDS do GEO-C após etapa 2 de carbonatação: superfície.

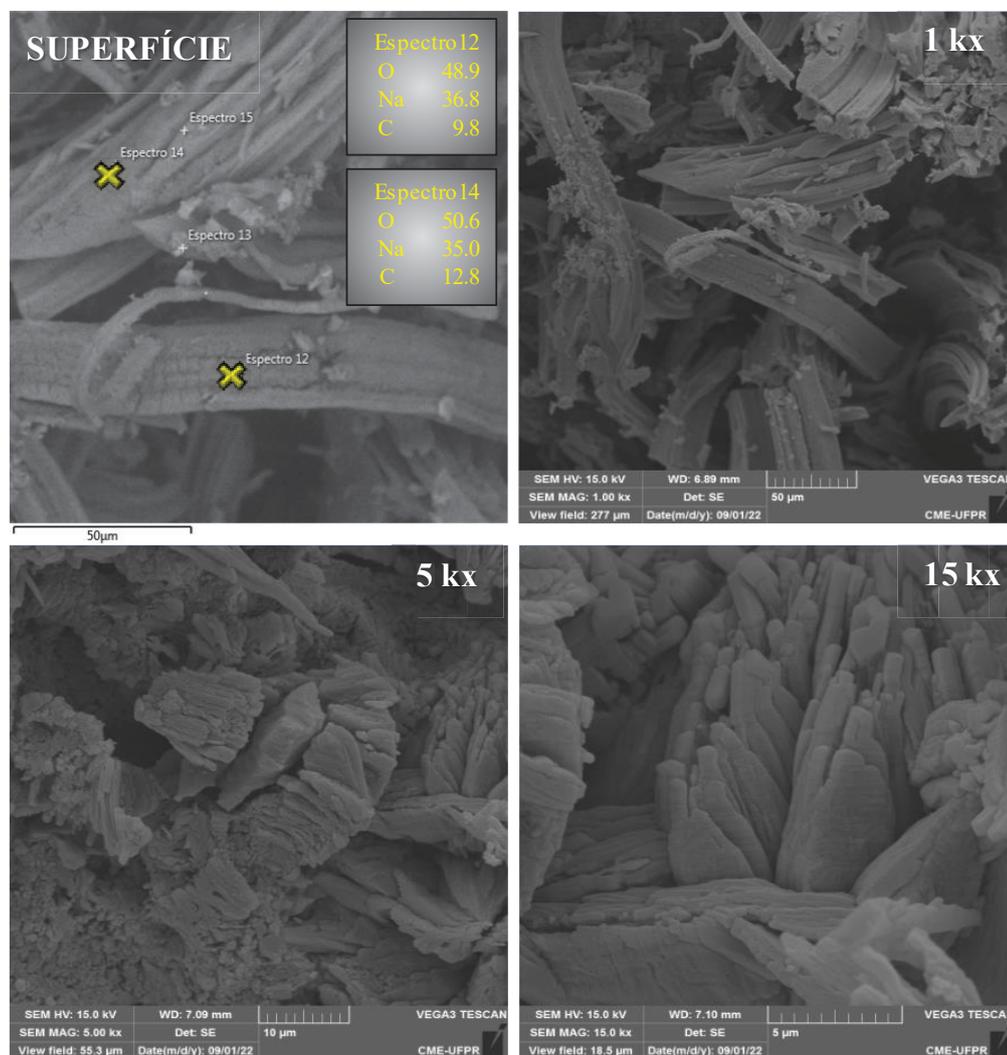
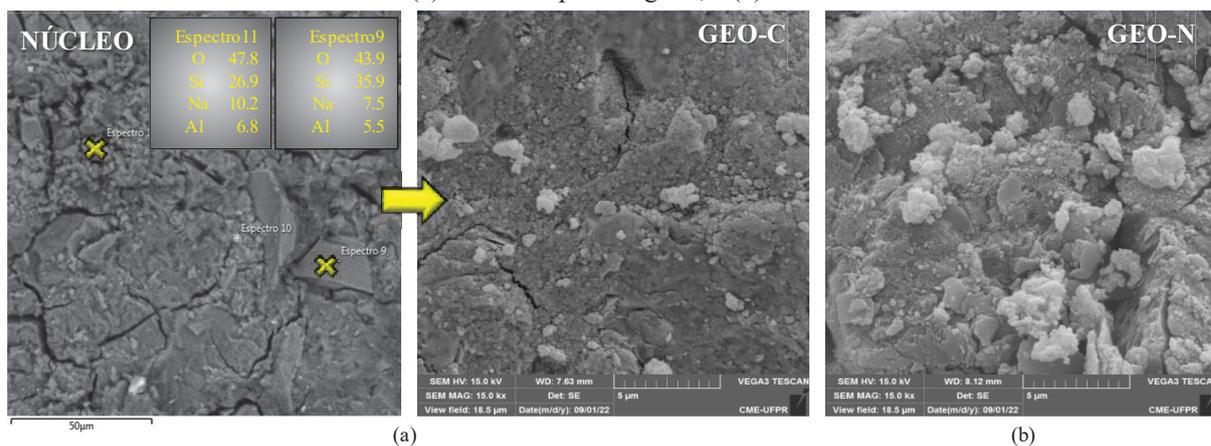


Figura 36 - MEV/EDS em concreto geopolimérico - núcleo.

(a) GEO-C após estágio 2; e (b) GEO-N.



A Figura 37 (resultados de DRX) mostra a presença das fases de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na amostra GEO-C e de  $\text{CaCO}_3$  na amostra CP-C, ambas extraídas da superfície do concreto (0-5 mm). Em relação aos geopolímeros, os picos mais intensos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foram identificados nos pontos A, B e C da Figura 37 e detalhados na Figura 38.

Figura 37 – DRX dos concretos GEO e CP após a etapa 2 da cura por carbonatação.

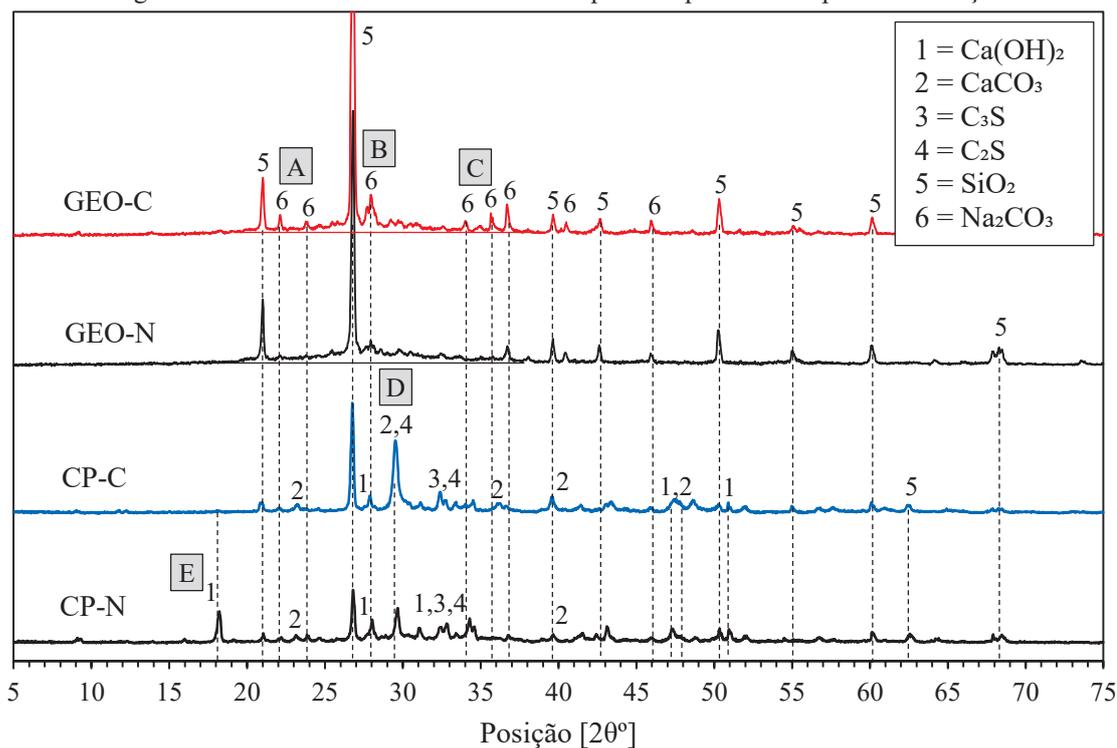
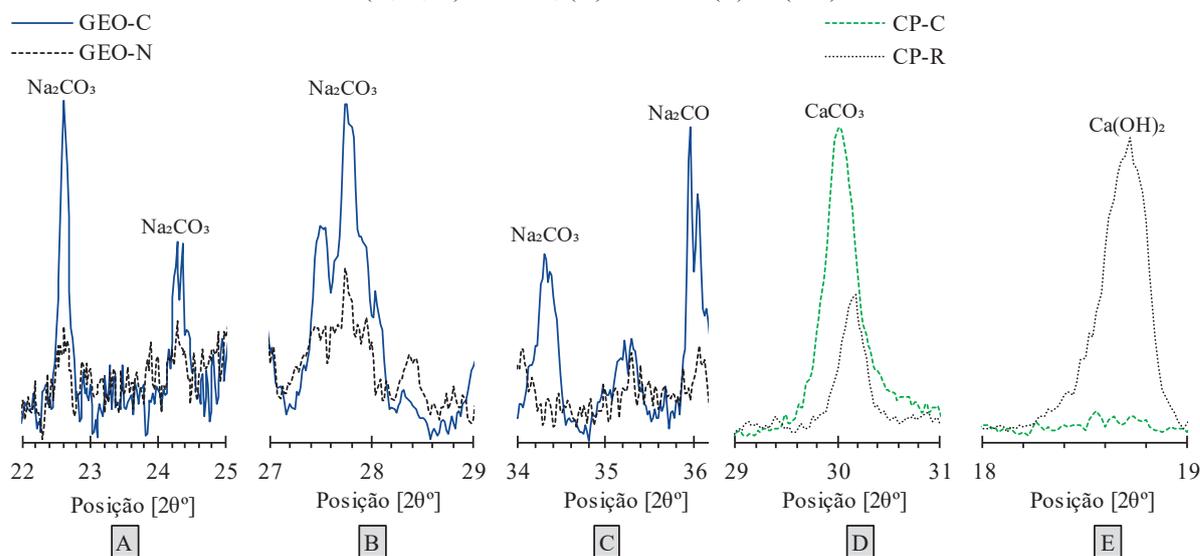


Figura 38 – Detalhes de DRX dos concretos GEO e CP após estágio 2.

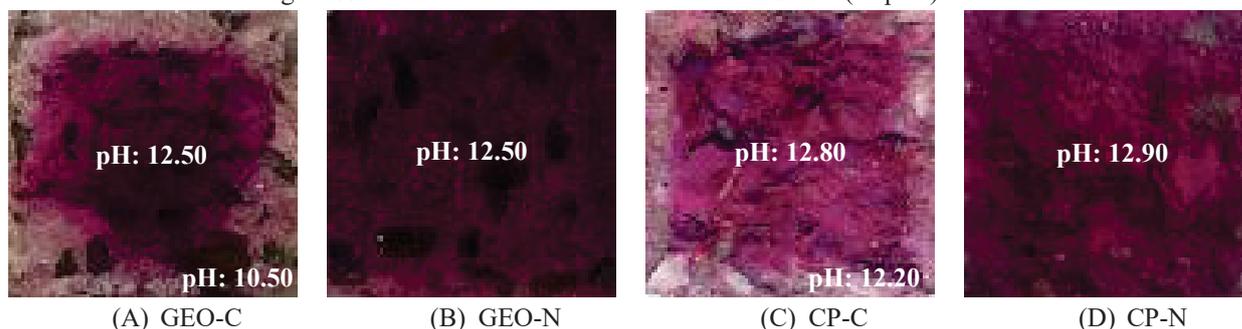
(A, B, C)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (D)  $\text{CaCO}_3$  e (E)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



A identificação desses picos está de acordo com outros estudos (KIM *et al.*, 2017; ROSAS-CASAREZ *et al.*, 2018; LONGHI *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2022). Além disso, uma característica amorfa é exibida nas duas amostras de concreto geopolimérico (GEO-C e GEO-N) com picos centrados entre 26-32°. Segundo Longhi *et al.* (2020) e Luo *et al.*, (2023), essa característica pode ser atribuída à presença do gel N-A-S-(H). Nas amostras CP-C, houve aumento na intensidade do pico de  $\text{CaCO}_3$  e redução na intensidade do pico de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (pontos D e E indicados na Figura 37, respectivamente, e exibidos em detalhes na Figura 38).

A Figura 39 apresenta a profundidade de carbonatação e o pH dos concretos carbonatados (GEO-C e CP-C) e de referência (GEO-N e CP-N) depois do pós-condicionamento (27 dias de cura adicional). Diferentes tonalidades na cor rosa foram identificadas após a pulverização da solução de fenolftaleína na seção de concreto recém-quebrada (Fig. 39A e Fig. 39C). A cor mais clara representa a região atingida inicialmente pela cura por carbonatação (próxima à superfície), enquanto a cor mais intensa indica a região do núcleo não carbonatada.

Figura 39 - Amostras de concreto GEO e CP - 28 dias (etapa 3).



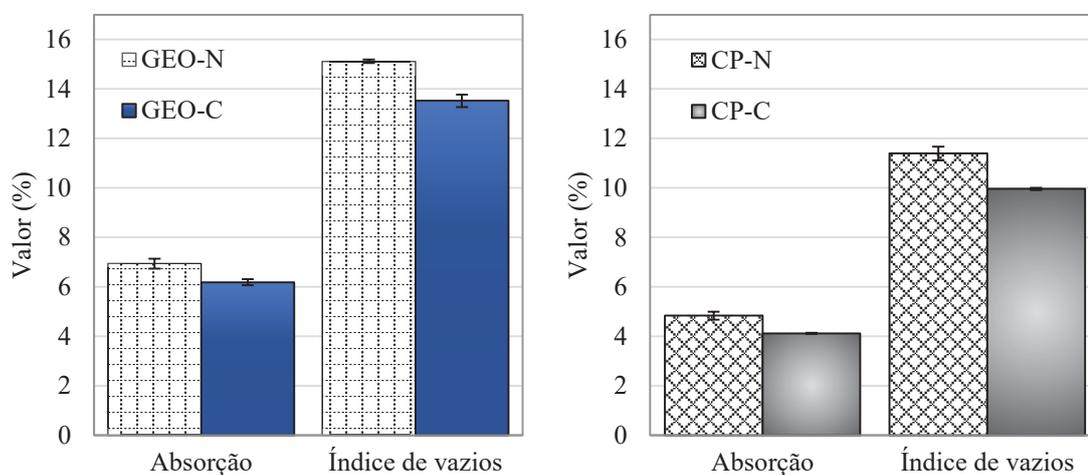
O pós-condicionamento promoveu um ligeiro aumento no valor do pH da camada superficial dos concretos GEO-C, de 10,43 para 10,50. Este aumento foi maior para as amostras CP-C (de 11,90 para 12,20). Porém, o valor do pH medido nos núcleos das mesmas amostras foi semelhante ao pH obtido nas amostras de referência (GEO-N e CP-N), conforme Figura 38B e Figura 38D. Isto comprova que a cura por carbonatação atingiu apenas os primeiros milímetros do concreto, não alterando as propriedades do núcleo do material. Valores de pH em torno de 11,3 a 12,5 foram relatados por outros estudos envolvendo cimento Portland depois do pós-condicionamento (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2012; ROSTAMI *et al.*, 2012; MO; ZHANG; DENG, 2016; ZHANG; SHAO, 2016a e 2016b). Porém, o pH do concreto geopolimérico pode ser reduzido, além da carbonatação, devido à dissolução de materiais precursores e à neutralização de álcalis na solução de poros. Valores variando de 10,5 a 10,7

são indicados na literatura para o pH de compósitos geopoliméricos (POUHET; CYR, 2016; ROBAYO-SALAZAR; AGUIRRE-GUERRERO; GUTIÉRREZ, 2020).

#### 4.1.2 Absorção de água por imersão e índice de vazios

A formação de carbonatos nas superfícies do concreto devido à cura por carbonatação afetou a absorção de água, o índice de vazios e as propriedades de resistência à compressão. Conforme mostrado na Figura 40, esses carbonatos formaram uma camada mais densa na superfície do concreto (Fig. 35, 36 e 37), reduzindo a absorção de água por imersão. Essa redução foi estatisticamente significativa, conforme análise de variância com significância de 5%. A absorção de água do concreto CP diminuiu de 4,84% (CP-N) para 4,12% (CP-C) e a absorção do concreto GEO diminuiu de 6,94% (GEO-N) para 6,18% (GEO-C). Os resultados do índice de vazios mostraram a mesma tendência de redução com a cura por carbonatação. Esses valores são muito semelhantes aos índices de absorção e de vazios do concreto geopolímero relatados anteriormente (PASUPATHY; SANJAYAN; RAJEEV, 2021).

Figura 40 - Absorção de água por imersão e índice de vazios aos 28 dias.



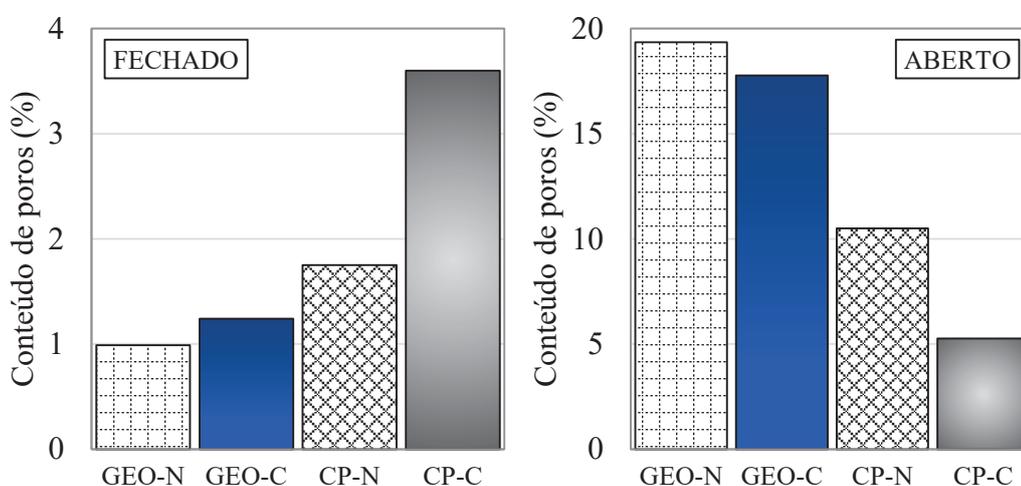
A avaliação da microestrutura dos poros foi realizada por meio de microtomografia computadorizada e os resultados estão apresentados na Tabela 13. É visto que um aumento de poros fechados e diminuição de poros abertos em ambos os concretos ocorreu devido à cura por carbonatação. Conforme a Figura 41, o aumento de poros fechados no concreto GEO-C foi de 25%, enquanto no concreto CP-C esse valor mais que dobrou em relação ao CP-N (105%).

A redução de poros abertos encontrada no GEO-C foi de 8% e no concreto CP-C foi próxima a 50%.

Tabela 13 - Volume de poros obtido pelo teste Micro-CT aos 28 dias.

Concreto	Volume sólido (%)	Poros fechados (%)	Poros abertos (%)	Poros total (%)
GEO-N	79.85	0.99	19.35	20.15
GEO-C	81.20	1.24	17.78	18.80
CP-N	87.93	1.75	10.50	12.07
CP-C	91.33	3.60	5.26	8.67

Figura 41 - Conteúdo de poros abertos e fechados dos concretos aos 28 dias de cura.

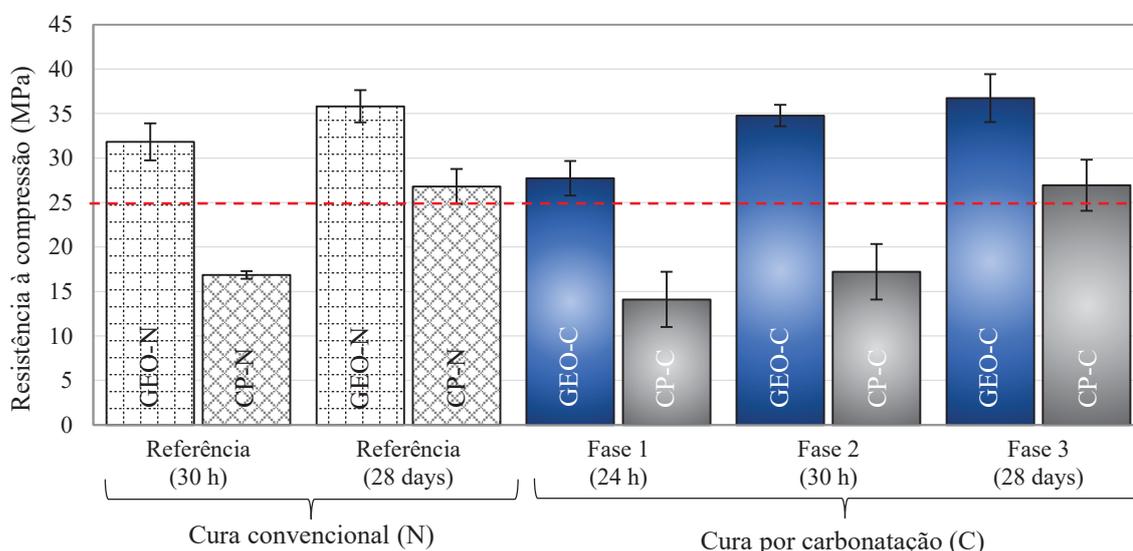


Esses resultados indicam que a formação de cristais de carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  no GEO e  $\text{CaCO}_3$  no CP) obstruiu parcialmente os poros do concreto ou pode ter criado uma rede de poros mais tortuosa, dificultando a passagem de fluidos, confirmando a melhora nas propriedades de absorção de água por índice de imersão e vazios. Portanto, a formação de carbonatos de sódio preencheu parcialmente os poros do concreto geopolímico de forma semelhante ao concreto de cimento Portland. Este resultado demonstra que a cura por carbonatação funciona de forma semelhante em geopolímeros em comparação com o cimento Portland. Esse bloqueio parcial dos poros pode reduzir a possibilidade de entrada de substâncias agressivas no interior do material e aumentar a vida útil dos compostos geopoliméricos, sem comprometer a passivação do aço.

#### 4.1.3 Resistência à compressão

A Figura 42 mostra a resistência à compressão dos concretos em diferentes momentos da pesquisa (após as etapas 1, 2 e 3). Em geral, o concreto GEO apresentou resistência à compressão superior a 25 MPa (linha tracejada) em todas as etapas do processo de carbonatação, enquanto esse valor só foi alcançado após 28 dias no concreto CP. A maior resistência inicial à compressão do geopolímero (GEO-N e GEO-C) é atribuída à cura térmica, pois a maior temperatura acelera as reações de polimerização e conseqüentemente o aumento da resistência (ZHANG *et al.*, 2012; GRANIZO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2014; MO *et al.*, 2014; CAI *et al.*, 2020).

Figura 42 - Resistência à compressão durante os estágios de cura por carbonatação e convencional.



Após a etapa da câmara de carbonatação (fase 2), um aumento significativo de resistência de 25,4% foi obtido no GEO-C (comparado ao GEO na fase 1, antes da carbonatação). Portanto, a análise estatística permite concluir que a cura por carbonatação aumenta a resistência à compressão dos geopolímeros após o período dentro da câmara de carbonatação. No entanto, o mesmo não pode ser afirmado para o concreto de cimento Portland. Embora tenha sido observado um aumento de 22,1% no concreto CP-C em relação ao CP antes da etapa dentro da câmara de carbonatação, a análise de variância concluiu que esse aumento não foi significativo ao nível de significância de 5%. Essa conclusão pode estar associada ao maior desvio padrão dos resultados referentes às amostras de cimento Portland.

Embora não seja significativa para o concreto CP, a variação na resistência à compressão nos concretos de cimento Portland está associada a densificação da matriz de cimento e à formação do gel C-S-H misturado ao  $\text{CaCO}_3$  proveniente da carbonatação

(ZHANG; SHAO, 2019; LIU; MENG, 2021; SUN *et al.*, 2023; XIAN; MAHOUTIAN; SHAO, 2023; ZHANG *et al.*, 2023). De forma análoga ao CP, a formação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durante o processo de carbonatação pode obstruir os poros e densificar a estrutura do concreto geopolímero, aumentando a resistência à compressão (neste caso, estatisticamente significativa).

Comparando a variação da resistência à compressão entre as etapas 2 e 3 (efeito de 27 dias de pós-condicionamento - cura adicional) foram observados aumentos na resistência à compressão nos dois concretos investigados. O geopolímero teve um aumento de 5,7% na resistência à compressão, enquanto esse aumento foi significativamente maior (56,3%) no concreto de cimento Portland. A cura por carbonatação do concreto CP-C foi realizada à temperatura ambiente (Tabela 8) durante todas as etapas (incluindo o pré-condicionamento). Assim, as reações de hidratação foram mais lentas em comparação com a cura térmica aplicada por 6 horas no pré-condicionamento dos geopolímeros. Portanto, era esperado que o maior ganho de resistência do concreto CP só ocorresse após a hidratação de maior parte das partículas que não reagiram na fase inicial. Portanto, o aumento significativo da resistência à compressão depois do pós-condicionamento é indicativo do aumento na quantidade de produtos hidratados, como o C-S-H e, conseqüentemente, na resistência à compressão após a etapa 3, corroborando outras pesquisas (SHARMA; GOYAL, 2018; XIAN; MAHOUTIAN; SHAO, 2023).

O contrário ocorreu no concreto GEO-C. Altas resistências foram obtidas nas idades iniciais (principalmente devido às 6 horas iniciais de cura térmica) e aumentos menores foram registrados após cura adicional (estágio 3) em temperatura ambiente. Vale ressaltar que a cura térmica foi essencial para o sucesso da cura por carbonatação em geopolímeros, conforme observado nos pré-testes (seção 3.3), pois sem essa etapa a água do material não poderia ser removida para entrada de dióxido de carbono e tratamento superficial.

Embora o aumento da resistência tenha sido observado entre as etapas de cura por carbonatação, o aumento da resistência à compressão final (aos 28 dias) em relação aos corpos de prova de referência (GEO-N e CP-N) não foi significativo, conforme análise de variância. Essa variação foi de 2,5% para o concreto GEO-C e de 0,4% para o CP-C. Porém, a resistência à compressão não é o único parâmetro de qualidade do concreto, pois a alta resistência pode não representar um concreto com maior durabilidade. Assim, embora não tenha resultado em aumento da resistência à compressão aos 28 dias, a cura por carbonatação não alterou (conseqüentemente não reduziu) a resistência à compressão dos concretos. Isto indica que os carbonatos formados devido à cura por carbonatação têm um efeito maior na redução da permeabilidade do que na transmissão de maior resistência ao material. Porém, testes de

exposição aos agentes agressivos após a cura por carbonatação são necessários para avaliar a eficiência desta técnica em compósitos geopoliméricos e serão apresentados nas seções 4.2 e 4.3 desta pesquisa.

#### 4.1.4 Considerações sobre a cura por carbonatação

Esta seção avaliou o efeito da cura por carbonatação em diversas propriedades dos concretos geopoliméricos. Os testes experimentais mostraram que uma cura térmica foi necessária para desobstruir os poros do geopolímero para inserção de  $\text{CO}_2$  e produzir uma camada superficial de carbonatados. Depois do tratamento com  $\text{CO}_2$ , o concreto geopolímero apresentou extensão e profundidade de carbonatação similar ao concreto de cimento Portland, porém com menor conteúdo de  $\text{CO}_2$  absorvido pela matriz cimentícia, medido pelo ganho de massa após a saída da câmara de carbonatação. A menor quantidade de  $\text{CO}_2$  retida pelo geopolímero foi atribuído ao silicato de sódio solúvel usado como ativador alcalino, uma vez que esse componente reduz a quantidade de álcalis livres para reagir com o  $\text{CO}_2$ .

A análises microestruturais realizadas por MEV/EDS/DRX identificaram o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com morfologia similar a plaquetas na região superficial dos corpos de prova carbonatados e no núcleo das amostras o gel N-A-S-(H). Esse resultado confirmou que os núcleos das amostras não foram atingidos pela carbonatação, o que na prática as armaduras do concreto não estariam sob risco de corrosão. A cura por carbonatação resultou na redução da absorção de água por imersão e do índice de vazios. Os testes realizados por micro-CT mostraram aumento nos poros fechados dos concretos geopoliméricos, assim como ocorreu nos concretos de cimento Portland. Portanto, a cura por carbonatação realizada nos concretos geopoliméricos afetou as propriedades de permeabilidade e, teoricamente, reduz a possibilidade do ingresso de fluidos agressivos para o interior do material, a exemplo dos sulfatos de origem externa.

Além da melhoria na permeabilidade, um acréscimo na resistência à compressão de 25,4% e 22,1% foi registrado nos concretos GEO-C e CP-C, respectivamente, logo após a cura por carbonatação. Nos cimentos Portland, o acréscimo de resistência está associado à densificação da matriz de cimento e à formação do gel C-S-H misturado ao  $\text{CaCO}_3$  proveniente da carbonatação, enquanto no geopolímero, a formação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durante o processo de carbonatação também obstruiu os poros (apoiado no aumento dos poros fechados) e densificou a estrutura do concreto de forma análoga ao cimento Portland. No entanto, após 28 dias de cura adicional, a resistência à compressão não foi afetada pela cura por carbonatação e valores similares aos concretos sem a carbonatação foram encontrados.

## 4.2 ATAQUE INTERNO POR SULFATOS

Os concretos geopoliméricos e de cimento Portland foram monitorados durante 546 dias de ciclos de molhagem/secagem com o intuito de verificar se a pirita poderia interferir no desempenho físico e mecânico e se a cura por carbonatação seria capaz de melhorar a resistência ao ataque interno por sulfatos. Os resultados das medições das mudanças longitudinais, variação de massa, resistência à compressão e do tratamento estatístico detalhado estão disponíveis nos Anexos A, B e C deste trabalho.

### 4.2.1 Aspecto visual dos corpos de prova após 546 dias de exposição ao ISA

A inspeção visual teve como objetivo verificar as mudanças físicas das amostras de concreto geopolimérico e de cimento Portland ao longo de 546 dias de imersão em solução aquosa a  $(40 \pm 1) ^\circ\text{C}$ . A Figura 43 apresenta o aspecto visual dos prismas após os ciclos de molhagem/secagem e a Figura 44 as amostras cúbicas usadas para os testes de resistência à compressão.

Figura 43 - Aspecto físico dos prismas geopoliméricos aos 546 dias.  
(A) Sem adição de pirita; (B) Com adição de pirita.

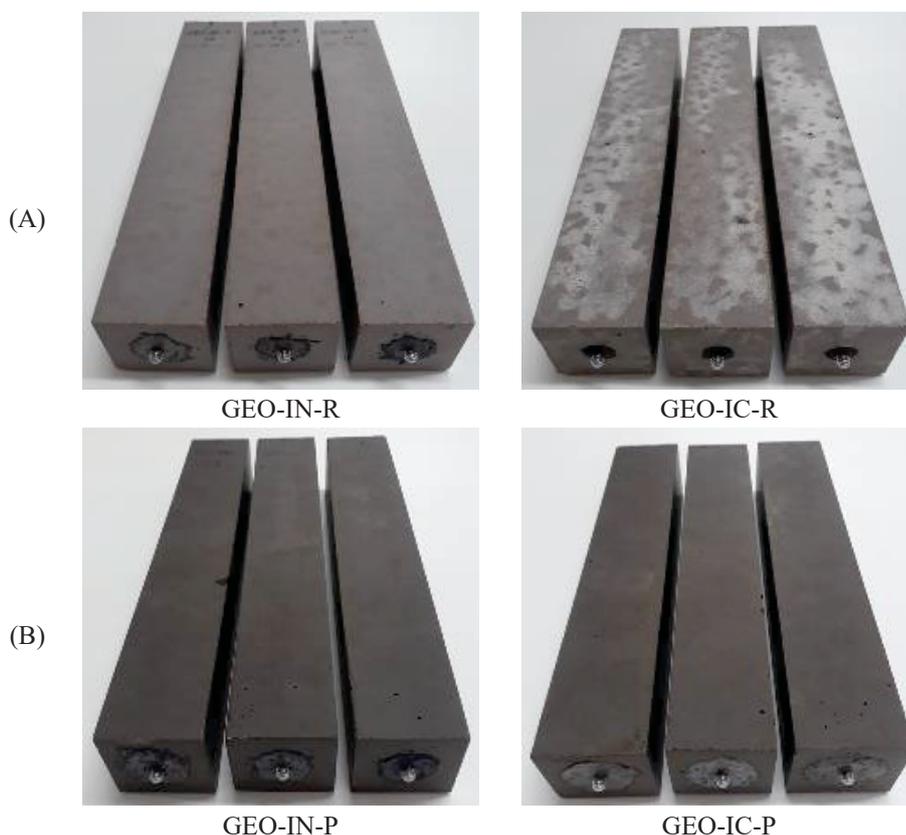


Figura 44 - Aspecto físico dos cubos geopoliméricos aos 546 dias.



Nenhum sinal de deterioração foi encontrado na superfície externa dos concretos geopoliméricos, independentemente do tipo de mistura (com ou sem a adição de pirita) e das condições de cura inicial (cura por carbonatação ou cura convencional). Portanto, as amostras não apresentaram fissuras, desagregação e/ou pontos de ferrugem lixiviados que pudesse indicar a oxidação do sulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ). A coloração mais escura das amostras geopoliméricas é decorrente da presença de carvão nas partículas de pirita (Fig. 19) e nenhuma mudança na tonalidade ocorreu durante os testes. Além disso, ao longo dos testes, não foram encontrados resíduos de concreto no fundo dos recipientes de armazenamento e nenhuma substância precipitada se formou nas superfícies dos geopolímeros durante a fase de secagem (como a eflorescência), inclusive nas misturas com a incorporação de pirita.

De forma análoga aos geopolímeros, os cubos (Fig. 45) e os prismas (Fig. 46) de concreto de cimento Portland, também não apresentaram deteriorações superficiais externas, tais como: fissuras, desagregação ou pontos de oxidação ocasionado pelos sulfetos de ferro que pudesse ser detectado visualmente. Os vazios mostrados nas superfícies das amostras de cimento Portland (Fig. 45 e 46) originaram-se durante a mistura dos concretos. Contudo, algumas partículas residuais dos concretos CP-IN-P e CP-IC-P (com a incorporação da pirita) foram depositados no fundo dos recipientes de armazenamento conforme Figura 46C.

Figura 45 - Aspecto físico dos cubos de concreto CP aos 546 dias.

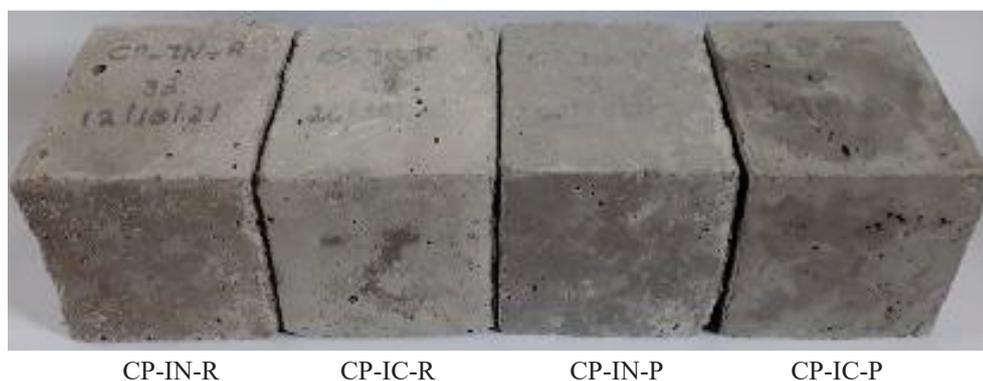
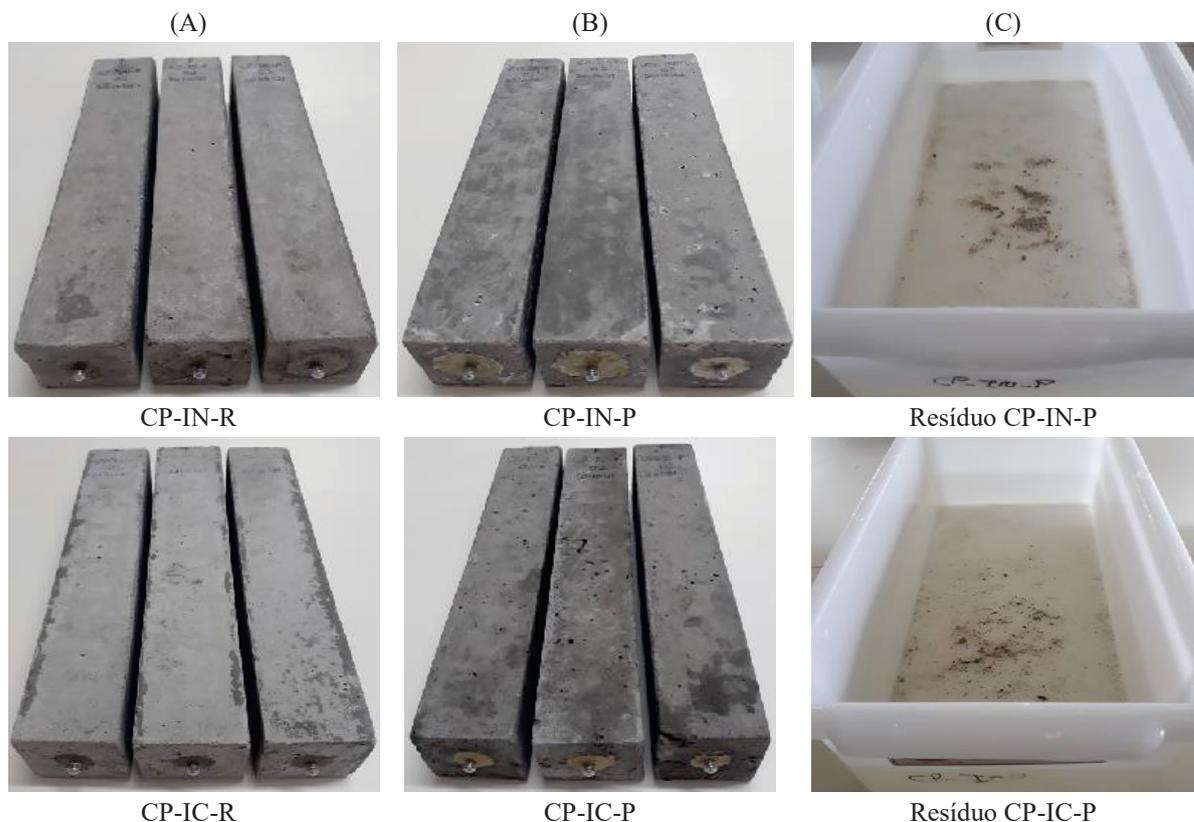


Figura 46 - Aspecto físico dos prismas de concreto CP aos 546 dias.

(A) Sem a pirita; (B) Com a pirita; (C) Resíduos de concreto.

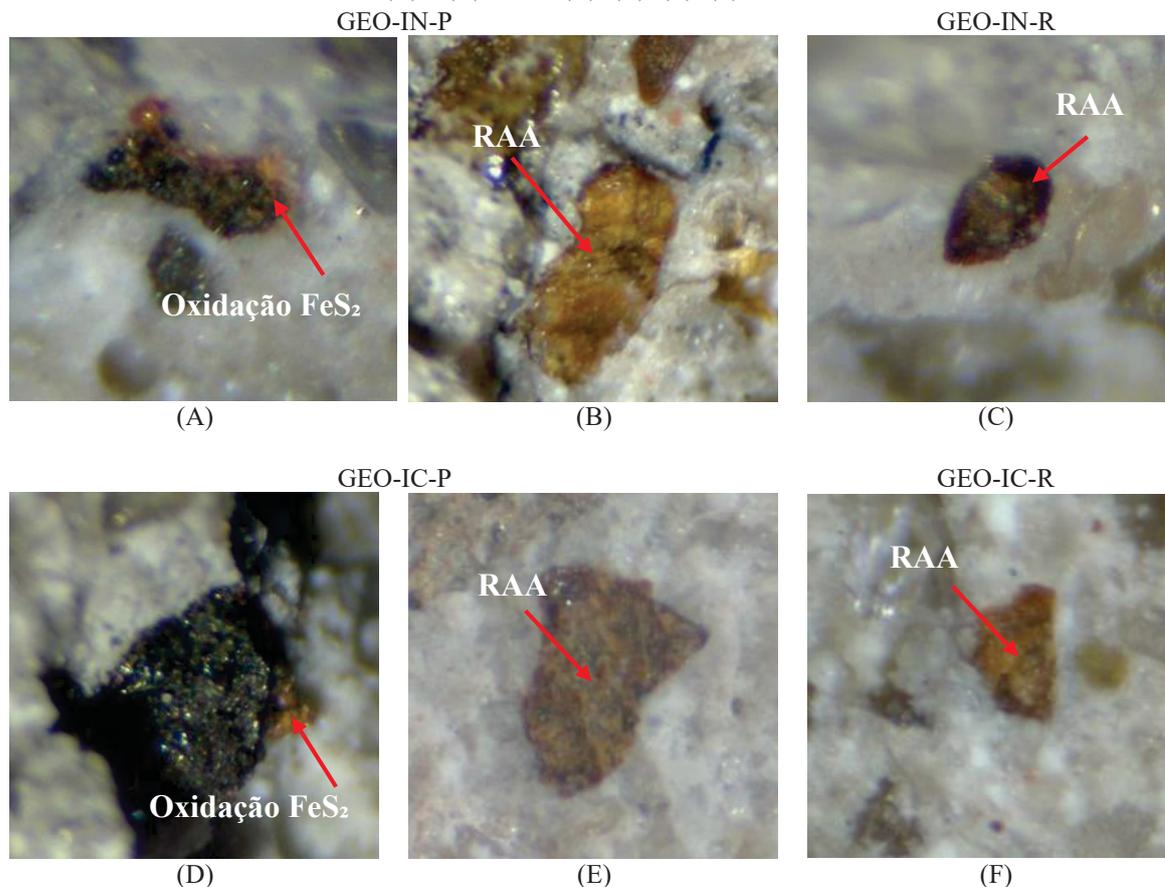


Embora não tenha sido observado danos superficiais nos prismas e cubos de concreto geopolimérico, na região interna dos corpos de prova, ao nível mesoestrutural, a oxidação da pirita pôde ser vista nas amostras GEO-IN-P e GEO-IC-P usando um estereomicroscópio Biotika L20 com ampliação de até 5 vezes, conforme ilustrado nas Figuras 47A e 47D (região marrom indicada nas imagens). Além disso, manifestações típicas da reação álcali-agregado - RAA (mostradas pela coloração alaranjada nas Fig. 47B, C, E e F) também foram encontradas em todas as amostras geopoliméricas. Percebe-se que a cura por carbonatação não influenciou a ocorrência da RAA ou da oxidação da pirita, já que os fragmentos analisados foram retirados da região próxima à superfície das amostras (< 5mm), isto é, extraídos da região carbonatada.

A Figura 48 confirma, por meio da análise de espectroscopia de raios-X, os hidróxidos de ferro decorrentes da oxidação de pirita (Eq. 27), atribuídos aos elementos químicos de Fe (ferro) e O (oxigênio) e ausência do S (enxofre). A Figura 49 também mostra por MEV/EDS a formação da reação álcali-agregado. Os picos de Si, O e Na sugerem a formação do gel RAA e a fase morfológica é similar ao encontrado no estudo de Pereira *et al.*, (2023).

Figura 47 - Aspecto físico da região interna dos geopolímeros após 546 dias.

(A) e (D) Pirita; (B), (C), (E), (F) RAA.



As interações químicas da RAA mostradas nas Figuras 47 e 49 envolvem os íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e os álcalis de sódio e de potássio ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) com certas fases minerais dos agregados graúdos ou miúdos (ABNT NBR 15577-1, 2018). Em componentes de cimento Portland, a reatividade dos agregados está relacionada ao conteúdo de minerais de sílica amorfa e/ou pouco cristalina que, na presença de solução de poros alcalinos, leva à formação do gel da RAA. Esse gel pode absorver água por osmose e expandir, levando ao aumento de volume e fissuração devido à pressão interna (MEHTA; MONTEIRO, 2014; POUHET; CYR, 2016; ABNT NBR 15577-1, 2018; RASHIDIAN-DEZFOULI; RANGARAJU, 2021). Embora a composição química dos geopolímeros seja diferente dos cimentos Portland, a aparência das fases de RAA e o composto identificado nesta pesquisa se assemelha com a RAA do cimento convencional mostrado em outras pesquisas (PEREIRA *et al.*, 2023). Por outro lado, a oxidação da pirita ocorre durante a exposição ao oxigênio e à umidade e depende do transporte dessas substâncias para o interior do concreto para as reações ocorrerem (GOTO *et al.*, 2017; CAMPOS *et al.*, 2018). Portanto ambas manifestações ocorreram nos concretos geopoliméricos à base de metacaulim.

Figura 48 - EDS dos concretos geopolimérico com pirita aos 546 dias.

(A) GEO-IN-P; (B) GEO-IC-P.

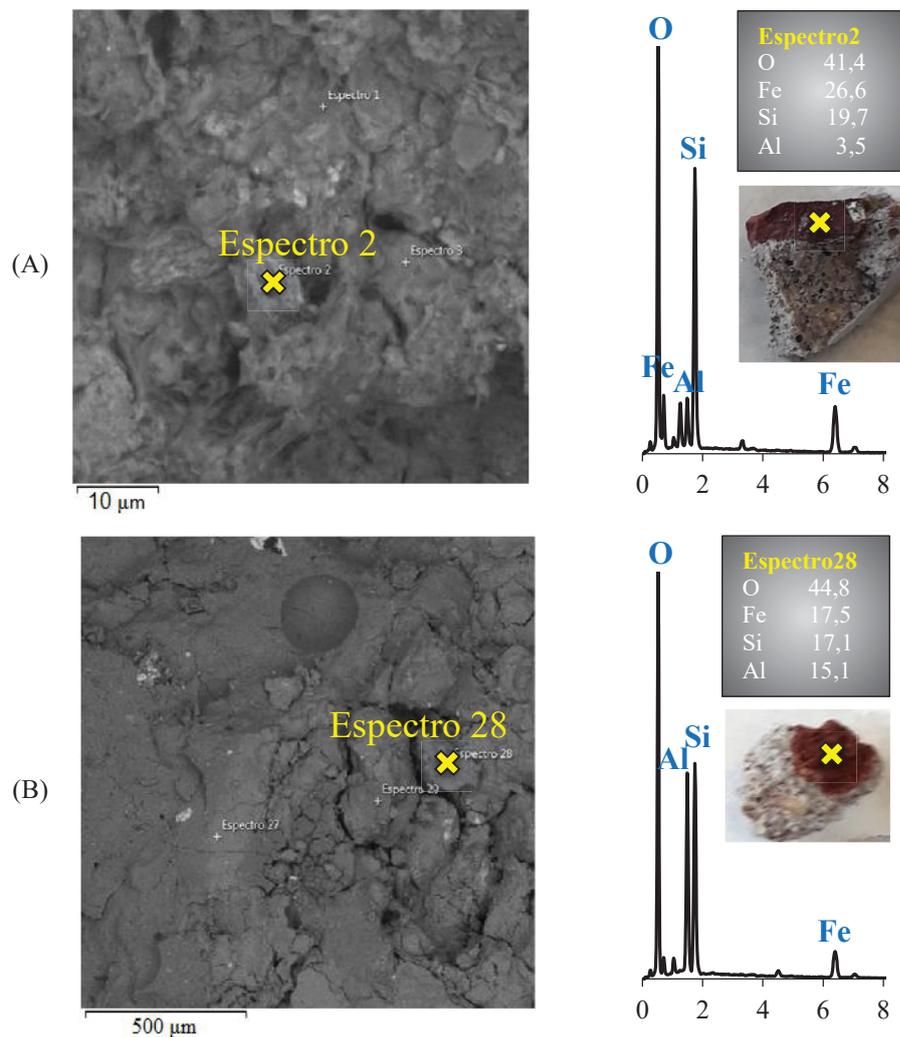
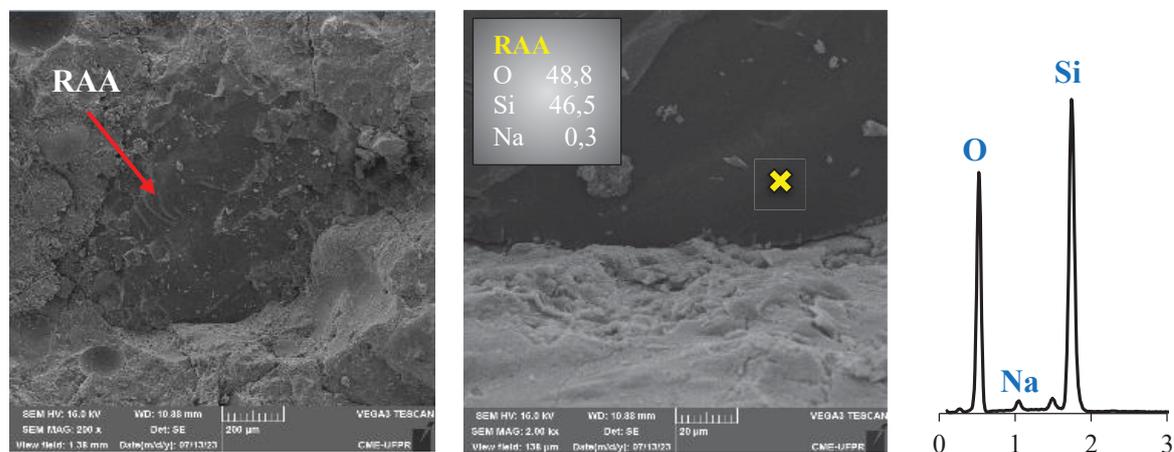
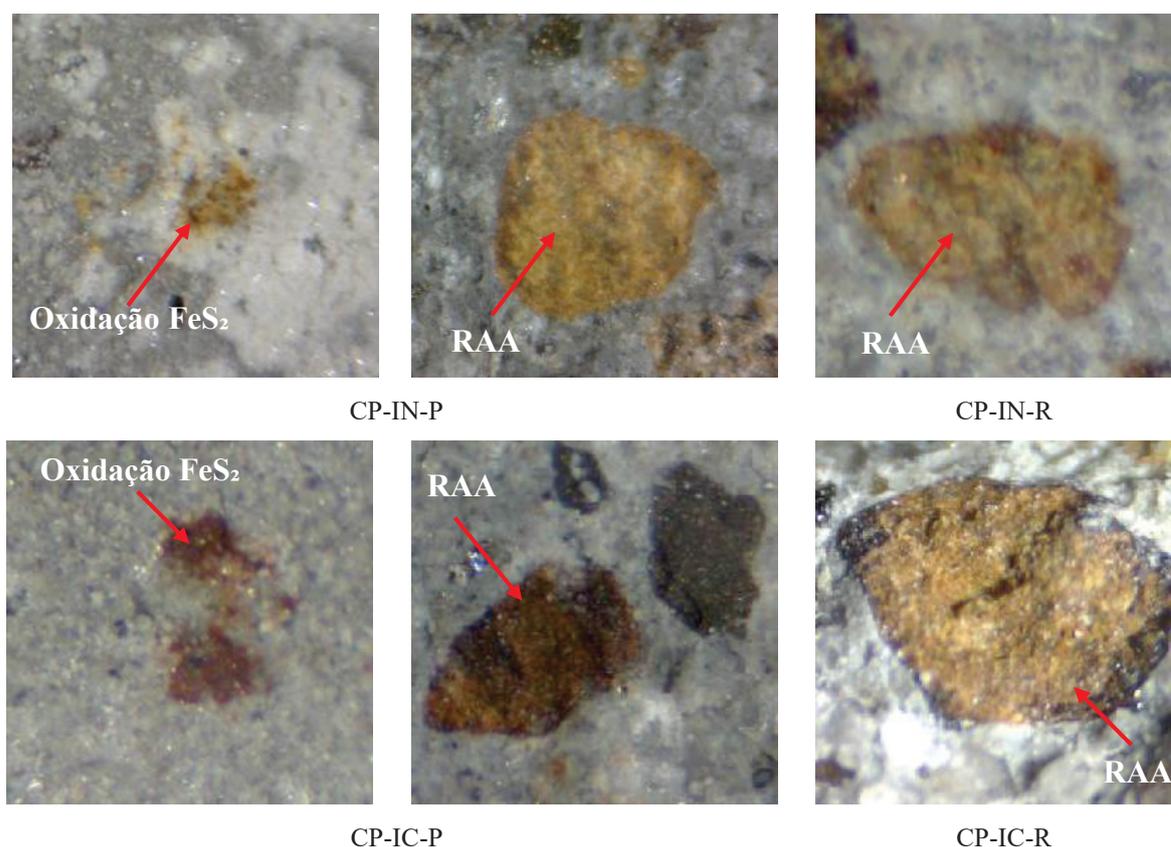


Figura 49 – MEV/EDS do concreto geopolimérico - RAA.



Nos concretos de cimento Portland, a oxidação da pirita nas amostras CP-IN-P e CP-IC-P e a presença da RAA também foram identificadas em todos os exemplares de concreto de forma similar aos compostos encontrados nos concretos geopoliméricos conforme mostra a Figura 50, cujos elementos foram identificados nas análises de MEV/EDS (Fig. 48 e 49). Os concretos de cimento Portland foram, aparentemente, mais afetados do que os geopolímeros, já que fragmentos de concreto se desprenderam dessas amostras durante os ensaios (Fig. 46C). Embora a RAA e a oxidação da pirita tenham sido identificadas em todas as amostras dos concretos geopolimérico e de cimento Portland, nenhuma mudança na aparência física ocorreu nas superfícies externas dos corpos de prova após 546 dias de ciclos de molhagem/secagem, como o surgimento de fissuras.

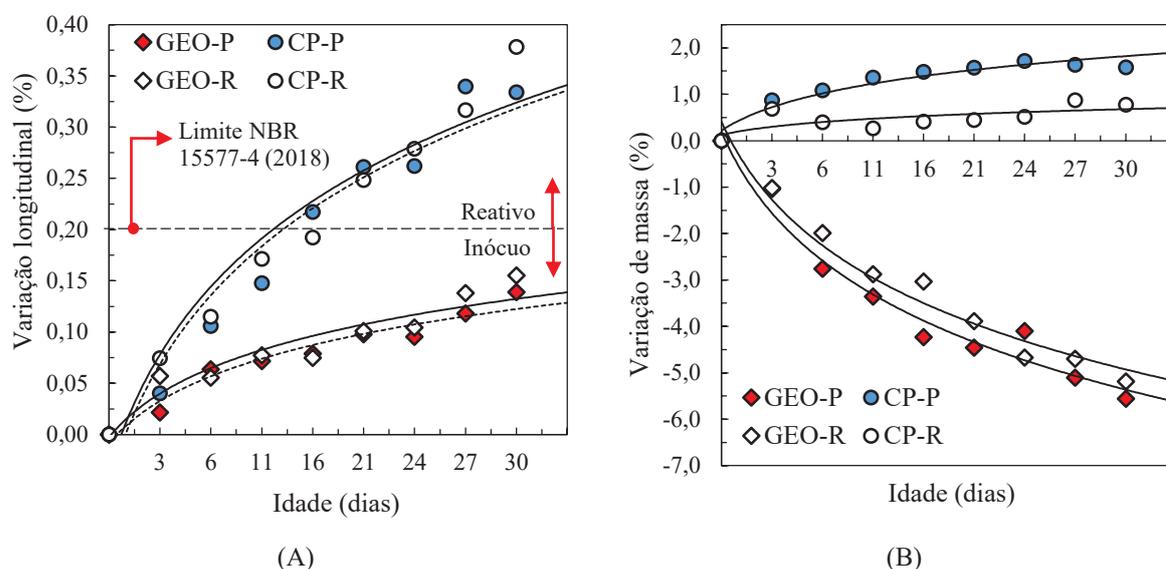
Figura 50 - Aspecto físico da região interna dos concretos CP após 546 dias.



Para comprovar o potencial reativo da areia natural usada nesta pesquisa e os álcalis do cimento geopolimérico (Na<sub>2</sub>O) e do cimento Portland (K<sub>2</sub>O), a reatividade do agregado miúdo foi testada com base na NBR 15577-4 (ABNT, 2018), inclusive se a substituição de 10% da areia natural por pirita poderia potencializar as reações expansivas. A Figura 51 apresenta o comportamento das argamassas ao longo de 30 dias de imersão em solução de NaOH a 80 °C.

Figura 51 – Reatividade das argamassas GEO e de CP – RAA.

(A) Variação longitudinal; (B) Variação de massa.

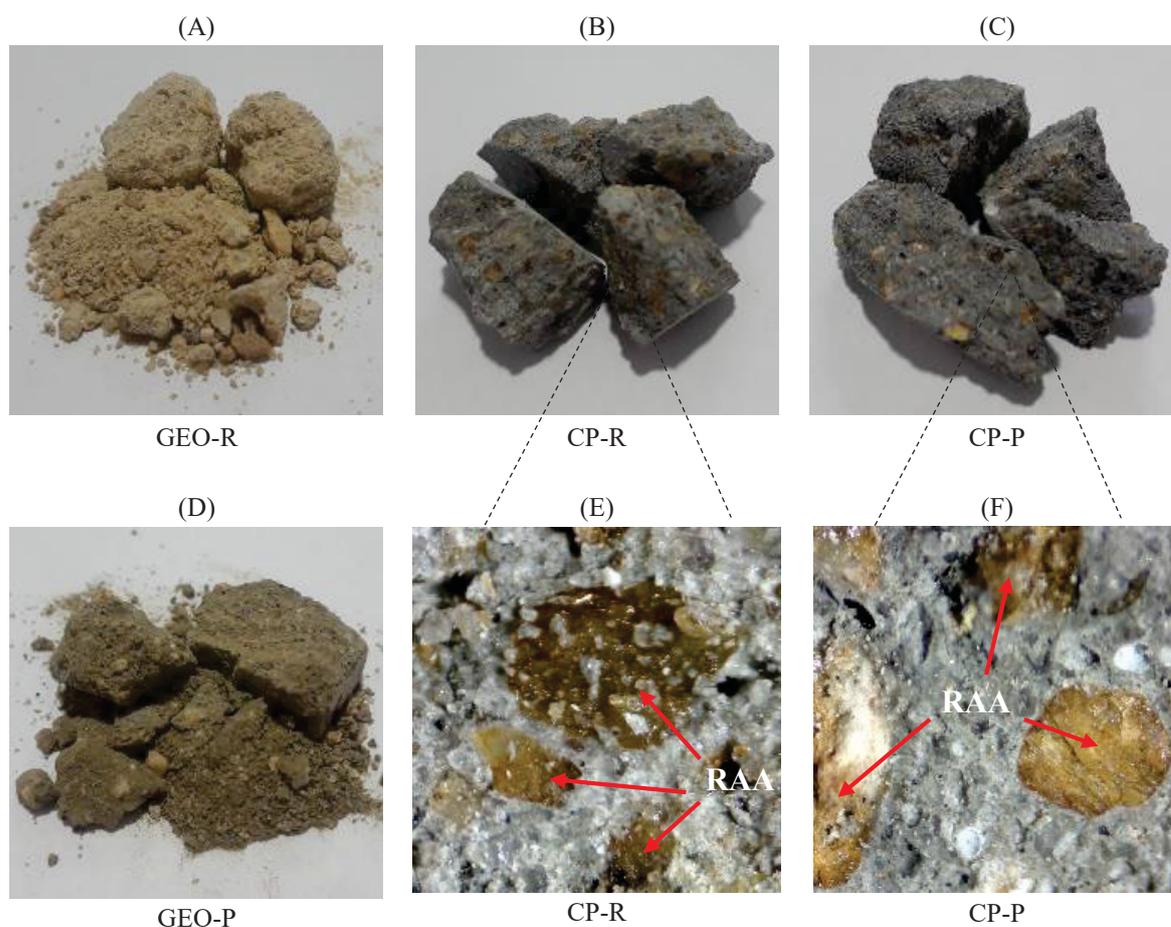


A Figura 51A mostra que todas as argamassas avaliadas apresentaram expansão ao longo dos ensaios. Apesar da maior disponibilidade de álcalis nos cimentos geopoliméricos, por causa dos ativadores alcalinos, as expansões dessas argamassas foram inferiores às misturas de cimento Portland. Expansão máxima de 0,16% e perda de massa de até 5,56% (Fig. 51B) foram registradas para os cimentos geopoliméricos, enquanto um aumento longitudinal de 0,38% e incremento de massa de até 1,54% (Fig. 51B) ocorreu nas argamassas de cimento Portland. O maior acréscimo de massa em CP-P, comparado ao CP-R, é devido à absorção de água pela pirita durante o processo de oxidação para liberação do óxido ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e íons sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), conforme Equação 24. É possível perceber ainda que a adição de pirita não potencializou a expansão das argamassas geopoliméricas e de cimento Portland. Pela classificação da NBR 15577-1 (ABNT, 2018), os agregados miúdos foram inócuos nas argamassas geopoliméricas e potencialmente reativos de grau 1 nas argamassas de cimento Portland.

Apesar da inocuidade dos geopolímeros mostrado no ensaio da reação álcali-agregado, o decréscimo de massa superior às argamassas de cimento Portland foi ocasionado pela corrosão da estrutura do gel N-A-S-(H) durante a imersão em solução de NaOH. As Figuras 52A e 52D mostram alguns fragmentos de argamassa, retirados dos prismas (GEO-R e GEO-P) e secos em estufa após os ensaios, totalmente desintegrados, sugerindo que as ligações do gel aluminossilicato foram enfraquecidas. Em função do afrouxamento da matriz geopolimérica e a desintegração das amostras, as manifestações de RAA não foram visualizadas nos corpos

de prova. Portanto o método prescrito pela NBR 15577-1 (ABNT, 2018) não se mostrou adequado para testar os compósitos geopoliméricos à base de metacaulim. Diferentemente dos geopolímeros, os fragmentos de cimento Portland estavam rígidos (Fig. 52B e 52C) e vários pontos de RAA foram encontrados nas amostras CP-R e CP-P conforme Figuras 52E e 52F (regiões alaranjadas indicadas nas imagens).

Figura 52 - Aspecto físico das argamassas GEO e de CP após 30 dias em solução de NaOH.  
(A), (D) Geopolímero; (B), (C), (E), (F) Cimento Portland.

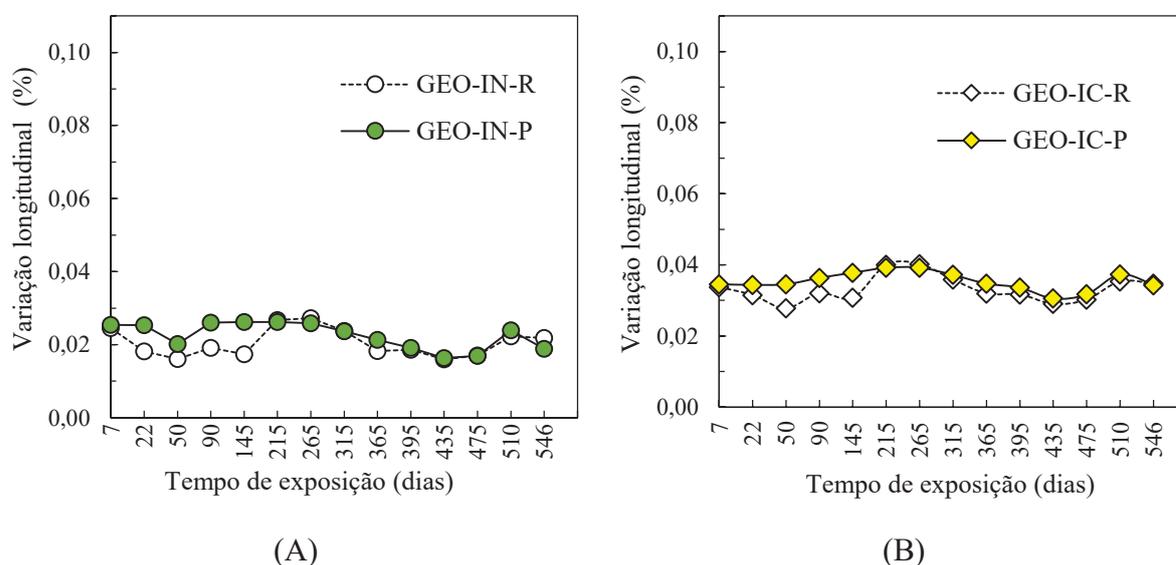


Embora o método prescrito pela NBR 15577-1 (ABNT, 2018) não tenha comprovado a reação álcali-agregado nas argamassas geopolimérica, a presença de depósitos de géis (Fig. 47) e análise microestrutural (Fig. 49) comprovam a interação entre os agregados de areia reativos e os álcalis geopoliméricos, o que pode intensificar o ataque por sulfatos devido à fissuração oriunda das fases expansivas do gel RAA.

#### 4.2.2 Efeito da adição da pirita no ISA em concretos geopoliméricos

Nesta seção, o efeito da adição de 10% de pirita em substituição parcial à areia natural dos concretos geopoliméricos foi investigado. A Figura 53 apresenta a influência da pirita na variação longitudinal linear dos concretos geopoliméricos durante o ciclo de imersão em água a  $(40 \pm 1)$  °C. É possível observar visualmente que a pirita não intensificou a variação longitudinal linear dos corpos de prova, uma vez que as curvas das amostras de referência (GEO-IN-R e GEO-IC-R) exibem oscilações similares aos exemplares contaminados com a pirita (GEO-IN-P e GEO-IC-P).

Figura 53 – Efeito da pirita na variação longitudinal dos GEO até 546 dias.  
(A) Cura convencional; (B) Cura por carbonatação.



A análise de variância para a idade de 546 dias (término dos ensaios), apresentada na Tabela 14, confirma que a incorporação da pirita nas amostras geopolimérica não afetou significativamente o comprimento longitudinal, uma vez que desempenhos análogos às amostras de referência foram mostrados na Figura 53. Portanto, a oxidação da pirita apresentada na Figura 47 não causou expansões significativas nos corpos de prova de concreto geopolimérico, o que sugere que a liberação dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  não causou mudanças no comprimento das barras até a idade testada. Já a parcela de contribuição da RAA na variação longitudinal é de difícil mensuração porque a areia usada para confecção dos concretos foram as mesmas em todas as misturas, impossibilitando uma análise comparativa.

A análise de variância (Tabela 15), para o nível de 5% de significância, não indicou mudanças significativas no comprimento longitudinal dos prismas entre o início da exposição (aos 7 dias) e o término dos testes (aos 546 dias), exceto para a amostra GEO-IN-P que, apesar

da estatística ter indicado alterações importantes, os desempenhos dessas amostras foram similares aos exemplares de referência GEO-IN-R aos 546 dias, conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 – Influência da pirita na variação longitudinal dos geopolímeros aos 546 dias.

Variação longitudinal linear (%) - ANOVA e teste Tukey			
Tipo de concreto	Média (%)	<i>p</i> -valor	Nível de significância
GEO-IN-P	0,019	0,246	Não-significativo
GEO-IN-R	0,022		
GEO-IC-P	0,034	0,868	Não-significativo
GEO-IC-R	0,035		

Tabela 15 - Análise da variação longitudinal dos GEO aos 7 e 546 dias.

Concreto	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	D.P.	C.V.	<i>p</i> -valor 7-546
GEO-IN-R	7	0,027	0,025	0,022	<b>0,025</b>	0,003	0,108	0,203
	265	0,036	0,028	0,033	<b>0,032</b>	0,004	0,119	
	546	0,023	0,019	0,023	<b>0,022</b>	0,002	0,101	
GEO-IN-P	7	0,027	0,025	0,024	<b>0,025</b>	0,002	0,063	0,028
	265	0,035	0,031	0,033	<b>0,033</b>	0,002	0,056	
	546	0,022	0,016	0,018	<b>0,019</b>	0,003	0,164	
GEO-IC-R	7	0,035	0,032	0,035	<b>0,034</b>	0,002	0,057	0,725
	265	0,046	0,045	0,045	<b>0,045</b>	0,001	0,019	
	546	0,035	0,037	0,032	<b>0,035</b>	0,002	0,061	
GEO-IC-P	7	0,036	0,033	0,034	<b>0,035</b>	0,002	0,050	1,000
	265	0,050	0,042	0,047	<b>0,046</b>	0,004	0,084	
	546	0,036	0,032	0,035	<b>0,034</b>	0,002	0,052	

Em consonância com a variação longitudinal, a Figura 54 e a Tabela 16 mostram que ao longo do tempo e análise de variância entre 7 e 546 dias, a adição de pirita não resultou em ganho de massa significativo, independentemente das condições de cura inicial (cura convencional ou por carbonatação). A ligeira redução de massa dos concretos geopoliméricos  $\leq 0,35\%$ , observado entre o início (7 dias) e o fim da exposição (546 dias) para todos os exemplares, apoia a possibilidade de lixiviação dos componentes geopoliméricos.

Por outro lado, a influência do conteúdo de pirita na resistência à compressão dos concretos geopoliméricos está mostrada na Tabela 17 e ilustrada na Figura 55. Os valores das resistências à compressão após imersão em água deionizada oscilaram entre 23-32 MPa e o coeficiente de variação entre 1 a 14%. Estatisticamente, as resistências à compressão não

apresentaram alterações significativas entre as idades de 30 dias e 546 dias de exposição (Anexo C), o que denota que a incorporação de pirita não causou alterações na resistência à compressão dos concretos geopolimérico até a idade testada.

Figura 54 - Variação de massa dos concretos geopolimérico até 546 dias.

(A) Cura convencional; (B) Cura por carbonatação.

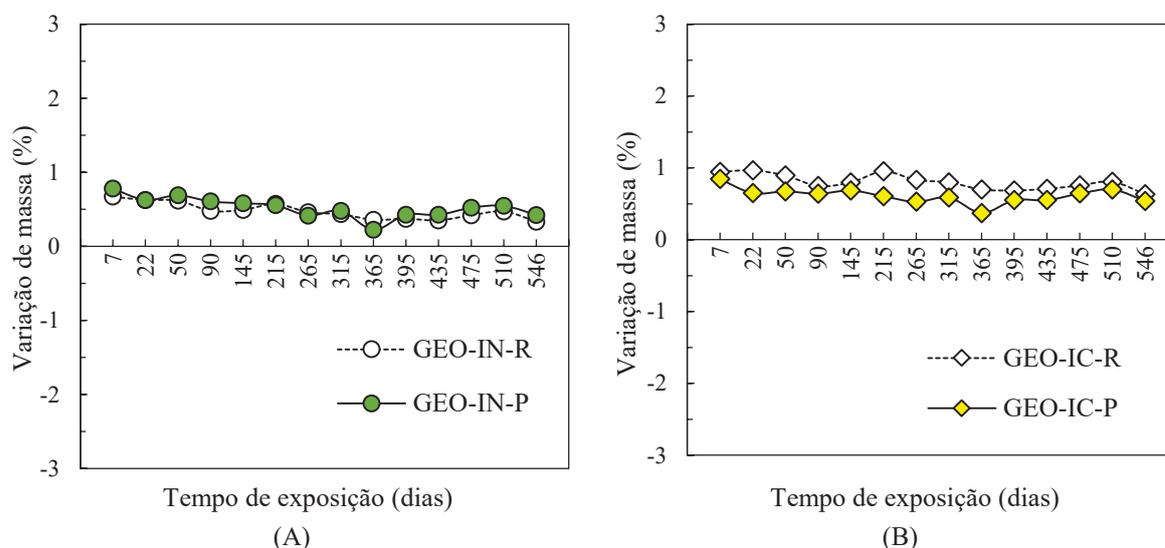


Tabela 16 - Variação de massa dos geopolímeros aos 7 e 546 dias.

Variação de massa dos concretos geopoliméricos, em gramas.								
Tipo / Idade (dias)	GEO-IN-R		GEO-IN-P		GEO-IC-R		GEO-IC-P	
	7	546	7	546	7	546	7	546
Cp1	1687,77	1682,15	1695,51	1689,34	1674,44	1668,94	1781,13	1775,38
Cp2	1705,36	1699,26	1717,59	1711,87	1723,72	1718,85	1734,43	1729,06
Cp3	1683,04	1677,53	1728,06	1721,81	1665,54	1660,21	1782,99	1777,83
Média	1692,06	1686,31	1713,72	1707,67	1687,90	1682,67	1766,18	1760,76
D.P.	11,76	11,45	16,62	16,64	31,34	31,64	27,51	27,48
C.V.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
Diferença, %	-0,34		-0,35		-0,31		-0,31	
p-valor	0,577		0,679		0,848		0,821	
Nível de significância	Não-signif.		Não-signif.		Não-signif.		Não-signif.	

Os resultados da resistência à compressão obtidas nos corpos de prova geopoliméricos estão coerentes com a baixa expansão (< 0,10% recomendado pela ASTM C1012 para argamassas), ausência de acréscimo de massa e de deteriorações aparentes mostradas nesta seção. No entanto, as flutuações das resistências à compressão podem ser um indicativo de que

as interações químicas estão acontecendo. Pesquisas anteriores (DOBROVOLSKI *et al.*, 2021; PEREIRA *et al.*, 2023) indicaram que o ataque por sulfatos de origem interna promove ciclos de fissuração e refinamento temporário dos poros. Esses ciclos resultam em oscilações nas resistências à compressão, gerando certa instabilidade como as apresentadas na Figura 55. Para investigar essas interações, análises microestruturais de MEV/EDS/DRX foram realizadas em amostras de concreto geopolimérico e estão apresentadas na Figura 56.

Tabela 17 - Resistência à compressão dos concretos geopoliméricos.

Idade	Resistência à compressão (MPa)											
	GEO-IN-P			GEO-IN-R			GEO-IC-P			GEO-IC-R		
	Média	D.P.	C.V	Média	D.P.	C.V	Média	D.P.	C.V	Média	D.P.	C.V
30	28,92	1,98	0,07	30,45	3,34	0,11	26,45	2,70	0,10	28,19	2,76	0,10
60	28,82	2,45	0,09	32,50	1,20	0,04	25,10	2,20	0,09	30,60	1,95	0,06
90	28,33	2,29	0,08	29,56	1,33	0,05	24,60	1,24	0,05	25,80	1,34	0,05
120	25,08	2,31	0,09	28,38	1,70	0,06	26,29	1,58	0,06	27,64	3,02	0,11
210	29,29	0,86	0,03	30,26	3,38	0,11	24,82	1,75	0,07	28,90	4,07	0,14
300	25,36	1,06	0,04	30,46	2,08	0,07	23,47	2,06	0,09	24,96	0,96	0,04
390	29,42	1,35	0,05	26,09	1,92	0,07	25,30	1,48	0,06	24,22	1,30	0,05
480	25,61	0,26	0,01	29,13	2,74	0,09	24,47	0,56	0,02	27,46	1,93	0,07
546	28,63	2,66	0,09	27,54	1,46	0,05	26,84	2,28	0,08	26,71	2,04	0,08

Figura 55 - Resistência à compressão dos geopolímeros até 546 dias.

(A) Cura convencional; (B) Cura por carbonatação.

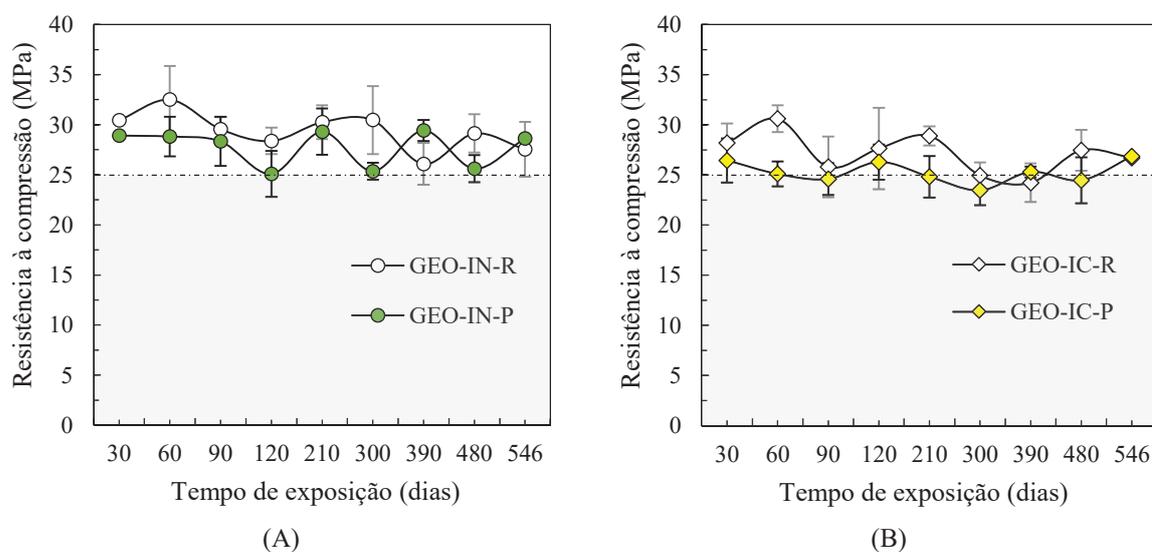
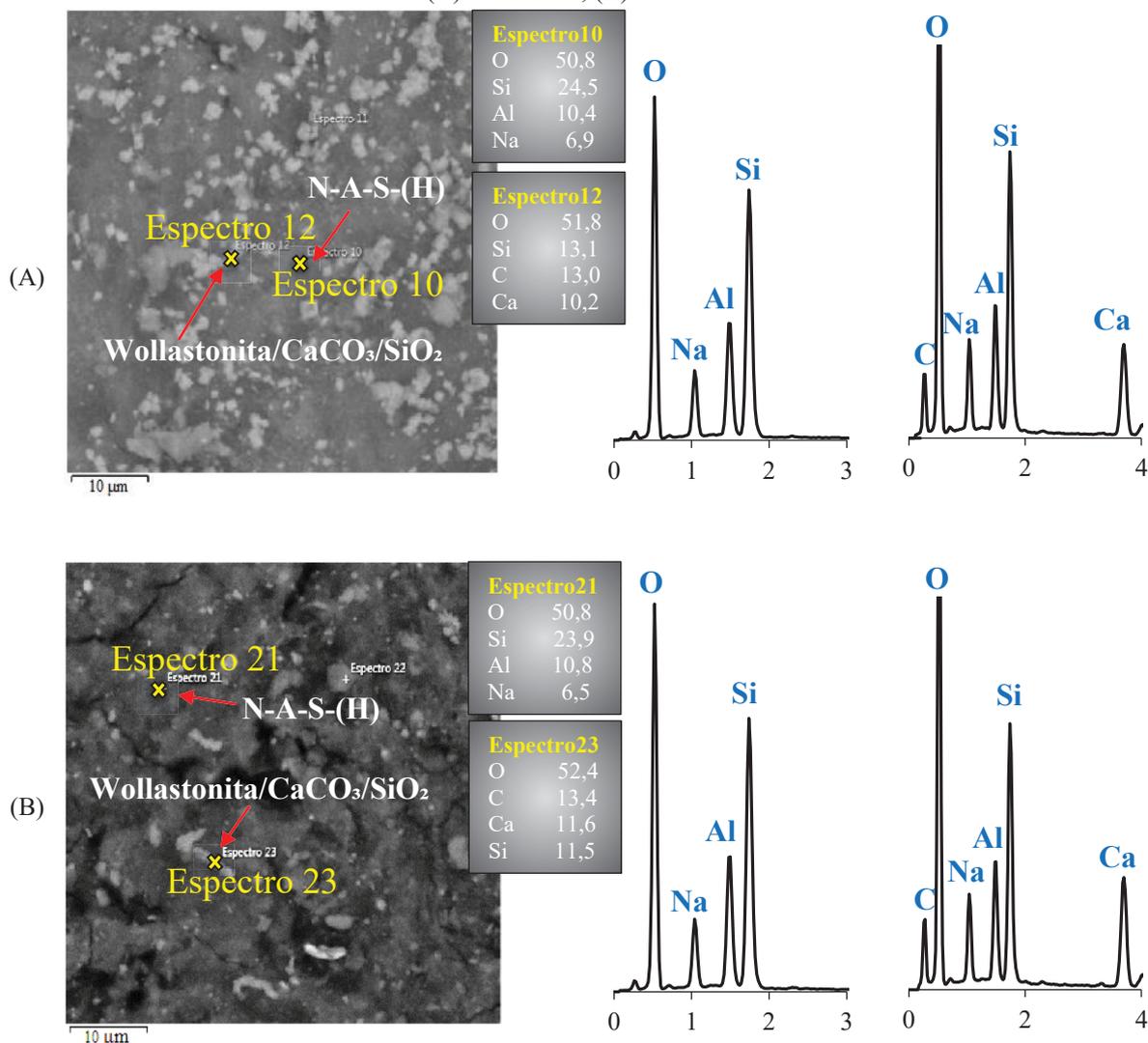


Figura 56 - EDS dos concretos geopolimérico aos 546 dias – superfície.

(A) GEO-IN-P; (B) GEO-IC-P.



Os picos mais intensos de Na, Al, Si e O, mostrados nos espectros 10 e 21, indicam a presença do gel N-A-S-(H), enquanto os picos de O, Si, C e Ca, mostrados nos espectros 12 e 23, é atribuído a wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Ainda que a pirita apresente uma quantidade reduzida de CaO na composição química conforme Tabela 3 (0,97%), é a única fonte de cálcio que justifica a formação da wollastonita e do  $\text{CaCO}_3$ . De acordo com Huijgen, Witkamp e Comans (2006), a wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) pode reagir com o  $\text{CO}_2$  por intemperismo e originar o carbonato de cálcio e o dióxido de silício sólidos, conforme a Equação (46). Portanto, a reação da  $\text{CaSiO}_3$  com  $\text{CO}_2$  do ar durante a secagem e preparação das amostras justifica a presença do  $\text{CaCO}_3$  e do  $\text{SiO}_2$ .



As fases cristalinas nos corpos de prova GEO-IN-P e GEO-IC-P antes (aos 28 dias) e depois (aos 210, 480 e 546 dias) de imersão em água também foram avaliadas por meio do padrão DRX e estão apresentadas nas Figuras 57 e 58. De acordo com os resultados da DRX, o gel aluminossilicato amorfo da fase de ligação primária da matriz do geopolímero foi encontrado em todas as idades para as duas condições de cura inicial (convencional e por carbonatação). O pico largo entre 18 e 35° (2θ) representa a estrutura amorfa do geopolímero (LONGHI *et al.*, 2020; LUO *et al.*, 2023). O principal produto da reação do geopolímero são os géis N-A-S-(H) (SUN; VOLLPRACHT; VAN DER SLOOT, 2019) e a presença dos géis aluminossilicato até o término dos ensaios justifica a estabilidade dimensional e da resistência à compressão das amostras geopoliméricas. Além disso, fases de tenardita (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), wollostanita (CaSiO<sub>3</sub>), pirita e carbonatos de sódio foram identificados nos difratogramas e estão de acordo com a literatura (YUNIATI *et al.*, 2015; KIM *et al.*, 2017; ROSAS-CASAREZ *et al.*, 2018; LONGHI *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2022; LUO *et al.*, 2023; PEREIRA *et al.*, 2023).

Figura 57 - DRX dos concretos GEO - cura convencional (com e sem pirita).

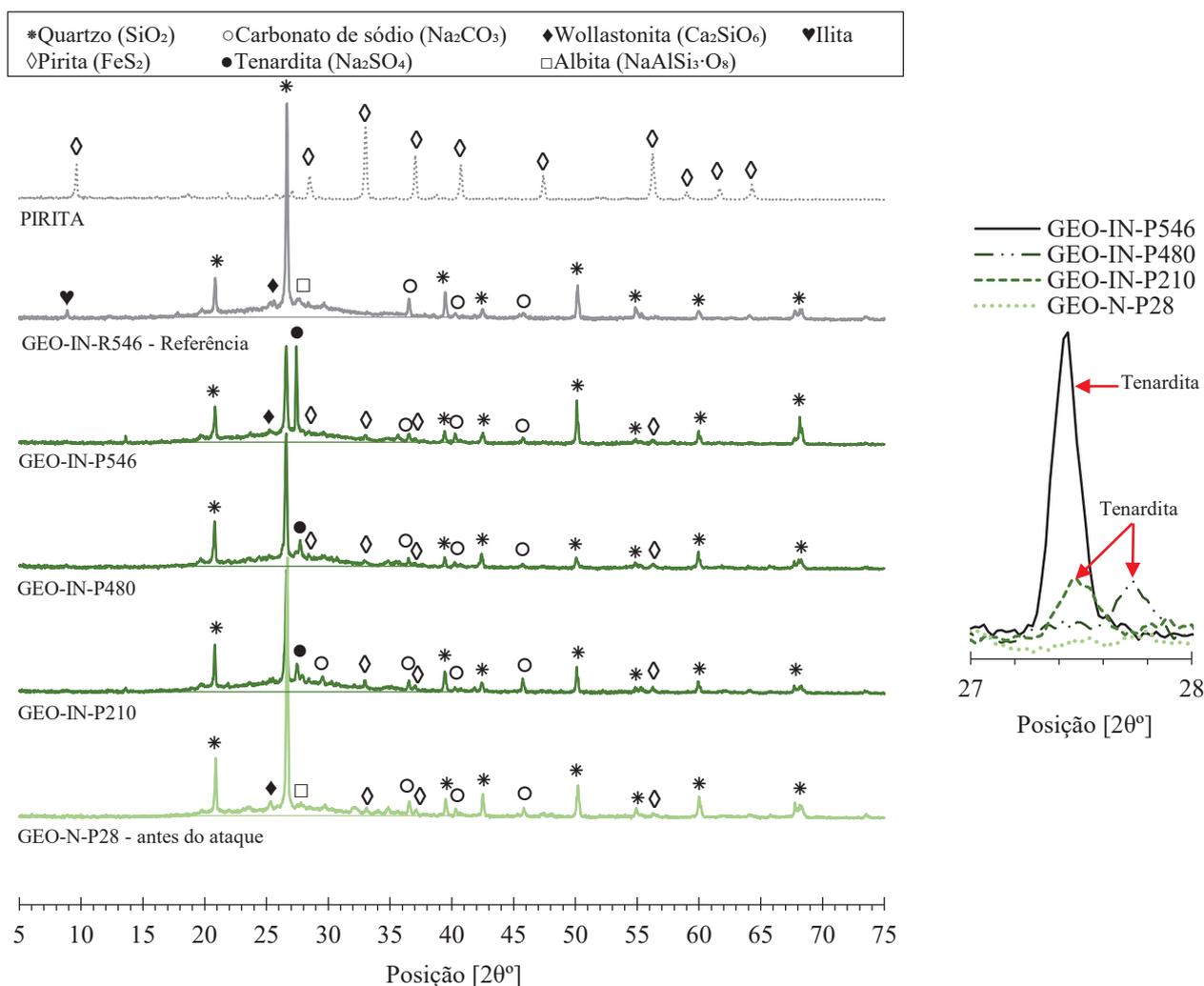
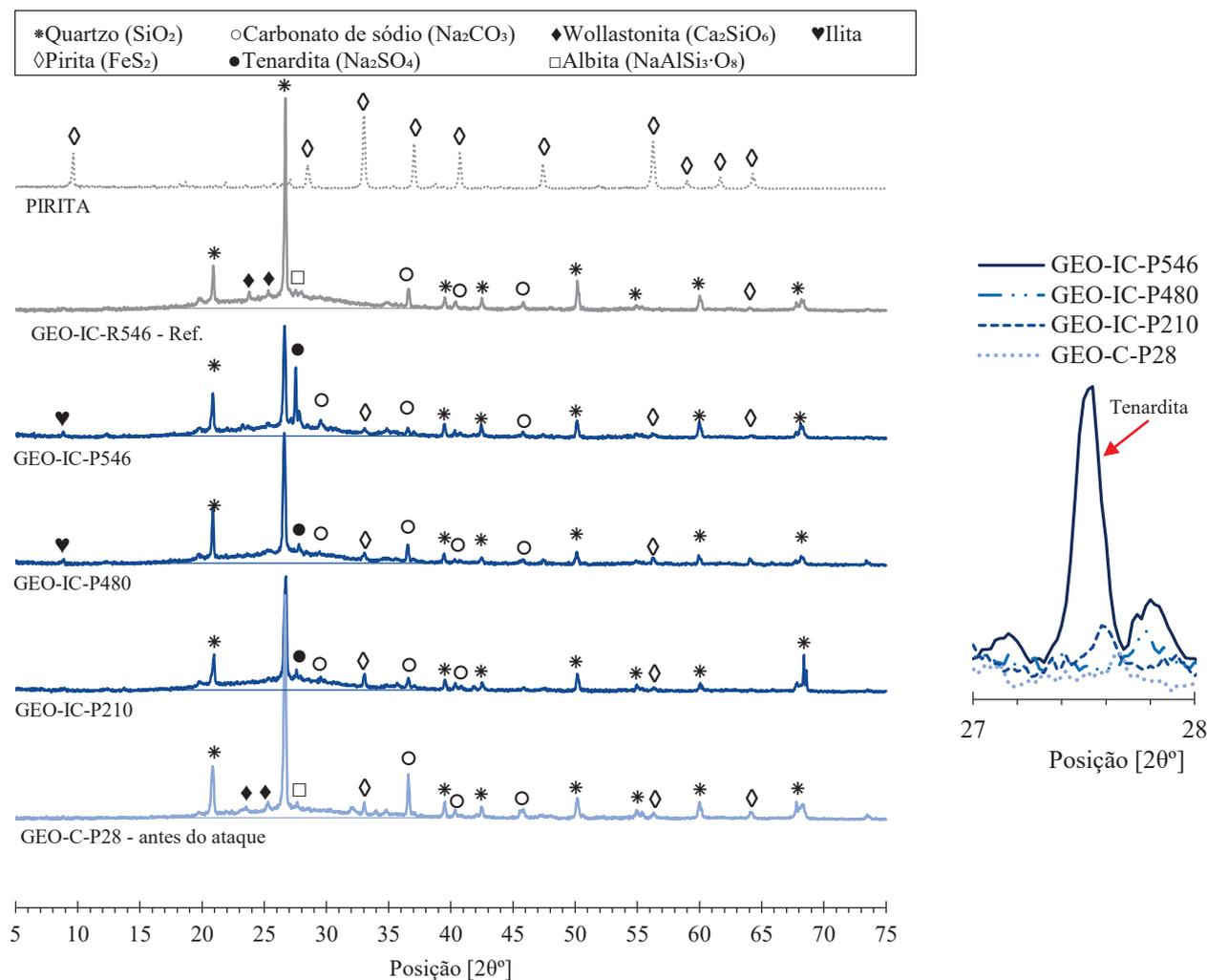


Figura 58- DRX dos concretos GEO - cura por carbonatação (com e sem pirita).



Nos concretos GEO-IN-P (cura convencional), a carbonatação mostrada no difratograma (Fig. 57) está associada à carbonatação durante a fase de preparação e secagem das amostras, devido à dificuldade de mantê-las totalmente sem contato com o ar, enquanto nos concretos GEO-IC-P (Fig. 58), os carbonatos são decorrentes também da cura por carbonatação. De acordo com Nielsen *et al.*, (2014), em sistemas com  $\text{pH} > 10,5$  (alcalinidade típica dos geopolímeros), a concentração dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonato) domina sobre os íons de  $\text{HCO}_3^-$  (bicarbonato), o que justifica a formação dos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nos materiais geopoliméricos e não os bicarbonatos de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ).

A fase cristalina de tenardita identificada nas DRX das Figuras 57 e 58 confirmam mais uma vez a oxidação da pirita mostrada na análise mesoestrutural (Fig. 47 e 48). A dissociação do  $\text{FeS}_2$  em meio alcalino ( $\text{pH} \approx 13$ ) lixivia os íons de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) e os sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Eq. 24 a 27); a reação entre os ânions sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e os cátions sódio ( $\text{Na}^+$ ) tende a formar o

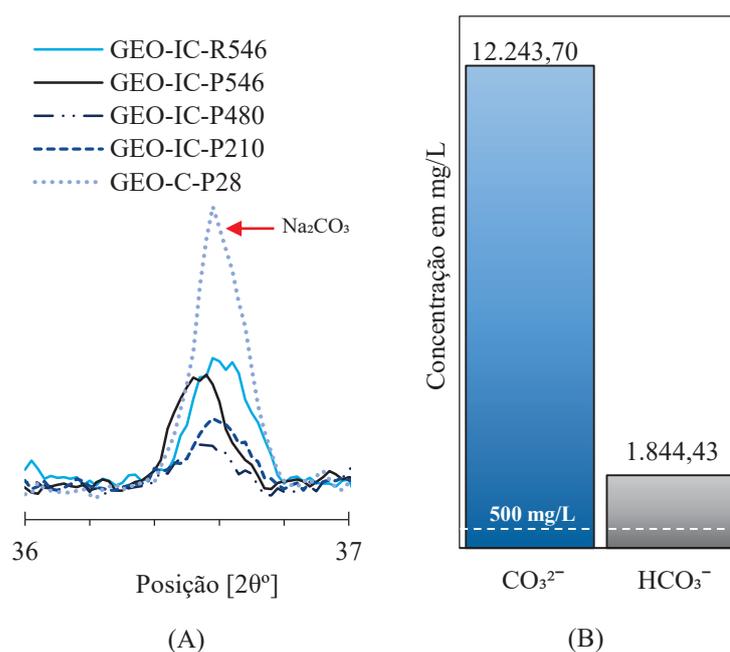
sulfato de sódio (tenardita) (VENYITE *et al.*, 2022; FRASSON; ROCHA, 2023). Além disso, algumas partículas de pirita não-reagidas encontradas nas análises de DRX, sugere a continuidade das interações químicas se os testes fossem prolongados.

De acordo com Aye, Oguchi e Takaya (2010), o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pode alternar entre as formas hidratada (mirabilita,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) e não-hidratada (tenardita,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Os cristais de tenardita precipitam durante a fase de secagem e dissolvem-se durante a imersão, criando uma solução altamente supersaturada para posterior recristalização da mirabilita (GERMINARIO; OGUCHI, 2022). Essas alternâncias volumétricas resultam em tensões internas nos materiais. A hidratação da tenardita pode implicar em aumento de volume de até 314% (PRICE, 2000).

Mesmo que as fases expansivas de tenardita/mirabilita tenha sido identificada nesta pesquisa, os corpos de prova geopolimérico não foram afetados durante 546 dias de exposição ao ataque interno por sulfatos. No entanto, foi comprovado por meio das análises microestruturais de que as reações expansivas foram instauradas nos concretos geopoliméricos e podem avançar com o passar do tempo de exposição.

Por outro lado, a DRX da Figura 59A mostra uma redução na intensidade do pico de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  do GEO-IC-P e GEO-IC-R curados por carbonatação, após imersão em água (de 28 para 546 dias). Essa diminuição é um indicativo da lixiviação dos carbonatos de sódio, conforme relatado por Pasupathy, Sanjayan e Rajeev (2021).

Figura 59 – Carbonatos de sódio. (A) DRX dos picos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (B) Teor de carbonatos e bicarbonatos.



Para confirmar a lixiviação dos carbonatos de sódio e disponibilidade na solução de armazenamento das amostras geopoliméricas curadas por carbonatação, um teste de alcalinidade da solução de água após 546 dias foi realizado usando o método “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*<sup>TM</sup>” descrito por Lipps, Braun-Howland e Baxter (2023). Os resultados mostrados na Figura 59B confirmam a presença do  $\text{CO}_3^{2-}$  (12.243,70 mg/L) e de uma pequena parcela de  $\text{HCO}_3^-$  (1.844,43 mg/L), o que indica a dissociação e lixiviação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para a solução. Portanto, como não houve a formação de precipitados nas amostras expostas aos sulfatos de sódio, esses íons ficaram dispersos na solução. A concentração de 12.243,70 mg/L de carbonatos encontrada nas análises está acima do valor máximo de 500 mg/L permitido para a água potável estabelecido pela Portaria n.º 5 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) e, portanto, comprova a lixiviação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Baseado nos resultados obtidos nesta seção, é importante observar que a lixiviação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mostrado na Figura 59B, não resultou na formação de novos produtos precipitados conforme análises visuais e microestruturais. Além disso, nenhuma mudança significativa na resistência à compressão, variação longitudinal e de massa dos corpos de prova geopolimérico ocorreu após 546 dias de exposição ao ataque interno por sulfatos, devido lixiviação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , formação da tenardita e das manifestações das reações álcali-agregado. Geralmente, as manifestações ocasionadas pelo ataque por sulfatos e RAA tende a aumentar com tempo de exposição e provocar a deterioração do material. Inicialmente os produtos expansivos são acomodados temporariamente nos poros e após o preenchimento, tensões internas são geradas resultando no desgaste do material, o que não ocorreu ao longo dos 546 dias de pesquisa.

#### 4.2.3 Efeito da cura por carbonatação no ISA induzidos pela pirita

Nesta seção, a influência da cura por carbonatação no ataque por sulfatos de origem interna são apresentadas na Figura 60. É demonstrado que a cura por carbonatação realizada nas amostras GEO-IC-R e GEO-IC-P (Fig. 60A e 60B, respectivamente) promoveu um deslocamento da curva em relação às amostras curadas convencionalmente (GEO-IN-R e GEO-IN-P), estatisticamente significativa para a idade de 546 dias conforme Tabela 18.

Figura 60 – Efeito da cura inicial na variação longitudinal dos GEO até 546 dias.

(A) Sem a pirita; (B) Com 10% de pirita.

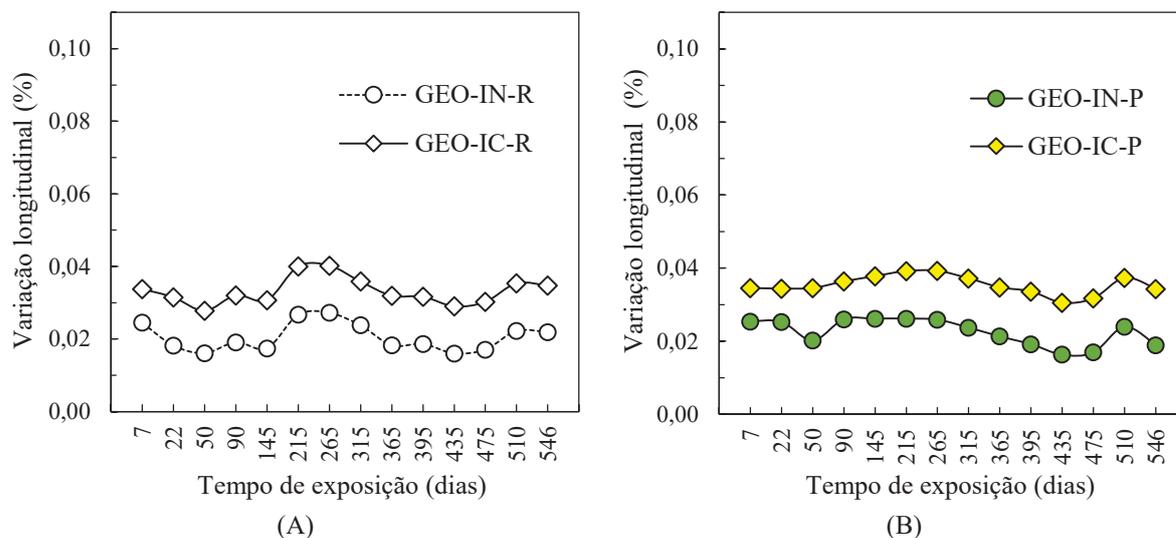


Tabela 18 - Influência da cura inicial na variação longitudinal dos GEO aos 546 dias.

Variação longitudinal linear (%) - ANOVA e teste Tukey			
Tipo de concreto	Média (%)	<i>p</i> -valor	Nível de significância
GEO-IN-R	0,022	0,003	Significativo
GEO-IC-R	0,035		
GEO-IN-P	0,019	0,002	Significativo
GEO-IC-P	0,034		

No entanto, é importante destacar que apesar do deslocamento dimensional mostrado graficamente para os concretos curados com CO<sub>2</sub> (GEO-IC-R e GEO-IC-P), sugerindo uma expansão superior para as amostras curadas convencionalmente (Fig. 60), a amplitude dos picos na fase saturada entre os geopolímeros de referência (GEO-IN-R e GEO-IC-R) e dos corpos de prova contaminados com a pirita (GEO-IN-P e GEO-IC-P) nas idades de 7, 265 e 546 dias de imersão em água são equivalentes, conforme mostrado na Tabela 19. Isso quer dizer que o desempenho dimensional dos concretos geopoliméricos mostrados pelas amplitudes foram praticamente iguais.

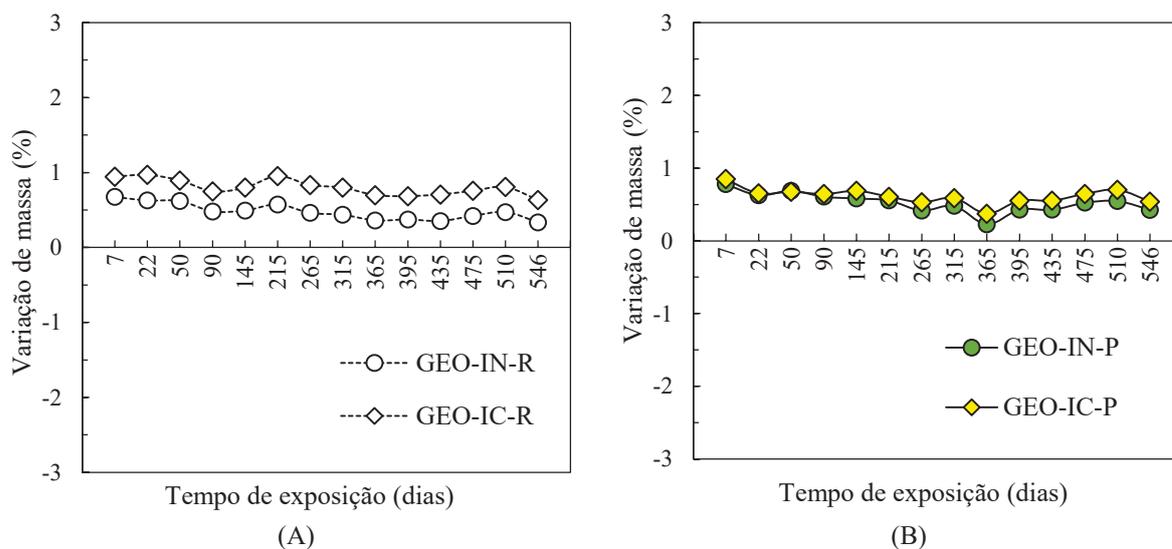
Tabela 19 - Amplitude dos picos de expansão aos 7, 265 e 546 dias.

Tipo de concreto	Amplitude, %		
	7 dias	265 dias	546 dias
GEO-IN-R	0,009	0,013	0,013
GEO-IC-R			
GEO-IN-P	0,009	0,013	0,016
GEO-IC-P			

Com relação a massa, a Figura 61 apresenta o efeito da cura inicial (convencional e por carbonatação) na variação média das massas dos concretos de referência (GEO-IN-R e GEO-IC-R) e com a inclusão de 10% de pirita (GEO-IN-P e GEO-IC-P) durante os ensaios. O acréscimo de massa registrado durante a fase saturada não superou 1% e foram praticamente constantes para todas os conjuntos de prismas até os 546 dias de testes. Esse resultado corrobora com a baixa expansão dessas amostras ( $< 0,10\%$ ) e reforça a hipótese de que a pirita não provocou danos significativos nos concretos geopoliméricos. A ausência de aumento de massa ao longo do tempo é um indicativo de que os produtos expansivos, como a tenardita e o gel RAA encontrados nas análises de DRX/MEV/EDS, não avançaram durante a exposição ao ataque interno por sulfatos até a idade testada.

Figura 61 - Variação de massa dos concretos geopolimérico até 546 dias.

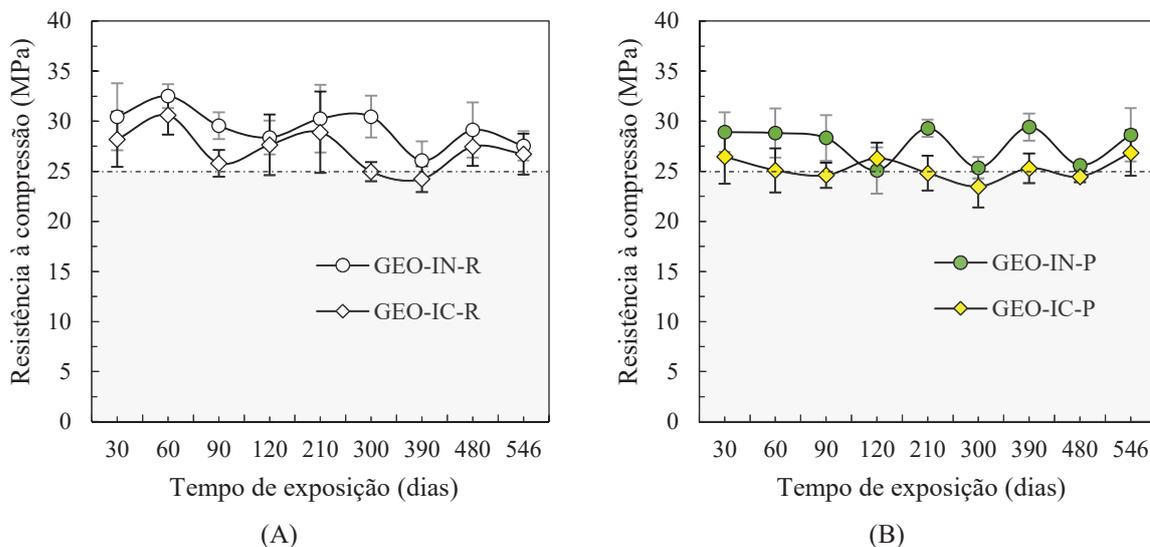
(A) Sem a pirita; (B) Com adição de 10% de pirita.



No que diz respeito à resistência à compressão, a Figura 62 apresenta a influência da cura por carbonatação nos diferentes tipos de concretos geopoliméricos. As análises estatísticas, para o nível de 5% de significância, permitem concluir que as resistências à compressão entre os concretos mostrados nas Figura 62A e 62B, não sofreram mudanças significativas entre o início dos ensaios (30 dias) ao término dos testes (546 dias) (dados disponíveis no ANEXO C). Portanto nenhum efeito positivo foi observado na resistência à compressão das amostras curadas por carbonatação ao longo da pesquisa de exposição ao ataque interno por sulfatos induzidos pela pirita.

Figura 62 - Resistência à compressão dos geopolímeros até 546 dias.

(A) Sem a pirita; (B) Com 10% de pirita.



#### 4.2.4 Análise comparativa do concreto GEO e CP no ataque interno por sulfatos

Nesta seção, uma análise comparativa da variação longitudinal, mudança de massa e resistência à compressão entre os concretos geopoliméricos e de cimento Portland são apresentadas. Em relação à mudança longitudinal dos exemplares de referência (sem a adição de pirita), percebe-se na Figura 63 que apenas os corpos de prova geopoliméricos GEO-IC-R apresentaram variação longitudinal superior ao limite de 0,03% recomendado para argamassas pela NBR 16697 (ABNT, 2018), cujo valor aos 546 dias foi significativamente maior do que o CP-IC-R conforme Tabela 20. O comportamento diferenciado dos geopolímeros de referência em relação aos concretos de cimento Portland é decorrente da própria natureza do material.

Figura 63 - Variação longitudinal linear dos GEO e CP até 546 dias.

(A) Cura por carbonatação; (B) Cura convencional.

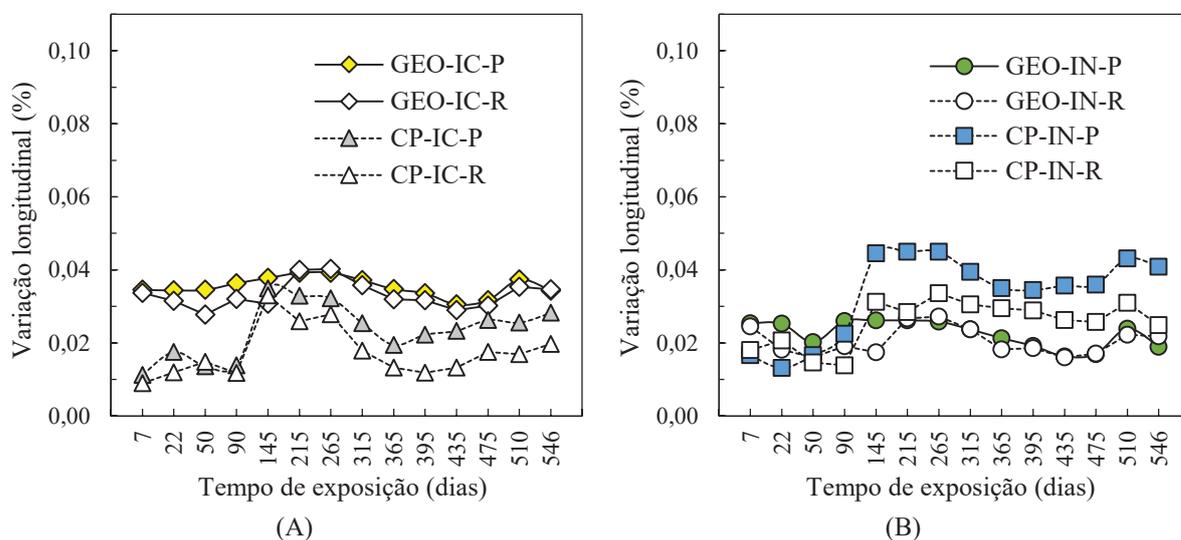


Tabela 20 – Comparação da variação longitudinal dos GEO e de CP aos 546 dias.

Variação longitudinal linear (%) - ANOVA e teste Tukey			
Tipo de concreto	Média (%)	<i>p</i> -valor	Nível de significância
GEO-IC-P	0,034	0,074	Não-significativo
CP-IC-P	0,028		
GEO-IC-R	0,035	0,002	Significativo
CP-IC-R	0,020		
GEO-IN-P	0,019	0,003	Significativo
CP-IN-P	0,041		
GEO-IN-R	0,022	0,279	Não-significativo
CP-IN-R	0,025		

A Figura 63A mostra que a pirita não causou alterações notáveis na variação longitudinal dos concretos geopoliméricos e de cimento Portland curados por carbonatação, enquanto mudanças importantes podem ser visualizadas nos concretos CP-IN-P na Figura 63B comparadas às amostras padrão. Nos cimentos Portland, a cura por carbonatação mitigou a expansão das amostras CP-IC-P e valores inferiores a 0,03% foram obtidos em grande parte das idades medidas. Nos concretos geopoliméricos, a cura por carbonatação não resultou em mudanças longitudinais que as diferenciasses das amostras padrão conforme ilustrado na Figura 63A e B.

Portanto, as análises de variância apresentadas na Tabela 20, confirmam que a incorporação da pirita intensificou significativamente a expansão das amostras de cimento Portland curadas convencionalmente (CP-IN-P). Expansões de 2,15 vezes maiores foram registradas nos CP-IN-P em relação aos valores encontrados nos GEO-IN-P, enquanto o desempenho dimensional dos corpos de prova CP-IC-P e GEO-IC-P (curados por carbonatação) foram similares após 546 dias de imersão em água a  $(40 \pm 1)$  C°.

Os padrões de DRX dos concretos de cimento Portland aos 28, 210 e 546 dias estão representados nas Figuras 64 e 65. Os halos amorfos são mostrados em todas as idades, indicando que o gel C-S-H não sofreu deterioração durante a exposição, assim como o N-A-S-(H) nos concretos geopoliméricos (Fig. 57 e 58). Picos característicos de Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), carbonatos de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), tenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), etringita ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) e gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) foram identificados no difratograma e estão de acordo com outras pesquisas (OLIVEIRA *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2022; PEREIRA *et al.*, 2023). A coexistência das fases de gipsita, etringita e tenardita confirmam a oxidação de parte do sulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ), já que os compostos de pirita não-reagido também foram localizados.

Figura 64 - DRX dos concretos de CP com pirita - cura convencional.

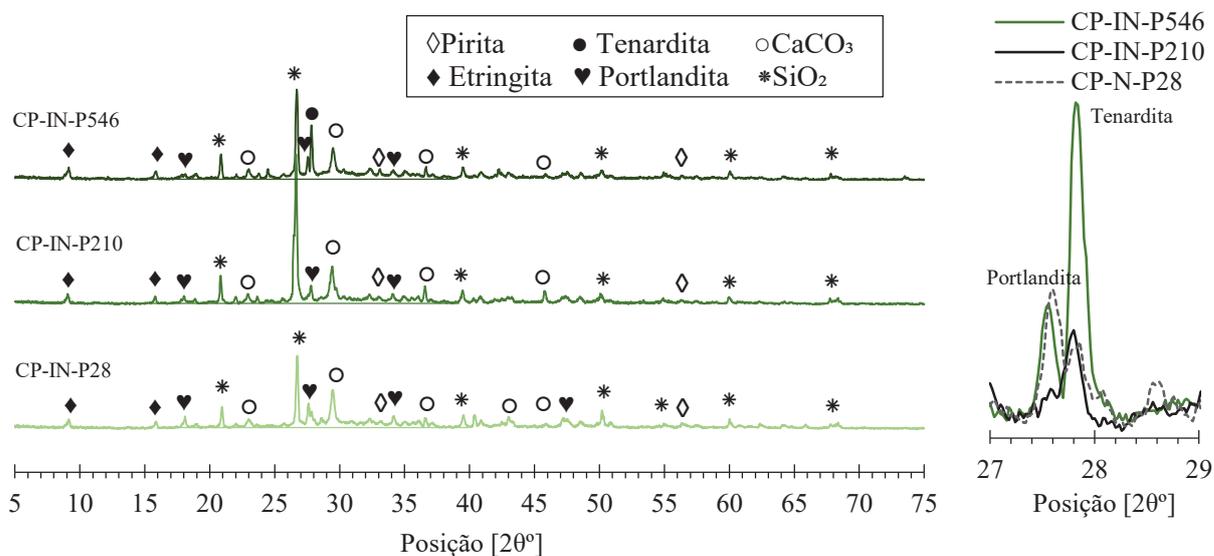
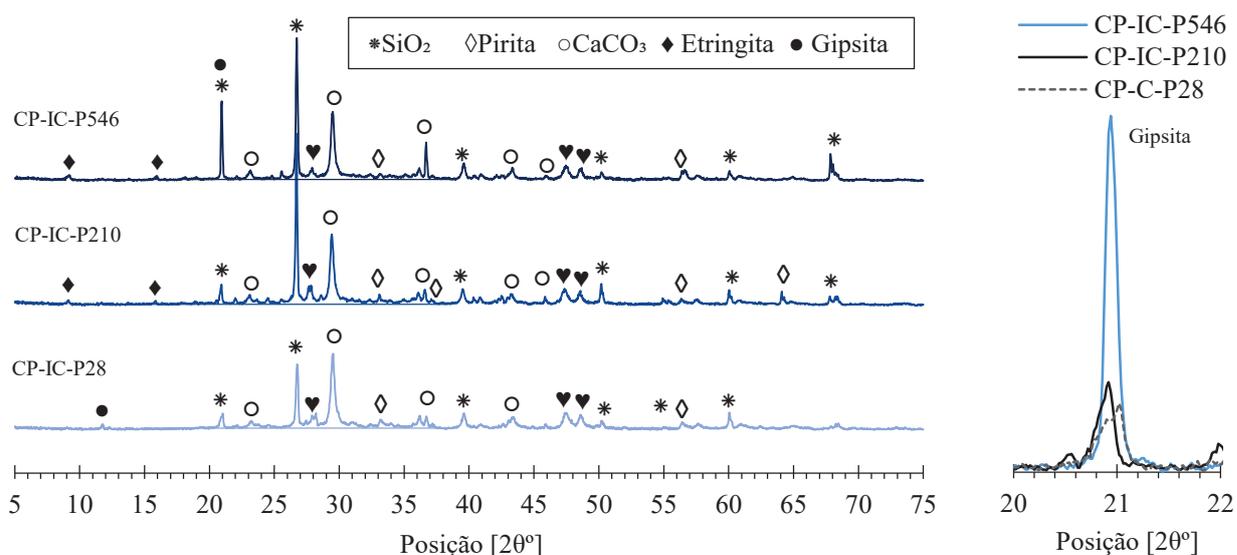


Figura 65 - DRX dos concretos de CP com pirita - cura por carbonatação.



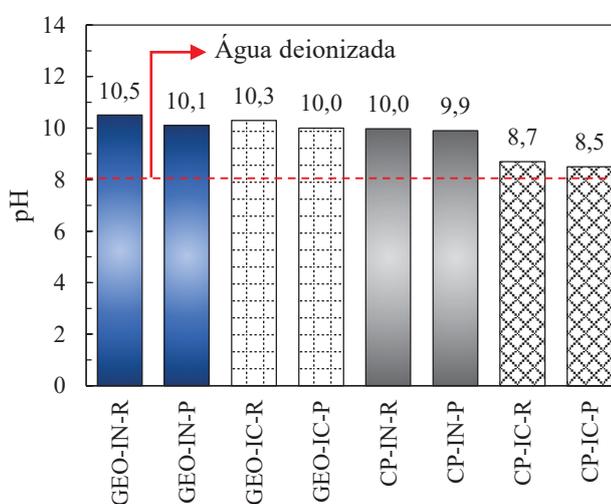
Nos concretos CP-IN-P curados convencionalmente (Fig. 64), a oxidação da pirita e a liberação do  $\text{SO}_4^{2-}$  resultou na formação da etringita secundária (conforme Eq. 34 a 37, 39 e 40) e da tenardita, o que justifica a maior expansão observadas nestas amostras (Fig. 63B). Nos concretos CP-IC-P curados por carbonatação, a etringita secundária e a gipsita (Eq. 30 e 38) foram identificadas no difratograma conforme a Figura 65, porém a tenardita não foi encontrada nestas amostras. Embora o pH na região superficial das amostras CP-IC-P tenha sido próximo de 11,9 logo após a cura por carbonatação (Fig. 34C), a oxidação da pirita e acidificação provocam a redução do pH (Equação 24) e pH inferior a 10,5 favorece a formação da gipsita

(PEREIRA, 2015). Ainda que os compostos expansivos de etringita e gipsita tenha sido localizado nas amostras CP-IC-P, as mudanças longitudinais foram menos afetadas do que as alterações registradas nos corpos de prova CP-IN-P com a presença da etringita e da tenardita.

A presença dos  $\text{CaCO}_3$  nos concretos CP-IC-P (Fig. 65) são resultantes da cura por carbonatação, enquanto os carbonatos encontrados nas amostras de referência CP-IN-P (Fig. 64) são decorrentes da carbonatação durante a preparação, face a dificuldade de mantê-los totalmente isoladas do ar atmosférico. Percebe-se ainda nas análises de DRX (Fig. 65) que os picos de calcita das amostras de cimento Portland curadas por carbonatação (CP-IC-P) foram mais estáveis do que os  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nos geopolímeros (Fig. 59A), confirmando que os  $\text{CaCO}_3$  são menos solúveis em água do que os  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  conforme relatado por Pasupathy, Sanjayan e Rajeev (2021).

Para verificar a propensão de lixiviação dos elementos químicos dos concretos geopolimérico e de cimento Portland expostos ao ataque interno por sulfatos, a Figura 66 apresenta os valores do pH medidos na solução de água de armazenamento dos corpos de prova depois de 546 dias (final da pesquisa). Em comparação com a água deionizada antes da imersão das amostras ( $\text{pH} \approx 8,0$ , linha tracejada da Fig. 66), todas as soluções apresentaram aumento nos valores de pH. Embora os testes de identificação e quantificação dos elementos químicos lixiviados não tenha sido realizado nesta pesquisa, os pHs mais altos nas soluções de água dos CP-IN-R e CP-IN-P é um indicativo da lixiviação de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e nos geopolímeros a lixiviação dos resíduos alcalinos (GEO-IN-R e GEO-IN-P), como o NaOH não-reagido (LAW *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2022).

Figura 66 - pH da solução dos concretos após 546 dias de testes.



Os valores de pH reduzidos nas amostras CP-IC-R e CP-IC-P (8,7 e 8,5, respectivamente), evidencia que a cura por carbonatação reduziu a suscetibilidade de lixiviação dos componentes químicos para a solução, a exemplo do  $\text{Ca(OH)}_2$ , devido a redução da porosidade superficial proveniente da formação dos  $\text{CaCO}_3$  discutido na seção 4.1.2 e mostrado na análise micro-CT (Tabela 13). Além disso, o conteúdo de  $\text{Ca(OH)}_2$  também é reduzido durante a cura por carbonatação conforme análise microestrutural apresentada Figura 38E (seção 4.1.1), já que o processo de reação consome parte dos  $\text{Ca(OH)}_2$  e outros compostos como o  $\text{C}_2\text{S}$  e  $\text{C}_3\text{S}$  para formar os  $\text{CaCO}_3$  (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011; HE *et al.*, 2016; ZHANG; CAI; SHAO, 2016). Nos materiais geopoliméricos, uma redução discreta ocorreu no valor do pH de 10,5 para 10,3 nos GEO-IC-R e de 10,1 para 10,0 nos GEO-IC-P, confirmando que uma pequena parcela dos poros foi modificada pela cura por carbonatação em função do aumento dos poros fechados apresentados na Tabela 13, seção 4.1.2.

É indicado em pesquisas anteriores (JANG; LEE, 2016; MO; ZHANG; DENG, 2016; ZHANG; CAI; SHAO, 2016; SHARMA; GOYAL, 2018, PAN *et al.*, 2019; ZHANG; SHAO, 2019; LIU *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021) que a cura por carbonatação reduz a porosidade e a permeabilidade em componentes de cimento Portland por meio dos  $\text{CaCO}_3$ . Durante as reações, o  $\text{CaCO}_3$  é produzido por meio da difusão e reação de  $\text{CO}_2$  com os produtos do cimento Portland (Eq. 8 a 12), enquanto a difusão de  $\text{CO}_2$  reage com os ativadores alcalinos dos materiais geopoliméricos e produz o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Eq. 18 a 23). Embora a presença dos carbonatos de sódio não tenha melhorado significativamente as propriedades dimensionais do concreto geopolimérico, as expansões dos prismas geopolimérico e de cimento Portland foram próximas ou ligeiramente superiores a 0,03% preconizado pela NBR 16697 (ABNT, 2018) e inferiores a 0,10% (ASTM C1012, 2018), o que representa boa estabilidade dimensional ao ataque interno por sulfatos dos concretos avaliados. Essas normas são recomendadas para testes em argamassas, porém usadas como referência nesta pesquisa devido à ausência de testes padronizados para concretos.

Em contrapartida, a Figura 67 apresenta o efeito da incorporação da pirita na variação de massa dos concretos geopoliméricos e de cimento Portland. O ganho de massa significativo observado nos concretos CP-IC-P e CP-IN-P (Fig. 67A e 67B, respectivamente) em relação aos geopolímeros conforme Tabela 21, evidencia que os componentes de cimento Portland foram mais afetados pela pirita do que os concretos geopoliméricos. Os aumentos de massa observado nos concretos de cimento Portland são decorrentes da formação da tenardita, gipsita e etringita identificadas nas análises microestruturais mostradas anteriormente (Fig. 64 e 65), inclusive dos hidróxidos de ferro decorrentes da oxidação da pirita.

Figura 67 - Comparativo da variação de massa dos GEO e de CP até 546 dias.

(A) Cura por carbonatação; (B) Cura convencional.

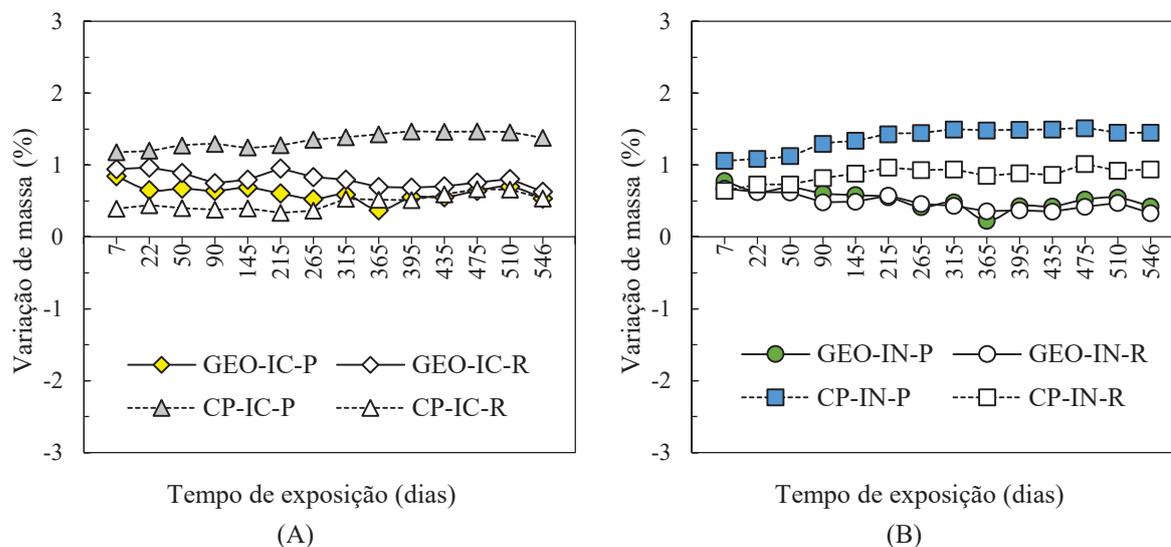


Tabela 21 - Análise comparativa da variação de massa dos GEO e CP aos 546 dias.

Variação de massa (g) - ANOVA e teste Tukey			
Tipo de concreto	Média (g)	<i>p</i> -valor	Nível de significância
GEO-IC-R	0,63	0,143	Não-significativo
CP-IC-R	0,54		
GEO-IC-P	0,54	0,000	Significativo
CP-IC-P	1,38		
GEO-IN-R	0,33	0,001	Significativo
CP-IN-R	0,94		
GEO-IN-P	0,42	0,000	Significativo
CP-IN-P	1,45		

É possível observar ainda que a cura por carbonatação nos concretos de cimento Portland (CP-IC-P) não restringiu o aumento de massa durante o ataque interno por sulfatos. Portanto, a selagem superficial promovida pelos  $\text{CaCO}_3$  não resultou em melhorias na avaliação de mudança de massa ao longo da exposição. Nos concretos geopoliméricos, a cura por carbonatação se mostrou indiferente no teste de ganho/perda de massa, assim como foi observado na avaliação o comprimento longitudinal (Fig. 63).

Para completar as análises comparativas entre os concretos geopolimérico e de cimento Portland, a Figura 68 apresenta os valores das resistências à compressão obtidos ao longo de 546 dias de testes. Além disso, a análise de variância (para o nível de 5% de significância) entre o início (30 dias) e o término dos ensaios experimentais (546 dias) é apresentada na Tabela 22.

Figura 68 - Resistência à compressão dos GEO e de CP até 546 dias.

(A) Cura convencional: (B) cura por carbonatação.

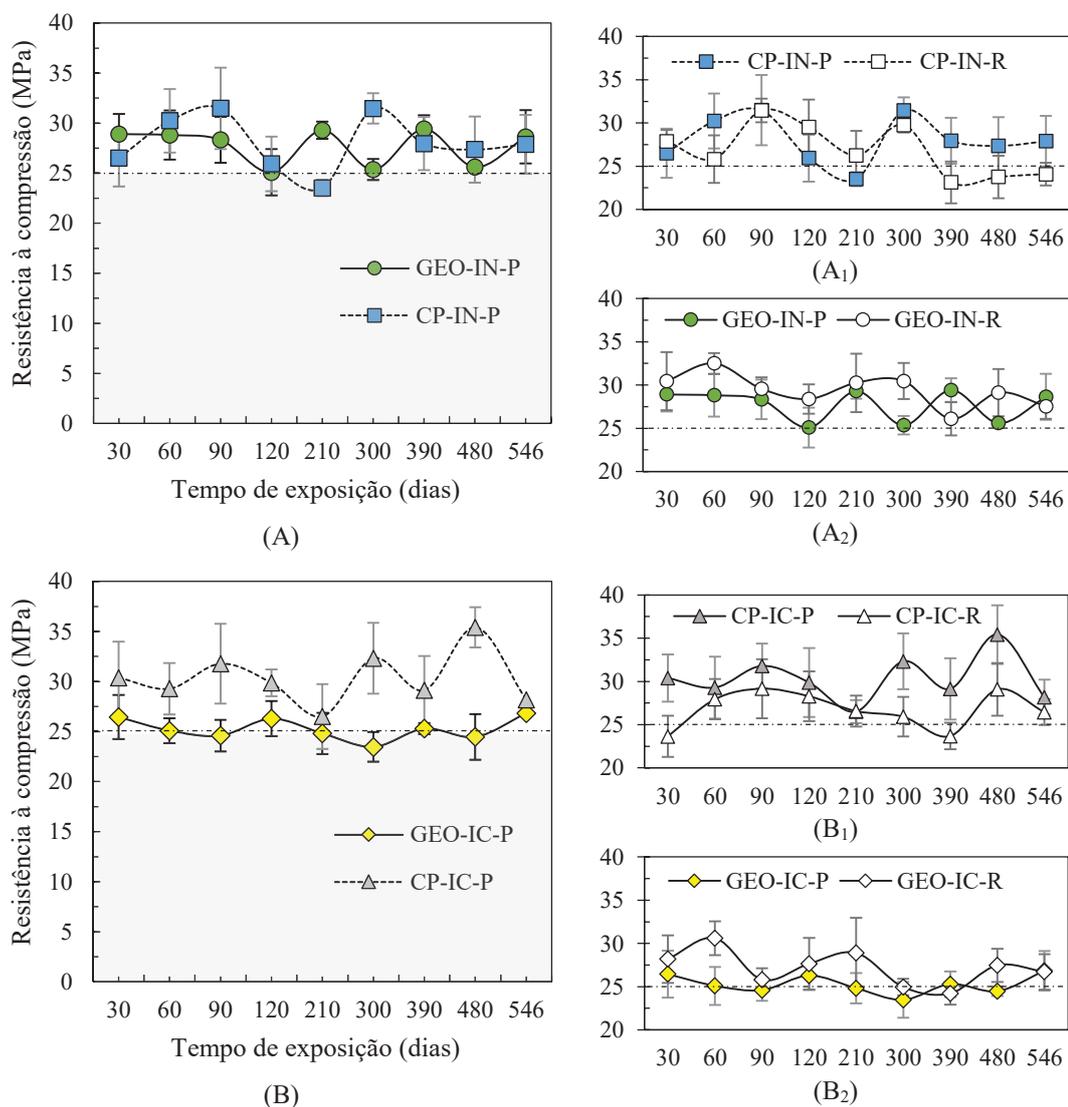


Tabela 22 - Resistência à compressão dos GEO e CP aos 30 e 546 dias.

Tipologia	Resistência à compressão (MPa)		Variação (%)	Análise de variância $p$ -valor	Nível signif.	Análise de variâncias entre os concretos $p$ -valor			
	30 dias	546 dias				30 dias	Nível Signif.	546 dias	Nível Signif.
GEO-IN-P	28,92	28,63	+1,00	0,869	NS	0,215	NS	0,720	NS
CP-IN-P	26,52	27,89	+5,17	0,525	NS				
GEO-IC-P	26,45	30,39	+14,90	0,832	NS	0,086	NS	0,415	NS
CP-IC-P	26,84	28,17	+4,96	0,241	NS				
GEO-IN-R	30,45	27,54	-9,56	0,162	NS	0,202	NS	0,012	S
CP-IN-R	27,88	24,09	-13,59	0,006	S				
GEO-IC-R	28,19	26,71	-5,25	0,421	NS	0,047	S	0,847	NS
CP-IC-R	23,64	26,46	+11,93	0,096	NS				

S=significativo; NS=Não-significativo.

Embora os resultados das resistências à compressão tenham mostrados oscilações ao longo das idades medidas, a Tabela 22 revelou que a pirita não afetou significativamente a resistência à compressão dos concretos geopolimérico e de cimento Portland até a idade testada. Além disso, resistências à compressão equivalentes foram observadas entre os concretos geopoliméricos contaminados com a pirita (GEO-IN-P e GEO-IC-P) e o concretos de cimento Portland (CP-IN-P e CP-IC-P) nas mesmas condições de ensaio e idade.

Ainda que diferenças importantes nas resistências à compressão dos concretos investigados não tenha sido observado aos 546 dias de exposição aos sulfatos induzidos pela pirita, nos cimentos Portland, as Figuras 67A<sub>1</sub> e 67B<sub>1</sub> sugerem que as flutuações indicadas pelos picos de resistência superior às amostras não contaminadas por pirita são decorrentes do ataque interno por sulfatos.

A colmatação dos poros pelas fases expansivas de etringita, gipsita e tenardita não foram encontradas nos fragmentos de concreto pela análise de MEV, contudo, é indicado na literatura (DOBROVOLSKI *et al.*, 2021; PEREIRA *et al.*, 2023) que o ataque por sulfatos de origem interna produz ciclos de refinamento temporário dos poros seguido de fissuração até a desintegração do componente cimentício. Esses ciclos de aumento e redução da resistência à compressão evidenciam que as fases expansivas estão em progressão nos concretos de cimento Portland (apoiado nos testes de variação longitudinal e de massa), sendo menos notáveis nos concretos geopolimérico conforme Figuras A<sub>2</sub> e B<sub>2</sub>.

#### 4.2.5 Considerações a respeito do ataque interno por sulfatos

Esta seção apresentou a influência da cura por carbonatação nos concretos geopoliméricos, à base de metacaulim, contaminados com pirita e comparou com o desempenho dos concretos de cimento Portland e exemplares de referência (não-carbonatados e sem adição de pirita). Em geral, nenhum dano superficial, como fissuração e desprendimento de partículas, foi observado nos corpos de prova de concreto geopolimérico contaminados com a pirita, enquanto nos componentes de cimento Portland, resíduos de concreto foram deixados no fundo dos recipientes depois de 546 dias de testes.

As análises mesoestrutural e microestrutural identificaram a oxidação da pirita nos concretos geopolimérico e de cimento Portland contaminados com o sulfeto de ferro, ao passo que as manifestações típicas de RAA também foram encontrados em todas as amostras investigadas. O método prescrito pela NBR 15577-4 (ABNT, 2018) para avaliar o potencial das reações álcali-agregados não foi adequado para testar a reatividade do agregado miúdo em

materiais geopoliméricos. Além disso, a contribuição da RAA nas propriedades dos geopolímeros e de cimento Portland não foi avaliada nesta pesquisa, pelo fato do agregado miúdo e as proporções usadas serem as mesmas para todas as misturas.

A dissociação dos sulfetos de ferro resultou na liberação dos ânions de  $\text{SO}_4^{2-}$  originou o sulfato de sódio cristalizado, conhecido como tenardita, independentemente dos corpos de prova geopoliméricos ter sido curados por carbonatação ou pelo método convencional. Nos cimentos Portland, fases de etringita secundária e gipsita foram identificadas nas amostras curadas por carbonatação, enquanto nas amostras com a cura convencional, cristais de etringita e tenardita foram encontradas nas análises microestruturais.

No geral, expansões inferiores 0,10% (ASTM C1012, 2018) foram encontradas em todos os conjuntos de prismas submetidos ao ataque interno por sulfatos e valores inferiores ou ligeiramente superiores a 0,03% referenciado pela NBR 16697 (ABNT, 2018) também foram registrados. O ganho de massa das amostras geopoliméricas foram inferiores a 1%, enquanto nos concretos de cimento Portland o ganho atingiu cerca de 1,5%. Apesar das mudanças dimensionais e ganho/perda de massa, as resistências não foram afetadas significativamente, atribuído a presença dos géis N-A-S-(H) e C-S-H encontrados em todas as idades testadas, o que contribuiu para o bom desempenho mecânico após 546 dias de exposição aos sulfatos.

A cura por carbonatação não melhorou as propriedades do concreto geopolimérico avaliadas nesta pesquisa. A lixiviação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , demonstrado por meio da análise de alcalinidade da água de imersão, não resultou em novos produtos precipitados. O aumento no valor pH da solução de imersão após 546 dias de testes, atribuídos à lixiviação dos componentes geopoliméricos (embora não testado nesta pesquisa), forneceu fortes evidências da lixiviação dos elementos químicos durante a imersão em água. Além do mais, pHs pouco menores às amostras não-carbonatadas foram registradas nos corpos de prova carbonatados, justificado pela menor disponibilidade de álcalis livres e pela redução da porosidade.

Portanto, a cura por carbonatação realizada nos concretos geopolímeros, à base de metacaulim, não resultou em melhorias nas propriedades dimensionais, variação de massa e de resistência à compressão ao longo da exposição ao ataque por sulfatos de origem interna. Além disso, a cura por carbonatação não inibiu a formação de fases expansivas como a tenardita e, por essa razão, o método não é recomendado para aplicações práticas nas condições de exposição aos sulfatos induzidos pelos sulfetos de ferro.

### 4.3 ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS

Nesta seção, as mudanças longitudinais, variação de massa e a resistência à compressão dos corpos de prova de concreto geopolimérico e de cimento Portland foram monitorados durante 546 dias de imersão em solução de água deionizada (GEO-EN-R e GEO-EC-R), sulfato de sódio (GEO-EN-S e GEO-EC-S) e sulfato de magnésio (GEO-EN-M e GEO-EC-M). As amostras imersas em água foram usadas como referência para obtenção dos valores resultantes, conforme sugere a NBR 13583 (ABNT, 2014). Estes ensaios buscaram verificar se a cura por carbonatação poderia inibir ou reduzir o ataque externo por sulfatos de sódio e de magnésio. Os resultados das medições e do tratamento estatístico detalhados estão disponíveis nos Anexos D, E e F deste trabalho.

#### 4.3.1 Aspecto físico dos geopolímeros após exposição aos $\text{Na}_2\text{SO}_4$ e $\text{MgSO}_4$

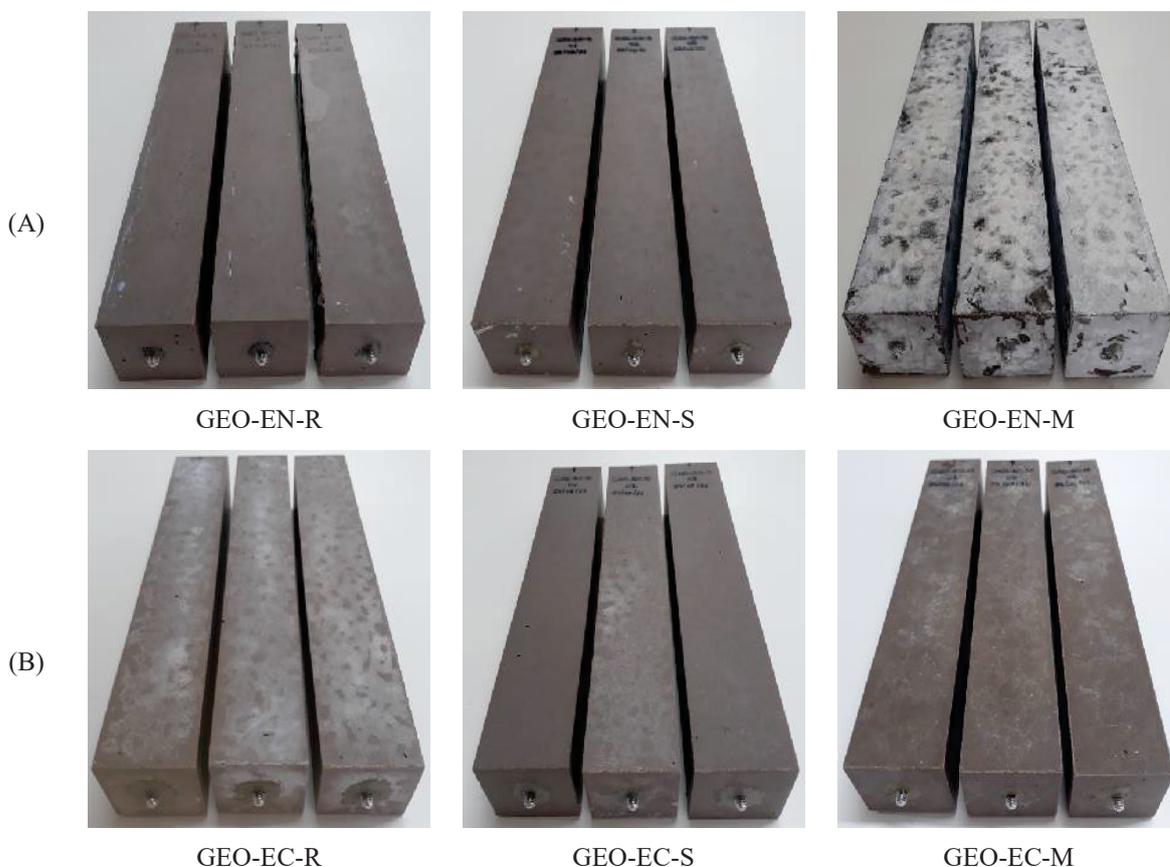
Os corpos de prova de concreto geopolimérico foram inspecionados visualmente ao longo do tempo para identificação das mudanças físicas e desgastes aparentes. A Figura 69 exhibe todas as tipologias cúbicas dos concretos usados para testar a resistência compressão e a Figura 70 apresenta o aspecto visual dos seis conjuntos de prismas curados convencionalmente (Fig. 70A) e curados por carbonatação (Fig. 70B). Percebe-se que ao final de 546 dias de testes, todos os corpos de prova estavam íntegros e sem danos aparentes. Portanto, nenhuma alteração física externa foi encontrada nos corpos de prova geopolimérico, tais como: fissuras, desprendimento de partículas ou lascamento superficial de concreto.

Figura 69 - Aparência física dos cubos geopoliméricos aos 546 dias.



Figura 70 - Aparência física dos prismas geopoliméricos aos 546 dias.

(A) Cura convencional; (B) Cura por carbonatação.



Apesar da ausência de deteriorações aparente nos corpos de prova mostrados nas Figuras 69 e 70, compostos químicos precipitados se formaram nas superfícies externas dos concretos geopoliméricos GEO-EN-M e GEO-EC-M durante a exposição aos  $MgSO_4$ . A aparência física e tátil dos compostos formados nos espécimes curados por carbonatação e nos corpos de prova curados convencionalmente foram diferentes. Essas ocorrências estão discutidas na seção 4.3.2.

Na região interna das amostras geopoliméricas (nível mesoestrutural), as manifestações da reação álcali-agregado foram encontradas em todos os corpos de prova usando um estereomicroscópio Bioptika L20 com ampliação de até 5 vezes, conforme ilustrado na Figura 71. A análise por EDS realizada na área alaranjada sinalizada na Figura 72, identificou os elementos químicos Si, O e Na que foi atribuído nesta pesquisa ao gel de sílica decorrente da RAA, confirmando a reatividade entre o agregado miúdo e os álcalis do cimento geopolimérico.

Figura 71 - Aspecto visual da região interna dos GEO após 546 dias.

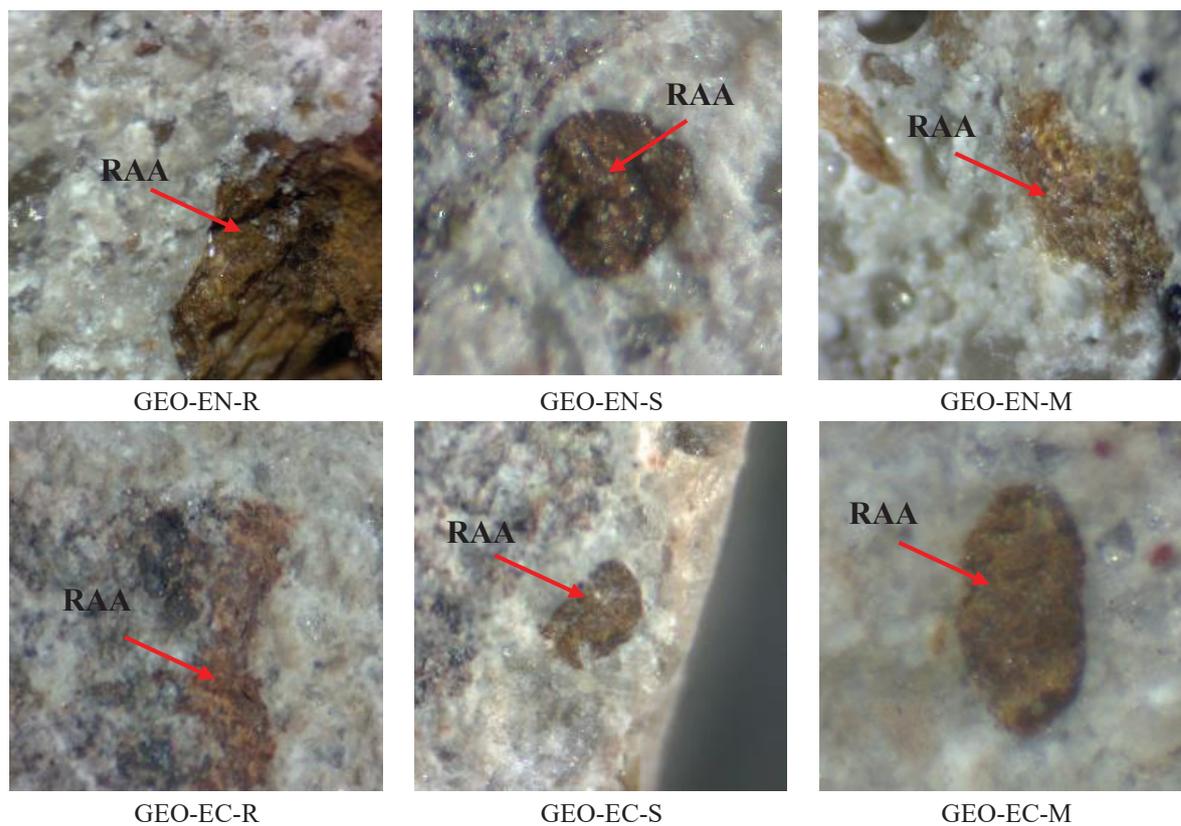
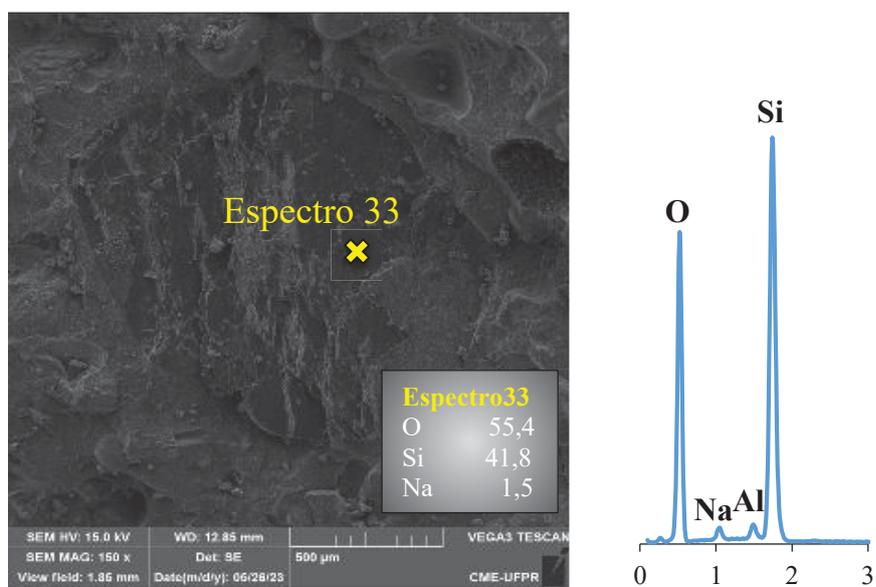


Figura 72 – MEV/EDS do concreto geopolimérico após 546 dias - RAA.



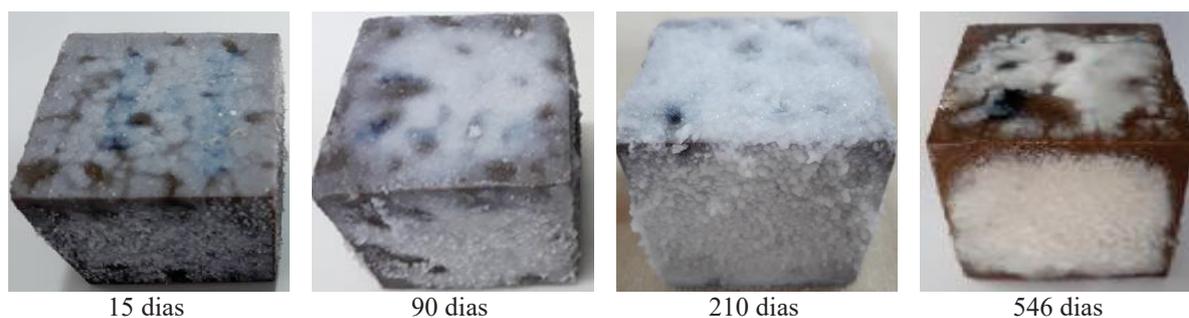
#### 4.3.2 Efeito da cura por carbonatação no ataque por sulfatos de magnésio

Nesta parte da pesquisa, os efeitos da cura por carbonatação durante o ataque por sulfatos de magnésio são apresentados. Nos concretos GEO-EN-M, uma camada branca, espessa e mole se formou em todas as faces das amostras, conforme ilustrado na Figura 73. A evolução da massa esbranquiçada originada na superfície dos espécimes GEO-EN-M é apresentada na Figura 74. Essa substância teve início com o surgimento de pequenas partículas moles que se espalhou de forma generalizada em todas as faces das amostras a partir dos 15 dias de exposição aos sulfatos de magnésio. Aos 90 dias, o composto, com aspecto fofo e extremamente liso ao serem tocados, já cobria grande parte da superfície dos cubos e prismas. Depois de 210 dias, aproximadamente, a camada envolveu completamente a região superficial das amostras e reteve muita água entre a massa pegajosa. A partir dos 210 dias, o composto começou a regredir gradualmente e algumas partes se desprenderam parcialmente das superfícies até os 546 dias, reduzindo a camada gelatinosa. Durante o experimento, nenhum resíduo de concreto foi encontrado no fundo dos recipientes dessas amostras e a coloração da solução estava límpida e clara.

Figura 73 – Resíduo formado na superfície dos concretos GEO-EN-M.

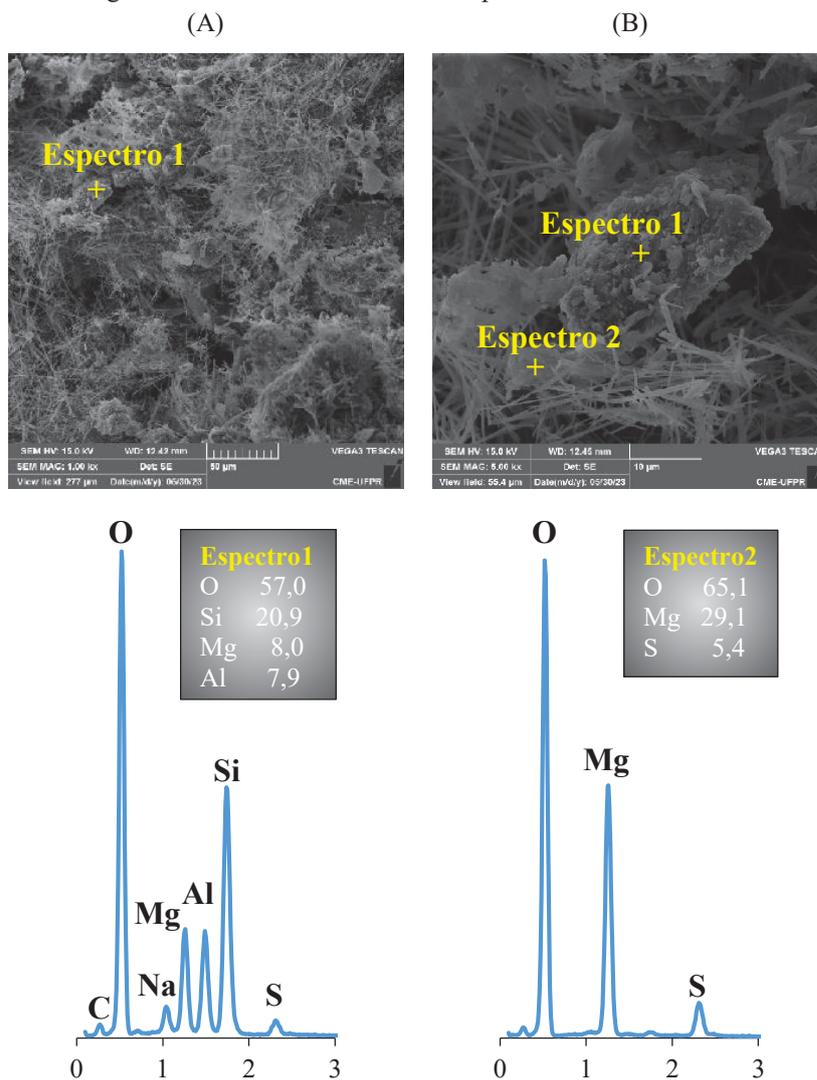


Figura 74 - Evolução do resíduo formado nos GEO-EN-M até 546 dias.



A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) do gel formado na superfície dos concretos GEO-EN-M estão ilustrados na Figura 75. Os maiores picos de O, Si, Al e Mg, indicados na Figuras 75A e 75B (espectro 1), sugere a formação do gel de aluminossilicato de magnésio hidratado (M-A-S-(H),  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Além desse composto, a presença dos elementos de O, Mg e S na Figura 75B (espectro 2) indica fases similares a caminita ( $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ ).

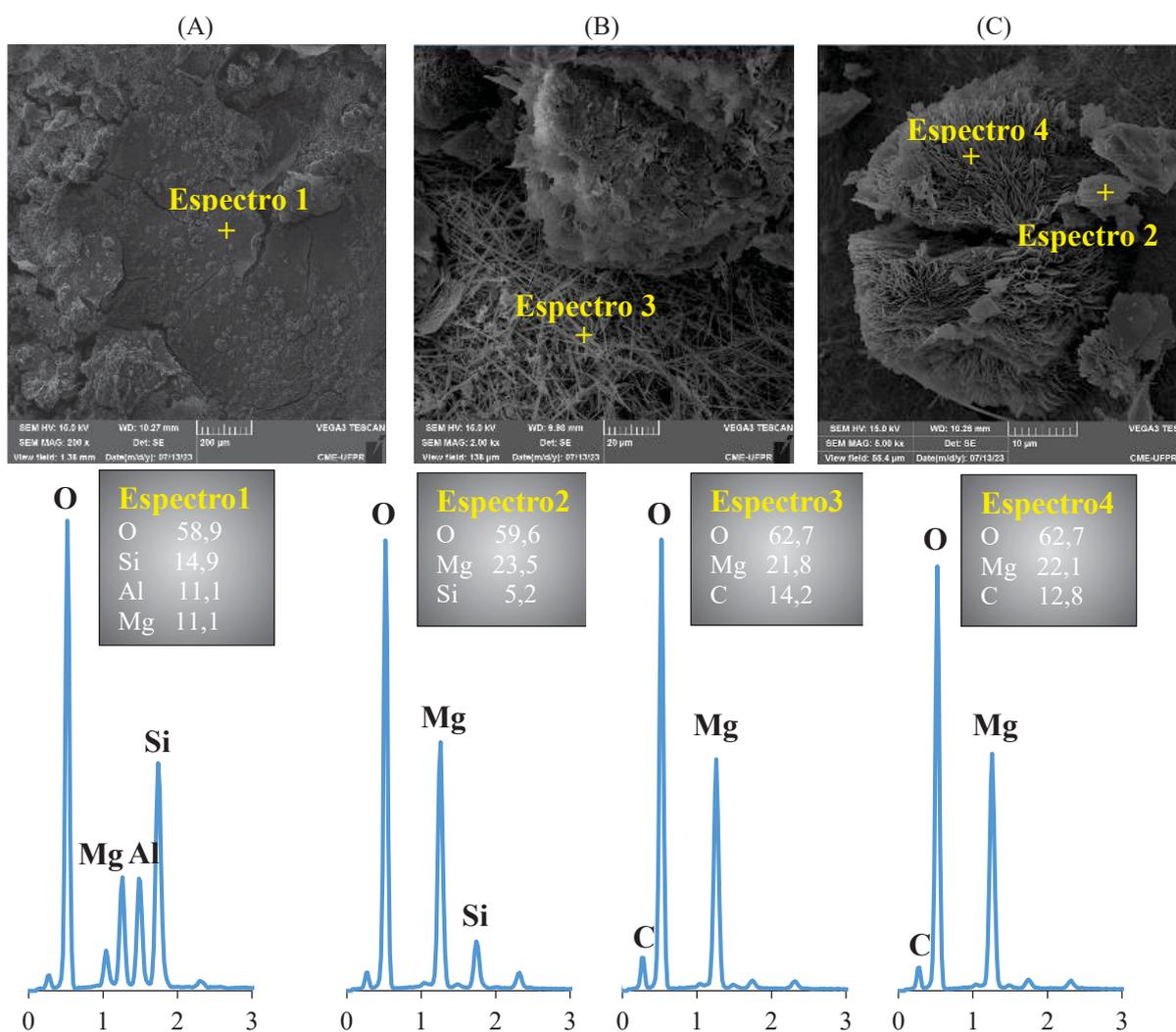
Figura 75 – MEV/EDS do resíduo superficial do GEO-EN-M.



Imagens de MEV/EDS complementares das amostras GEO-EN-M são exibidas também na Figura 76. Além da formação do M-A-S-(H) ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (Fig. 76A), picos com indicativo dos elementos Mg, Si e O foram atribuídos ao M-S-H ( $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), conforme Figura 76C (espectro 2). Nota-se que apesar dessas amostras não terem sido tratadas com  $\text{CO}_2$ , dois tipos de carbonatos de magnésio se formaram nas superfícies dos concretos

GEO-EN-M depois de retirados da solução de sulfato de magnésio. De acordo com Sun *et al.* (2015), os  $MgCO_3$  tem forma de agulhas (Fig. 76B), mas podem ser modificados para o composto  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$  e mudar a morfologia para cristais semelhantes a pétalas de rosa (Fig.76C, espectro 4). Portanto, a coexistência do gel M-S-H associado ao M-A-S-(H) e a caminita originou a substância “pegajosa” mostrada nas Figuras 73 e 74.

Figura 76 – MEV/EDS do concreto GEO-EN-M - superfície.  
(A), (B), (C) resíduo superficial.

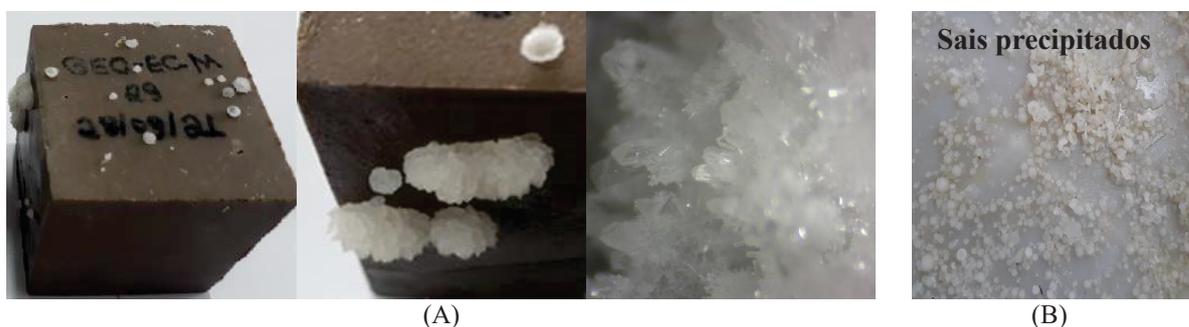


Dessa forma, durante a preparação das amostras para as análises, os cátions  $Mg^{2+}$  reagiram com o  $CO_2$  atmosférico formando os carbonatos que se misturaram aos géis de M-A-S-(H),  $Mg_3(SO_4)_2(OH)_2$  e M-S-H oriundos do ataque por sulfatos conforme ilustrado no EDS da Figura 76. A fonte de Si para a formação do M-S-H pode ter sido lixiviada do  $Na_2SiO_3$  (ativador alcalino) ou da dissolução das partículas não-reagidas do metacaulim ou ainda da própria estrutura do N-A-S-(H). O Al e Si são os principais componentes estruturais do N-A-

S-(H) e a lixiviação desses elementos pode causar alterações na estrutura do material (PHAIR; VAN DEVENTER; SMITH, 2004; CHOI; YANG, 2013; SUN; VOLLPRACHT, 2020).

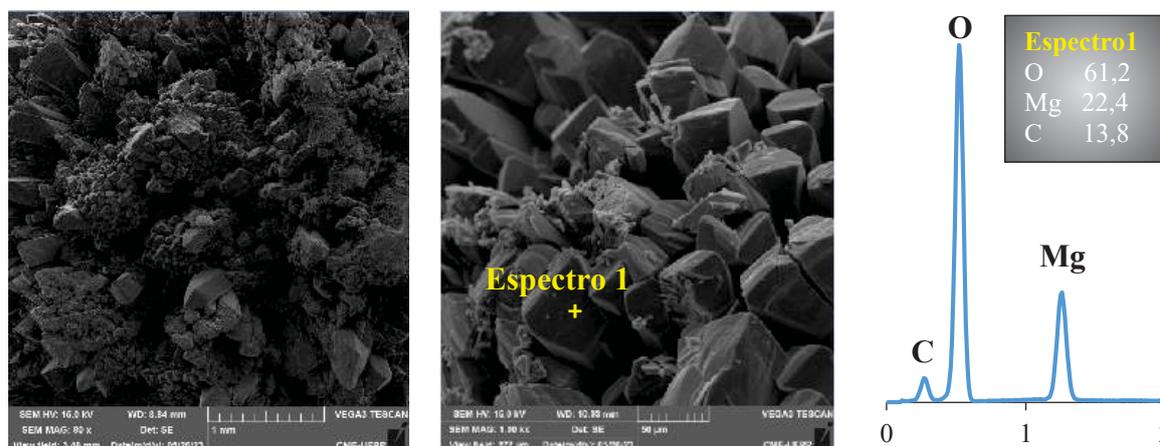
Por outro lado, nos concretos GEO-EC-M, cristais similares a “sais” surgiram em pontos isolados da superfície (Figura 77). Os “sais” precipitados tinham coloração branca, aspecto rígido e áspero (Fig. 77A). A formação desse composto iniciou após duas semanas de exposição aos  $MgSO_4$  e ocorreu de forma pontual nas faces do concreto. Na sequência, alguns dos precipitados aumentaram de volume até cerca de 90 dias e começaram a se desprender voluntariamente das amostras. As partículas soltas foram depositadas no fundo do recipiente e exigiu grande esforço físico para a raspagem e remoção dos resíduos (Fig. 76B). A produção dos “sais” e desprendimentos simultâneos foram mais intensos até os 120 dias e em seguida reduzidos abruptamente. Aos 210 dias poucos cristais foram observados no fundo do recipiente e a partir dessa idade nenhum precipitado foi encontrado na superfície das amostras GEO-EC-M até o final dos ensaios (546 dias).

Figura 77 - Resíduo gerado na superfície dos GEO-EC-M exposto aos  $MgSO_4$ .  
(A) Sal precipitado; (B) resíduo depositado no fundo do recipiente de armazenamento.



A Figura 78 apresenta a análise microestrutural realizada por MEV/EDS do resíduo coletado na superfície dos corpos de prova dos concretos curados por carbonatação (GEO-EC-M). A presença do O, Mg e C revela a formação dos carbonatos de magnésio ( $MgCO_3$ ). No entanto, não é possível distinguir se esta fase de carbonato estava ligada ou não em alguma molécula de água ( $MgCO_3 \cdot nH_2O$ ), já que a precipitação ocorreu em meio aquoso e podem existir vários tipos de carbonato de magnésio (SUN *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2020a; ZHANG; WANG; HE, 2023). Portanto, a cura por carbonatação resultou na formação de diferentes produtos de reação quando imersos em solução de  $MgSO_4$  como mostrado nas análises microestruturas.

Figura 78 - Micromorfologia do GEO-EC-M - resíduo superficial.



Para avaliar o efeito físico e mecânico dos diferentes produtos da reação originados nas superfícies dos concretos geopoliméricos, a Tabela 23 apresenta os resultados obtidos da variação longitudinal resultante dos corpos de prova GEO-EN-M e GEO-EC-M aos 7 e 546 dias de exposição aos  $MgSO_4$ .

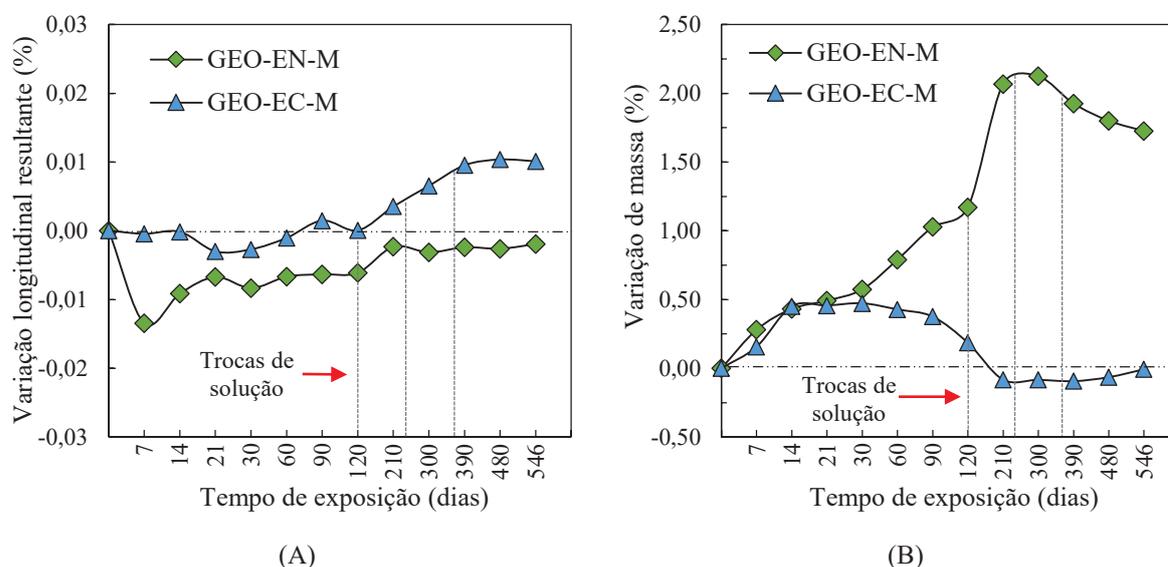
Tabela 23 - Análise da variação longitudinal resultante dos geopolímeros aos 7 e 546 dias.

Variação longitudinal linear resultante (%) - ANOVA e teste Tukey							
Concreto	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	<i>p</i> -valor	Nível de significância
GEO-EN-M	7	-0,012	-0,015	-0,014	-0,013	0,021	<i>Significativo</i>
	546	0,004	-0,004	-0,006	-0,002		
GEO-EC-M	7	-0,002	-0,001	0,001	0,000	0,028	<i>Significativo</i>
	546	0,012	0,004	0,014	0,010		
Variação longitudinal linear resultante (%) - ANOVA e teste Tukey - 546 dias							
Tipo do concreto		Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível de significância		
GEO-EN-M		-0,002		0,049	<i>Significativo</i>		
GEO-EC-M		0,010					

É possível observar que mudanças importantes ocorreram ao longo do tempo e essas alterações variaram entre -0,013% (retração) a +0,010% (expansão). A análise de variância, para o nível de 5% de significância, deixa óbvio que as mudanças no comprimento dos prismas entre as idades de 7 e 546 dias foram significativas para os dois conjuntos testados. No entanto, esses valores estão abaixo do limite de 0,10% estabelecido pela ASTM C1012 (2018) e de 0,03% recomendado pela NBR 16697 (ABNT, 2018) para cimentos resistentes à sulfatos.

A Figura 79 ilustra o comportamento longitudinal e a variação de massa dos concretos geopoliméricos durante 546 dias de medições. Nos espécimes GEO-EC-M, as expansões foram observadas a partir dos 120 dias de exposição e depois das trocas das soluções de  $MgSO_4$  (Fig.79A). Percebe-se ainda que após a última renovação de  $MgSO_4$ , o comprimento longitudinal das amostras GEO-EC-M ficou estabilizado. Nos espécimes curados convencionalmente (GEO-EN-M), a mudança longitudinal se manteve estável e próxima de zero.

Figura 79 – Variação longitudinal e de massa dos GEO imersos em  $MgSO_4$ .  
(A) Mudança longitudinal; (B) Variação de massa.



Com relação à variação de massa, a Figura 79B mostrou que até os 30 dias de ensaio, o ganho de massa dos concretos GEO-EN-M e GEO-EC-M foram similares, independentemente das condições de cura inicial. No entanto, a partir de 30 dias, comportamentos opostos são mostrados. A massa do GEO-EN-M aumentou consideravelmente até os 300 dias (2,12%) e em seguida declinou para cerca de 1,72% aos 546 dias. O acréscimo de massa dessas amostras se refere à formação do gel nas superfícies das amostras e o declínio a regressão mostrada na Figura 74. Nos corpos de prova GEO-EC-M, o ganho de massa corresponde à formação dos  $MgCO_3$  nas superfícies dessas amostras e a redução gradativa (-0,083%), que ocorreu até os 210 dias de exposição, pelo desprendimento dos cristais de carbonatado de magnésio. A ausência de novos precipitados a partir de 210 dias manteve a massa praticamente constante até o fim dos ensaios.

É importante destacar que, apesar da não variação de massa verificadas nas amostras GEO-EC-M a partir dos 210 dias, uma expansão foi iniciada a partir dessa idade (Fig. 79A).

Nos GEO-EN-M, o notável incremento de massa não resultou em expansões até o término dos ensaios, o que revela que as reações tenham ocorrido em grande parte na superfície dos corpos de prova e não afetado a microestrutura dos GEO-EN-M na mesma proporção. A análise de variância apresentada na Tabela 24, confirma que um incremento de massa significativo ocorreu dos 7 aos 546 dias nos corpos de prova GEO-EN-M, inclusive superior aos valores registrados no concretos GEO-EC-M.

Tabela 24 - Variação de massa resultante dos GEO aos 7 e 546 dias - MgSO<sub>4</sub>.

Variação de massa resultante (%) - ANOVA e teste Tukey							
Concreto	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	p-valor	Nível de significância
GEO-EN-M	7	0,337	0,258	0,245	0,280	0,000	<i>Significativo</i>
	546	1,876	1,640	1,660	1,725		
GEO-EC-M	7	-0,083	0,256	0,296	0,156	0,583	<i>Não-significativo</i>
	546	-0,440	-0,002	0,419	-0,008		

Variação de massa resultante (%) - ANOVA e teste Tukey – 546 dias			
Tipo do concreto	Média (%)	p-valor	Nível de significância
GEO-EN-M	1,725	0,002	<i>Significativo</i>
GEO-EC-M	-0,008		

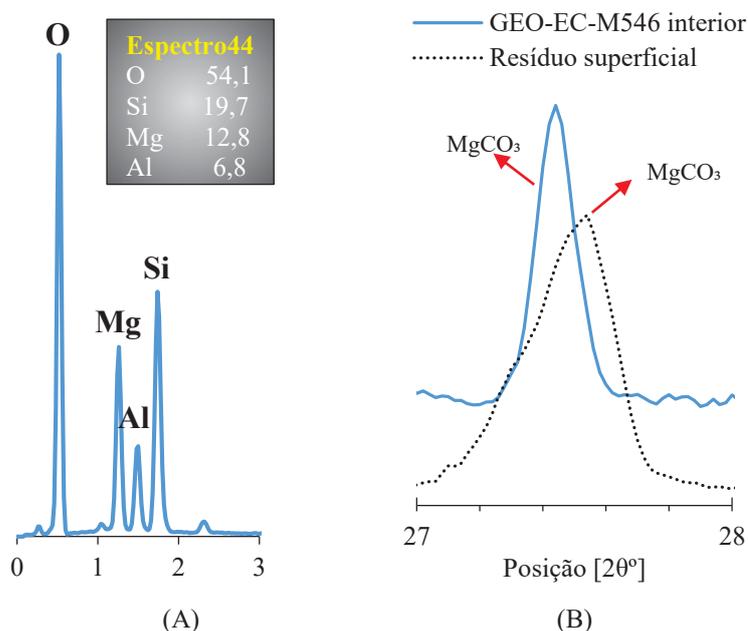
A ausência de retração na fase inicial (7 dias) das amostras GEO-EC-M (Fig. 79A) pode ser explicada por duas hipóteses: i) a redução da porosidade após a cura por carbonatação (discutida na seção 4.1.2, Fig. 40 e Tabela 13) sugere uma restrição para a passagem de produtos lixiviáveis, a exemplo do Na<sub>2</sub>O; ii) parte dos álcalis livres (Na<sub>2</sub>O) da mistura foram absorvidos durante as reações químicas para formação dos Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Nas amostras GEO-EN-M, a camada de gel originada nas superfícies destes corpos de prova, identificadas nesta pesquisa como uma mistura de M-A-S-(H), caminita e M-S-H (Fig. 76), contribuiu para a estabilidade dimensional dos corpos de prova curados convencionalmente. Como esse gel cobriu todas as faces superficiais dos concretos GEO-EN-M (Fig. 73 e 74), o ingresso de Mg<sup>2+</sup> para o interior do concreto ficou restringido durante as substituições das soluções. Por outro lado, as análises por EDS (Fig. 80A) realizada nos corpos de prova GEO-EC-M mostra a presença do O, Si, Mg e Al, o que sugere a formação do M-A-S-(H) no interior desses concretos. Além disso, cristais de MgCO<sub>3</sub> (Fig. 80B) também foram encontrados no interior dos corpos de prova.

Desta forma, a superfície livre e desobstruída dos GEO-EC-M, devido ao despreendimento dos cristais de MgCO<sub>3</sub>, facilitou o ingresso de Mg<sup>2+</sup> para a região interna dos concretos. No interior das amostras, houve a troca do cátion Na<sup>+</sup> por Mg<sup>2+</sup> na matriz do gel N-A-S-(H), originando o M-A-S-(H) conforme mostrado na Figura 80A. Essa troca de

elementos entre a matriz geopoliméricos e a solução de  $\text{MgSO}_4$  explica o aumento gradativo da expansão após cada renovação da solução de  $\text{MgSO}_4$ . Então, até próximo de 120 dias de idade, grande parte das reações químicas ocorreram na superfície dos corpos de prova. Após 120 dias, as reações passaram a acontecer no interior das amostras resultando em expansões próximas de 0,010%, devido à maior disponibilidade do  $\text{Mg}^{2+}$  durante as renovações da solução de  $\text{MgSO}_4$ .

Figura 80 - EDS/DRX da região interna do GEO-EC-M aos 546 dias.  
(A) M-A-S-(H); (B)  $\text{MgCO}_3$ .



Os resultados obtidos na variação longitudinal e de massa dos prismas de concretos evidenciam que o prolongamento dos testes com as consequentes substituições das soluções resultaria em acréscimos gradativos de expansão nos concretos GEO-EC-M até o esgotamento dos compostos disponíveis para a troca, a exemplo do N-A-S-(H), e possivelmente nos concretos GEO-EN-M após a regressão total da camada gel formada na superfície das amostras. De qualquer forma, a baixa expansão ( $< 0,10\%$ ) registrada nos concretos GEO-EC-M e GEO-EN-M não foram suficientes para causar danos macroestrutural nos corpos de prova até o término dos ensaios.

A respeito das resistências à compressão medidas ao longo de 546 dias de exposição aos  $\text{MgSO}_4$  e água deionizada, os valores obtidos variaram entre 24-28 MPa para as amostras curadas por carbonatação e entre 19-26 MPa nos concretos não-carbonatados conforme Tabela 70F do ANEXO F. A Figura 81 ilustra a variação da resistência à compressão e a Tabela 25

mostra a análise da variância, para o nível de 5% de significância, ao longo da exposição aos sulfatos de magnésio e imersão em água.

Figura 81 – Resistência à compressão dos geopolímeros.

(A) Imersos em MgSO<sub>4</sub>; (B) Imersos em água.

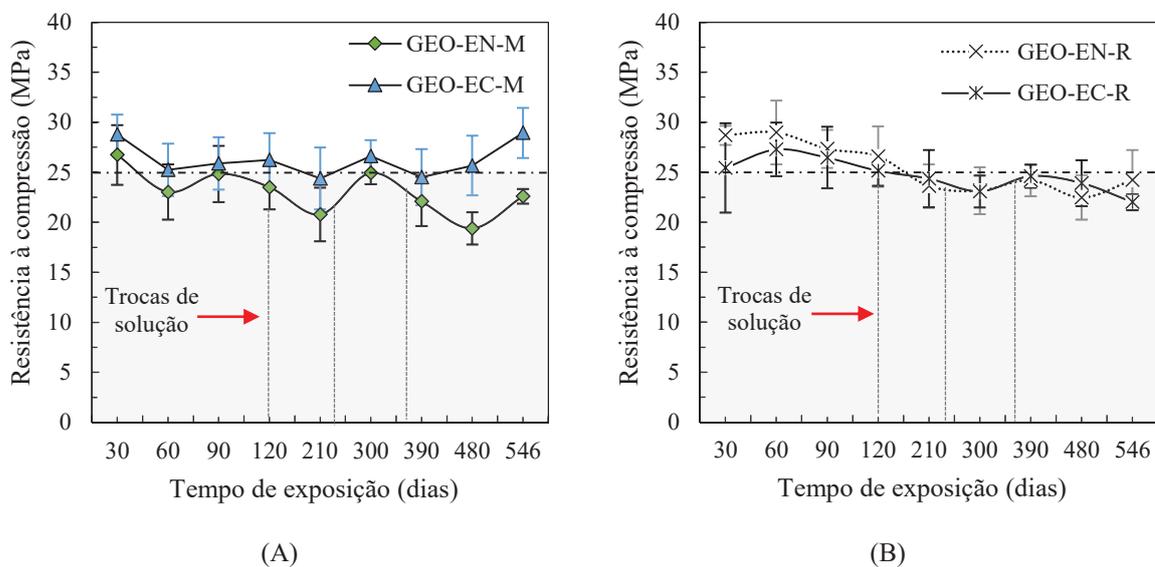


Tabela 25 - Análise de variância das resistências à compressão dos expostos aos MgSO<sub>4</sub>.

Resistência à compressão (MPa) - ANOVA e teste Tukey									
Tipologia / Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EN-M	26,73	23,02	24,83	23,50	20,77	24,92	22,07	19,38	22,59
GEO-EC-M	28,80	25,25	25,89	26,23	24,38	26,62	24,51	25,67	28,94
<i>p</i> -valor	0,291	0,288	0,602	0,168	0,128	0,131	0,240	0,010	0,003
Significância	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	<b>S</b>	<b>S</b>
GEO-EN-R	28,69	28,96	27,33	26,57	23,62	23,15	24,18	22,46	24,21
GEO-EC-R	25,43	27,28	26,46	25,14	24,35	23,08	24,60	23,91	22,00
<i>p</i> -valor	0,203	0,451	0,646	0,429	0,698	0,962	0,683	0,397	0,206
Significância	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Tipologia/idade	30 dias	546 dias	Variação (%)	Análise de variância <i>p</i> -valor	Nível de significância				
GEO-EN-M	26,73	22,59	-15,48	0,249	NS				
GEO-EC-M	28,80	28,94	+0,48	1,000	NS				
GEO-EN-R	28,69	24,21	-15,61	0,205	NS				
GEO-EC-R	25,43	22,00	-13,49	0,602	NS				

*S*=significativo; *NS*=Não-significativo.

As análises estatísticas mostradas na Tabela 25 não indicaram mudanças significativas nas resistências à compressão dos GEO-EC-M e GEO-EN-M ao longo da pesquisa, exceto nas idades de 480 e 546 dias em que uma diminuição significativa de 24,5% e de 21,9%,

respectivamente, ocorreram nas amostras GEO-EN-M. Reduções de resistências à compressão de até  $\approx 15\%$  também foram registradas nos concretos não-carbonatados GEO-EN-M (Fig. 81A) e nas amostras padrão GEO-EN-R e GEO-EC-R (Fig. 81B) entre o início (30 dias) e o término dos testes (546 dias).

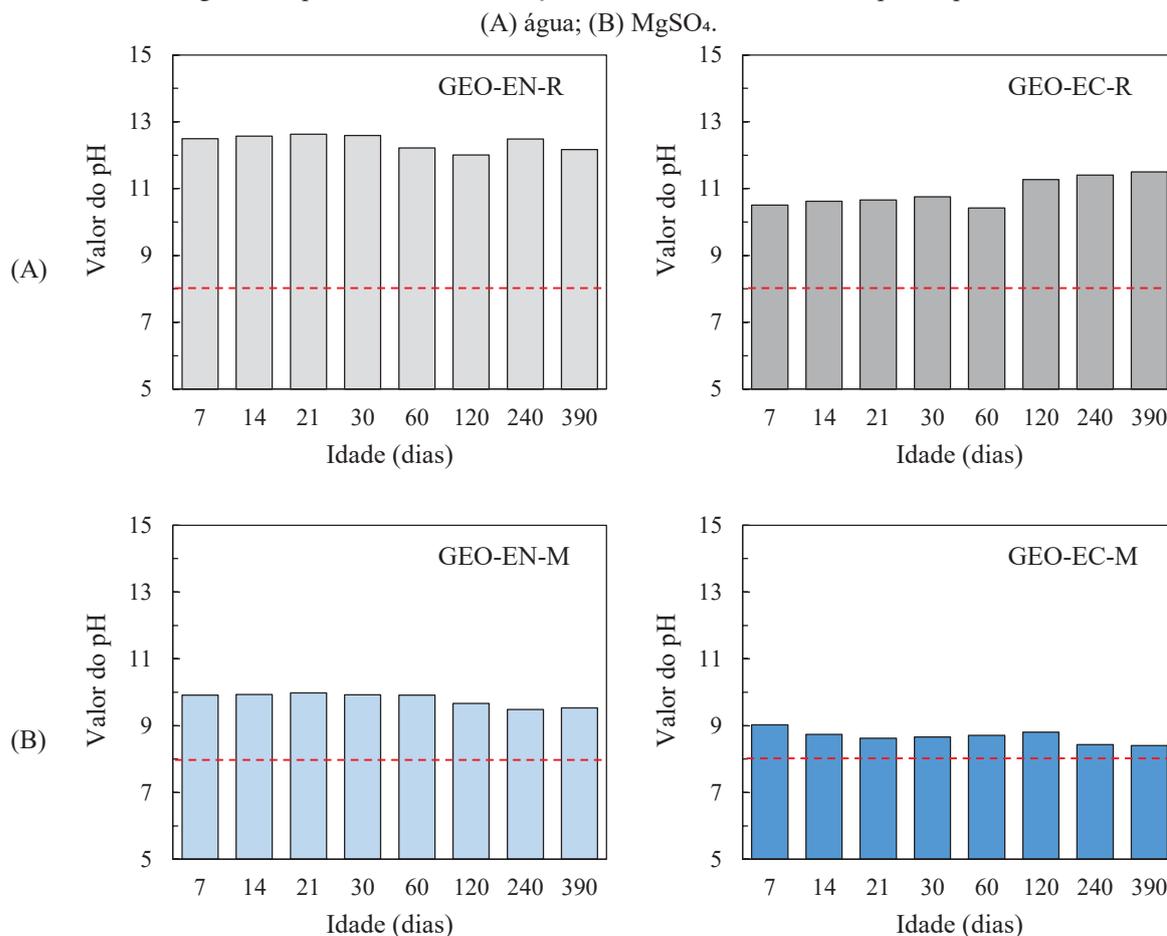
Diferentemente dos demais concretos, a resistência à compressão dos GEO-EC-M manteve-se estável e um ligeiro acréscimo de 0,48% ocorreu aos 546 dias de exposição aos  $\text{MgSO}_4$ . Além do mais, os valores encontrados no GEO-EC-M foram superiores às resistências obtidas nos concretos GEO-EN-M ( $\approx 28\%$ ) e nas amostras padrão ( $\approx 20\text{-}30\%$ ) aos 546 dias de testes nas mesmas condições de ensaio. Portanto, a cura por carbonatação melhorou a resistência à compressão dos concretos geopoliméricos expostos aos  $\text{MgSO}_4$  por um período de 546 dias de intenso ataque por sulfatos de magnésio.

Por outro lado, nota-se que o declínio das resistências à compressão dos corpos de prova de referência (Fig. 81B) ao longo do tempo, evidencia a fragilidade desses materiais quando imersos em água. Foi demonstrado em outras pesquisas (PHAIR; VAN DEVENTER; SMITH, 2004; CHOI; YANG, 2013; SUN; VOLLPRACHT, 2020) que os materiais geopoliméricos são mais suscetíveis à lixiviação e a movimentação dos elementos químicos, como “Na” e o “Al”, resulta na redução da resistência à compressão quando imersos em água.

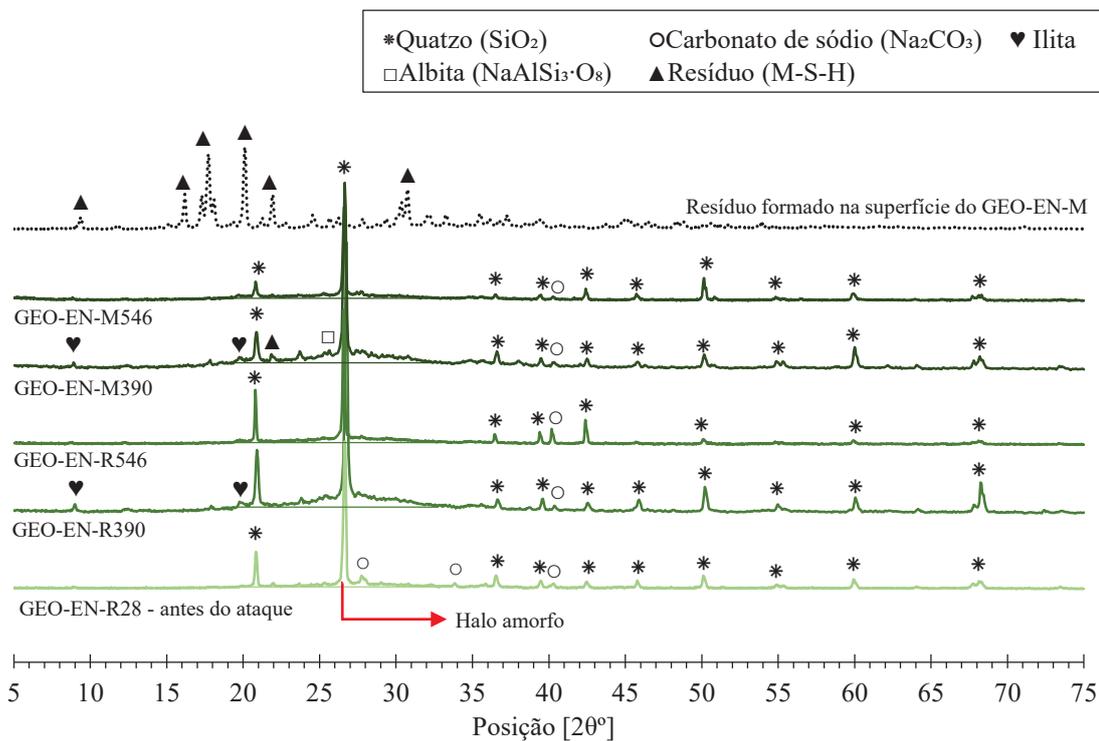
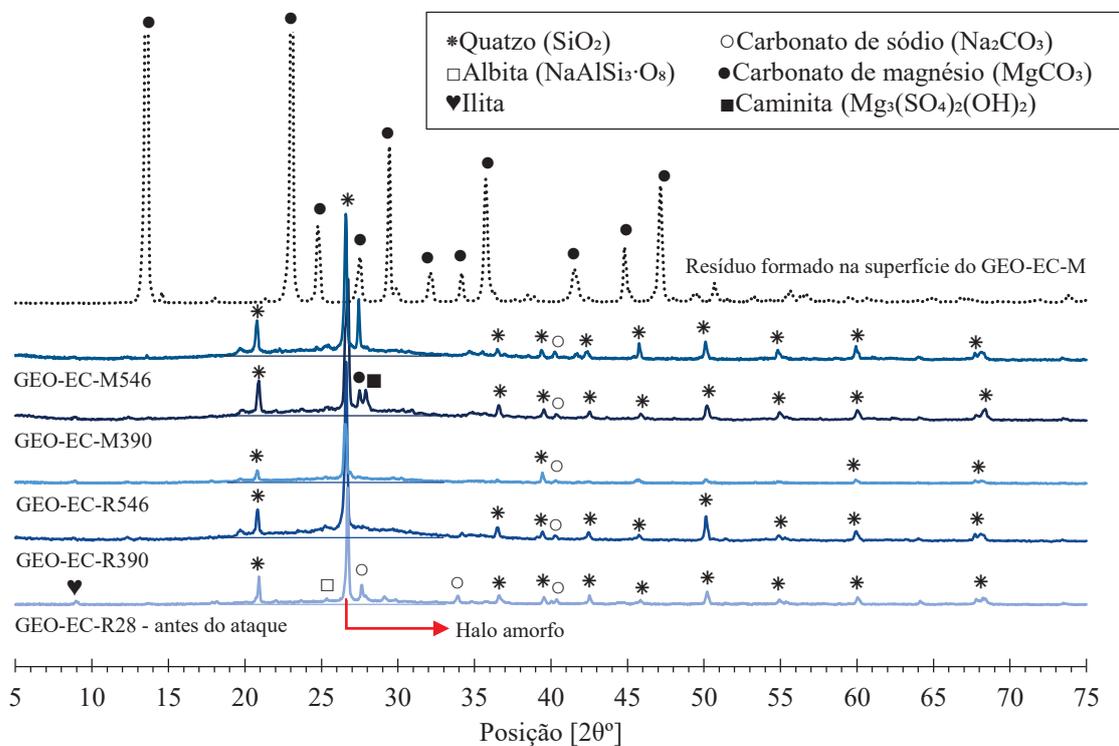
Para avaliar a tendência de lixiviação nos materiais geopoliméricos, a Figura 82 apresenta os valores de pH das soluções de água e de sulfato de magnésio medidos até os 60 dias e a cada troca dos fluídos realizadas aos 120, 240 e 360 dias. Percebe-se acréscimos nos valores do pH inicial (indicado pela linha tracejada da Fig. 82) em todas as amostras de concreto geopolimérico. Os pHs mais elevados são encontrados nas amostras padrão curadas convencionalmente (GEO-EN-R). A lixiviação do  $\text{OH}^-$  decorrente da dissolução do NaOH, por exemplo, eleva o valor do pH (LAW *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2022).

Embora os elementos químicos lixiviados não tenham sido identificados nesta pesquisa, o aumento do pH na solução das amostras não-carbonatadas é um forte indicativo da lixiviação e fortalece a hipótese de menor quantidade de álcalis disponíveis e bloqueio parcial dos poros pelos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nos concretos carbonatados (GEO-EC-R). Na solução de  $\text{MgSO}_4$ , os valores de pH foram ainda menores e corrobora com pesquisa anterior (CHEN *et al.*, 2020), no sentido de que, a formação de fases decorrentes do ataque por  $\text{MgSO}_4$  aumenta a ligação do  $\text{OH}^-$  e do  $\text{SO}_4^{2-}$ , restringindo a movimentação desses íons e resultando em um melhor desempenho mecânico, como ocorreu nas amostras GEO-EC-M deste estudo.

Figura 82 - pHs medidos nas soluções de armazenamento dos corpos de prova.



Testes microestruturais complementares foram realizadas nos fragmentos de concreto geopolimérico e contemplaram as avaliações por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS). As Figuras 83 e 84 exibem os padrões DRX dos corpos de prova imersos em solução de MgSO<sub>4</sub> durante 546 dias. A feição amorfa também mudou um pouco após a imersão em água e sulfato de magnésio em comparação com os espécimes antes do início dos ensaios. Picos correspondentes a caminita ( $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ ) próxima de  $27,55^\circ$  e de carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ) em  $27,45^\circ$  foram identificados nas análises. A caminita é um tipo de mineral de sulfato de magnésio hidratado (CHEN *et al.*, 2020). As matérias-primas não dissolvidas pelos ativadores alcalinos, tais como: quartzo, ilita e albita também foram registrados no difratograma (parte do quartzo é resultante do agregado miúdo usado na produção do concreto geopolimérico).

Figura 83 - DRX dos GEO após imersão em  $MgSO_4$  e água – cura convencional.Figura 84 - DRX dos GEO após imersão em  $MgSO_4$  e água – cura por carbonatação.

A formação dos precipitados de  $\text{MgCO}_3$  observados nas amostras GEO-EC-M são decorrentes da mistura de dois sais, no caso os sulfatos de magnésio e o carbonato de sódio que, ao serem dissolvidos em solução, um deles precipita, conforme a Equação (47) (WENTING; ZHIBAO; DEMOPOULOS, 2009; PINGPING; ZHIBAO; JIANGUO, 2009). A dissolução dos carbonatos de sódio resultou na formação do sal de carbonato de magnésio na superfície das amostras GEO-EC-M, conforme apresentado na análise de MEV/EDS (Fig. 78). Portanto, a formação dos  $\text{MgCO}_3$  comprova que os  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foram dissolvidos na solução de sulfato de magnésio e o sulfato de sódio ficou disperso na solução conforme demonstrado na Equação 48.

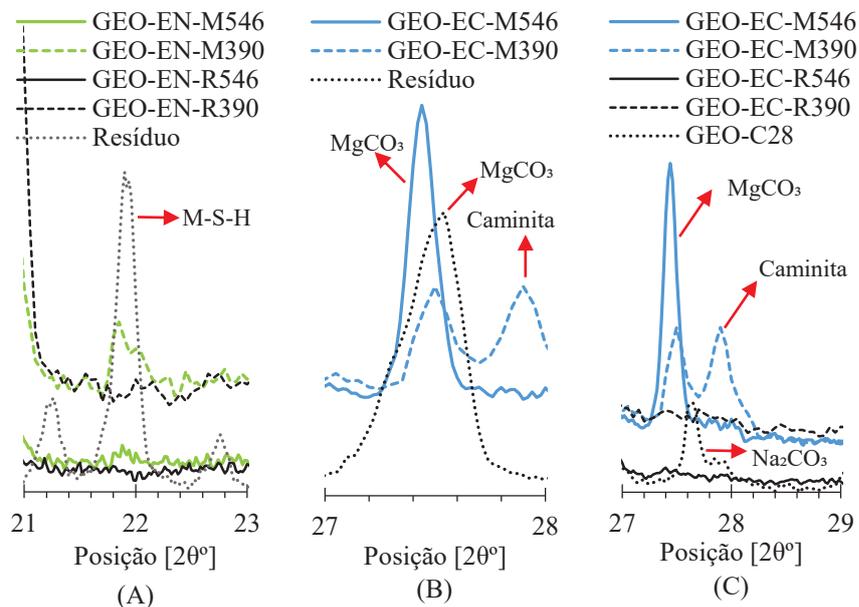


O halo amorfo mostrado nas Figuras 83 e 84 indica a presença do gel aluminossilicato após exposição aos sulfatos de magnésio e as curvas pontilhadas representam os resíduos coletados nas superfícies dos concretos durante a imersão aos sulfatos de magnésio mostrados nas Figuras 73 e 77. Pode-se observar que os sais de  $\text{MgCO}_3$  formados nas superfícies dos GEO-EC-M (Fig. 84) são mais cristalinos do que os resíduos formados nas superfícies dos concretos GEO-EN-M (Fig. 83), identificados como uma mistura de M-S-H ( $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), caminita e M-A-S-(H). Além disso, poucos picos característicos dos resíduos coincidiram com os picos das amostras de concreto, o que é um indicativo de que as reações ocorreram, em grande parte, na região superficial dos corpos de prova e não no interior dos corpos de prova.

A Figura 85 apresenta em detalhe alguns dos picos mais relevantes ilustrados dos difratogramas das Figuras 83 e 84. Para o GEO-EN-M, o pico coincidente com o difratograma do resíduo foi encontrado próximo de  $21,85^\circ$  (Fig. 85A), enquanto para o GEO-EC-M, a sobreposição com o pico do resíduo ocorreu em torno de  $27,82^\circ$  (Fig. 85B). A Figura 85C mostra que o carbonato de sódio foi consumido após a imersão aos sulfatos de magnésio e água e dois novos picos, atribuídos ao carbonato de magnésio e a caminita (ZHANG; WANG; HE, 2023; RAMOS, 2022; CHEN *et al.*, 2020) se formaram nos geopolímeros curados por carbonatação. Esses resultados mostram mais uma vez que os carbonatos de sódio foram consumidos após imersão em água e solução de sulfatos, confirmando a hipótese de dissolução desses compostos em meio aquoso.

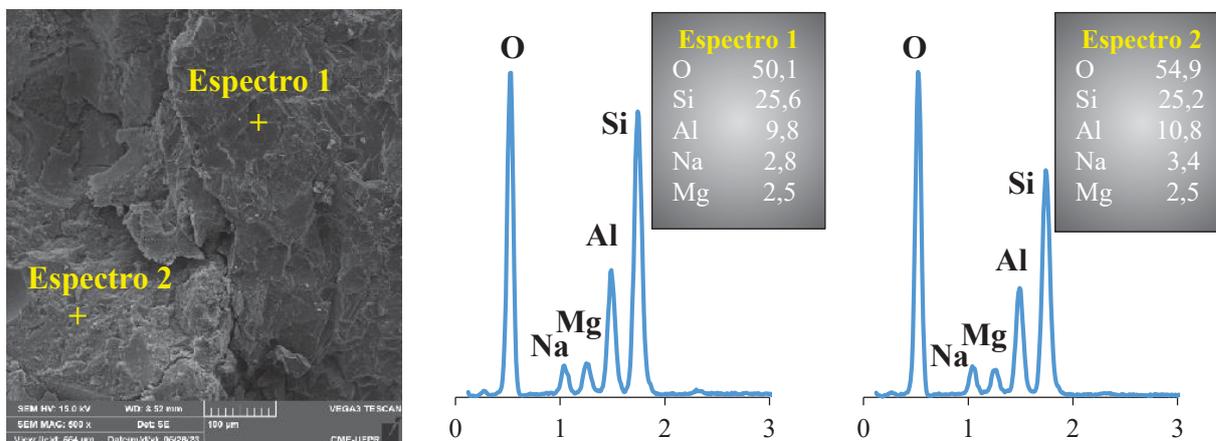
Figura 85 - DRX dos concretos geopoliméricos expostos aos  $MgSO_4$ .

(A) Cura convencional; (B), (C) Cura por carbonatação.



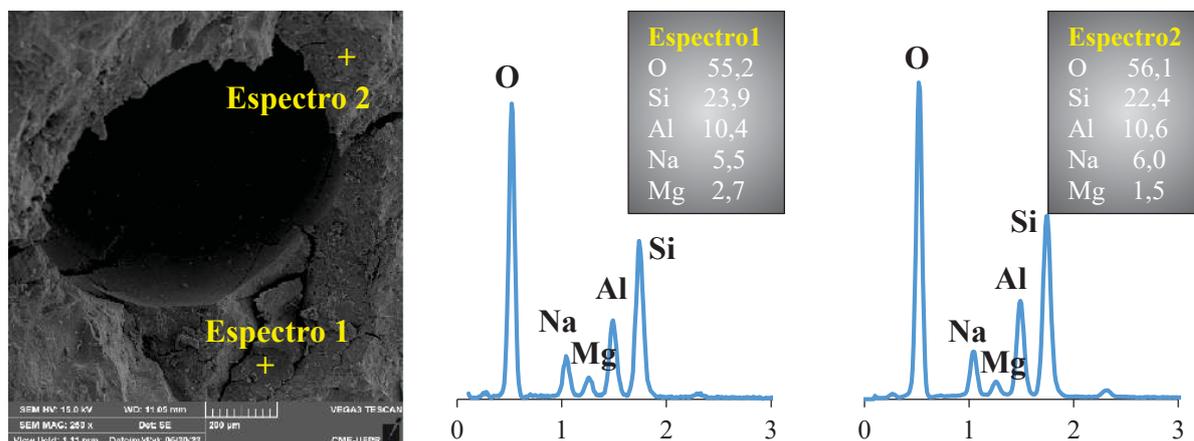
A Figura 86 apresenta a coexistência de uma estrutura de gel aluminossilicatos no interior das amostras GEO-EC-M de composições químicas equivalentes ao gel N-A-S(H) e M-A-S(H), devido a troca do cátion  $Na^+$  e incorporação do  $Mg^{2+}$  (picos de  $Na^+$  e  $Mg^{2+}$  similares). Desta forma, depois do esgotamento de  $CO_3^{2-}$ , o  $Mg^{2+}$  migrou da solução para o interior do concreto, incorporando-se no gel aluminossilicatos, conforme relatado em outras pesquisas (BAKHAREV, 2005; LONG *et al.*, 2017; RAMOS, 2022).

Figura 86 - Micromorfologia do GEO-EC-M – interior da amostra.



As fases similares a caminita ( $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ ), encontradas nas análises DRX (Fig. 85), não foram visualizados nos fragmentos de GEO-EC-M por MEV/EDS. Nota-se que a caminita absorve os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  em sua composição química, restringido o movimento destes compostos, conforme relatado por Chen *et al.*, (2020). O reabastecimento do  $\text{Mg}^{2+}$  ocorreu durante as trocas de soluções, mas não de  $\text{CO}_3^{2-}$ , o que explica a interrupção de formação dos carbonatos de magnésio a partir dos 120 dias. Na face interna do concreto GEO-EN-M, a Figura 87 apresenta, por meio de EDS, que a quantidade do cátion de  $\text{Mg}^{2+}$  é inferior ao valor de  $\text{Na}^+$  da rede de gel N-A-S-(H), o que confirma que uma menor quantidade de  $\text{Mg}^{2+}$  ingressou para o interior dos concretos por causa do gel formado nas superfícies externas dessas amostras durante os testes.

Figura 87 - Micromorfologia do GEO-EN-M – interior da amostra.



Pesquisa anterior (CHEN *et al.*, 2020) mostrou que a dissolução dos carbonatos em solução de  $\text{MgSO}_4$  são mais significativas do que na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e a migração dos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  são dominantes, o que está alinhado com esta pesquisa. A liberação dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  para a solução promoveu o aumento do pH (Fig. 82B) e iniciou a formação dos  $\text{MgCO}_3$  na superfície dos corpos de prova. A disponibilidade de  $\text{CO}_3^{2-}$  e de  $\text{Mg}^{2+}$  favoreceu a formação do  $\text{MgCO}_3$  até o esgotamento dos  $\text{CO}_3^{2-}$ , que ocorreu próximo de 120 dias. A partir de 210 dias, nenhum resíduo de carbonato foi encontrado na superfície do GEO-EC-M até os 546 dias (Fig. 69), porém a análise DRX indicou a presença do  $\text{MgCO}_3$ , também no interior das amostras (Fig. 85B), o que sugere que uma parcela residual de carbonatos ficou retido no interior das amostras.

Assim, esta seção revelou que a cura por carbonatação resultou na formação de diferentes produtos precipitados durante a exposição aos sulfatos de magnésio. Além disso, não

foi encontrado na literatura manifestações químicas similares ao apresentado nesta pesquisa, o que pode ter relação com a formulação do cimento geopolimérico. A dissolução dos carbonatos de sódio nos concretos curados por carbonatação, consumiu parte do  $Mg^{2+}$  da solução de sulfato de magnésio para formação dos carbonatos de magnésio que foram removidos espontaneamente das amostras ao longo dos ensaios. Depois do esgotamento de  $CO_3^{2-}$ , a formação dos precipitados de  $MgCO_3$  foram interrompidos e um aumento da expansão foi percebida a cada renovação da solução de sulfato de magnésio. Mudanças na estrutura do gel N-A-S-(H) para M-A-S-(H) e fase de caminita foram identificadas nas análises microestruturas. A resistência à compressão do GEO-EC-M foi 28% maior do que as amostras não-carbonatadas após 546 dias de intenso ataque por sulfatos.

Desse modo, tomando como base as resistências à compressão obtidas no término da pesquisa (546 dias), pode-se afirmar que, até a idade testada, os sulfatos de magnésio favoreceram o incremento de resistência quando a cura por carbonatação foi realizada. É importante observar também que, embora o aumento da resistência à compressão tenha sido observado nos GEO-EC-M, mudanças na estrutura do gel N-A-S-(H) pela substituição dos cátions  $Na^+$  pelo  $Mg^{2+}$  também foram identificadas nas análises microestruturais dessas amostras. Portanto, para a aplicação prática do método de cura por carbonatação em concretos geopoliméricos submetidos aos sulfatos de magnésio, é necessário investigar as mudanças geradas na estrutura do gel N-A-S-(H) para o gel M-A-S-(H) ao longo do tempo.

#### 4.3.3 Efeito da cura por carbonatação no ataque por sulfatos de sódio

Nesta seção do trabalho, o efeito da cura por carbonatação no ataque externo por sulfatos de sódio estão apresentados. Diferentemente dos corpos de prova expostos aos  $MgSO_4$ , na solução de  $Na_2SO_4$ , nenhum produto precipitado na superfície das amostras geopoliméricas foram encontradas. A Tabela 26 apresenta a variação longitudinal resultante dos concretos geopoliméricos aos 7 e 546 dias de exposição aos sulfatos de sódio. A análise de variância, para o nível de significância de 5%, mostra que as mudanças longitudinais dos corpos de prova GEO-EN-S foram significativas, apesar estar abaixo do limite de 0,10% estabelecido pela ASTM C1012 (2018) e de 0,03% recomendado pela NBR 16697 (ABNT, 2018) para cimentos resistentes à sulfatos.

Tabela 26 - Variação longitudinal resultante dos geopolímeros aos 7 e 546 dias.

Variação longitudinal linear resultante (%) - ANOVA e teste Tukey							
Concreto	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	p-valor	Nível de significância
GEO-EN-S	7	-0,018	-0,021	-0,019	-0,019	0,000	<i>Significativo</i>
	546	-0,003	-0,003	-0,006	-0,004		
GEO-EC-S	7	0,001	-0,002	0,002	0,000	0,169	<i>Não-significativo</i>
	546	0,003	0,002	0,010	0,005		

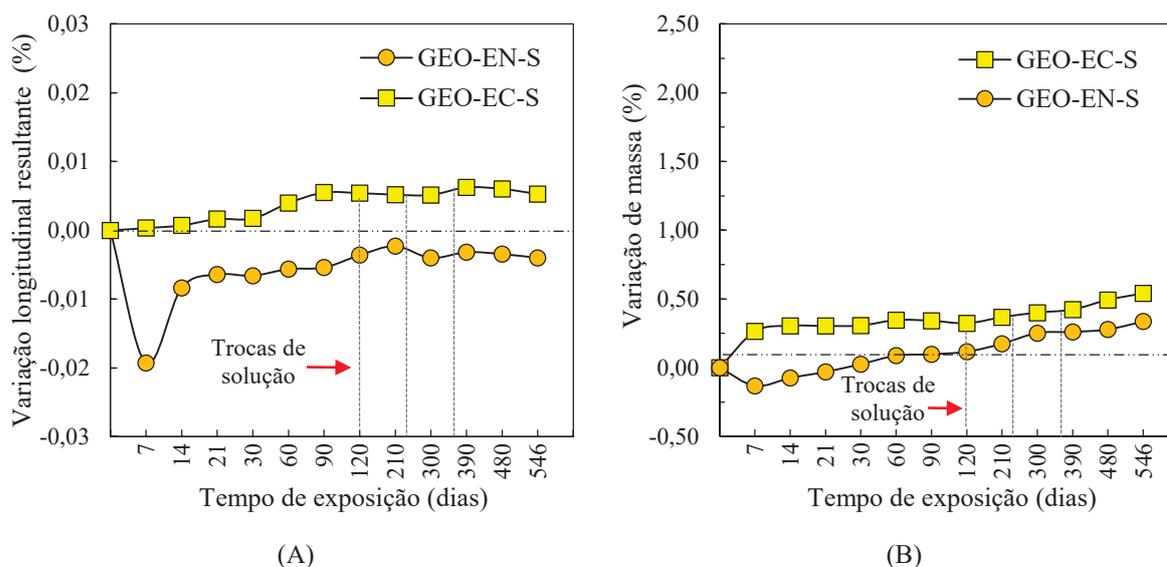
  

Variação longitudinal linear resultante (%) - ANOVA e teste Tukey – 546 dias			
Tipo do concreto	Média (%)	p-valor	Nível de significância
GEO-EN-S	-0,004	0,029	Significativo
GEO-EC-S	0,005		

A Figura 88 exibe uma análise comparativa das diferentes condições de cura inicial (cura convencional e cura por carbonatação) nas propriedades de variação longitudinal e de massa dos concretos geopoliméricos. Percebe-se claramente que uma ligeira expansão de  $\approx 0,05\%$  ocorreu nos corpos de prova GEO-EC-S a partir de 30 dias (Fig. 88A), porém estáveis nas idades seguintes. As amostras GEO-EN-S apresentaram retração aos 7 dias e permaneceram sem alterações até o término do experimento. Além disso, a renovação da solução de sulfatos de sódio não influenciou as mudanças no comprimento dos prismas desses concretos.

Figura 88 – Variação longitudinal e de massa dos GEO imersos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

(A) Variação longitudinal; (B) Variação de massa.



Em relação a variação de massa, a Figura 88B mostra um aumento gradativo de massa ao longo da exposição aos sulfatos de sódio para as duas misturas de concreto testadas. O acréscimo de massa dos concretos GEO-EC-S variou de 0,26% a 0,54% ao longo do tempo

(amplitude de 0,28%) e foi mais pronunciado a partir de 120 dias, com tendência de aumento. Nos concretos GEO-EN-S, o incremento de massa oscilou entre -0,13% a 0,33% (amplitude de 0,46%) e aumentou gradativamente a partir dos 7 dias de exposição, com propensão de continuidade. Neste caso, a renovação da solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contribuiu para o ganho de massa dos GEO-EN-S e GEO-EC-S. A Tabela 27 mostra que um aumento de massa significativo ocorreu nas amostras GEO-EN-S entre os 7 e 546 dias de exposição aos Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porém ao final da pesquisa, massas similares são observadas nos concretos curados por carbonatação e não-carbonatados.

Tabela 27 - Variação de massa resultante dos GEO aos 7 e 546 dias - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Variação de massa resultante (g) - ANOVA e teste Tukey							
Concreto	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	p-valor	Nível de significância
GEO-EN-S	7	0,110	-0,182	-0,322	-0,131	0,034	<i>Significativo</i>
	546	0,472	0,214	0,321	0,336		
GEO-EC-S	7	0,030	0,058	0,706	0,265	0,564	<i>Não-significativo</i>
	546	0,100	0,224	1,298	0,540		

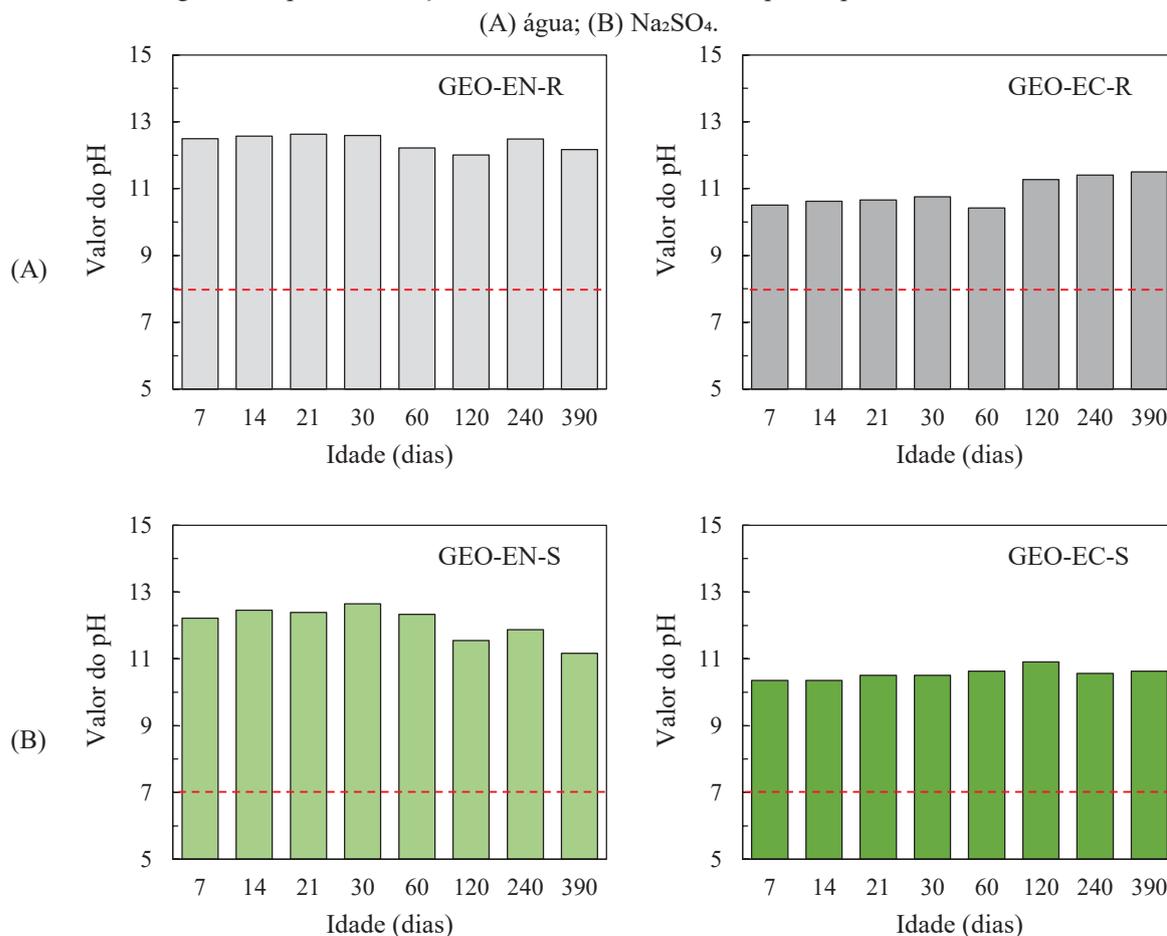
  

Variação de massa resultante (%) - ANOVA e teste Tukey – 546 dias			
Tipo do concreto	Média (g)	p-valor	Nível de significância
GEO-EN-S	0,336	0,624	<i>Não-Significativo</i>
GEO-EC-S	0,540		

A retração inicial visualizada nos GEO-EN-S, sugere a lixiviação dos elementos químicos geopoliméricos logo após a imersão em água. Para verificar a propensão de lixiviação nos materiais geopoliméricos, a Figura 89 apresenta a variação no valor do pH das soluções de água e de sulfato de sódio medidos até os 60 dias e a cada substituição das soluções aos 120, 240 e 360 dias. É possível perceber aumento no valor do pH inicial (mostrado pela linha tracejada na Fig. 89) em todas as amostras de concreto, sendo mais evidenciados nas amostras não-carbonatadas (GEO-EN-R e GEO-EN-S).

Embora a identificação dos elementos lixiviados não tenha sido realizado nesta pesquisa, essa observação está apoiada no comportamento distinto verificado nas amostras curadas por carbonatação (GEO-EC-S e GEO-EC-R). O ensaio por micro-CT realizado nos concretos geopoliméricos (seção 4.1.2, Tabela 13) mostrou aumento dos poros fechados. Portanto a redução da porosidade e a diminuição dos álcalis livres (devido à carbonatação) mitigou o efeito da retração logo após a imersão em solução de sulfato de sódio e contribuiu para a estabilidade dimensional inicial dos GEO-EC-S.

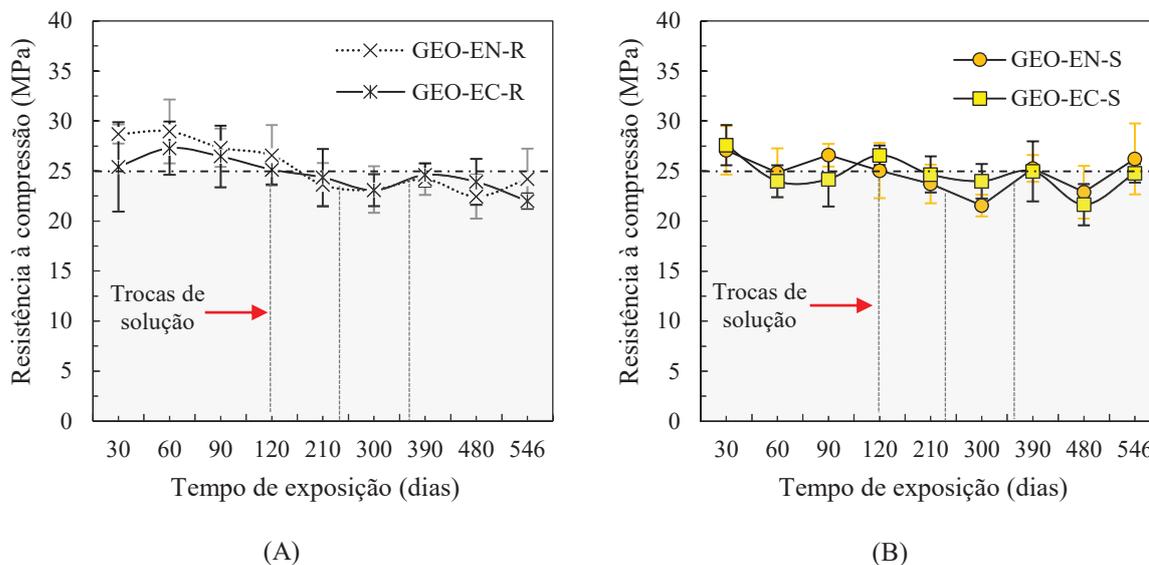
Figura 89 - pHs das soluções de armazenamento dos corpos de prova até 390 dias.



Em relação à resistência à compressão, os concretos geopoliméricos curados por carbonatação apresentaram uma variação de resistência entre 21-27 MPa, enquanto às amostras curados convencionalmente os valores oscilaram entre 21-28 MPa (Tabela 70F, Anexo F). A Figura 90A mostra uma redução de até 15% para os corpos de prova padrão (GEO-EN-R e GEO-EC-R) e de até 10% para as amostras imersas na solução de sulfato de sódio (Fig. 90B).

A análise de variância apresentada na Tabela 28, para o nível de 5% de significância, permite afirmar que a cura por carbonatação não aprimorou a resistência à compressão dos concretos geopoliméricos expostos aos sulfatos de sódio e imersos em água, visto que resistências à compressão similares às amostras não carbonatadas foram obtidas. Além disso, mudanças significativas entre o início (30 dias) e o término dos testes (546 dias) também não foram encontradas, independentemente das condições de cura. Portanto, o desempenho mecânico dos concretos geopoliméricos não foram afetados significativamente durante o período de tempo de exposição aos sulfatos aos sulfatos de sódio.

Figura 90 - Resistência à compressão dos concretos geopolimérico.

(A) Imersos em água; (B) Imersos em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.Tabela 28 - Análise das resistências à compressão dos expostos aos MgSO<sub>4</sub>.

Resistência à compressão (MPa) - ANOVA e teste Tukey									
Tipologia / Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EN-S	27,07	24,83	26,59	25,05	23,72	21,55	25,26	22,88	26,22
GEO-EC-S	27,59	23,99	24,18	26,58	24,66	23,99	24,98	21,64	24,78
<i>p</i> -valor	0,752	0,583	0,154	0,336	0,504	0,054	0,869	0,483	0,467
Significância	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
GEO-EN-R	28,69	28,96	27,33	26,57	23,62	23,15	24,18	22,46	24,21
GEO-EC-R	25,43	27,28	26,46	25,14	24,35	23,08	24,60	23,91	22,00
<i>p</i> -valor	0,203	0,451	0,646	0,429	0,698	0,962	0,683	0,397	0,206
Significância	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Tipologia/idade	30 dias	546 dias	Variação (%)	Análise de variância <i>p</i> -valor	Nível de significância				
GEO-EN-S	27,07	26,22	-3,14	1,000	NS				
GEO-EC-S	27,59	24,79	-10,14	0,555	NS				
GEO-EN-R	28,69	24,21	-15,61	0,205	NS				
GEO-EC-R	25,43	22,00	-13,49	0,602	NS				

*S*=significativo; *NS*=Não-significativo.

Embora os concretos geopoliméricos não tenha apresentado mudanças significativas ao longo dos ensaios (nível macroestrutural), análises microestruturais foram realizadas com o objetivo de verificar se o ataque por sulfatos de sódio foi instaurado na estrutura interna dos concretos geopoliméricos. As Figuras 91 e 92 mostram os padrões de DRX dos concretos geopoliméricos antes (28 dias) e depois da imersão aos sulfatos de sódio aos 390 e 546 dias, com a cura convencional (Fig. 91) e cura por carbonatação (Fig. 92). A característica amorfa do gel aluminossilicato é exibida em todas as amostras, com picos centrados entre 26-32° (LUO

*et al.*, 2023; LONGHI *et al.*, 2020; RAMOS *et al.*, 2018). Picos característicos de cristais de quartzo e ilita, decorrentes dos agregados miúdos e das matéria-prima não dissolvidas pelos ativadores são também mostrados no difratograma.

Figura 91 - DRX dos GEO expostos aos sulfatos de sódio – cura convencional

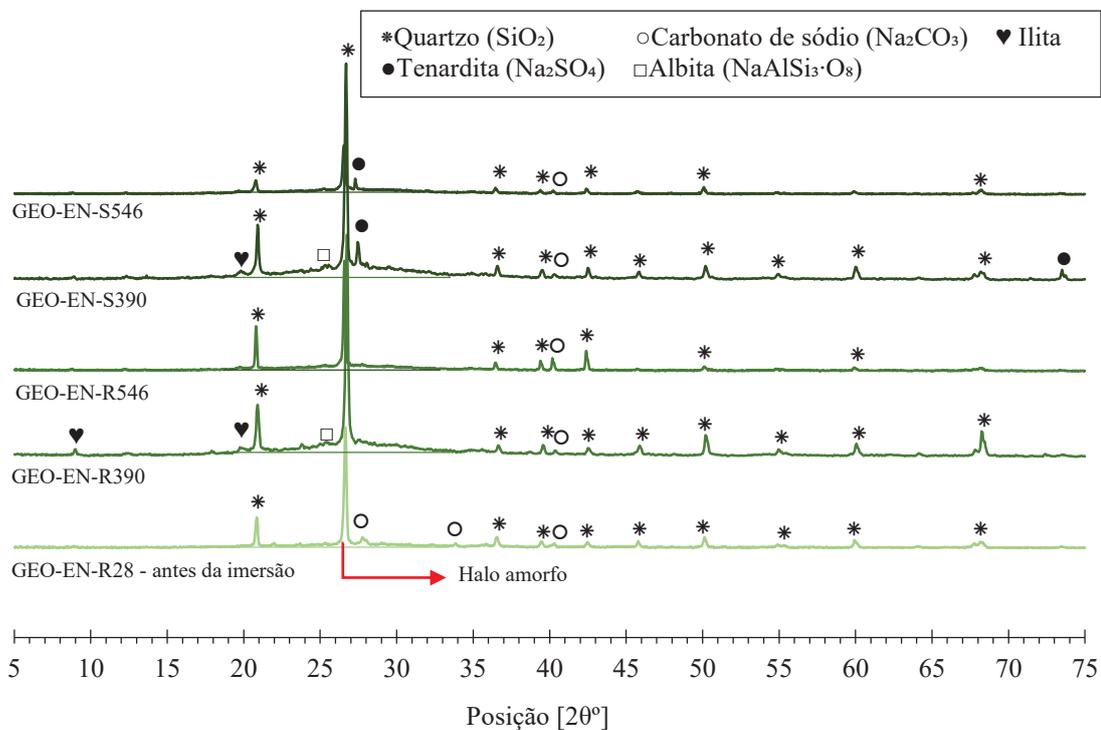
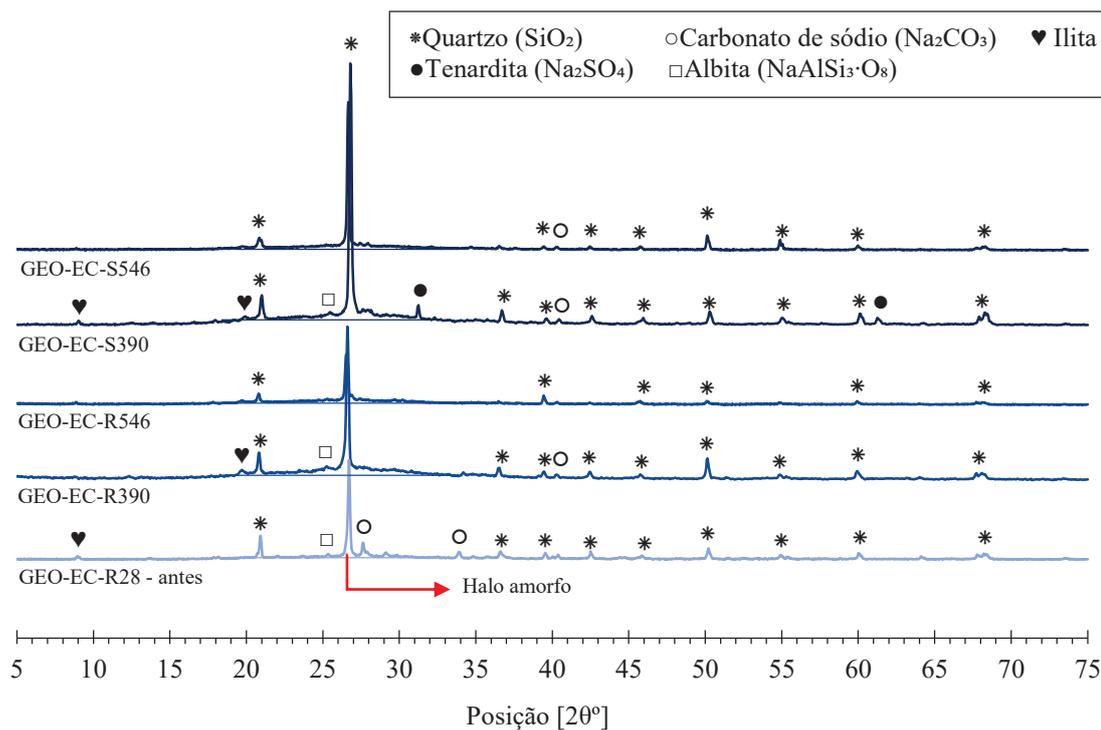
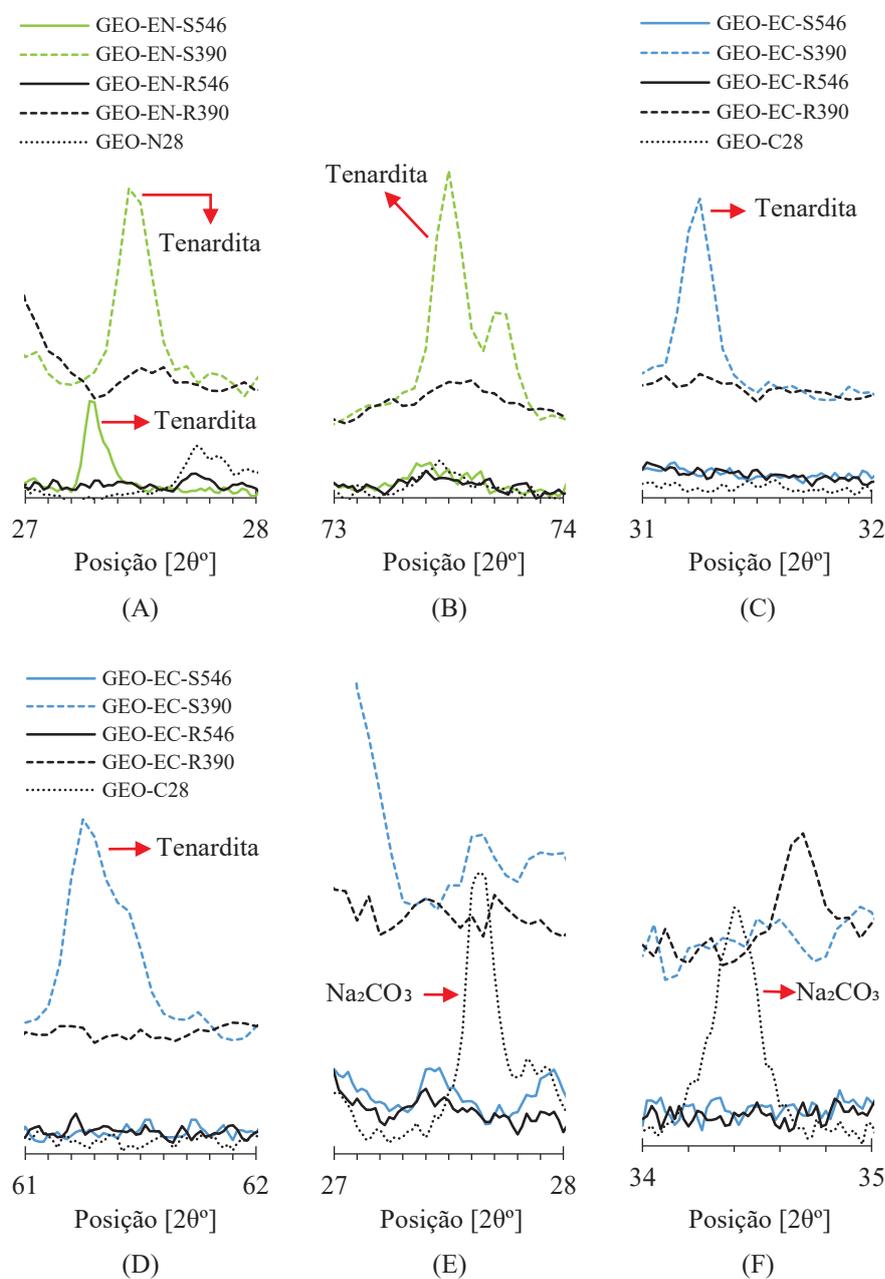


Figura 92 - DRX dos GEO expostos aos sulfatos de sódio – cura por carbonatação.



Os padrões das misturas são muito semelhantes, no entanto, há picos que foram consumidos, a exemplo dos carbonatos de sódio e novos picos são mostrados após a exposição aos sulfatos sódio semelhantes à tenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_2$ ) e estão de acordo com outras pesquisas (LUO *et al.*, 2023; GERMINARIO; OGUCHI, 2022; CHEN *et al.*, 2020; GUO *et al.*, 2020). A Figura 93 apresenta em detalhes os picos mais importantes para esta pesquisa da tenardita encontradas no GEO-EN-S e GEO-EC-S (Fig. 93A até 93D) e as Figuras 93E e 93F mostram a redução dos picos característicos dos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

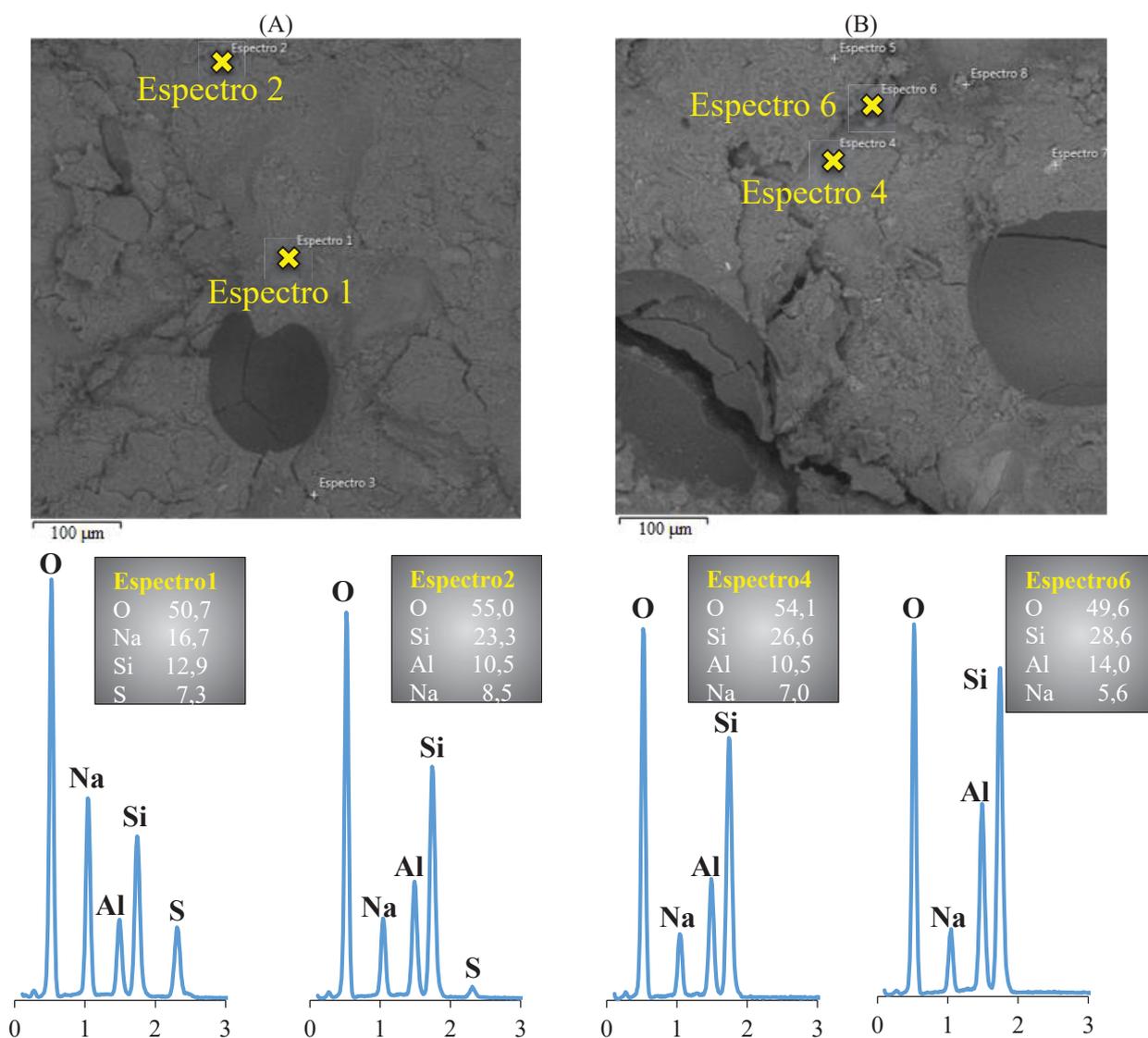
Figura 93 – DRX/detalhes da tenardita e do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em GEO expostos aos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



A presença dos cristais de tenardita justifica o aumento de massa dos concretos mostrados na Fig. 88B, porém não afetou a estabilidade dimensional dos corpos de prova até a idade testada. Além de que, a diminuição dos picos de carbonado de sódio reforça mais uma vez a dissolução destes compostos tanto na solução de sulfato de sódio quanto na solução de água deionizada. De acordo com Chen *et al.* (2020), a dissolução dos carbonatos na solução de sulfato de sódio é menor do que na solução de sulfato de magnésio, no entanto, os picos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  não são mostrados nas análises DRX depois da exposição conforme Figura 93E e 93F.

Para complementar as análises de DRX, ensaios de MEV/EDS também foram realizados nos concretos geopolimérico para identificar as fases originadas pelo ataque por sulfatos de sódio. A Figura 94 exibe a morfologia e a composição química dos produtos encontrados nos corpos de prova GEO-EC-S e GEO-EC-R (curados por carbonatação).

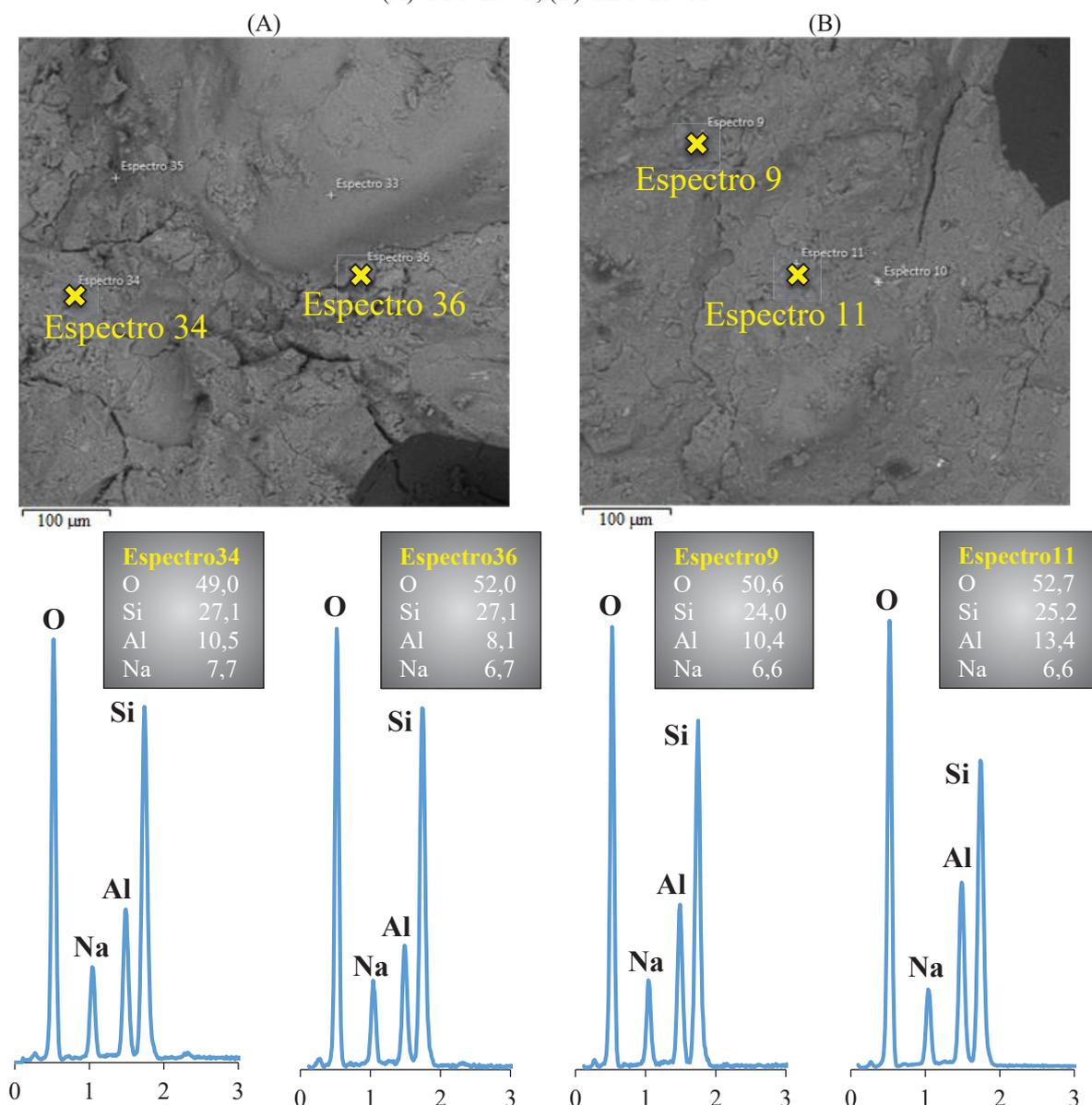
Figura 94 - Micromorfologia do GEO aos 546 dias – cura por carbonatação.  
(A) GEO-EC-S; (B) GEO-EC-R.



Cristais de tenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) são localizados nos fragmentos de GEO-EC-S (Fig. 94A, espectro 1) devido a existência de enxofre (S) e obviamente não são observados nas amostras padrão (GEO-EC-R). O gel N-A-S-(H) ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) também foi identificado nos espectros 4 e 6 da Figura 94B para os GEO-EC-R e no espectro 2 da Figura 94A para o GEO-EC-S, indicando que o gel aluminossilicato não foi afetado pelos sulfatos de sódio. A Figura 95 apresenta o EDS dos geopolímeros GEO-EN-S e GEO-EN-R (curados convencionalmente) imersos em solução de sulfato de sódio e de água por 546 dias, respectivamente. De forma semelhante às amostras curadas por carbonatação, o gel N-A-S-(H) também foi identificado conforme Figuras 95A (espectro 34 e 36) e Figura 95B (espectros 9 e 11). No entanto, a tenardita não foi encontrada no fragmento da amostras GEO-EN-S.

Figura 95 - Micromorfologia do geopolímero aos 546 dias – cura convencional.

(A) GEO-EN-S; (B) GEO-EN-R.



Os resultados das análises microestruturais permitem inferir que a disponibilidade dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e dos cátions de  $\text{Na}^+$  favoreceu a cristalização dos sulfatos de sódio (tenardita). O  $\text{Na}^+$  pode ter sido fornecido pelos ativadores alcalinos e também da dissolução dos carbonatos de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em concretos tratados com a carbonatação. Por outro lado, a não identificação de produtos cristalinos correspondentes à incorporação dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  nas análises microestruturais, confirma que esse composto ficou em suspensão na solução de sulfato. A presença dos  $\text{CO}_3^{2-}$  e de uma pequena parcela de  $\text{HCO}_3^-$  na solução foi demonstrado na seção 4.2.2 (Fig. 59B).

Portanto, esta seção mostrou que a formação da tenardita não afetou a variação longitudinal dos corpos de prova e a resistência à compressão dos concretos geopolimérico até o término desta pesquisa. Contudo, o aumento de massa gradativo dos concretos geopoliméricos (Fig. 88B) sugere a continuidade das reações químicas e aumento dos produtos decorrentes do ataque por sulfatos de sódio ao longo do tempo. Além do mais, o método de cura por carbonatação aplicado para aumentar a resistência ao ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nos concretos geopoliméricos, à base de metacaulim, foi indiferente comparado com as amostras padrão e, então, essa técnica não é recomendada para os materiais geopoliméricos expostos aos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

#### 4.3.4 Análise comparativa entre o ataque por sulfatos de sódio e de magnésio

Nesta parte da pesquisa, uma análise comparativa entre o ataque por sulfatos de sódio e de magnésio nos concretos geopoliméricos são apresentados na Figura 96. As amostras não-carbonatadas (GEO-EN-S e GEO-EN-M), ilustradas na Figura 96A, apresentaram variações longitudinais similares ao longo dos testes. Nota-se que os cátions de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  associados aos sulfatos não apresentaram distinção no comportamento longitudinal durante os testes.

Desempenhos análogos também são observados nos corpos de prova GEO-EC-S e GEO-EC-M curados por carbonatação e os sais integrados aos sulfatos não resultaram em mudanças dimensionais que os diferenciasses ao longo do tempo conforme Figura 96B. A análise de variância para a idade de 546 dias, apresentada na Tabela 29, confirma que os diferentes tipos de sulfatos (sódio ou magnésio) não afetaram significativamente o comportamento dimensional das amostras geopoliméricas.

Figura 96 - Variação longitudinal resultante dos GEO expostos aos Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e MgSO<sub>4</sub>.

(A) cura convencional; (B) cura por carbonatação.

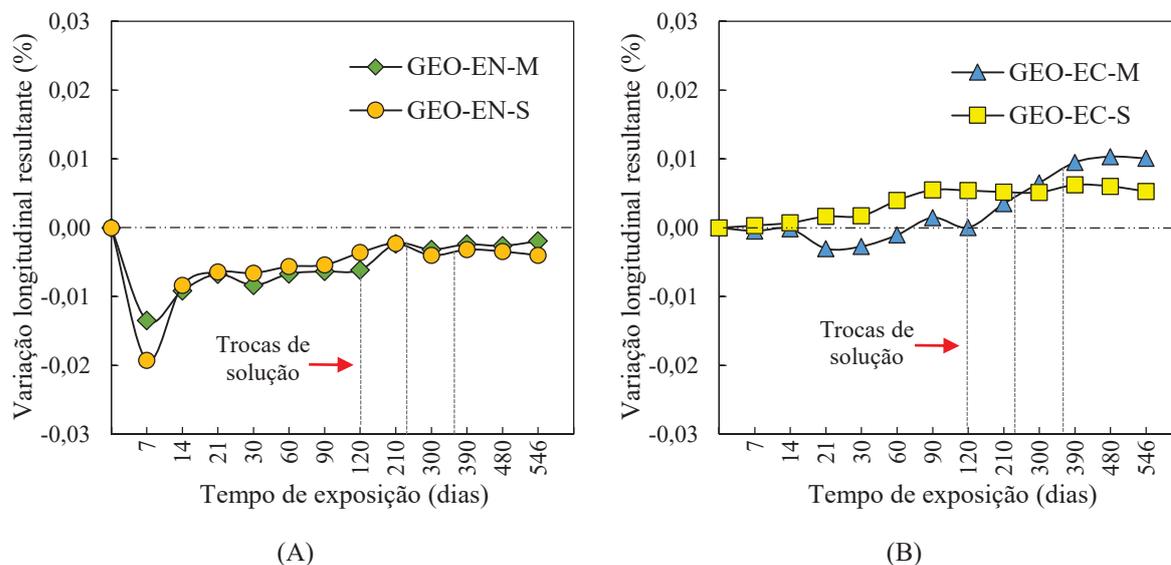


Tabela 29 - Análise comparativa da variação longitudinal resultante dos geopolímeros aos 546 dias

Variação longitudinal linear resultante (%) - ANOVA e teste Tukey			
Tipo do concreto	Média (%)	<i>p</i> -valor	Nível de significância
GEO-EN-S	-0,004	0,567	Não-significativo
GEO-EN-M	-0,002		
GEO-EC-S	0,005	0,275	Não-significativo
GEO-EC-M	0,010		

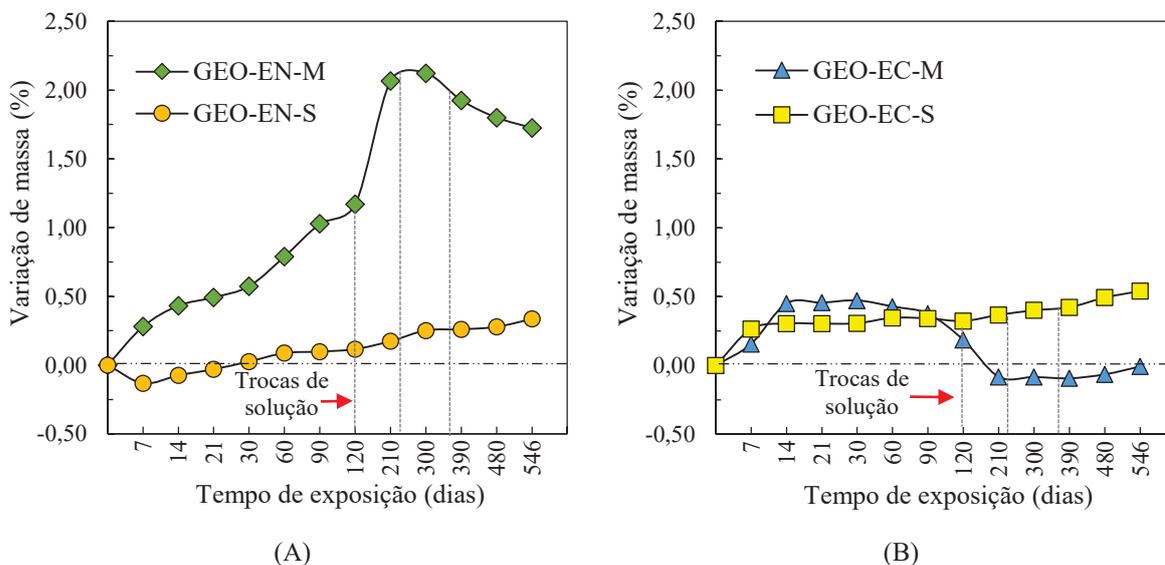
Diferentemente da variação longitudinal, os cátions de Na<sup>+</sup> e de Mg<sup>2+</sup> influenciaram significativamente a variação de massa dos concretos geopoliméricos ao longo do tempo, conforme análise de variância aos 546 dias (Tabela 30) e ilustrado na Figura 97. Ainda que a exposição nas duas soluções de sulfatos tenha causado mudanças de massa importantes, as manifestações dos sulfatos de magnésio foram mais evidentes já nas primeiras semanas de exposição e causaram um aspecto estético peculiar conforme mostrado nas Figuras 73 e 77.

Tabela 30 – Influência do tipo de sulfato na variação de massa dos geopolímeros aos 546 dias.

Variação de massa resultante, em % (ANOVA e teste Tukey)			
Tipo do concreto	%Massa	<i>p</i> -valor	Nível de significância
GEO-EC-S	0,54	0,033	Significativo
GEO-EC-M	-0,01		
GEO-EN-S	0,34	0,000	Significativo
GEO-EN-M	1,73		

Figura 97 - Variação massa resultante dos GEO expostos aos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{MgSO}_4$ .

(A) Cura convencional; (B) Cura por carbonatação.



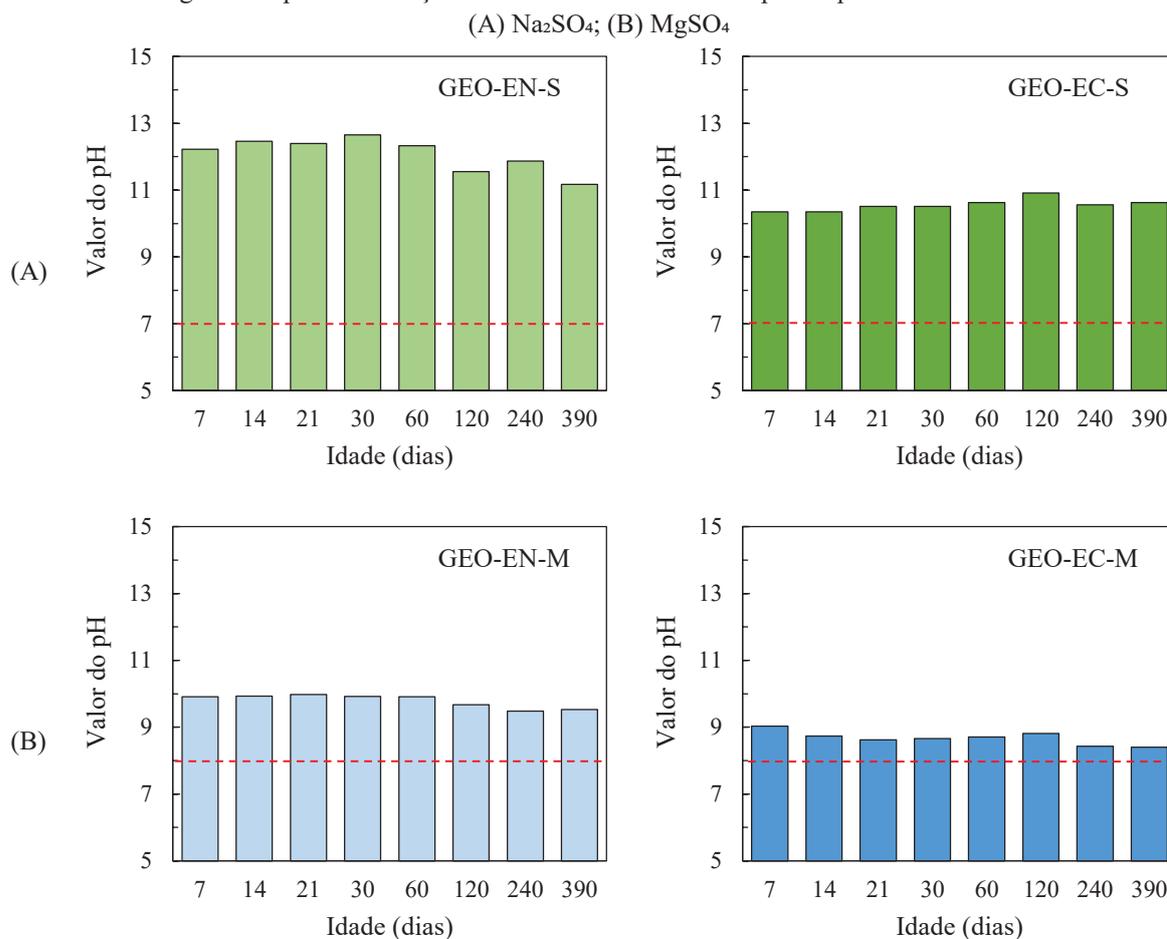
A formação do gel na região superficial no GEO-EN-M, identificado nas análises microestruturais como uma mistura de M-S-H, caminita e M-A-S-(H) (Fig. 73 e 74), resultou em um incremento substancial de massa de até 2,12% (Figura 97A), enquanto nos GEO-EN-S, a geração da tenardita (Fig. 93A e B) decorrente do ataque por sulfatos de sódio aumentou gradativamente a massa dos concretos geopoliméricos ao longo do tempo.

Nas amostras curadas por carbonatação, exibidas na Figura 97B, as variações de massa também foram diferenciadas. Os GEO-EC-S apresentaram incremento de massa progressiva durante os testes, justificado pela presença da tenardita (Fig. 93C e 93D), ao passo que o aumento/redução de massa dos GEO-EC-M foi atribuído à formação dos carbonatos de magnésio (Fig. 78) e desprendimento voluntário da região superficial. Parte dos cátions de  $\text{Mg}^{2+}$  (fornecidos pela solução de  $\text{MgSO}_4$ ) reagiram com  $\text{CO}_3^{2-}$  (advindo do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e foram eliminados, em grande parte, dos corpos de prova na forma de  $\text{MgCO}_3$  (Eq. 47).

Diferentemente dos GEO-EC-S expostos aos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , em que as reações ocorreram no interior das amostras, nos GEO-EC-M, as reações decorrentes do ataque por sulfatos de magnésio ocorreram majoritariamente na região superficial, resultando em mudanças de massas distintas conforme ilustrada na Figura 97B. Portanto, as variações de massas foram mais evidenciadas nas amostras expostas aos sulfatos de magnésio, independentemente das condições de cura inicial. Isso não significa que os  $\text{MgSO}_4$  foram mais agressivos, visto que as mudanças dimensionais foram similares (Fig. 97). Mas, é possível inferir que as manifestações dos sulfatos de magnésio, avaliados pelo ganho de massa, foram mais perceptíveis do que as amostras expostas aos sulfatos de sódio por causa dos diferentes produtos da reação gerados.

Os valores de pHs medidos nas soluções de sulfato de sódio e de magnésio até os 60 dias e após a troca das soluções realizadas nas idades de 120, 240 e 340 dias, também foram diferentes e dependeu do tipo de sulfato circundante conforme Figura 98. Valores de pH mais elevados ocorreram nas amostras imersas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o que sugere maior propensão à lixiviação dos elementos químicos comparado com a solução de  $\text{MgSO}_4$ .

Figura 98 - pHs das soluções de armazenamento dos corpos de prova até 390 dias.



Essa análise comparativa mostra claramente que os íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  liberados na solução de armazenamento são retidos em compostos formados durante a exposição aos sulfatos de magnésio, como a caminita ( $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ ) relatado por Chen *et al.* (2020), o que justifica o menor valor do pH. Isso quer dizer que a disponibilidade  $\text{OH}^-$  na presença do  $\text{Na}^+$ , por exemplo, gera o  $\text{NaOH}$  e aumenta o pH da solução, como mostrado nas amostras submetidas aos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  desta pesquisa. Além disso, em ambas as soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{MgSO}_4$ , os valores de pHs mais baixos nas amostras curadas por carbonatação mostra mais uma vez que a cura por carbonatação reduziu parcialmente a propensão de lixiviação, atribuído à redução dos poros e diminuição dos álcalis livres lixiviáveis conforme discutido anteriormente.

No que diz respeito à resistência à compressão, a Figura 99 apresenta uma análise comparativa do desempenho mecânico com diferentes tipos de sulfatos ao longo do tempo. A análise de variância realizada aos 546 dias de imersão aos sulfatos (Tabela 31), permite concluir que os  $MgSO_4$  afetaram significativamente as resistências à compressão dos concretos GEO-EC-M (Fig. 99B) em comparação com o GEO-EC-S (expostos aos  $Na_2SO_4$ ), enquanto nenhuma mudança importante ocorreu entre os corpos de prova curados convencionalmente.

Figura 99 - Resistência à compressão dos GEO expostos aos  $Na_2SO_4$  e  $MgSO_4$ .

(A) Cura convencional; (B) Cura por carbonatação.

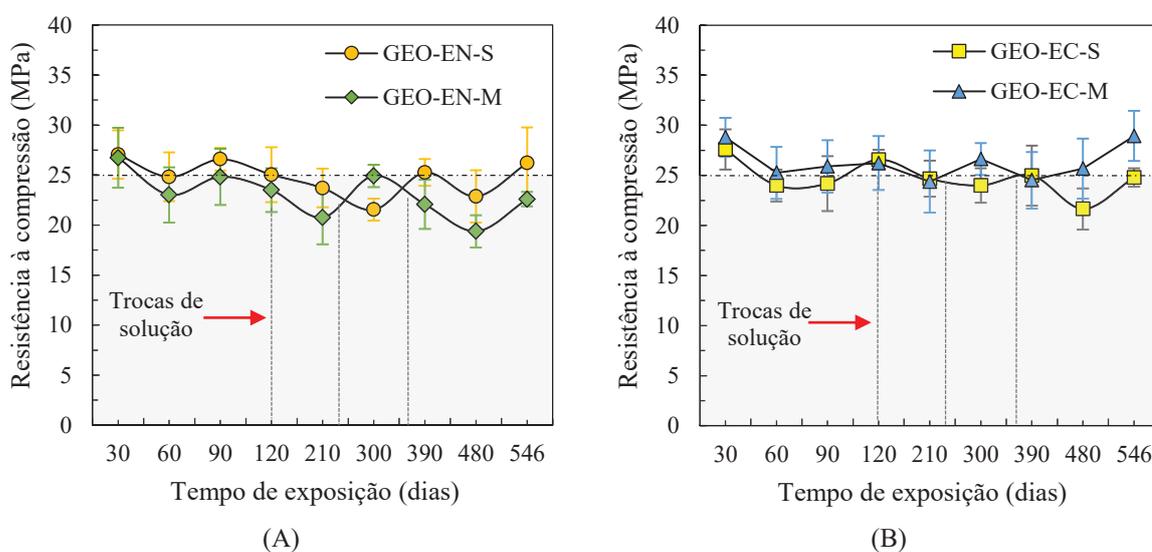


Tabela 31 – Influência do tipo de sulfato na resistência à compressão dos GEO.

Resistência à compressão, em MPa (ANOVA e teste Tukey) - 546 dias			
Tipo do concreto	Média	<i>p</i> -valor	Nível de significância
GEO-EC-S	24,79	0,020	Significativo
GEO-EC-M	28,71		
GEO-EN-S	26,22	0,092	Não-significativo
GEO-EN-M	22,59		

Nota-se que a formação da tenardita nos concretos GEO-EN-S manteve a resistência à compressão próxima de 25 MPa, ao mesmo tempo que a formação do gel superficial (camada “pegajosa”) nas amostras GEO-EN-M resultou em um ligeiro decréscimo de resistência à compressão de ( $\approx 14\%$ ) aos 546 dias de exposição. Em contrapartida, nas amostras curadas por carbonatação (Fig. 99B), a formação dos  $MgCO_3$  contribui para um acréscimo significativo de resistência à compressão nos concretos GEO-EC-M de ( $\approx 16\%$ ) em comparação com os exemplares GEO-EC-S. É relatado em outras pesquisas (CHEN *et al.*, 2020) que os materiais geopoliméricos são mais suscetíveis ao ataque por  $Na_2SO_4$  do que aos  $MgSO_4$ , devido à

formação da fase cristalina de tenardita. No entanto, nesta pesquisa comportamentos dimensionais e de resistências à compressão semelhantes aos corpos de prova exposto em  $MgSO_4$  foram observados, exceto pela variação de massa que diferentes produtos se formaram durante o ataque por sulfatos.

#### 4.3.5 Análise comparativa entre os concretos geopolimérico e de cimento Portland

Uma análise comparativa entre os concretos geopoliméricos e de cimento Portland são apresentados nesta seção. A Figura 100 mostra o aspecto visual dos seis conjuntos de prismas de concreto de cimento Portland imersos em água deionizada (CP-EN-R e CP-EC-R), sulfato de sódio (CP-EN-S e CP-EC-S) e sulfato de magnésio (CP-EN-M e CP-EC-M). Além disso, a Figura 101 compara todas as tipologias cúbicas usadas para a determinação da resistência à compressão. Nota-se que poucas alterações foram observadas na região superficial dos corpos de prova de cimento Portland.

Figura 100 - Aparência física dos prismas de CP aos 546 dias de ensaio.

(A) Cura convencional; (B) Cura por carbonatação.

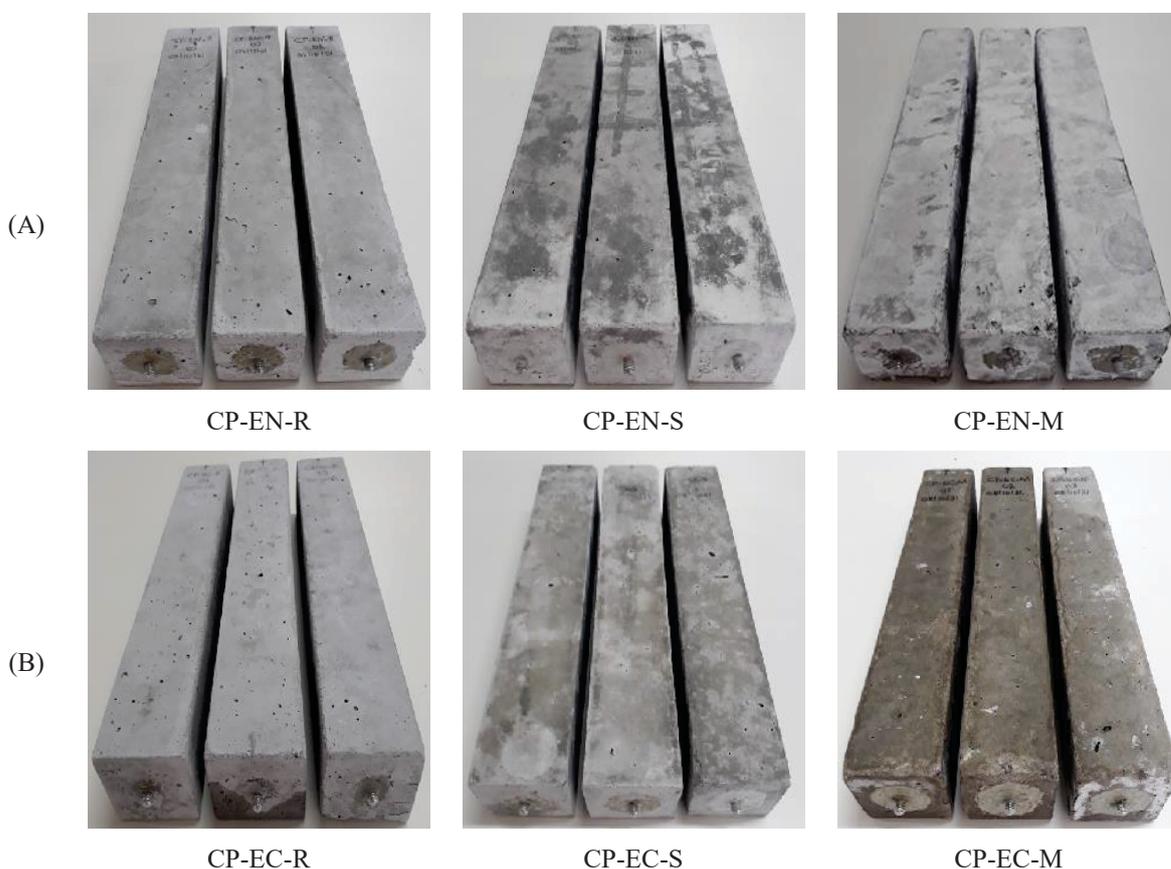
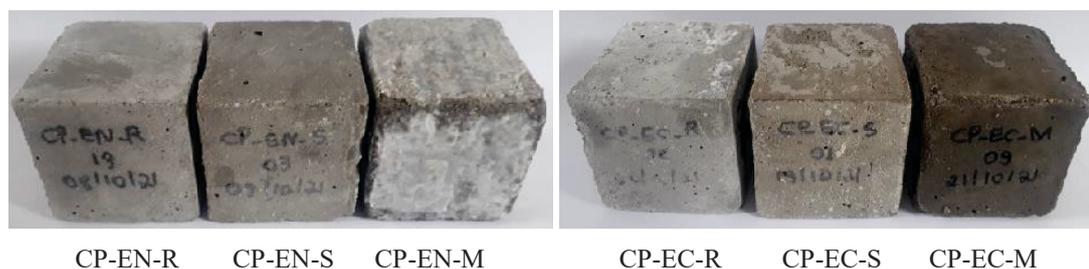
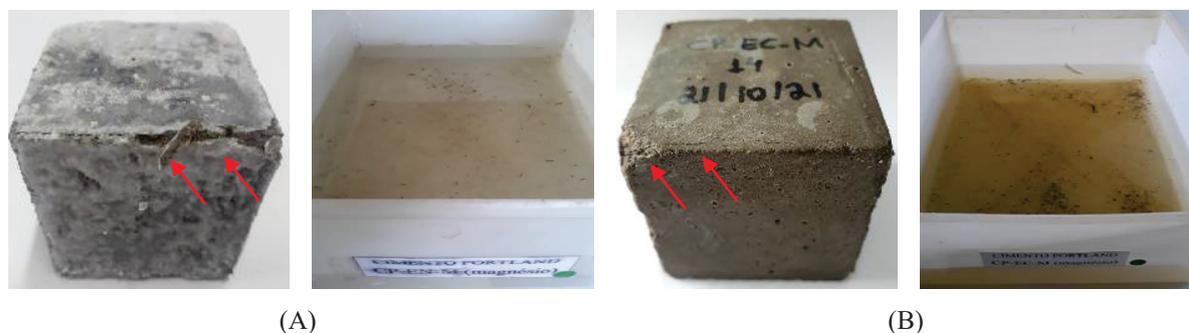


Figura 101 - Aparência física dos cubos de CP aos 546 dias de ensaio.



De forma análoga aos componentes geopoliméricos, nos concretos de cimento Portland nenhuma mudança física aparente ocorreu nas amostras expostas aos sulfatos de sódio (CP-EN-S e CP-EC-S), ou seja, os corpos de prova estavam inteiros e sem deteriorações aparentes. Contudo, as amostras imersas na solução sulfato de magnésio (CP-EN-M e CP-EC-M) apresentaram indícios do processo de corrosão típico do ataque por sulfatos (Fig. 102), como fissuras e desprendimento de partículas das bordas dos corpos de prova, sendo mais intensificada nos exemplares não-carbonatados.

Figura 102 - Concreto de cimento Portland exposto aos  $MgSO_4$  até 546 dias.  
(A) Cura convencional; (B) Cura por carbonatação.

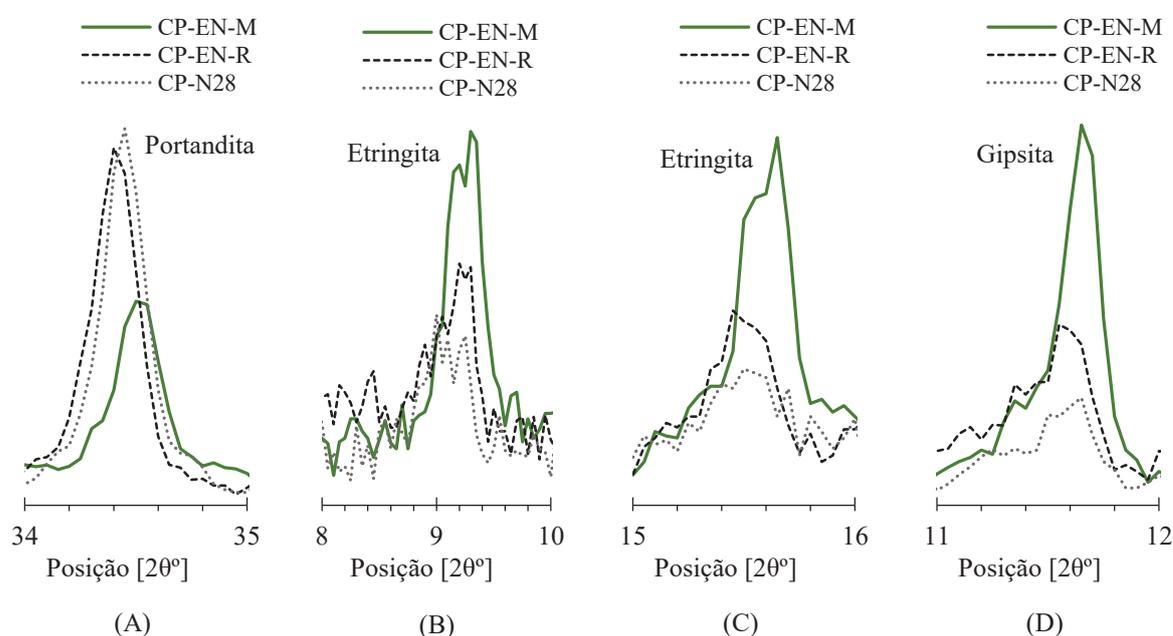


Fragmentos de concreto foram depositados no fundo dos recipientes de armazenamento durante os testes e a porção de resíduos desprendidas dos CP-EN-M (Fig. 102A) foi ligeiramente menor do que a quantidade observada nos espécimes CP-EC-M (Fig. 102B). A camada superficial “esbranquiçada” gerada nas faces dos CP-EN-M deteve parte das partículas de concreto (Fig. 102A), resultando em menor quantidade de resíduo acomodados nos recipientes.

As análises de DRX realizadas nas amostras de concreto curados convencionalmente (CP-EN-M) indicaram que o  $Ca(OH)_2$  foi consumido, conforme ilustrado na Figura 103A. A

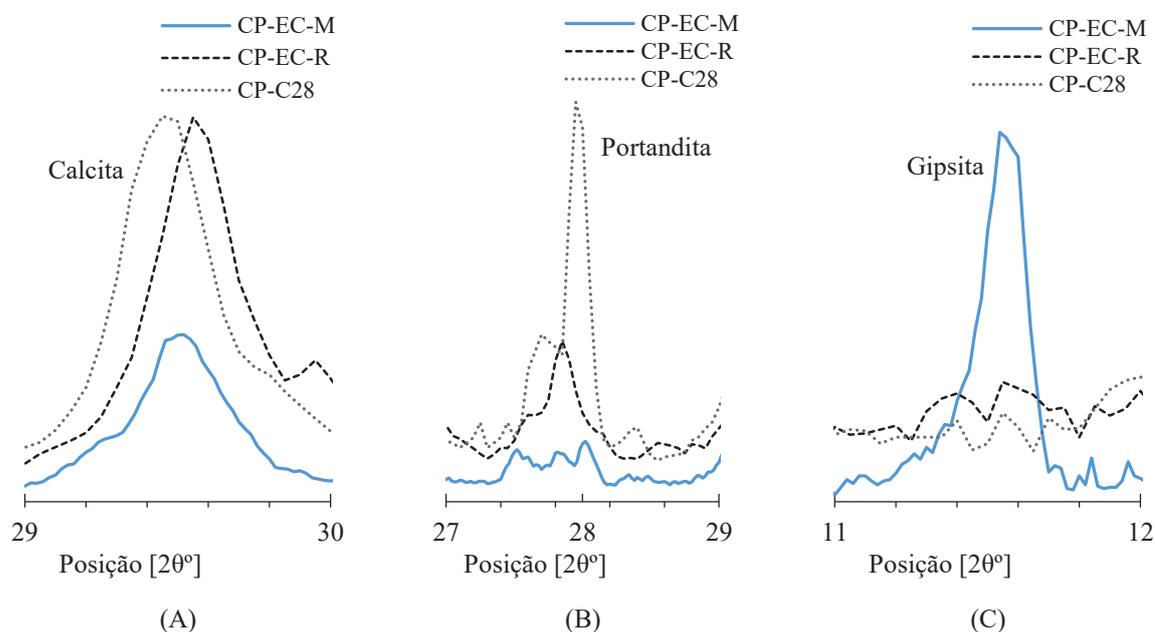
etringita foi encontrada próximo de  $9,1^\circ$  e  $16,0^\circ$  (Fig. 103B e 103C) e a gipsita em  $11,6^\circ$  de acordo a Figura 103D. A etringita secundária e a gipsita são originadas por meio das reações químicas indicadas nas Equações 33, 34, 37 e 38. A gipsita pode apresentar aumento de volume de até 1,2 vezes o tamanho original, enquanto a etringita pode aumentar até 2,5 vezes o volume original (IRASSAR; DI MAIO; BATIC, 1996; SOUZA, 2016). Assim, a formação dos compostos expansivos de etringita e de gipsita justifica a deterioração superficial observada nos corpos de prova CP-EN-M (Fig. 102A).

Figura 103 - DRX dos concretos de CP expostos aos  $MgSO_4$  - cura convencional.



Em compensação, os concretos CP-EC-M curados por carbonatação apresentaram redução dos picos de calcita ( $29,6^\circ 2\theta$ ) e do  $Ca(OH)_2$ , conforme Figura 104A e 104B, respectivamente. A gipsita foi identificada em  $11,6^\circ$  como subproduto do ataque por sulfatos de magnésio (Fig. 104C) conforme Equação 32 e a etringita não foi encontrada nas análises de DRX. A gipsita pode apresentar aumento de volume (IRASSAR; DI MAIO; BATIC, 1996; SOUZA, 2016) e gerar expansão, além de reduzir o pH da matriz de cimento pelo consumo do  $Ca(OH)_2$ . Redução e ausência de etringita também foi relatado em estudos anteriores (SEO; PARK; LEE, 2018; LIU *et al.*, 2020) em componentes de cimento Portland curados por carbonatação. Portanto, as manifestações mostradas na superfície do concreto CP-EC-M (Fig. 102B) é atribuído à presença da gipsita resultante do ataque por sulfatos de magnésio.

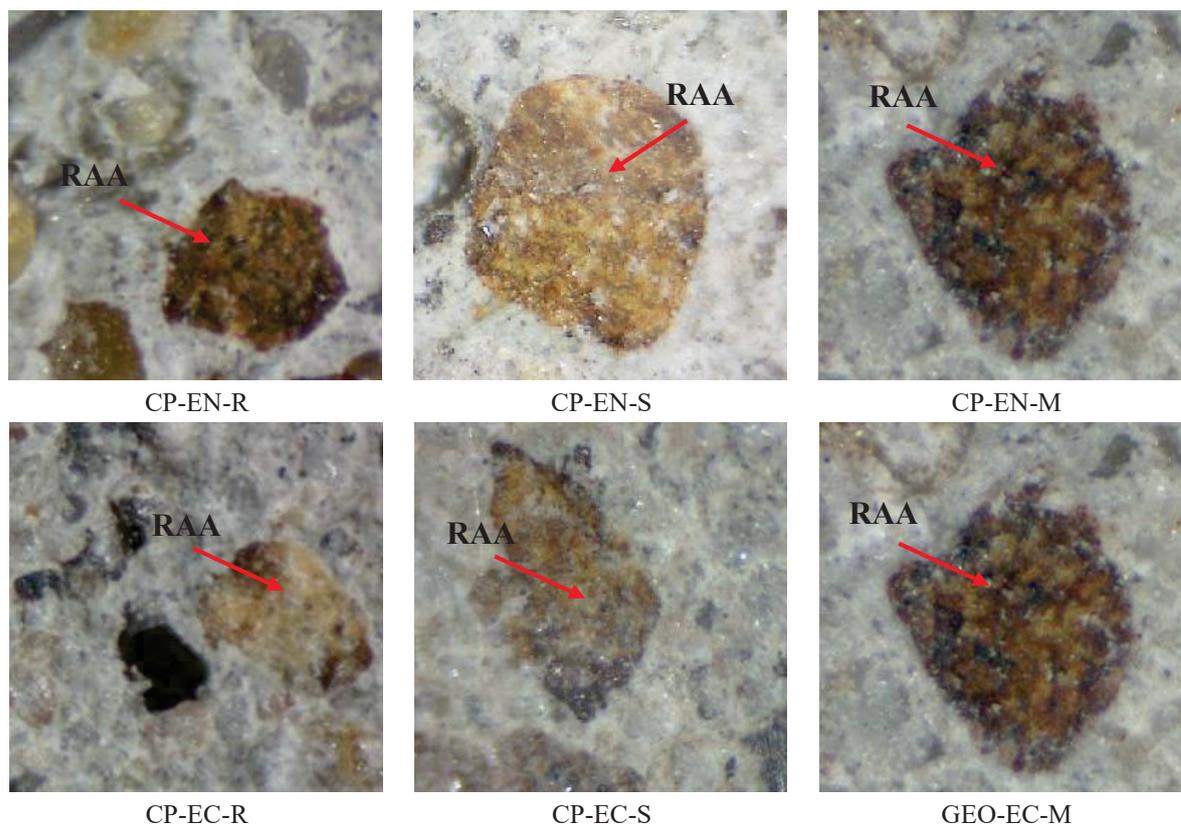
Figura 104 - DRX dos concretos de CP expostos aos  $MgSO_4$  - cura por carbonatação.



Em materiais à base de cimento Portland, várias pesquisas (SAITO *et al.*, 2011; ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011 e 2012; QIN *et al.*, 2021) demonstram que a cura por carbonatação contribuiu para a resistência aos sulfatos de magnésio. Todavia, nesta pesquisa, os concretos CP-EN-M e CP-EC-M apresentaram manifestações característica do ataque por sulfatos, embora discretas até o término da pesquisa, o que evidencia que a cura por carbonatação pode não ser tão eficiente quando os componentes cimentícios são expostos por longos períodos de tempo em solução de  $MgSO_4$ .

Além dos danos causados pela formação da etringita secundária e da gipsita nos concretos de cimento Portland expostos aos  $MgSO_4$  (Fig. 103 e 104), manifestações da reação álcali-agregado (RAA) similares aos encontrados nos concretos geopolimérico também foram observados em todas as misturas de cimento Portland e estão ilustrados na Figura 105 (pontos alaranjados das imagens). As análises por MEV/EDS apresentada na seção 4.3.1 (Fig. 72) confirmaram a formação do gel da RAA. Como nenhum dano físico aparente ocorreu nas amostras imersas na solução de  $Na_2SO_4$  e de água (referência), pode-se concluir que a reação álcali-agregado não afetou a macroestrutura dos concretos de cimento Portland, uma vez que o agregado miúdo usado na confecção dos concretos é o mesmo para todas as misturas. Portanto, os fragmentos depositados nos recipientes das amostras CP-EN-M e CP-EC-M (Fig. 102) são decorrentes do ataque por sulfatos de magnésio.

Figura 105 - Aspecto visual da região interna dos CP após 546 dias - RAA.



Na avaliação visual, ficou demonstrada que as manifestações físicas decorrentes do ataque por sulfatos de sódio e de magnésio nos concretos de cimento Portland são diferentes das manifestações geradas nos concretos geopoliméricos. A cura por carbonatação melhorou o aspecto estético dos corpos de prova geopolimérico expostos aos  $MgSO_4$ , uma vez que inibiu a formação do gel “pegajoso” identificado por MEV/EDS como uma mistura de M-A-S-(H), caminita e M-S-H. Nos concretos de cimento Portland, a cura por carbonatação não inibiu a formação da gipsita e a fissuração das bordas dos corpos de prova quando expostos aos  $MgSO_4$ , porém, a etringita que é mais deletéria aos componentes de cimento Portland, não foi encontrada nos CP-EC-M, o que favorece a estabilidade física dos corpos de prova.

Portanto, as mudanças físicas na macroestrutura dos corpos de prova dos concretos de cimento Portland e geopolimérico foram mais evidenciados quando submetidos aos  $MgSO_4$  do que na solução de  $Na_2SO_4$ . Isso não quer dizer que os concretos expostos aos  $Na_2SO_4$  apresentaram melhor desempenho, mas de que aparentemente foram menos perceptíveis a nível macroestrutural. Além disso, as reações álcali-agregados também não causou mudanças na aparência física dos corpos de prova geopolimérico e de cimento Portland após 546 dias de ensaios.

A comparação da variação longitudinal entre os concretos geopoliméricos e de cimento Portland imersos na solução de sulfato de sódio e de magnésio é apresentada na Tabela 32 (para a idade de 546 dias). A análise de variância mostra que os sulfatos de sódio afetaram significativamente os concretos de cimento Portland quando curados convencionalmente, já que expansões superiores aos geopolímeros foram registradas. Na solução de sulfato magnésio, as mudanças longitudinais dos CP-EN-M foram significativamente maiores do que os valores encontrados nos concretos GEO-EN-M., contudo, um efeito contrário ocorreu quando as amostras foram curadas por carbonatação.

Tabela 32 - Análise da variação longitudinal dos concretos GEO e de CP aos 546 dias.

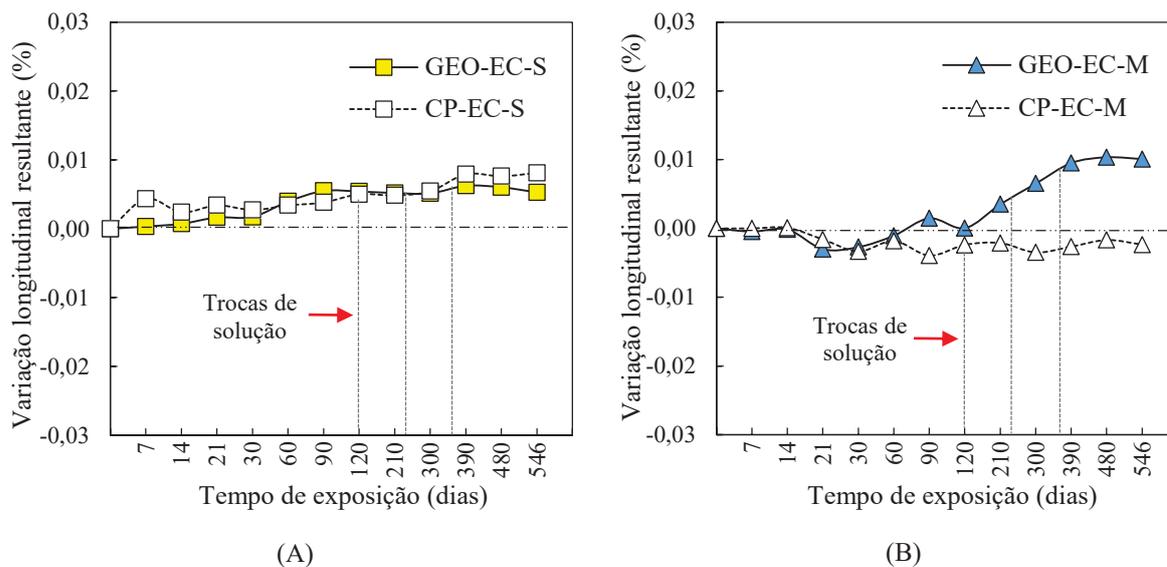
Variação longitudinal linear resultante (%) - ANOVA e teste Tukey			
Tipo do concreto	Média (%)	<i>p</i> -valor	Nível de significância
GEO-EN-S	-0,004	0,001	Significativo
CP-EN-S	0,018		
GEO-EC-S	0,005	0,306	Não-significativo
CP-EC-S	0,008		
GEO-EN-M	-0,002	0,007	Significativo
CP-EN-M	0,012		
GEO-EC-M	0,010	0,022	Significativo
CP-EC-M	-0,002		

A Figura 106 mostra que a variação longitudinal das barras de concreto CP-EC-S e GEO-EC-S (Fig. 106A) foram semelhantes em todas as idades e seguiu sem progressão notável até os 546 dias de exposição, inclusive após as substituições das soluções. Similaridade comportamental também foram encontrados nos concretos CP-EC-M e GEO-EC-M até os 120 dias de imersão em MgSO<sub>4</sub> (Fig. 106B), contudo a partir desta idade (120 dias), os espécimes CP-EC-M se mantiveram estáveis até o final dos testes, enquanto o GEO-EC-M exibiu uma expansão gradativa. Percebe-se ainda que a renovação da solução de sulfato de magnésio não mudou a estabilidade do CP-EC-M.

A baixa expansão (< 0,10%) dos concretos de cimento Portland, mostrados na Figura 106, pode ser explicada pela redução da porosidade devido à colmatação dos poros pelos CaCO<sub>3</sub> conforme apresentado nas análises de micro-CT e teste de absorção de água por imersão (Tabela 13 e Fig. 40 da seção 4.1.2). Com isso, o ingresso dos íons sulfatos para o interior do material é diminuído e a resistência aos sulfatos aumentada, corroborando com outras pesquisas (SAITO *et al.*, 2011; MO; PANESAR, 2012; JANG; LEE, 2016; MO; ZHANG; DENG, 2016; ZHANG;

CAI; SHAO, 2016; SHARMA; GOYAL, 2018, PAN *et al.*, 2019; ZHANG; SHAO, 2019; LIU *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021). Além disso, o emprego de cimento RS também reduz substancialmente o ataque por sulfatos, devido ao menor conteúdo de  $C_3A$  da composição química, estimado nesta pesquisa em  $\approx 4,0\%$  pela equação de Bogue.

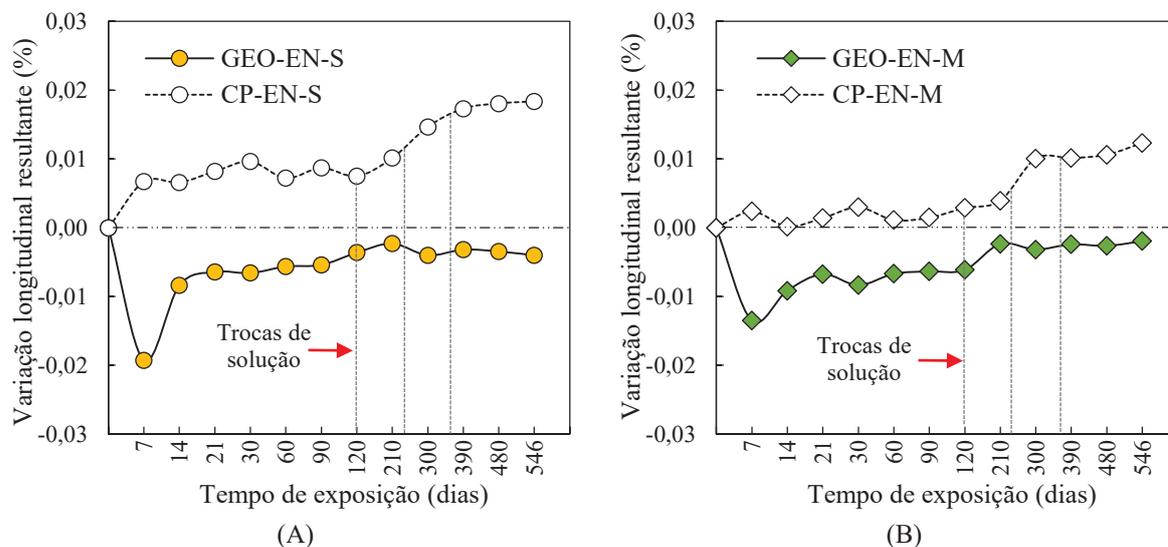
Figura 106 - Variação longitudinal dos GEO e de CP expostos aos sulfatos - cura por carbonatação.  
(A)  $Na_2SO_4$ ; (B)  $MgSO_4$ .



Portanto, a redução da permeabilidade e o emprego de cimentos resistente a sulfatos contribuíram para o bom desempenho dimensional dos CP-EC-M curados por carbonatação, embora os indícios de ataque por sulfatos, como: fissuras e desagregação de partículas tenham sido observados nestas amostras na análise visual (Fig. 102B). Comparado aos concretos de cimento Portland, a cura por carbonatação no GEO-EC-M resultou em expansões significativamente maiores aos 546 dias de exposição aos  $MgSO_4$ , atribuída nesta pesquisa às mudanças da estrutura do gel N-A-S-(H) para o M-A-S-(H) conforme discutido anteriormente.

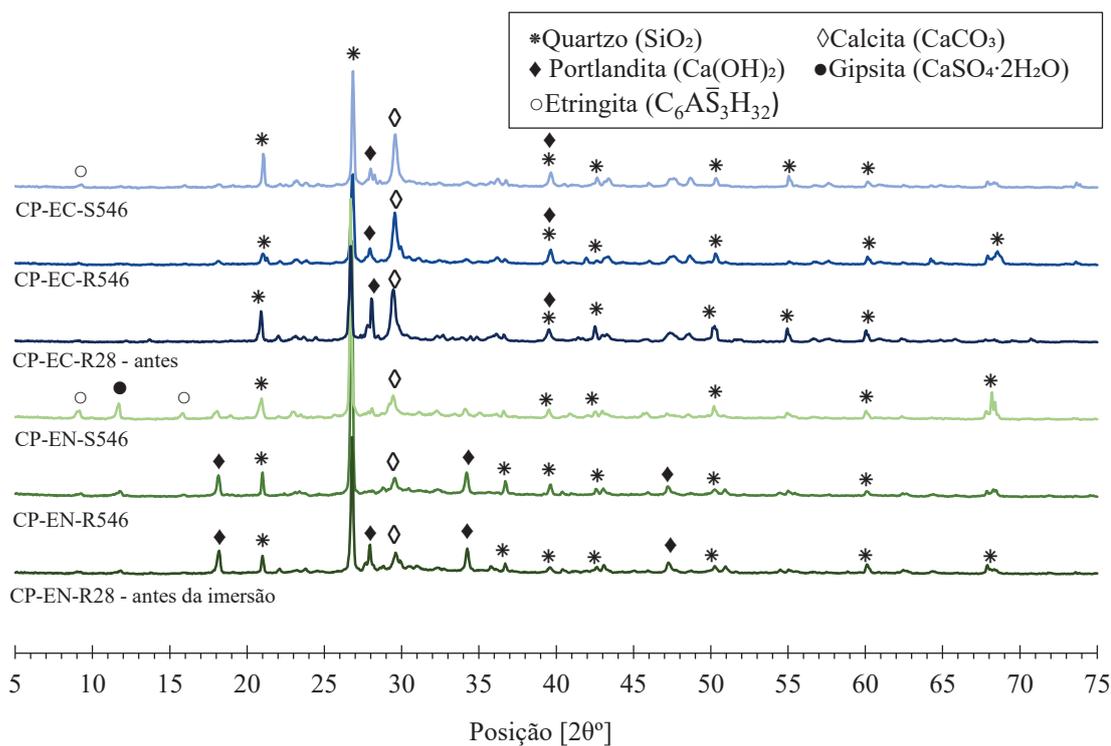
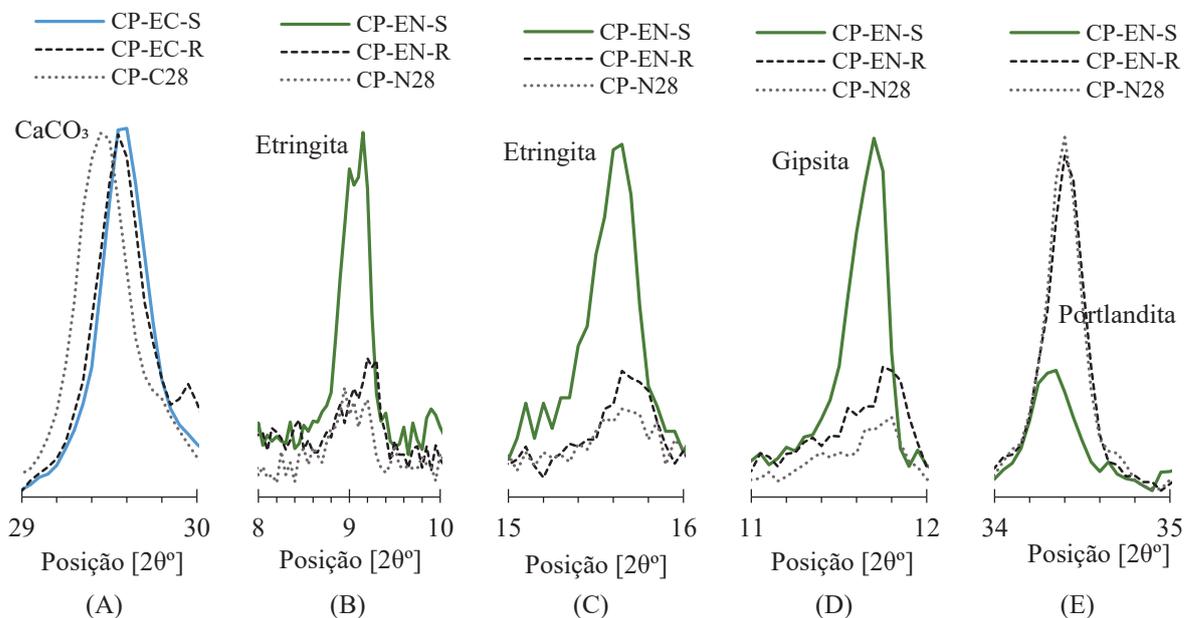
A Figura 107 apresenta o desempenho longitudinal dos concretos geopolimérico e de cimento Portland curados convencionalmente. Nesta comparação, fica evidente que os concretos de cimento Portland foram mais afetados do que os materiais geopoliméricos. Expansões de até 0,018% (CP-EN-S) e de 0,012% (CP-EN-M) foram registradas nas soluções de  $Na_2SO_4$  e de  $MgSO_4$ , respectivamente, enquanto nenhuma mudança dimensional notável é observada nos concretos geopoliméricos em ambas as soluções.

Figura 107 - Variação longitudinal dos GEO e de CP expostos aos sulfatos - cura convencional.  
(A)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; (B)  $\text{MgSO}_4$ .



As alterações longitudinais dos concretos CP-EN-S e CP-EN-M ocorreram entre 120-210 dias de imersão aos sulfatos e foram mais intensificados na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ressalta-se que nenhuma mudança física aparente ocorreu nos corpos de prova CP-EN-S até o término dos testes, enquanto nas amostras CP-EN-M, evidências do ataque por sulfatos (Figura 102A) já era percebido. As substituições das soluções de sulfato de sódio contribuíram para o incremento das expansões dos CP-EN-S, uma vez que após a última troca (360 dias), o acréscimo longitudinal não progrediu. Já nos concretos CP-EN-M, a renovação da solução de sulfato de magnésio não favoreceu o aumento linear dos prismas, apoiado na estabilidade depois de 300 dias de teste.

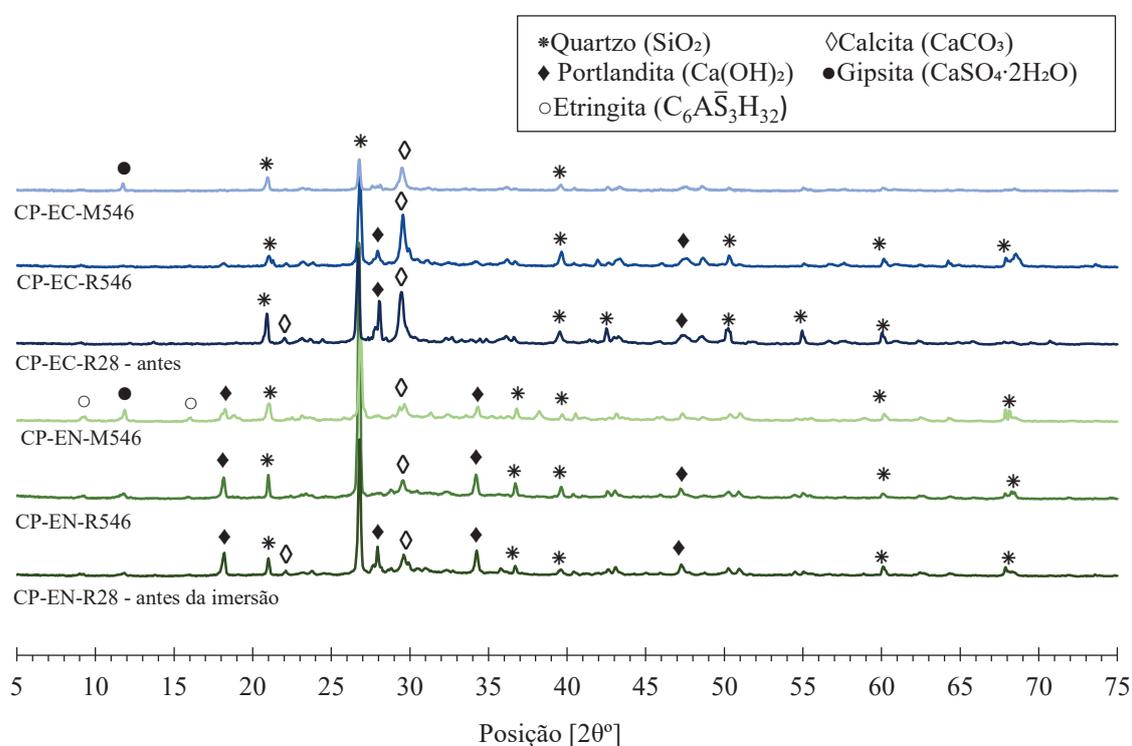
Para investigar a microestrutura dos concretos de cimento Portland expostos aos sulfatos de sódio e de magnésio, análises de DRX foram realizados aos 28 e 546 dias de idade. Diferentemente dos geopolímeros tratados com a carbonatação, os difratogramas dos concretos CP-EC-S (Fig. 108) não apresentaram redução dos picos de calcita ( $29,6^\circ 2\theta$ ) conforme ilustrado em detalhe na Fig. 109A e a etringita identificada na posição  $9,1^\circ$ . A manutenção dos picos de  $\text{CaCO}_3$  comprova que os carbonatos de cálcio são menos solúveis do que os  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em geopolímeros (Fig. 93E e 93F). Além disso, uma redução no pico de  $\text{Ca(OH)}_2$  também pode ser verificado no difratograma da Figura 108. Nas amostras não-carbonatadas (CP-EN-S), o difratograma apresentado na Figura 108 identificou a presença da etringita próximo de  $9,1^\circ$  e  $16,0^\circ$  (mostrado em detalhes nas Fig. 109B e 109C) e a gipsita em  $11,6^\circ$ , conforme a Figura 109D. A formação da etringita e da gipsita resultou em redução dos picos de Portlandita (Fig. 109E), conforme as Equações 33, 34, 37 e 38.

Figura 108 - DRX dos concretos CP após imersão em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e água.Figura 109 – Detalhes do DRX dos concretos de CP após imersão aos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e água. (A) Cura por carbonatação; (B), (C), (D), (E) Cura Convencional.

Por outro lado, os padrões de DRX dos concretos de cimento Portland aos 28 dias (antes da exposição) e aos 546 dias depois da exposição aos sulfatos de magnésio estão representados na Figura 110. Diferentemente dos concretos de cimento Portland imersos na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , as amostras de CP-EC-M curados por carbonatação apresentaram redução dos picos

de calcita ( $29,6^\circ 2\theta$ ) e do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . A gipsita foi identificada em  $11,6^\circ$  como subproduto do ataque por sulfatos de magnésio, conforme Equação 32. A etringita não foi encontrada nas análises de DRX das amostras carbonatadas. Nos corpos de prova curados convencionalmente CP-EN-M, picos característicos de Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ), gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e etringita ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) foram identificados no difratograma e estão de acordo com outras pesquisas (OLIVEIRA *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2022; PEREIRA *et al.*, 2023).

Figura 110 - DRX dos concretos de CP após imersão em  $\text{MgSO}_4$  e água.



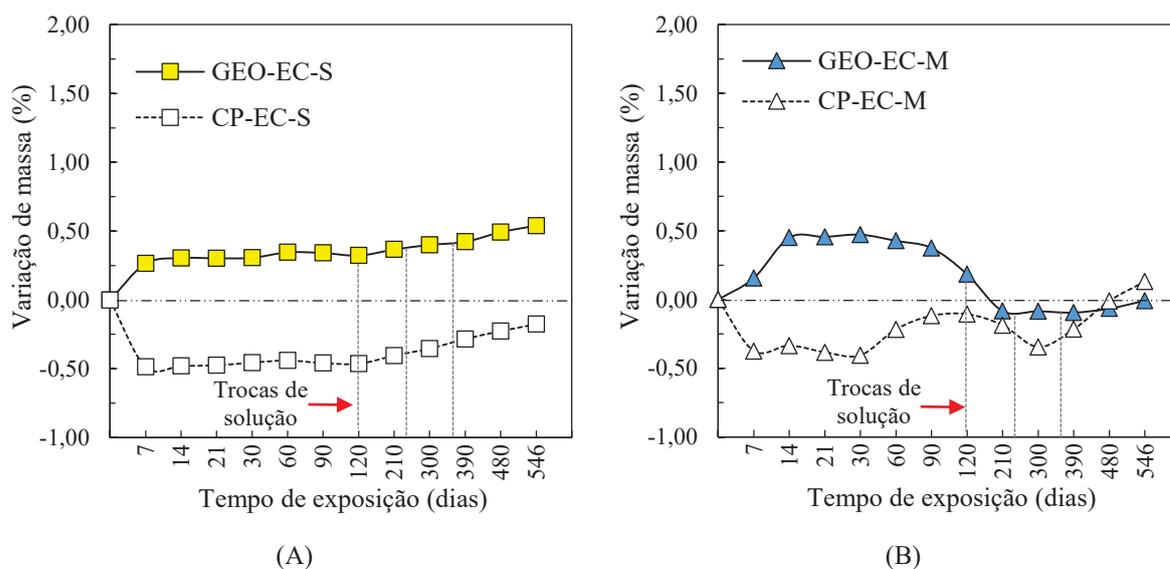
Os resultados da variação longitudinal e microestrutura permitem inferir de que a cura por carbonatação favoreceu a estabilidade dimensional dos concretos à base de cimento Portland quando expostos aos sulfatos de sódio e de magnésio. A cura por carbonatação tem como principal objetivo criar uma camada superficial mais densa de carbonatos e reduzir a suscetibilidade aos agentes agressivos por meio do refinamento dos poros. O  $\text{CaCO}_3$  produzido durante as reações de carbonatação nos cimentos Portland, sendo sólido, precipita nos poros e diminui a porosidade (SHARMA; GOYAL, 2018) e por essa razão os tornam mais resistentes aos sulfatos de origem externa como ocorreu nesta pesquisa. A melhora da resistência aos sulfatos de sódio e de magnésio das amostras curadas por carbonatação em relação às amostras

não-carbonatadas também foram indicadas em outras pesquisas (SAITO *et al.*, 2011; ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011 e 2012; QIN *et al.*, 2021).

Por outro lado, os geopolímeros curados convencionalmente foram mais estáveis quando expostos aos sulfatos de sódio e de magnésio do que os concretos de cimento Portland, já que variações longitudinais próximas de zero ocorreram ao longo do tempo. Nos concretos geopolímeros curados por carbonatação, a solução de sulfato de magnésio alterou a estabilidade longitudinal das amostras depois dos 120 dias de exposição, mas quando imersos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a performance dimensional foi equivalente aos concretos de cimento Portland. Apesar de não existir indicações na literatura sobre o desempenho dos materiais geopoliméricos tratados superficialmente com a carbonatação, ficou evidenciado neste ensaio de que os materiais geopoliméricos à base de metacaulim foram mais afetados dimensionalmente nos sulfatos de magnésio do que os materiais de cimento Portland quando curados por carbonatação.

Com referência a variação de massa, a Figura 111 apresenta uma análise comparativa entre os concretos geopoliméricos e de cimento Portland curados por carbonatação. A Figura 111A mostra um decréscimo de massa inicial nos concretos de cimento Portland (CP-EC-S). A perda de massa inicial do CP-EC-S é atribuído a dessecação do C-S-H (liberação da água adsorvida), conforme relatado por Balabuch (2018) e Pereira *et al.* (2023).

Figura 111 - Variação de massa dos concretos GEO e de CP - cura por carbonatação.  
(A)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; (B)  $\text{MgSO}_4$ .



Constata-se ainda que ambos os concretos (GEO-EC-S e CP-EC-S) apresentaram uma tendência de aumento de massa após as trocas das soluções aos 120, 240 e 360 dias. O ganho de massa progressivo depois de 120 dias de exposição aos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , indica que ambos os

concretos (GEO-EC-S e CP-EC-S) foram afetados pela reposição da solução de sulfatos de sódio. A formação da tenardita nos GEO-EC-S (Fig. 93C e 93D) e da gipsita nos CP-EC-S (Fig. 108) justifica o incremento de massa nos corpos de prova, principalmente após a reposição dos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em função da maior disponibilidade de  $\text{Na}^+$  e de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Na solução de  $\text{MgSO}_4$  (Fig. 111B), a variação de massa dos concretos GEO-EC-M e CP-EC-M foram bastante distintos. Ao contrário dos concretos GEO-EC-M, a massa das amostras de CP-EC-M reduziu inicialmente de forma semelhante às amostras CP-EC-S (associado à perda água adsorvida no gel C-S-H) e permaneceu constante até próximo dos 30 dias. Em seguida, um acréscimo de massa ocorreu até a primeira troca de solução aos 120 dias, quando então, a massa começou a reduzir gradativamente até 300 dias, mesmo com a segunda troca da solução de  $\text{MgSO}_4$ . Na sequência uma nova onda de aumento da massa é observada de maior intensidade. A variação de massa dos CP-EC-M é atribuída à formação da gipsita identificada nas análises de DRX (Fig. 109D), enquanto nos concretos GEO-EC-M, à formação dos  $\text{MgCO}_3$ , caminita e mudanças no gel N-A-S-(H) (discutido na seção 4.3.2). Nota-se que uso de cimento Portland RS (resistente a sulfatos) e a cura por carbonatação não inibiu a formação da gipsita e o consequente acréscimo de massa nos concretos CP-EC-M e CP-EC-S.

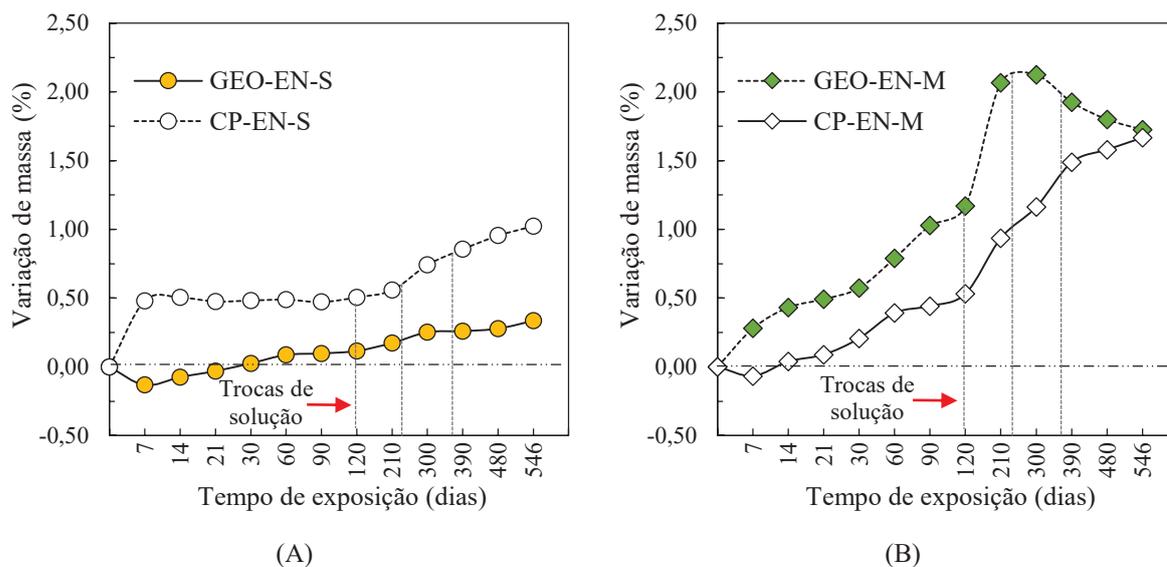
A análise de variância para a idade de 546 dias de exposição, apresentada na Tabela 33, revela que a variação de massa dos concretos GEO-EC-M e CP-EC-M, embora tenha apresentado variações bastante diferentes ao longo dos ensaios, aos 546 dias de exposição aos  $\text{MgSO}_4$  o valor da massa resultante foi estatisticamente similar. Não obstante, a mesma análise também apontou diferença significativa na variação de massa entre os corpos de prova GEO-EC-S e CP-EC-S. É importante observar que, apesar dos resultados indicar expansão superior dos GEO-EC-S, a amplitude de aumento longitudinal entre os 7 dias e 546 dias dos concretos GEO-EC-S e CP-EC-S mostradas na Figura 111A foram semelhantes, sendo de 0,28% e 0,31%, respectivamente.

Tabela 33 - Variação de massa resultante dos concretos geopoliméricos e de cimento Portland aos 546 dias.

Variação de massa resultante, em g (ANOVA e teste Tukey)			
Tipo do concreto	Massa (g)	<i>p</i> -valor	Nível de significância
GEO-EC-S	0,54	0,011	Significativo
CP-EC-S	-0,18		
GEO-EC-M	-0,01	0,659	Não-significativo
CP-EC-M	0,13		
GEO-EN-S	0,34	0,008	Significativo
CP-EN-S	1,02		
GEO-EN-M	1,73	0,734	Não-significativo
CP-EN-M	1,67		

Em contraste com as amostras curadas por carbonatação, a Figura 112 aponta que a cura convencional intensificou o ganho de massa dos concretos CP-EN-S e CP-EN-M, sendo mais pronunciado na solução de sulfato de magnésio (Fig. 112B). Nos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Fig. 112A), o aumento de massa do GEO-EN-S foi menor do que o acréscimo observado nos concretos CP-EN-S, no entanto, a amplitude entre o início e o término da pesquisa (7 e 546 dias, respectivamente) não mostram diferenças notáveis, sendo de 0,54% para o CP-EN-S e de 0,46% para o GEO-EN-S. Portanto, ambos os concretos de cimento Portland e geopolimérico expostos aos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foram considerados semelhantes nesta análise, independentemente das condições de cura inicial. O acréscimo de massa nos concretos GEO-EN-S é decorrente da formação da tenardita (Fig. 93A), ao mesmo tempo que a etringita e a gipsita foram identificadas nas análises microestruturais dos corpos de prova CP-EN-S (Fig. 109B, C e D).

Figura 112 - Variação de massa resultante dos GEO e de CP - cura convencional.  
(A)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; (B)  $\text{MgSO}_4$ .



Em compensação, na solução de  $\text{MgSO}_4$  (Fig. 112B), as duas misturas de concreto (GEO-EN-M e CP-EN-M) apresentaram acréscimo de massa substancial de até 1,72% aos 546 dias. O aumento de massa observado nos concretos de cimento Portland (CP-EN-S e CP-EN-M) é explicado pela formação da etringita secundária e da gipsita conforme análises de DRX (Fig. 108 e 110) e está alinhado com outros estudos (AYORA *et al.*, 1998; OLIVEIRA; CAVALARO; AGUADO, 2013; ZOU *et al.*, 2021). Nos concretos geopoliméricos, as fases de caminita, M-S-H e mudanças na microestrutura do gel N-A-S-(H) foram encontradas neste trabalho (seção 4.3.2), atribuídas às mudanças de massa ao longo do tempo de exposição.

Com relação à resistência à compressão, o desempenho mecânico dos concretos geopoliméricos e de cimento Portland de referência (imersos em água) são mostradas na Fig. 113. Essa comparação é importante porque os concretos avaliados apresentam certas características próprias de cada material que os diferenciam quando imersos em água. Nota-se que ao longo do tempo as resistências à compressão dos corpos de prova geopoliméricos foram reduzidos gradativamente, diferentemente das amostras de cimento Portland que manteve as resistências durante os ensaios. A análise de variância (Tabela 34), para o nível de 5% de significância, indicou diferenças significativas de resistência à compressão entre os concretos avaliados após 546 dias de imersão em água.

Figura 113 - Resistências à compressão dos GEO e de CP – imersos em água.  
(A) cura convencional; (B) cura por carbonatação.

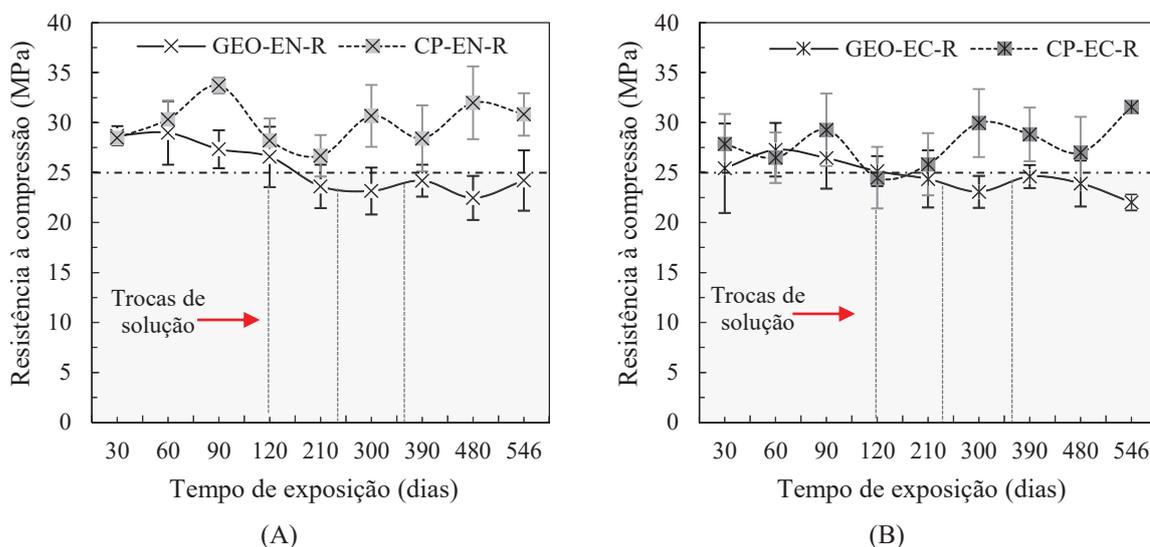


Tabela 34 - Resistência à compressão dos GEO e CP imersos em água - 30 e 546 dias.

Tipologia	Resistência à compressão (MPa)		Variação (%)	Análise de variância $p$ -valor	Nível signif.	Análise de variâncias entre os concretos $p$ -valor			
	30 dias	546 dias				30 dias	Nível Signif.	546 dias	Nível Signif.
GEO-EN-R	28,69	24,21	-15,61	0,030	S				
CP-EN-R	28,47	30,82	+8,25	0,078	NS	0,723	NS	0,011	S
GEO-EC-R	25,43	22,22	-13,49	0,182	NS				
CP-EC-R	27,85	31,55	+13,28	0,053	NS	0,404	NS	0,000	S

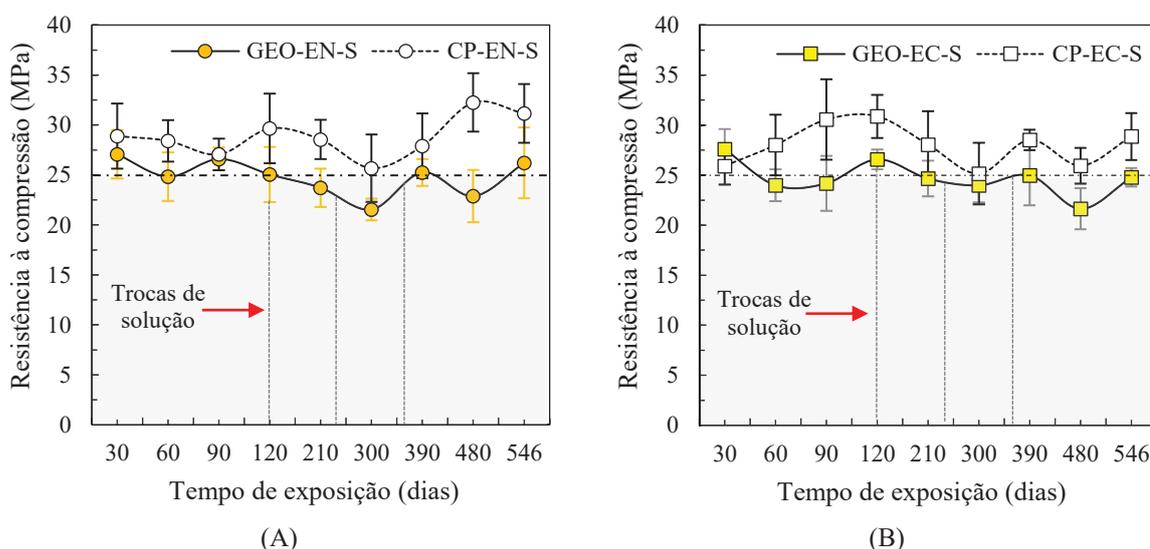
*S=significativo; NS=Não-significativo.*

É indicado na literatura que os materiais geopoliméricos são mais suscetíveis à lixiviação do que os cimentos Portland e a movimentação dos elementos químicos, a exemplo

do “Na” e o “Al”, resulta na redução da resistência à compressão quando imersos em água (PHAIR; VAN DEVENTER; SMITH, 2004; CHOI; YANG, 2013; SUN; VOLLPRACHT, 2020). A lixiviação é atribuída ao uso do ativador alcalino  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (CHOI; YANG, 2013; GUERRIERI; SANJAYAN; MOHD ALI, 2020; ZHANG *et al.*, 2022). Nesta pesquisa, o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  foi empregado em maior quantidade como ativador alcalino comparado ao NaOH, o que resultou no decréscimo da resistência à compressão mostrada na Figura 113. Os testes de lixiviação das soluções de água e de sulfatos, medidos pela variação do pH, foram apresentados e discutidos nas seções 4.3.2 e 4.3.3 deste trabalho. Nos concretos de cimento Portland, as resistências à compressão mais elevadas ao longo do tempo são atribuídas à contínua hidratação das partículas de cimento e formação do C-S-H (ANDRADE; TUTIKIAN, 2011).

No que diz respeito ao ataque por sulfatos, a Figura 114 apresenta as resistências à compressão dos concretos geopoliméricos e de cimento Portland imersos na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . É possível observar que as resistências à compressão dos GEO-EN-S e GEO-EC-S foram visualmente inferiores às resistências dos concretos de cimento Portland (CP-EN-S e CP-EC-S) em quase todas as idades.

Figura 114 - Resistência à compressão dos GEO e CP expostos aos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
(A) Cura convencional; (B) Cura por carbonatação.



As análises de variância (5% de significância) nas idades de 30 e 546 dias de exposição aos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mostra que redução significativa de 14,1% só ocorreu nas amostras GEO-EC-S aos 546 dias conforme Tabela 35. Percebe-se ainda que a renovação das soluções aos 120, 240 e 360 dias não afetaram as resistências de ambos os cimentos testados. É relevante reforçar que

nestas amostras a gipsita e a tenardita foram encontradas nas análises microestruturais do CP-EC-S e do GEO-EC-S, respectivamente.

Tabela 35 - Análise da resistência à compressão dos GEO e CP expostos aos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Tipologia	Resistência à compressão (MPa)		Variação (%)	Análise de variância $p$ -valor	Nível signif.	Análise de variâncias entre os concretos $p$ -valor			
	30 dias	546 dias				30 dias	Nível Signif.	546 dias	Nível Signif.
GEO-EN-S	27,07	26,22	-3,14	0,704	NS				
CP-EN-S	28,90	31,15	+7,78	0,345	NS	0,402	NS	0,076	NS
GEO-EC-S	27,59	24,79	-10,14	0,044	S				
CP-EC-S	25,92	28,87	+11,38	0,096	NS	0,269	NS	0,017	S

*S=significativo; NS=Não-significativo.*

Na solução de  $\text{MgSO}_4$ , a Figura 115A mostra uma redução na resistência à compressão dos concretos CP-EN-M não-carbonatados de 25,1% após 546 dias de exposição aos sulfatos de magnésio, enquanto nos concretos geopoliméricos (GEO-EN-M) nas mesmas condições, o decréscimo de resistência foi de 15,4% em relação ao início dos testes (7 dias). A análise de variância, apresentada na Tabela 36, indicou que as resistências à compressão dos concretos, embora reduzidos, foram similares aos 30 e aos 546 dias de exposição aos  $\text{MgSO}_4$ .

Figura 115 - Resistência à compressão dos GEO e de CP expostos aos  $\text{MgSO}_4$ .  
(A) Cura convencional; (B) Cura por carbonatação.

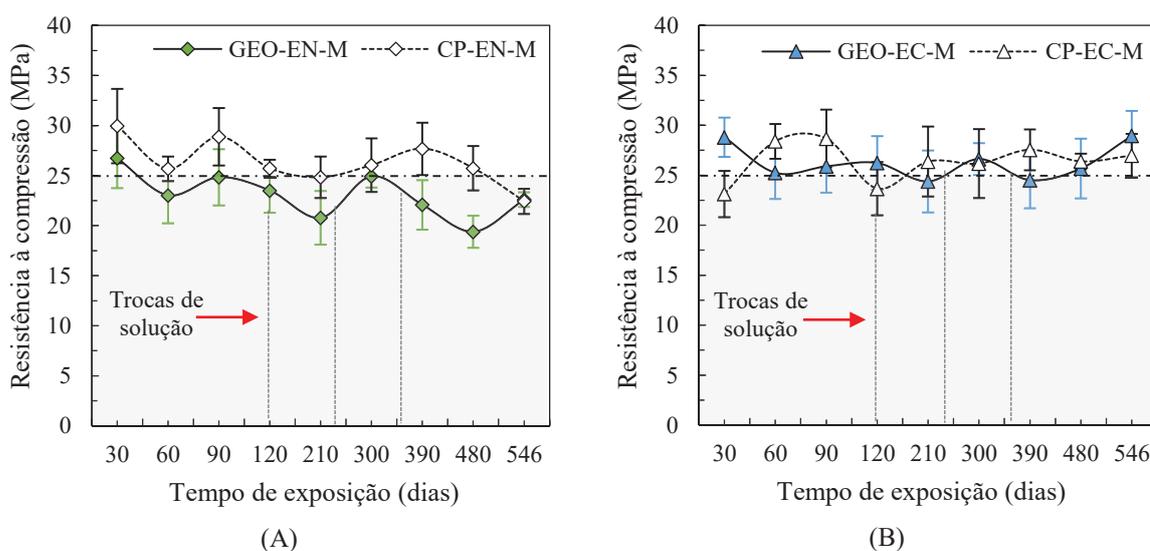


Tabela 36 - Resistência à compressão dos GEO e CP expostos aos MgSO<sub>4</sub> - 30 e 546 dias.

Tipologia	Resistência à compressão (MPa)		Variação (%)	Análise de variância <i>p</i> -valor	Nível signif.	Análise de variâncias entre os concretos			
	30 dias	546 dias				<i>p</i> -valor			
						30 dias	Nível Signif.	546 dias	Nível Signif.
GEO-EN-M	26,73	22,59	-15,48	0,036	S	0,225	NS	0,828	NS
CP-EN-M	29,95	22,43	-25,10	0,009	S				
GEO-EC-M	28,80	28,94	+0,48	0,932	NS	0,009	S	0,278	NS
CP-EC-M	23,12	26,97	+16,65	0,052	NS				

*S=significativo; NS=Não-significativo.*

Por outro lado, as resistências à compressão dos corpos de prova CP-EC-M e GEO-EC-M curados por carbonatação (Figura 115B), apresentaram desempenhos mecânicos similares ao longo da exposição aos MgSO<sub>4</sub> conforme mostra as análises de variâncias na Tabela 36. É possível perceber que a cura por carbonatação melhorou a resistência à compressão dos CP-EC-M em 16,6% quando submetidos ao MgSO<sub>4</sub> (Tabela 36), ao passo que um incremento de apenas  $\approx 0,5\%$  ocorreu no GEO-EC-M entre 30 aos 546 dias de imersão aos sulfatos de magnésio. Portanto, mesmo com a formação da gipsita em CP-EC-M e dos carbonatos de magnésio em GEO-EC-M, a performance medida por meio da resistência mecânica foi melhorada em relação às amostras não-carbonatadas.

#### 4.3.6 Considerações a respeito do ataque externo por sulfatos

Esta seção avaliou o efeito da cura por carbonatação no ataque externo por sulfatos de sódio e de magnésio durante 546 dias. Concretos geopoliméricos e de cimento Portland curados por carbonatação e não-carbonatados foram examinados após imersão nas diferentes soluções de sulfatos. Os mecanismos de degradação foram identificados por meio de análises microestruturais de DRX/MEV/EDS e as consequências medidas através da resistência à compressão, mudanças no comprimento longitudinal e variação de massa. Com base nos resultados experimentais, uma síntese pode ser apresentada acerca dos efeitos mais importantes desta pesquisa.

Nas análises visuais, as manifestações típicas da reação álcali-agregado foram encontradas em todas as amostras de concreto geopolimérico e de cimento Portland. No entanto, as condições de ensaios desta pesquisa não permitiram avaliar o grau de influência da RAA no

desempenho dos concretos investigados, uma vez que o mesmo tipo de areia foi usado em todas as misturas de concreto, o que dificultou uma análise comparativa.

Na solução de sulfato de sódio, as análises microestruturais indicaram a formação da tenardita como único produto deletério encontrado nos concretos geopoliméricos, independentemente das condições de cura das amostras (convencional ou por carbonatação). A formação destes compostos não provocou danos superficiais nos materiais geopoliméricos e nenhuma mudança na aparência ocorreu. Quando curados por carbonatação (GEO-EC-S), as expansões foram significativamente maiores em comparação com as amostras não-carbonatadas (GEO-EN-S), porém similares aos concretos de cimento Portland com o mesmo tratamento e idade (CP-EC-S). No entanto, os valores das expansões obtidas durante os testes foram inferiores aos limites estabelecidos de 0,03% e 0,10% pela NBR 16697 (ABNT, 2018) e ASTM C1012 (2018), respectivamente, e, portanto, considerados resistentes a sulfatos de sódio.

O ganho de massa dos concretos GEO-EC-S durante a exposição foi equivalente aos aumentos registrados nos espécimes GEO-EN-S (curados convencionalmente), porém significativamente superior aos CP-EC-S (curados por carbonatação). A resistência à compressão sofreu uma perda importante de 14,1% aos 546 dias em relação aos concretos de cimento Portland (CP-EC-S), mas o desempenho mecânico foi semelhante aos corpos de prova geopolimérico não-carbonatados (GEO-EN-S) em todas as idades. Portanto, a cura por carbonatação não aprimorou a resistência aos sulfatos de sódio em geopolímeros à base metacaulim, já que desempenhos similares e/ou inferiores às amostras não-carbonatadas foram obtidos, inclusive inferiores ao concreto de cimento Portland.

Na solução de sulfato de magnésio, os exames microestruturais nos concretos geopoliméricos curados convencionalmente (GEO-EN-M) mostraram a formação da caminita, M-S-H e mudanças na estrutura do gel N-A-S-(H) para o gel M-A-S-(H), enquanto nas amostras tratadas com a carbonatação (GEO-EC-M), as fases identificadas foram os carbonatos de magnésio, caminita e alterações na estrutura no gel aluminossilicato com uma mescla de N-A-S-(H) e M-A-S-(H). Nota-se que os únicos produtos que diferenciaram o ataque por sulfatos de magnésio entre os concretos carbonatados e não-carbonatados foram as fases M-S-H e os  $MgCO_3$ . Estatisticamente, as duas amostras expandiram significativamente dos 7 aos 546 dias, mas a cura por carbonatação em GEO-EC-M intensificou o aumento longitudinal dos prismas em comparação com as amostras não-carbonatadas (GEO-EN-M). O maior aumento longitudinal do GEO-EC-M foi devido às mudanças do gel N-A-S-(H) após o esgotamento do  $CO_3^{2-}$  para formação  $MgCO_3$ . Além disso, ficou comprovada a lixiviação do  $Na_2CO_3$  e alterações na rede de poros do material, principalmente na região superficial, resultando em

expansões mais elevadas comparada às amostras não-carbonatadas e ao CP-EC-M. Por outro lado, os sulfatos de magnésio foram mais agressivos nos concretos CP-EN-M (curados convencionalmente) comparado aos geopolímeros (GEO-EN-M) nas mesmas condições, confirmando a boa estabilidade dimensional do geopolímero aos sulfatos de magnésio. Em geral, expansões inferiores aos limites estabelecidos pela NBR 16697 (ABNT, 2018) e ASTM C1012 (2018) também foram encontradas nestas amostras e, portanto, considerados resistentes aos sulfatos de magnésio.

Por outra perspectiva, a massa das amostras geopoliméricas (GEO-EC-M e GEO-EN-M) aumentaram substancialmente ao longo dos ensaios, sendo que o ganho registrado no GEO-EN-M foi significativamente superior às amostras carbonatadas. Nas amostras GEO-EN-M, a camada de gel M-A-S-(H), caminita e M-S-H se formou na superfície e cobriu todas as faces do material, porém reduziu gradualmente depois de atingir um pico máximo. Por outro lado, nas amostras GEO-EC-M, o gel não se formou e ao invés disso, carbonatados de magnésio precipitaram nas superfícies das amostras e foram destacados naturalmente até os 120 dias. Novos cristais não se formaram mesmo com a renovação da solução de sulfato de magnésio. A progressão do  $MgCO_3$  foi interrompido pelo esgotamento do  $CO_3^{2-}$  disponível para as reações químicas, já que o  $Mg^{2+}$  em abundância era reabastecido pelas substituições das soluções durante os testes.

Apesar desse aspecto físico registrado nos geopolímeros, o aumento de massa dos concretos de cimento Portland foi significativamente maior do que o incremento de massa dos geopolímeros aos 546 dias. É importante destacar que o M-A-S-(H), caminita e M-S-H em GEO-EN-M e o  $MgCO_3$  em GEO-EC-M foram produzidos, em grande parte, na área externa das amostras, enquanto nos concretos de cimento Portland nenhum produto foi observado fora das amostras, o que sugere que todo o incremento de massa ocorreu no interior das amostras. Além disso, fragmentos de concreto se desprenderam dos corpos de prova de CP-EN-M e CP-EC-M durante a exposição ao  $MgSO_4$ , o que indica um ganho de massa ainda maior do valor registrado.

Apesar da maior expansão observada nos concretos GEO-EC-M, as resistências à compressão dessas amostras foram significativamente maiores (28,1%) em comparação com as amostras não-carbonatadas (GEO-EN-M) e ligeiramente superiores às resistências do CP-EC-M (7,3%) aos 546 dias com o mesmo tratamento. Nos concretos de cimento Portland, a redução da resistência à compressão do CP-EN-M em relação ao CP-EC-M foi de 20,2%. Esse resultado mostra que, na solução de sulfato de magnésio, a cura por carbonatação melhorou a resistência à compressão dos concretos geopoliméricos e de cimento Portland. Nas amostras

geopoliméricas, a precipitação dos carbonatos de magnésio absorveu parte dos  $Mg^{2+}$  da solução de sulfato de magnésio e reduziu a extensão de alterações na rede do gel aluminossilicato (de N-A-S-(H) para o M-A-S-(H)) contribuindo para a maior resistência.

Por fim, a cura por carbonatação não melhorou significativamente o desempenho dos concretos geopoliméricos expostos aos sulfatos de sódio, contudo, quando imersos em solução de sulfato de magnésio, a resistência à compressão depois de 546 dias de exposição não foi reduzida e os valores equivalentes aos concretos de cimento Portland resistentes a sulfatos foram alcançados. Além disso, os resultados mostraram que a cura por carbonatação não prejudicou o desempenho dos geopolímeros e nenhum dano físico foi detectado nestes materiais, enquanto nos concretos de cimento Portland, manifestações típicas do ataque por sulfatos como fissuras e desprendimento de partículas já podia ser visto nos corpos de prova.

Portanto, o método da cura por carbonatação não é recomendada em geopolímeros à base de metacaulim expostos aos sulfatos de sódio, uma vez que nenhum benefício pela aplicação da técnica foi encontrado nesta pesquisa. No entanto, a cura por carbonatação é recomendada nas condições em que os concretos geopoliméricos são expostos aos sulfatos de magnésio, já que a formação dos carbonatos de magnésio removeu parte dos  $Mg^{2+}$  e contribuiu para a manutenção da resistência à compressão. Mas, é importante destacar que, para a aplicação prática são necessários ensaios mais aprofundados para investigar a continuidade das mudanças do gel N-A-S-(H) após o esgotamento dos carbonatos disponibilizados pela cura por carbonatação.

## 5. CONCLUSÕES

O efeito da cura por carbonatação nos concretos geopoliméricos submetidos ao ataque interno e externo por sulfatos foi investigado no presente estudo. Testes de exposição cíclica em água para induzir o ataque interno por sulfatos e imersão contínua em soluções de sulfatos de sódio e de magnésio foram realizados durante o período de 546 dias. Concretos geopoliméricos e de cimento Portland curados por carbonatação e convencionalmente foram usados para os testes. As mudanças no comprimento longitudinal, variação de massa e resistências à compressão foram medidas. As principais conclusões estão resumidas abaixo:

- A cura por carbonatação em materiais geopoliméricos, à base de metacaulim, demandou muitos testes preliminares para que as propriedades de resistência mecânica ( $\approx 25$  MPa) e profundidade de carbonatação (5-10 mm) alcançasse valores equivalentes aos obtidos nos concretos de cimento Portland. Ao contrário do concreto de cimento Portland, o geopolímero requer pré-condicionamento de cura térmica para desbloquear os poros e permitir a penetração de  $\text{CO}_2$ ;
- O concreto geopolímero apresentou profundidade e extensão de carbonatação semelhante ao concreto de cimento Portland após a cura por carbonatação, porém com menor conteúdo de  $\text{CO}_2$  absorvido pela matriz cimentícia, atribuído ao silicato de sódio solúvel por reduzir a quantidade de álcalis livres para reagir com o  $\text{CO}_2$ . O  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foi identificado na região superficial das amostras por EDS/MEV/DRX, ao passo que o gel N-A-S-(H) foi encontrado no núcleo dos mesmos corpos de prova;
- A cura por carbonatação melhorou as propriedades de absorção de água e índice de vazios dos concretos geopoliméricos, inclusive aumentou os poros fechados tanto nos concretos geopoliméricos quanto nos concretos de cimento Portland, o que pode ter consequências positivas na durabilidade. Além disso, um aumento na resistência à compressão de 25,4% e 22,1% ocorreu nos concretos GEO-C e CP-C, respectivamente, logo após a etapa de cura por carbonatação. Contudo, depois da cura adicional, a resistência à compressão permaneceu similar aos concretos de referência;
- A contaminação dos concretos geopoliméricos com pirita não resultou em mudanças na aparência física ou deteriorações, enquanto que nos corpos de prova de cimento Portland, partículas de concreto se desprenderam das amostras e foram depositadas no fundo dos recipientes, independentemente das condições de cura inicial;

- As manifestações típicas da reação álcali-agregado (RAA) foram encontradas em todas as misturas de concreto geopolimérico e de cimento Portland. O teste de reatividade do agregado miúdo aplicado nas argamassas de cimento Portland revelou que areia usada nesta pesquisa é potencialmente reativa aos álcalis do cimento. O método proposto pela NBR 16697 (ABNT, 2018) para medir a reação álcali-agregado não se mostrou adequada para testar em materiais geopoliméricos. O grau de influência da RAA no desempenho dos concretos geopolimérico e de cimento Portland não foram avaliados em função das condições de testes usados nesta pesquisa (mesma areia para todas as misturas);
- A pirita não gerou expansões nos concretos geopoliméricos, no entanto, a cura por carbonatação promoveu um aumento longitudinal significativo em relação às amostras não-carbonatadas e, apesar disso, as amplitudes dimensionais foram iguais. Nos concretos de cimento Portland, o sulfeto de ferro intensificou significativamente a expansão das amostras não-carbonatadas;
- A cura por carbonatação não inibiu a formação de fases expansivas nos concretos geopoliméricos. A tenardita foi identificada nas análises microestruturais como produto resultante do ataque interno por sulfatos nos geopolímeros, enquanto as fases de etringita secundária e gipsita foram localizadas nas amostras de cimento Portland curadas por carbonatação e cristais de etringita e tenardita nos corpos de prova não-carbonatados;
- A cura por carbonatação melhorou o desempenho dimensional dos concretos de cimento Portland contaminados com a pirita, mas nenhuma diferença foi notada nos concretos geopoliméricos. Expansões inferiores a 0,10% foram encontradas em todos os concretos investigados, indicando boa estabilidade dimensional com base nos testes padronizados em argamassas. A variação de massa dos concretos geopoliméricos não superou 1,0% durante a imersão em água, enquanto nos concretos de cimento Portland o incremento de massa não ultrapassou 1,5%;
- As resistências à compressão de todas as amostras de concreto contaminadas com o sulfeto ferro foram similares e superiores a 25 MPa aos 546 dias de exposição;
- A exposição dos concretos geopoliméricos aos sulfatos de sódio e de magnésio não resultou em deteriorações físicas, enquanto nos concretos de cimento Portland amolecimento das bordas e desprendimento de partículas foram visualizadas durante os testes, inclusive nas amostras curadas por carbonatação. Expansões inferiores a 0,10%

foram encontradas em todas as amostras geopolimérica e de cimento Portland, classificando-os como resistentes a sulfatos com base na estabilidade dimensional;

- A cura por carbonatação não favoreceu a formação do gel híbrido de M-A-S-(H), caminita e M-S-H na superfície dos concretos geopoliméricos e, ao invés disso, o carbonato de magnésio precipitou removendo parte do  $Mg^{2+}$  da solução de sulfato de magnésio, melhorando a resistência à compressão;
- A cura por carbonatação aprimorou a resistência à compressão dos concretos geopolímero em até 28% quando exposto aos sulfatos de magnésio, mas uma redução de 5,7% ocorreu nas amostras imersas em solução de sulfato de sódio, resultado dos diferentes produtos originados após à exposição aos sulfatos;
- O método da cura por carbonatação realizada nos concretos geopolímeros, à base de metacaulim, não resultou em melhorias nas propriedades dimensionais, variação de massa e de resistência à compressão ao longo da exposição ao ataque por sulfatos de origem interna, por essa razão, o método não é recomendado para aplicações práticas nas condições de exposição aos sulfatos induzidos pelos sulfetos de ferro;
- O método da cura por carbonatação não é recomenda em geopolímeros à base de metacaulim expostos aos sulfatos de sódio, uma vez que nenhum benefício pela aplicação da técnica foi encontrado nesta pesquisa;
- A cura por carbonatação é recomenda nas condições em que os concretos geopoliméricos são expostos aos sulfatos de magnésio, já que a formação dos carbonatos de magnésio removeu parte dos  $Mg^{2+}$  da solução de sulfato de magnésio e contribui para a manutenção da resistência à compressão, contudo, para a aplicação prática são necessários ensaios por períodos mais prolongados para investigar os efeitos das mudanças do gel N-A-S-(H) após o esgotamento dos carbonatos disponibilizados pela cura por carbonatação;
- É conclusivo que a cura por carbonatação em geopolímero apresentou propriedades físicas e mecânicas compatíveis com o desempenho dos concretos de cimento Portland, quando submetidos ao ataque interno e externo por sulfatos. Portanto, os resultados deste estudo podem fornecer um embasamento teórico sobre o comportamento dos geopolímeros mediante a carbonatação e exposição em áreas sujeitas ao ataque por sulfatos. A aplicação prática, em obras enterradas ou em ambientes marinhos por exemplo, requer ainda pesquisas mais aprofundadas e períodos mais prolongados de testes para garantir o desempenho adequado durante a vida útil das construções.

## 5.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização desta pesquisa, algumas dúvidas foram apontadas e não discutidas por não fazer parte do escopo do tema abordado. Por essa razão, alguns estudos são sugeridos com o intuito de ampliar o entendimento dos materiais geopoliméricos, do método de cura por carbonatação e o mecanismo que envolve o ataque interno e externo por sulfatos, como segue:

- Testar a reação álcali-sílica (RAA) dos agregados miúdos contaminados em geopolímeros com e sem a cura por carbonatação.
- Avaliar o processo de lixiviação do carbonato sódio em concretos geopolimérico curados por carbonatação com o objetivo de compreender a função dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  neste sistema, já que é relatado que esses compostos são menos solúveis em sulfato de sódio, porém nesta pesquisa resultou em decréscimo significativo da resistência à compressão.
- Prolongar os ensaios de ataque por sulfatos de magnésio em geopolímeros não-curados por carbonatação, a fim de verificar se após a desintegração total do gel M-A-S(H) e M-S-H, as interações químicas entre os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  são intensificadas.
- Submeter o geopolímero curado por carbonatação em ambientes ácidos de modo a verificar se os carbonatos podem neutralizar as reações químicas que causam a deterioração desses materiais.
- Realizar os testes de ataque interno por sulfatos nas condições de imersão total e ciclos de molhagem/secagem, porém reduzindo o tempo de secagem e aumentando o tempo de molhagem de modo a verificar se o tempo de resposta para as manifestações são alteradas.
- Definir uma metodologia para avaliar o grau de alterações no comprimento das barras de concreto (valores limites) e comparar aos testes padronizados realizados com argamassas.

## REFERÊNCIAS

ALBIDAH, A.; ALGHANNAM, M.; ABBAS, H.; ALMUSALLAM, T.; AL-SALLOUM, Y. **Characteristics of metakaolin-based geopolymer concrete for different mix design parameters.** Journal of Materials Research and Technology. v.10, p.84-98, 2021.

ALBITAR, M.; MOHAMED ALI, M. S.; VISINTIN, P.; DRECHSLER, M. **Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes.** Construction and Building Materials, v. 136, p. 374-385, 2017.

ALEKSIC, M. **Development and standardization of the NIST rapid sulfate resistance test.** Thesis (Masters of Applied Science). University of Toronto. Toronto, 2010.

ALLALI, F.; JOUSSEIN, E.; IDRISSE KANDRIA, N.; ROSSIGNOL, S. **The influence of calcium content on the performance of metakaolin-based geomaterials applied in mortars restoration.** Materials & Design. v. 103, p.1-9, 2016.

ALMUTAIRI, A. L.; TAYEH, B. A.; ADESINA, A.; ISLEEM, H. F.; ZEYAD, A. M. **Potential applications of geopolymer concrete in construction: A review.** Case Studies in Construction Materials, v. 15, artigo ID e00733, 2021.

ALONSO, S.; PALOMO, A. **Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio.** Materials Letters, v. 47, p. 55-62, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C109.** Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens. West Conshohocken, 2016.

\_\_\_\_\_. **ASTM C1012.** Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution. West Conshohocken, 2018.

\_\_\_\_\_. **ASTM C192.** Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory. West Conshohocken, 2019.

\_\_\_\_\_. **ASTM C140.** Standard Test Methods for Sampling and Testing Concrete Masonry Units and Related Units. West Conshohocken, 2020.

ANDRADE, J. J. O.; TUTIKIAM, B. **Resistência Mecânica do concreto**. p. 630. In: G.C. Isaia. Concreto: ciência e tecnologia. 1. ed. v. 1. São Paulo: IBRACON, 2011.

ARAÚJO, G. S.; CHINCHÓN, S.; AGUADO, A. **Evaluation of the behavior of concrete gravity dams suffering from internal sulfate attack**. Ibracon Structures and materials journal. v. 1, p. 84, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 46**. Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 um, por lavagem. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 248**. Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 45**. Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 52**. Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 53**. Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_\_. **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.

\_\_\_\_\_. **NBR 7211**. Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro, 2019.

\_\_\_\_\_. **NBR 15577-1**. Agregados - Reatividade álcali-agregado Parte 1: Guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto. Rio de Janeiro, 2018.

\_\_\_\_\_. **NBR 15577-4**. Agregados - Reatividade álcali-agregado Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. Rio de Janeiro, 2018.

\_\_\_\_\_. **NBR 16697**. Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

AYORA, C.; CHINCHÓN, S.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. **Weathering of iron sulfides and concrete alteration: thermodynamic model and observation in dams from central pyrenees, spain.** Cement and Concrete Research. v. 28, p. 591-603, 1998.

AZEVEDO, A.R.G.; VIEIRA, C.M.F.; FERREIRA, W.M.; FARIA, K.C.P.; PEDROTI, L.G.; MENDES, B.C. **Potential use of ceramic waste as precursor in the geopolymerization reaction for the production of ceramic roof tiles.** Journal of Building Engineering. v. 29, artigo ID 101156, 2020.

BADAR, M. S.; KUPWADE-PATIL, K.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; ALLOUCHE, E. N. **Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes.** Construction and Building Materials, v. 61, p. 79-89, 2014.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J.G.; CHENG, Y. **Sulfate attack on alkali-activated slag concrete.** In: Cement and Concrete Research, v. 32, p. 211-216, 2002.

BAKHAREV, T. **Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions.** Cement and Concrete Research, v. 35, p. 1233-1246, 2005.

BALABUCH, T. J. R. **Análise numérica das deformações do concreto sujeito à reação álcali-agregado considerando os efeitos de retração e fluência.** 114p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Estruturas da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

BATTAGIN, A.F. **Cimento Portland.** p. 185-232. In: G.C. Isaia. Concreto: ciência e tecnologia. 1.ed. v.1. São Paulo: IBRACON, 2011.

BATTAGIN, A.F.; BATTAGIN, I. L. S. W. L. **Cimento Portland.** p. 761-792. In: G.C. Isaia. Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia dos materiais. 3.ed. v.1. São Paulo: IBRACON, 2017.

BELTRAME, N. A. M.; MEDEIROS-JUNIOR, R.A.; DIAS, R.L.; WITZKE, F. B. **Preliminary study of the effect of carbonation curing on geopolymers.** Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, vol. 17, artigo ID e17110, 2024.

BELZILE, N.; CHEN, Y.; CAI, M.; LI, Y. **A review on pyrrhotite oxidation.** Journal of Geochemical Exploration, v. 84, p. 65-76, 2004.

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; BRICE, D. G.; KILCULLEN, A.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry.** Cement and Concrete Research, v. 42, p.1317-1326, 2012.

BERTOLINI, L. **Materiais de construção: patologia, reabilitação, prevenção.** Trad. Leda Maria Marques Dias Beck. v. 2. São Paulo: Oficina de textos, 2010.

BOCA SANTA, R. A. A.; PADOIN, N.; SOARES, C.; RIELLA, H. G. **Microstructural characteristics of geopolymer materials with twenty eight days of curing and after eight years stored at room temperature.** Journal of Cleaner Production, v. 278, artigo ID 123437, 2021.

BHATTY, J.I.; TAYLOR, P.C. **Sulfate resistance of concrete using blended cements or supplementary cementitious materials.** R&D Serial n. 2916a, Portland Cement Association. USA, p. 21, 2006.

BORÇATO, A. G.; THIESEN, M.; MEDEIROS-JUNIOR, R.A. **Mechanical properties of metakaolin-based geopolymers modified with different contents of quarry dust waste.** Construction and Building Materials. vol. 400, artigo ID 132854, 2023.

BRASIL. Portaria de Consolidação n.º 5, de 28 de setembro de 2017. **Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde.** Disponível em: <<https://www.gov.br/saude/pt-br/composicao/sectics/farmacia-popular%20old/legislacao/pre-5-portaria-de-consolida-o-n-5-de-28-de-setembro-de-2017.pdf/view>>. Acesso em 01 nov. 2023.

BREKAILO, F. **Aplicação dos ensaios de migração e de difusão natural para cálculo do coeficiente de difusão de íons sulfato no estado estacionário e não estacionário no concreto.** 147 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2019.

CAI, J.; LI, X.; TAN, J.; VANDEVYVERE, B. **Thermal and compressive behaviors of fly ash and metakaolin-based geopolymer.** Journal of Building Engineering, v. 30, artigo ID 101307, 2020.

CALDEIRA, C.L.; CIMINELLI, V.S.T.; DIAS, A.; OSSEO-ASARE, K. **Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer.** International Journal of Mineral Processing, v. 72, p. 373-386, 2003.

CAMPOS, A.; LÓPEZ, C. M.; AGUADO, A. **Diffusion–reaction model for the internal sulfate attack in concrete.** *Construction and Building Materials.* v. 102, p. 531-540, 2016.

CAMPOS, A.; LÓPEZ, C. M.; BLANCO, A.; AGUADO, A. **Effects of an internal sulfate attack and an alkali-aggregate reaction in a concrete dam.** *Construction and Building Materials.* v. 166, p. 668-683, 2018.

CAPRARO, A.P.B.; MEDEIROS, M. H. F.; FILHO, J.H.; BRAGANÇA, M.O.G.P.; PORTELLA, K. F.; OLIVEIRA, I. C. **Reação Sulfática Interna (RSI) como degradação de matriz cimentícia: comportamento de pastas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfato.** *ALCONPAT.* v. 7, p. 119-134, 2017a.

CAPRARO, A.P.B.; BRAGA, V.; MEDEIROS, M. H. F.; FILHO, J.H.; BRAGANÇA, M.O.G.P.; PORTELLA, K.F.; OLIVEIRA, I.C. **Internal attack by sulphates in cement pastes and mortars dosed with different levels of pyrite.** *Journal of Building Pathology and Rehabilitation.* p. 1-12, 2017b.

CAPRARO, A.P.B. **Ataque Interno de Sulfatos: Mudanças nas propriedades de compostos cimentícios.** 189 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. **Aggregate expansivity due to sulfide oxidation - I. Reactions system and rate model.** *Cement and Concrete Research.* v. 26, p. 993-998, 1996.

CASCUDO, O.; CARASEK, H. **Ações da carbonatação do concreto.** Cap.24. In: G.C. Isaia. *Concreto: ciência e tecnologia.* 1.ed. v.1. São Paulo: IBRACON, 2011.

CHANG, J.; GU, Y.; ANSARI, W. S. **Mechanism of blended steel slag mortar with CO<sub>2</sub> curing exposed to sulfate attack.** *Construction and Building Materials,* v. 251, artigo ID 118880, 2020.

CHEN, S.; ZHANG, Y.; YAN, D.; JIN, J.; TIAN, Y.; LIU, Y.; QIAN, X.; PENG, Y.; FUJITSU, S. **The influence of Si/Al ratio on sulfate durability of metakaolin-based geopolymer.** *Construction and Building Materials,* v. 265, artigo ID 120735, 2020.

CHEN, Q.; HUI, T.; SUN, H.; PENG, T.; DING, W. **Synthesis of magnesium carbonate hydrate from natural talc.** *Open Chemistry,* vol. 18, p. 951-961, 2020a.

CHINCHÓN-PAYÁ, S.; OLIVEIRA, I.; AGUADO, A.; CHINCHÓN, S. **The sulfate attack in concrete by degradation of iron sulfides and the effect of the host rock.** *In: XII DBMC-International conference on durability of building materials and components.* Porto, Portugal, 2011.

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

CHOI, Y. S.; YANG, E. I. **Effect of calcium leaching on the pore structure, strength, and chloride penetration resistance in concrete specimens.** *Nuclear Engineering and Design,* v. 259, p. 126-136, 2013.

CHUNG, S.; KIM, J.; STEPHAN, D.; HAN, T. **Overview of the use of micro-computed tomography (micro-CT) to investigate the relation between the material characteristics and properties of cement-based materials.** *Construction and Building Materials,* v. 229, artigo ID 116843, 2019.

COLMAN, C.; BULTEEL, D.; THIERY, V.; RÉMOND, S.; MICHEL, F.; COURARD, L. **Internal sulfate attack in mortars containing contaminated fine recycled concrete aggregates.** *Construction and Building Materials,* v. 272, p. 121851, 2021.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products.** *Fuel,* v. 84 p. 2048-2054, 2005.

DAL MOLIN, D. C. C. **Adições minerais.** p. 261-305. *In: G.C. Isaia. Concreto: ciência e tecnologia.* 1. ed. v. 1. São Paulo: IBRACON, 2011.

DAVIDOVITS, J. **Environmentally driven geopolymer cement applications.** *In: Geopolymer 2002 Conference, 2002, Austrália.* Disponível em: <<https://www.geopolymer.org/wp-content/uploads/ENVIRONMENT.pdf>>. Acesso em 10 jul. 2023.

DEDRICK, D. E.; BEHRENS JR., R.; BRADSHAW, R.W. **The reactivity of sodium alanates with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub>: An investigation of complex metal hydride contamination in the context of automotive systems.** Sandia National Laboratories, 57 p., 2007. Disponível em: <<https://prod.sandia.gov/techlib-noauth/access-control.cgi/2007/074960.pdf>>. Acesso em 23 jan. 2021.

DIAS, R.L.; BELTRAME, N.A.M.; GONZALEZ, J.R.; MEDEIROS-JUNIOR, R.A. **Effect of duration and pressure of carbonation curing on the chloride profile in concrete.** Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, v. 16, n.º 6, artigo ID e16603, 2023.

DOBROVOLSKI, M.E.G.; MUNHOZ, G.S.; PEREIRA, E.; MEDEIROS-JUNIOR, R.A. **Effect of crystalline admixture and polypropylene microfiber on the internal sulfate attack in Portland cement composites due to pyrite oxidation.** Construction and Building Materials, v. 308, artigo ID 125018, 2021.

DRIMALAS, T. **Laboratory and field evaluations of external sulfate attack.** Dissertation (Doctor). University of Texas, Austin, 2007.

DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. **Deterioration of Concrete by the Oxidation of Sulphide Minerals in the Aggregate.** Journal of Civil Engineering and Architecture. v. 7, n.º. 8, p. 922-931, 2013.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J.S.J. **Geopolymer technology: the current state of the art.** Journal of Materials Science, v. 42, p. 2917-2933, 2007.

ELYAMANY, H. E.; ELMOATY M., A; ELMOATY, A.; ELSHABOURY, A. M. **Magnesium sulfate resistance of geopolymer mortar.** Construction and Building Materials, v. 184, p. 111-127, 2018.

FENG, Y.; YANG, J.; ZHANG, P. **Effects of carbonation curing regimes on alkalinity of self-compacting concretes for marine artificial reef.** Construction and Building Materials, v. 369, artigo ID 130614, 2023.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. **Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model.** Cement and Concrete Research, v.35, p. 1204-1209, 2005.

FLOYD, M.; CZEREWKO, M.A.; CRIPPS, J. C.; SPEARS, D. A. **Pyrite oxidation in Lower Lias Clay at concrete highway structures affected by thaumasite, Gloucestershire, UK.** Cement & Concrete Composites, v. 25, p. 1015-1024, 2003.

FRASSON, B. J.; ROCHA, J. C. **Reaction mechanism and mechanical properties of geopolymer based on kaolinitic coal tailings.** Applied Clay Science, v. 233, artigo ID 106826, 2023.

GENOVÉS, V.; VARGASA, F.; GOSÁLBEZ, J.; CARRIÓNB, A.; BORRACHERO, M.V.; PAYÁ, J. **Ultrasonic and impact spectroscopy monitoring on internal sulfate attack of cement-based materials.** *Materials and Design*. v. 125, p. 46-54, 2017.

GERMINARIO, L.; OGUCHI, C.T. **Gypsum, mirabilite, and thenardite efflorescences of tuff stone in the underground environment.** *Environmental Earth Sciences*, v. 81, artigo 242, p. 1-12, 2022.

GLASBY, T.; DAY, J.; GENRICH, R.; ALDRED, J. **EFC geopolymer concrete aircraft pavements at brisbane west wellcamp airport.** *In: 27th Concrete Institute of Australia Conference*. Melbourne, 2015.

GOMIDES, M. J. **Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto.** 280 p. Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

GOTO, H.; MEDEIROS, B. L.; MEDEIROS, M. H. F.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; OLIVEIRA, I. C.; BRONHOLO, J. L. **Avaliação não destrutiva do ataque interno por sulfatos em testemunhos de CCR de uma barragem.** *Revista Técnico-Científica do CREA-PR*. Ed. especial, p.1-20, 2017.

GRANIZO, N.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics.** *Ceramics International*, v. 40, p. 8975-8985, 2014.

GUERRIERI, M.; J. SANJAYAN, J.; MOHD ALI, A.Z. **Geopolymer damage due to leaching when exposed to water.** *Concrete Durability and Service Life Planning, RILEM*, v. 26, p, 74-78, 2020. Disponível em: <[https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-43332-1\\_15](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-43332-1_15)>. Acesso em 03 jul. 2023.

GUO, B.; CHU, G.; YU, R.; WANG, Y.; YU, QI.; NIU, D. **Effects of sufficient carbonation on the strength and microstructure of CO<sub>2</sub>-cured concrete.** *Journal of Building Engineering*. vol. 76, artigo ID 107311, 2023.

GUO, L.; WU, Y.; XU, F.; SONG, X.; YE, J.; DUAN, P.; ZHANG, Z. **Sulfate resistance of hybrid fiber reinforced metakaolin geopolymer composites.** *Composites Part B*, v. 183, artigo ID 107689, 2020.

HASAN, S. A.; BLESSEN, S. T. **The effects of nano - and micro-particle additives on the durability and mechanical properties of mortars exposed to internal and external sulfate attacks.** *Results in Physics*. v. 7, p. 843-851, 2017.

HASSAN, A.; MOHAMMED, A., SHARIQ, M. **A review of properties and behaviour of reinforced geopolymer concrete structural elements - A clean technology option for sustainable development.** Journal of Cleaner Production. v. 245, artigo ID 118762, 2020.

HE, P.; SHI, C.; TU, Z.; POON, C.S.; ZHANG, J. **Effect of further water curing on compressive strength and microstructure of CO<sub>2</sub>-cured concrete.** Cement and Concrete Composites, v. 72, p. 80-88, 2016.

HUANG, H.; GUO, R.; WANG, T.; HU, X.; GARCIA, S.; FANG, M.; LUO, Z.; MAROTO-VALER, M.M. **Carbonation curing for wollastonite-Portland cementitious materials: CO<sub>2</sub> sequestration potential and feasibility assessment.** Journal of Cleaner Production, v. 211, p. 830-841, 2019.

HUANG, Y.; NATARAJAN, S.; ZHANG, H.; GUO, F.; XU, S.; ZENG, C.; ZHENG, Z. **A CT image-driven computational framework for investigating complex 3D fracture in mesoscale concrete.** Cement and Concrete Composites, v. 143, artigo ID 105270, 2023.

HUIJGEN, W. J. J.; WITKAMP, G.; COMANS, R. N. J. **Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO<sub>2</sub> sequestration process.** Chemical Engineering Science, v. 61, artigo ID 4242-4251, 2006.

IRASSAR, E.F.; DI MAIO, A.; BATIC, O.R. **Sulfate attack on concrete with mineral admixtures.** Cement and Concrete Research, v. 26, p.113-123, 1996.

ISMAIL, I.; BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L.; HAMDAN, S.; DEVENTER, J.S.J. **Microstructural changes in álcali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure.** Materials and Structures, v. 46, p. 361-373, 2012.

JANG, J.; LEE, H. **Microstructural densification and CO<sub>2</sub> uptake promoted by the carbonation curing of belite-rich Portland cement.** Cement and Concrete Research, v. 82, p. 50-57, 2016.

JAYA, N.A.; YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; ABDULLAH, M.M.A.B.; HUSSIN, K. **Correlation between pore structure, compressive strength and thermal conductivity of porous metakaolin geopolymer.** Construction and Building Materials, v. 247, artigo ID 118641, 2020.

JENA, S.; PANIGRAHI, R. **Evaluation of durability and microstructural properties of geopolymer concrete with ferrochrome slag as coarse aggregate.** Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering, v. 46, p. 1201-1210, 2022.

JIANG, X.; MU, S.; LIU, J. **Influence of chlorides and salt concentration on salt crystallization damage of cement-based materials.** Journal of Building Engineering, v. 61, artigo ID 105260, 2022.

KIM, S. Y.; JUN, Y.; JEON, D.; OH, J. E. **Synthesis of structural binder for red brick production based on red mud and fly ash activated using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .** Construction and Building Materials, v. 147, p. 101-116, 2017.

KIM, J.; CHUNG, S.; HAN, T.; STEPHAN, D.; ELRAHMAN, M. A. **Correlation between microstructural characteristics from micro-CT of foamed concrete and mechanical behaviors evaluated by experiments and simulations.** Cement and Concrete Composites, v. 112, artigo ID 103657, 2020.

KHALID, H.R.; LEE, N.K.; PARK, S.M.; ABBAS, N.; LEE, H.K. **Synthesis of geopolymer-supported zeolites via robust one-step method and their adsorption potential.** Journal of Hazardous Materials, v. 353, p. 522-533, 2018.

KOMLJENOVIC, M.; BASCAREVIC, Z.; MARJANOVIC, N. **External sulfate attack on álcali-activated slag.** In: Construction and Building Materials, v. 49, p. 31-39, 2013.

LANDI, E.; MEDRI, V.; PAPA, E.; DEDECEK, J.; KLEIN, P.; BENITO, P.; VACCARI, A. **Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity.** Applied Clay Science, v. 73, p. 56-64, 2013.

LAW, D. W.; ADAM, A. A.; MOLYNEAUX, T. K.; PATNAIKUNI, I.; WARDHONO, A. **Long term durability properties of class F fly ash geopolymer concrete.** Materials and Structures, v. 48, p. 721-731, 2015.

LEE, W.; WANG, J.; DING, Y.; CHENG, T. **A study on the characteristics and microstructures of GGBS/FA based geopolymer paste and concrete.** Construction and Building Materials, v. 211 p. 807-813, 2019.

LI, Z.; LI, S. **Carbonation resistance of fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete.** Construction and Building Materials, v. 163, p. 668-680, 2018.

LI, Z.; ZHANG, S.; ZUO, Y.; CHEN, W.; YE, G. **Chemical deformation of metakaolin based geopolymer.** Cement and Concrete Research, v. 120, p. 108-118, 2019.

LIEW, K.M.; SOJOBI, A.O.; ZHANG, L.W. **Green concrete: Prospects and challenges.** Construction and Building Materials, v. 156, p. 1063-1095, 2017.

- LIU, L.; ZHU, C.; QI, C.; ZHANG, B.; SONG, K. **A microstructural hydration model for cemented paste backfill considering internal sulfate attacks.** Construction and Building Materials. v. 211, p. 99-108, 2019.
- LIU, Y.; ZHUGE, Y.; CHOW, C.W.K.; KEEGAN, A.; LI, D.; PHAM, P. N.; HUANG, J.; SIDDIQUE, R. **Properties and microstructure of concrete blocks incorporating drinking water treatment sludge exposed to early-age carbonation curing.** Journal of Cleaner Production, v. 261, p. 121257, 2020.
- LIU, M.; HONG, S.; WANG, Y.; ZHANG, J.; HOU, D.; DONG, B. **Compositions and microstructures of hardened cement paste with carbonation curing and further water curing.** Construction and Building Materials, v. 267, artigo ID 121724, 2021.
- LIU, Z.; MENG, W. **Fundamental understanding of carbonation curing and durability of carbonation-cured cement-based composites: A review.** Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, v. 44, artigo ID 101428, 2021.
- LONG, T.; WANG, Q.; GUAN, Z.; CHEN, Y.; SHI, X. **Deterioration and microstructural evolution of the fly ash geopolymer concrete against MgSO<sub>4</sub> solution.** Advances in Materials Science and Engineering, artigo ID 4247217, 2017.
- LONGHI, M. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; WALKLEY, B.; ZHANG, Z.; KIRCHHEIM, A. P. **Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation.** Composites Part B, v. 182, artigo ID 107671, 2020.
- LUO, R.; LIU, H.; DUAN, P.; YE, J.; CHEN, W.; ZHANG, Z.; WANG, A. **Sulfate resistance and microstructure of metakaolin geopolymer reinforced by cellulose nanofiber and wollastonite.** Journal of Building Engineering, v. 64, artigo ID 105580, 2023.
- LUUKKONEN, T.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; YLINIEMI, J.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. **One-part alkali-activated materials: A review.** Cement and Concrete Research. v. 103, p. 21-34, 2018.
- MA, Y.; HU, J.; YE, G. **The pore structure and permeability of alkali activated fly ash.** Fuel. v. 104, p. 771-780, 2013.
- MA, Y.; LIN, C. **Microbial Oxidation of Fe<sup>2+</sup> and Pyrite Exposed to Flux of Micromolar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Acidic Media.** Scientific Reports. v. 3, p. 1-10, 2013.

MAHMOOD, A. H.; FOSTER, S.J.; CASTEL, A. **Development of high-density geopolymer concrete with steel furnace slag aggregate for coastal protection structures.** v. 248, artigo ID 118681, 2020.

MANSO, S.; AGUADO A. **A review of sample preparation and its influence on pH determination in concrete samples.** *Materiales de Construcción.* v. 67, p. 1-10, 2017.

MEDRI, V.; PAPA, E.; LIZION, J.; LANDI, E. **Metakaolin-based geopolymer beads: Production methods and characterization.** *Journal of Cleaner Production.* v. 244, artigo ID 118844, 2020.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais.** 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MELLO, L.C. **Estudo do processo de absorção de CO<sub>2</sub> em soluções de aminas empregando-se coluna recheada.** 117 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013.

MIAO, Y.; LEI, C.; ZHANG, Y.; SELYUTINA, N.; SMIRNOV, I.; MA, G.; LIU, Y.; LU, Z. **Micro/meso-scale damage analysis of recycled aggregate concrete mixed with glazed hollow beads after high temperatures based on 2D CT images.** *Construction and Building Materials,* v. 365, artigo ID 130063, 2023.

MINELLI, M.; MEDRI, V.; PAPA, E.; MICCIO, F.; LANDI, E.; DOGHIERI, F. **Geopolymers as solid adsorbent for CO<sub>2</sub> capture.** *Chemical Engineering Science,* v. 148, p. 267-274, 2016.

MO, L.; PANESAR, D.K. **Effects of accelerated carbonation on the microstructure of Portland cement pastes containing reactive MgO.** *Cement and Concrete Research,* v. 42, p. 769-777, 2012.

MO, B. H.; HE, Z.; CUI, X. M.; HE, Y.; GONG, S. Y. **Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers.** *Applied Clay Science,* v. 99, p. 144-148, 2014.

MO, L.; ZHANG, F.; DENG, M. **Mechanical performance and microstructure of the calcium carbonate binders produced by carbonating steel slag paste under CO<sub>2</sub> curing.** *Cement and Concrete Research,* v. 88, p. 217-226, 2016.

MOHAMMED, T. J.; SAEED, I. A. **Production of geopolymer concrete from local materials.** *Kufa Journal of Engineering,* v. 9, p. 174-186, 2018.

NARATTHA, C.; WATTANASIRIWECH, S.; WATTANASIRIWECH, D.; **Effect of magnesium sulfate on properties of low calcium fly ash based-geopolymer- treated hemp shiv bio-concrete.** Construction and Building Materials, v. 392, artigo ID 131714, 2023.

NAWAZ, M.; HEITOR, A.; SIVAKUMAR, M. **Geopolymers in construction - recent developments.** Construction and Building Materials, v. 260, artigo ID 120472, 2020.

NEDELJKOVIĆ, M.; GHIASSIB B.; MELZERC, S.; KOOIJC, C.; LAANC, S. V. D.; YEA, G. **CO<sub>2</sub> binding capacity of alkali-activated fly ash and slag pastes.** Ceramics International, v.44, p. 19646-19660, 2018.

NEDELJKOVIĆ, M.; GHIASSIB, B.; LAANC, V.D.S.; LIA, Z. YEA, G. **Effect of curing conditions on the pore solution and carbonation resistance of alkali-activated fly ash and slag pastes.** Cement and Concrete Research, v. 116, p. 146-158, 2019.

NEVILLE, A. **The confused world of sulfate attack on concrete.** Cement and Concrete Research, v.34, p. 1275-1296, 2004.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto.** Trad. Ruy Alberto Cremonini. 2. ed. Porto Alegre: Brookman, 2013.

NIELSEN, P.; NICOLAI, S.; DARIMONT, A.; KESTEMONT, X. **Influence of cement and aggregate type on thaumasite formation in concrete.** Cement and Concrete Composites, v. 53, p. 115-126, 2014.

OLIVEIRA, I.; CAVALARO, S.H. P.; AGUADO, A. **New kinetic model to quantify the internal sulfate attack in concrete.** Cement and Concrete Research. v. 43, p. 95-104, 2013.

OLIVEIRA, T. A.; PINKOSKI, I. M.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; ASSMANN, A.; OLIVEIRA, I. C.; PEREIRA, E. **Use of Raman spectroscopy to characterize the effect of nanomagnetite as an addition to Portland cement paste on mitigating internal sulfate attack.** Construction and Building Materials, v. 262, artigo ID 120803, 2020.

OLIVIA, M.; NIKRAZ, H. R. **Strength and water penetrability of fly ash geopolymer Concrete.** Journal of Engineering and Applied Sciences, v. 6, p. 70-78, 2011.

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H. **Water penetrability of low calcium fly ash geopolymer concrete.** International Conference on Construction and Building Technology, v. 46, p. 517-530, 2008.

PALOMO, A.; KRIVENKOB, P.; GARCIA-LODEIROA, I.; KAVALEROVAB, E; MALTSEVAA, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZA, A. **A review on alkaline activation: new analytical perspectives**. *Materiales de Construcción*, v. 64, artigo ID e022-315, 2014.

PAN, X.; SHI, C.; FARZADNIA, N.; HU, X.; ZHENG, J. **Properties and microstructure of CO<sub>2</sub> surface treated cement mortars with subsequent lime-saturated water curing**. *Cement and Concrete Composites*, v. 99, p. 89-99, 2019.

PARK, S.; POUR-GHAZ, M. **What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin?** *Construction and Building Materials*, v. 182, p. 360-370, 2018.

PASUPATHY, K.; SANJAYAN, J.; RAJEEV, P. **Evaluation of alkalinity changes and carbonation of geopolymer concrete exposed to wetting and drying**. *Journal of Building Engineering*, v. 35, artigo ID 102029, 2021.

PHAIR, J.W.; VAN DEVENTER, J.S.J.; SMITH, J.D. **Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based “geopolymers”**. *Applied Geochemistry*, v. 19, p. 423-434, 2004.

PELISSER, F.; GUERRINO, E.L.; MENGER, M.; MICHEL M.D.; LABRINCHA, J.A. **Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers**. *Construction and Building Materials*, v. 49, p. 547-553, 2013.

PELISSER, F.; SILVA, B.V.; MENGER, M. H.; FRASSON, B.J.; KELLER, T.A.; TORIL, A.J.; LOPES, R.H. **Structural analysis of composite metakaolin-based geopolymer concrete**. *Ibracon Structures and materials Journal*, v. 11, p. 535-543, 2018.

PEREIRA, E. **Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades**. 139 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

PEREIRA, E. **Efeito da reação álcali-agregado (RAA) associado ao ataque interno por sulfato (ISA) na absorção e porosidade de compósito de matriz cimentícia**. 207 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2018.

PEREIRA, E.; PEREIRA, E.; PIANARO, S.A.; FARIAS, M.M.; BRAGANÇA, M. D.G.P.; OLIVEIRA, I.C. **Combined effect of alkali-aggregate reaction (AAR) and internal sulfate attack (ISA): Microstructural and porous structure modifications of Portland cement mortars**. *Construction and Building Materials*, v. 362, artigo ID 129676, 2023.

PINGPING, S.; ZHIBAO, LI.; JIANGUO, MI. **Composição cristalina e forma cristalina do hidrato de carbonato de magnésio na faixa de 283~363 K.** The Chinese Journal of Process Engineering, n.º 3, vol. 9, 6 p., 2009.

POUHET, R. **Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers.** Thèse (Doctorat). Université Toulouse III Paul Sabatier, Toulouse, 2016.

POUHET, R.; CYR, M. **Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer.** Cement and Concrete Research, v. 88, p. 227-235, 2016.

PRICE, C. **An expert chemical model for determining the environmental conditions needed to prevent salt damage in porous materials.** European Commission, Protection and Conservation of the Europe and Cultural Heritage, Project ENV4-CT95-0135, 2000. Disponível em: <<https://predict.kikirpa.be/wp-content/uploads/2022/01/Price-2000-An-expert-chemical-model-for-determining-the-envir.pdf>>. Acesso em 05 mai. 2023.

PRISZKULNIK, S. **Ações físicas e químicas de degradação do concreto.** p. 1026-1027. In: G.C. Isaia. Concreto: ciência e tecnologia. 1.ed. v.2. São Paulo: IBRACON, 2011.

PROVIS, J. L. **Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?** Materials and Structures, v. 47, p. 11-25, 2014.

PU, Q.; JIANG, L.; XU, J.; CHU, H.; XU, Y.; ZHANG, Y. **Evolution of pH and chemical composition of pore solution in carbonated concrete.** Construction and Building Materials, v. 28, 519-524, 2012.

QIN, L.; GAO, X.; SU, A.; LI, Q. **Effect of carbonation curing on sulfate resistance of cement-coal gangue paste.** Journal of Cleaner Production, v. 278, artigo ID 123897, 2021.

RAMOS, G. A. **Estudo da durabilidade de cimento geopolimérico composto com resíduo do polimento de placas de porcelanato e submetido ao ataque de ácido e de sulfato.** 168 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022. 168 pg.

RAMOS, G.A.; PELISSER, F.; GLEIZE, P.J.P.; BERNARDIN, A.M.; MICHEL, M.D. **Effect of porcelain tile polishing residue on geopolymer cement,** Journal of Cleaner Production, v. 191, p. 297-303, 2018.

RASHAD, A. M. **Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer – An overview.** Construction and Building Materials, v. 41, p. 751-765, 2013.

RASHIDIAN-DEZFOULI, H.; RANGARAJU, P. R. **Study on the effect of selected parameters on the alkali-silica reaction of aggregate in ground glass fiber and fly ash-based geopolymer mortars.** *Construction and Building Materials*, v. 271, artigo ID 121549, 2021.

REN, D.; YAN, C.; DUAN, P.; ZHANG, Z.; LI, L.; YAN, Z. **Durability performances of wollastonite, tremolite and basalt fiberreinforced metakaolin geopolymer composites under sulfate and chloride attack.** *Construction and Building Materials*, v. 134, p. 56-66, 2017.

RÉUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES ET EXPERTS DES MATÉRIAUX, SYSTÈMES DE CONSTRUCTION ET OUVRAGES – **RILEM CPC-18.** Measurement of hardened concrete carbonation depth. *Materials and Structures*, v. 21, p. 453-455, 1988.

ROBAYO-SALAZAR, R. AL; AGUIRRE-GUERRERO, A. M.; GUTIÉRREZ, R. M. **Carbonation-induced corrosion of alkali-activated binary concrete based on natural volcanic pozzolan.** *Construction and Building Materials*, v. 232, artigo ID 117189, 2020.

ROSAS-CASAREZ, C. A.; ARREDONDO-REA, S. P.; CRUZ-ENRÍQUEZ, A.; CORRAL-HIGUERA, R.; PELLEGRINI-CERVANTES, M. J.; GÓMEZ-SOBERÓN, J. M.; MEDINA-SERNA, T. J. **Influence of size reduction of fly ash particles by grinding on the chemical properties of geopolymers.** *Applied Sciences*, v. 8, artigo ID 365, 2018.

ROSTAMI, V.; SHAO, Y.; BOYD, A.J. **Durability of concrete pipes subjected to combined steam and carbonation curing.** *Construction and Building Materials*, v. 25, p. 3345-3355, 2011.

ROSTAMI, V.; SHAO, Y.; BOYD, A. J. **Carbonation Curing versus Steam Curing for Precast Concrete Production.** *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 24, p. 1221-1229, 2012.

ROSTAMI, V.; SHAO, Y.; BOYD, A. J.; HE, Z. **Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing.** *Cement and Concrete Research*, v. 42, p. 186-193, 2012.

ROZEK, P.; KROL, M.; MOZGAWA, W. **Geopolymer-zeolite composites: A review.** *Journal of Cleaner Production*. v. 230, p. 557-579, 2019.

SAITO, T.; KHAMHOU, S.; YUMOTO, T.; OTSUKI, N. **Permeability of Sulfate Ions in Cementitious Materials Containing  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> after Autoclave Curing and Accelerated Carbonation.** *Journal of Advanced Concrete Technology*, v. 9, p. 223-230, 2011.

SANSANA, F.A.; DOTTI, R.A.; FARIAS, M. M.; PEREIRA, E. **Ensaio de expansão acelerada em barras de argamassa sujeitas ao ataque interno por sulfatos devido a presença de pirita.** In: Simpósio Paranaense de Patologia das Construções. Curitiba-PR, 2017.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. **Sulfate attack research – whither now?** Cement and Concrete Research, v.31, p. 845-851, 2001.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. **Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars.** Cement and Concrete Research, v. 32, p. 585-592, 2002.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. **Mechanism of sulfate attack: A fresh look - Part 2: Proposed mechanisms.** Cement and Concrete Research, v. 33, p. 341-346, 2003.

SHANAHAN, N.; ZAYED, A. **Cement composition and sulfate attack - Part I.** Cement and Concrete Research, v.37, p. 618-623, 2007.

SATA, V.; SATHONSAOWAPHAK, A.; CHINDAPRASIRT, P. **Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack.** Cement & Concrete Composites, v. 34, p. 700-708, 2012.

SEO, J.H.; PARK, S.M.; LEE, H.K. **Evolution of the binder gel in carbonation-cured Portland cement in an acidic medium.** Cement and Concrete Research, v. 109, p. 81-89, 2018.

SHARMA, D.; GOYAL, S. **Accelerated carbonation curing of cement mortars containing cement kiln dust: An effective way of CO<sub>2</sub> sequestration and carbon footprint reduction.** Journal of Cleaner Production, v. 192, p. 844-854, 2018.

SHI, C.; WANG, D.; HE, F.; LIU, M. **Weathering properties of CO<sub>2</sub>-cured concrete blocks.** Resources, Conservation and Recycling, v. 65, p. 11-17, 2012.

SILVA, M. G.; BATTAGIN, A.F.; GOMES, V. **Cimento Portland com adições minerais.** p. 793-841. In: G.C. Isaia. Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia dos materiais. 3.ed. v.1. São Paulo: IBRACON, 2017.

SILVA, V.M. **Ação da carbonatação em vigas de concreto armado em serviço, construídas em escala natural e reduzida.** 281 p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

SINGH, N.; VYAS, S.; PATHAK, R.P.; SHARMA, P.; MAHURE, N. V.; GUPTA, S. L. **Effect of Aggressive Chemical Environment on Durability of Green Geopolymer Concrete.** International Journal of Engineering and Innovative Technology, v. 3, p. 277-284, 2013.

SINGH, N.B.; MIDDENDORF, B. **Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview.** Construction and Building Materials. v. 237, artigo ID 117455, 2020.

SKARŻYŃSKI, L.; TEJCHMAN, J. **Investigations on fracture in reinforced concrete beams in 3-point bending using continuous micro-CT scanning.** Construction and Building Materials, v. 284, artigo ID 122796, 2021.

SOUZA, D. J. **Capacidade de adições minerais em mitigar o ataque por sulfatos de sódio e magnésio em argamassas de cimento Portland.** 228 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SUN, B.; ZHOUA, H.; AROWO, M.; CHENA, C.; CHEN, J.; SHAO, L. **Preparation of basic magnesium carbonate by simultaneous absorption of NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> into MgCl<sub>2</sub> solution in an RPB.** Powder Technology, vol. 284, p. 57-62, 2015.

SUN, Z.; VOLLPRACHT, A. **One year geopolymerisation of sodium silicate activated fly ash and metakaolin geopolymers.** Cement and Concrete Composites. v. 95, p. 98-110, 2019.

SUN, Z.; VOLLPRACHT, A.; VAN DER SLOOT, H. A. **pH dependent leaching characterization of major and trace elements from fly ash and metakaolin geopolymers.** Cement and Concrete Research, v. 125, artigo ID 105889, 2019.

SUN, Z.; VOLLPRACHT, A. **Leaching of monolithic geopolymer mortars.** Cement and Concrete Research, v. 136, artigo ID 106161, 2020.

SUN, M.; SUN, C.; ZHANG, Y.; GENG, Y.; FAN, L.; LIU, N.; ZHANG, P.; DUAN, J.; HOU, B. **Effect of carbonation curing on distribution and binding capacity of chloride ions in cement pastes.** Journal of Building Engineering. vol. 71, artigo ID 106506, 2023.

TIAN, B.; COHEN, M. D. **Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion.** Cement and Concrete Research, v. 30, p. 117-123, 2000.

UL HAQ, E.; PADMANABHAN, S. K.; LICCIULLI, A. **In-situ carbonation of alkali activated fly ash geopolymer.** Construction and Building Materials, v. 66, p. 781-786, 2014.

VENYITE, P.; NEMALEU, J. G. D.; KAZE, R. C.; TCHAMBA, A. B.; KAMSEU, E.; MELO, U. C.; LEONELLI, C. **Alkali-silica reactions in granite-based aggregates: The role of biotite and pyrite.** *Construction and Building Materials*, v. 320, artigo ID 126259, 2022.

WANG, Y.; TAE, S.; LIN, R.; WANG, X. **Effects of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  on engineering properties of cement-limestone powder-slag ternary blends.** *Journal of Building Engineering*, v. 57, artigo ID 104937, 2022.

WARCHOL, J.; MATLOK, M.; MISAEELIDES, P.; NOLI, F.; ZAMBOULIS, D.; GODELITSAS, A. **Interaction of  $\text{U}_{\text{aq}}^{\text{VI}}$  with CHA-type zeolitic materials.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 153, p. 63-69, 2012.

WENTING, C.; ZHIBAO, LI.; DEMOPOULOS, G. P. **Effects of Temperature on the Preparation of Magnesium Carbonate Hydrates by Reaction of  $\text{MgC}_2$  with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 17, p. 661-666, 2009.

WITZKE, F. B.; BELTRAME, N. A. M.; LUZ, C. A.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. **Abrasion resistance of metakaolin-based geopolymers through accelerated testing and natural wear.** *Wear*, vol. 15, p. 530-531, 2023.

WU, J.; WEI, J.; HUANG, H.; HU, J.; YU, Q. **Effect of multiple ions on the degradation in concrete subjected to sulfate attack.** *Construction and Building Materials*, v. 259, artigo ID 119846, 2020.

XIAN, X.; MAHOUTIAN, M.; SHAO, Y. **Production of concrete pipes by carbonation curing in an inflatable enclosure.** *Construction and Building Materials*, v. 363, artigo ID 129861, 2023.

XUAN, D.; ZHAN, B.; POON, C. S. **Development of a new generation of eco-friendly concrete blocks by accelerated mineral carbonation.** *Journal of Cleaner Production*, v. 133, p. 1235-1241, 2016.

YU, S.; OGUCHI, C. T. **Is sheer thenardite attack impotent compared with cyclic conversion of thenardite–mirabilite mechanism in laboratory simulation tests?** *Engineering Geology*, v. 152, p. 148-154, 2013.

YUNIATI, M. D.; HIRAJIMA, T.; MIKI, H.; SASAKI, K. **Silicate covering layer on pyrite surface in the presence of silicon catechol complex for acid mine drainage prevention.** *Materials Transactions*, v. 56, p. 1733-1741, 2015.

ZHAN, B.J.; POON, C.S.; SHI, C.J. **Materials characteristics affecting CO<sub>2</sub> curing of concrete blocks containing recycled aggregates.** Cement and Concrete Research. v. 67, p. 50-59, 2016.

ZHANG, Z.; PROVIS, J.L.; WANG, H.; BULLEN, F.; REID, A.; ZHU, Y. **Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide.** Thermochemica Acta. v. 539, p. 23-33, 2012.

ZHANG, Z.; PROVIS, J.L.; WANG, H.; BULLEN, F.; REID, A. **Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin.** Thermochemica Acta. v. 565, p. 163-171, 2013.

ZHANG, D.; SHAO, Y. **Effect of early carbonation curing on chloride penetration and weathering carbonation in concrete.** Construction and Building Materials, v. 123, 516-526, 2016a.

ZHANG, D.; SHAO, Y. **Early age carbonation curing for precast reinforced concretes.** Construction and Building Materials, v. 113, p. 134-143, 2016b.

ZHANG, D.; CAI, X., SHAO, Y. **Carbonation Curing of Precast Fly Ash Concrete.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 28, artigo ID 04016127, 2016.

ZHANG, D.; GHOULEH, Z.; SHAO, Y. **Review on carbonation curing of cement-based materials.** Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, v. 21, p. 119-131, 2017.

ZHANG, D.; SHAO, Y. **Enhancing chloride corrosion resistance of precast reinforced concrete by carbonation curing,** ACI Materials Journal, v. 116, p. 3-12, 2019.

ZHANG, J.; SHI, C.; ZHANG, Z. **Carbonation induced phase evolution in alkali-activated slag/fly ash cements: The effect of silicate modulus of activators.** Construction and Building Materials, v. 223, p. 566-582, 2019.

ZHANG, Z.; JIN, X.; LUO, W. **Long-term behaviors of concrete under low-concentration sulfate attack subjected to natural variation of environmental climate conditions.** Cement and Concrete Research, v. 116, p. 217-230, 2019.

ZHANG, C.; WEI, M.; HU, Z.; YANG, T.; JIAO, B.; ZHU, H.; SUN, N.; LV, H. **Sulphate resistance of silane coupling agent reinforced metakaolin geopolymer composites.** Ceramics International, v. 48, p. 25254-25266, 2022.

ZHANG, X.; WANG, X.; HE, Y. **Study on the crystal structure of magnesium ammonium carbonate tetrahydrate and its thermal decomposition to MgO.** Inorganic Chemistry Communications, v. 148, artigo ID 110289, 2023.

ZHANG, C.; LIU, S.; TANG, P.; GUAN, X.; SHI, C. **Enhancing the hardening properties and microstructure of magnesium slag blocks by carbonation-hydration sequential curing.** Journal of Building Engineering. vol. 76, artigo ID 107414, 2023.

ZHUANG, H.J.; ZHANG, H.Y; XU, H. **Resistance of geopolymer mortar to acid and chloride attacks.** Procedia Engineering, v. 210, p. 126-131, 2017.

ZOU, D.; QIN, S.; LIU, T.; JIVKOV, A. **Experimental and numerical study of the effects of solution concentration and temperature on concrete under external sulfate attack.** Cement and Concrete Research, v. 139, artigo ID 106284, 2021.

**ANEXO A – ISA – VARIAÇÃO LONGITUDINAL**  
 Dados da variação longitudinal linear dos concretos geopoliméricos e de cimento Portland

Tabela 37A - Dados da variação longitudinal linear dos GEO-IN-R.

Variação longitudinal linear do concreto geopolimérico										
Saturado (%)					Seco (%)					
GEO-IN-R	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média
	7	0,027	0,025	0,022	<b>0,025</b>	15	-0,011	-0,014	-0,013	<b>-0,013</b>
	22	0,019	0,015	0,021	<b>0,018</b>	30	-0,012	-0,017	-0,013	<b>-0,014</b>
	50	0,019	0,013	0,016	<b>0,016</b>	70	-0,006	-0,011	-0,007	<b>-0,008</b>
	90	0,022	0,016	0,019	<b>0,019</b>	110	-0,013	-0,019	-0,019	<b>-0,017</b>
	145	0,022	0,014	0,017	<b>0,017</b>	180	-0,001	-0,003	-0,001	<b>-0,002</b>
	215	0,028	0,024	0,028	<b>0,027</b>	240	0,002	-0,001	0,001	<b>0,001</b>
	265	0,036	0,028	0,033	<b>0,032</b>	290	0,003	-0,001	0,005	<b>0,002</b>
	315	0,025	0,020	0,027	<b>0,024</b>	340	0,001	-0,004	0,001	<b>0,000</b>
	365	0,020	0,014	0,021	<b>0,018</b>	380	0,002	-0,002	0,001	<b>0,000</b>
	395	0,021	0,017	0,019	<b>0,019</b>	410	-0,002	-0,005	-0,002	<b>-0,003</b>
	435	0,018	0,012	0,018	<b>0,016</b>	450	0,001	-0,005	0,001	<b>-0,001</b>
	475	0,020	0,014	0,017	<b>0,017</b>	490	0,000	-0,006	0,001	<b>-0,002</b>
	510	0,025	0,018	0,024	<b>0,022</b>	525	-0,001	-0,008	-0,005	<b>-0,004</b>
	546	0,023	0,019	0,023	<b>0,022</b>					

Tabela 38A - Dados da variação longitudinal linear dos GEO-IC-R.

Variação longitudinal linear do concreto geopolimérico										
Saturado (%)					Seco (%)					
GEO-IC-R	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média
	7	0,035	0,032	0,035	<b>0,034</b>	15	-0,003	-0,003	-0,002	<b>-0,003</b>
	22	0,031	0,031	0,032	<b>0,032</b>	30	-0,004	-0,003	-0,002	<b>-0,003</b>
	50	0,029	0,027	0,027	<b>0,028</b>	70	0,003	0,003	0,002	<b>0,003</b>
	90	0,032	0,032	0,032	<b>0,032</b>	110	-0,006	-0,004	-0,004	<b>-0,004</b>
	145	0,032	0,030	0,030	<b>0,031</b>	180	0,010	0,011	0,009	<b>0,010</b>
	215	0,039	0,040	0,041	<b>0,040</b>	240	0,013	0,013	0,011	<b>0,012</b>
	265	0,046	0,045	0,045	<b>0,045</b>	290	0,014	0,016	0,012	<b>0,014</b>
	315	0,036	0,036	0,036	<b>0,036</b>	340	0,011	0,011	0,010	<b>0,011</b>
	365	0,031	0,032	0,033	<b>0,032</b>	380	0,011	0,013	0,009	<b>0,011</b>
	395	0,031	0,032	0,032	<b>0,032</b>	410	0,007	0,009	0,007	<b>0,008</b>
	435	0,029	0,029	0,029	<b>0,029</b>	450	0,010	0,011	0,008	<b>0,010</b>
	475	0,029	0,031	0,030	<b>0,030</b>	490	0,010	0,012	0,009	<b>0,010</b>
	510	0,036	0,035	0,035	<b>0,035</b>	525	0,008	0,008	0,006	<b>0,008</b>
	546	0,035	0,037	0,032	<b>0,035</b>					

Tabela 39A - Dados da variação longitudinal linear dos concretos GEO-IN-P.

Variação longitudinal linear do concreto geopolimérico										
Saturado (%)					Seco (%)					
Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	
GEO-IN-P	7	0,027	0,025	0,024	<b>0,025</b>	15	-0,007	-0,013	-0,013	<b>-0,011</b>
	22	0,025	0,030	0,021	<b>0,025</b>	30	-0,008	-0,007	-0,014	<b>-0,010</b>
	50	0,021	0,023	0,016	<b>0,020</b>	70	-0,004	-0,004	-0,008	<b>-0,005</b>
	90	0,027	0,028	0,023	<b>0,026</b>	110	-0,013	-0,011	-0,016	<b>-0,013</b>
	145	0,029	0,028	0,022	<b>0,026</b>	180	0,003	0,004	-0,001	<b>0,002</b>
	215	0,028	0,026	0,025	<b>0,026</b>	240	0,001	-0,002	-0,004	<b>-0,002</b>
	265	0,035	0,031	0,033	<b>0,033</b>	290	0,002	0,001	-0,002	<b>0,000</b>
	315	0,027	0,022	0,022	<b>0,024</b>	340	0,000	-0,002	-0,003	<b>-0,002</b>
	365	0,025	0,019	0,020	<b>0,021</b>	380	0,001	-0,003	-0,003	<b>-0,002</b>
	395	0,022	0,017	0,019	<b>0,019</b>	410	-0,001	-0,005	-0,005	<b>-0,004</b>
	435	0,021	0,013	0,016	<b>0,016</b>	450	0,000	-0,004	-0,005	<b>-0,003</b>
	475	0,021	0,014	0,016	<b>0,017</b>	490	0,001	-0,005	-0,004	<b>-0,003</b>
	510	0,027	0,021	0,023	<b>0,024</b>	525	-0,001	-0,006	-0,006	<b>-0,004</b>
	546	0,022	0,016	0,018	<b>0,019</b>					

Tabela 40A - Dados da variação longitudinal linear dos GEO-IC-P.

Variação longitudinal linear do concreto geopolimérico										
Saturado (%)					Seco (%)					
Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	
GEO-IC-P	7	0,036	0,033	0,034	<b>0,035</b>	15	-0,002	-0,002	-0,002	<b>-0,002</b>
	22	0,034	0,033	0,036	<b>0,034</b>	30	-0,002	0,000	0,000	<b>-0,001</b>
	50	0,036	0,031	0,037	<b>0,035</b>	70	0,007	0,002	0,006	<b>0,005</b>
	90	0,037	0,033	0,038	<b>0,036</b>	110	-0,002	-0,007	-0,004	<b>-0,004</b>
	145	0,042	0,034	0,037	<b>0,038</b>	180	0,012	0,008	0,013	<b>0,011</b>
	215	0,043	0,034	0,041	<b>0,039</b>	240	0,010	0,008	0,012	<b>0,010</b>
	265	0,050	0,042	0,047	<b>0,046</b>	290	0,012	0,013	0,014	<b>0,013</b>
	315	0,038	0,035	0,038	<b>0,037</b>	340	0,014	0,011	0,009	<b>0,011</b>
	365	0,036	0,032	0,036	<b>0,035</b>	380	0,010	0,008	0,010	<b>0,009</b>
	395	0,035	0,032	0,033	<b>0,034</b>	410	0,010	0,006	0,009	<b>0,008</b>
	435	0,032	0,029	0,031	<b>0,031</b>	450	0,011	0,011	0,011	<b>0,011</b>
	475	0,034	0,030	0,032	<b>0,032</b>	490	0,009	0,007	0,008	<b>0,008</b>
	510	0,039	0,035	0,038	<b>0,037</b>	525	0,008	0,009	0,009	<b>0,009</b>
	546	0,036	0,032	0,035	<b>0,034</b>					

Tabela 41A - Dados da variação longitudinal linear dos CP-IN-R.

Variação longitudinal linear do concreto de cimento Portland										
Saturado (%)					Seco (%)					
Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	
CP-IN-R	7	0,017	0,018	0,019	<b>0,018</b>	15	-0,018	-0,017	-0,014	<b>-0,016</b>
	22	0,021	0,019	0,022	<b>0,021</b>	30	-0,026	-0,025	-0,024	<b>-0,025</b>
	50	0,013	0,014	0,017	<b>0,015</b>	70	-0,034	-0,038	-0,030	<b>-0,034</b>
	90	0,014	0,011	0,016	<b>0,014</b>	110	-0,038	-0,041	-0,032	<b>-0,037</b>
	145	0,032	0,026	0,036	<b>0,031</b>	180	-0,024	-0,027	-0,021	<b>-0,024</b>
	215	0,032	0,028	0,025	<b>0,028</b>	240	-0,018	-0,019	-0,013	<b>-0,017</b>
	265	0,033	0,031	0,036	<b>0,034</b>	290	-0,014	-0,016	-0,011	<b>-0,014</b>
	315	0,029	0,027	0,037	<b>0,031</b>	340	-0,007	-0,007	-0,007	<b>-0,007</b>
	365	0,029	0,027	0,032	<b>0,029</b>	380	-0,006	-0,004	-0,008	<b>-0,006</b>
	395	0,022	0,029	0,036	<b>0,029</b>	410	-0,010	-0,006	-0,007	<b>-0,007</b>
	435	0,019	0,024	0,036	<b>0,026</b>	450	-0,003	-0,002	-0,004	<b>-0,003</b>
	475	0,019	0,024	0,035	<b>0,026</b>	490	-0,009	-0,006	-0,006	<b>-0,007</b>
	510	0,024	0,030	0,039	<b>0,031</b>	525	-0,002	0,000	-0,001	<b>-0,001</b>
	546	0,025	0,021	0,029	<b>0,025</b>					

Tabela 42A - Dados da variação longitudinal linear dos CP-IC-R.

Variação longitudinal linear do concreto de cimento Portland										
Saturado (%)					Seco (%)					
Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	
CP-IC-R	7	0,009	0,009	0,009	<b>0,009</b>	15	-0,026	-0,025	-0,027	<b>-0,026</b>
	22	0,010	0,016	0,010	<b>0,012</b>	30	-0,032	-0,033	-0,034	<b>-0,033</b>
	50	0,012	0,021	0,011	<b>0,015</b>	70	-0,027	-0,023	-0,028	<b>-0,026</b>
	90	0,009	0,018	0,008	<b>0,012</b>	110	-0,031	-0,028	-0,034	<b>-0,031</b>
	145	0,035	0,033	0,031	<b>0,033</b>	180	-0,016	-0,018	-0,024	<b>-0,019</b>
	215	0,034	0,021	0,023	<b>0,026</b>	240	-0,011	-0,019	-0,025	<b>-0,019</b>
	265	0,030	0,027	0,026	<b>0,028</b>	290	-0,012	-0,013	-0,017	<b>-0,014</b>
	315	0,022	0,017	0,015	<b>0,018</b>	340	-0,006	-0,006	-0,010	<b>-0,008</b>
	365	0,015	0,015	0,010	<b>0,013</b>	380	-0,009	-0,007	-0,011	<b>-0,009</b>
	395	0,015	0,011	0,009	<b>0,012</b>	410	-0,003	-0,006	-0,012	<b>-0,007</b>
	435	0,016	0,012	0,012	<b>0,013</b>	450	-0,005	-0,009	-0,013	<b>-0,009</b>
	475	0,021	0,016	0,016	<b>0,018</b>	490	-0,011	-0,012	-0,013	<b>-0,012</b>
	510	0,020	0,016	0,015	<b>0,017</b>	525	-0,004	-0,006	-0,008	<b>-0,006</b>
	546	0,023	0,018	0,019	<b>0,020</b>					

Tabela 43A - Dados da variação longitudinal linear dos CP-IN-P.

Variação longitudinal linear do concreto de cimento Portland										
Saturado (%)					Seco (%)					
Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	
CP-IN-P	7	0,016	0,016	0,018	<b>0,017</b>	15	-0,019	-0,016	-0,018	<b>-0,018</b>
	22	0,013	0,014	0,013	<b>0,013</b>	30	-0,033	-0,031	-0,037	<b>-0,034</b>
	50	0,016	0,018	0,015	<b>0,017</b>	70	-0,023	-0,021	-0,027	<b>-0,024</b>
	90	0,022	0,025	0,021	<b>0,023</b>	110	-0,026	-0,024	-0,027	<b>-0,026</b>
	145	0,045	0,046	0,042	<b>0,045</b>	180	-0,007	-0,006	-0,007	<b>-0,007</b>
	215	0,047	0,047	0,041	<b>0,045</b>	240	-0,009	-0,008	-0,012	<b>-0,010</b>
	265	0,047	0,045	0,043	<b>0,045</b>	290	0,008	0,010	0,008	<b>0,009</b>
	315	0,040	0,040	0,038	<b>0,039</b>	340	0,014	0,017	0,011	<b>0,014</b>
	365	0,036	0,038	0,032	<b>0,035</b>	380	0,015	0,017	0,012	<b>0,015</b>
	395	0,037	0,036	0,031	<b>0,034</b>	410	0,016	0,018	0,013	<b>0,016</b>
	435	0,038	0,037	0,033	<b>0,036</b>	450	0,018	0,021	0,018	<b>0,019</b>
	475	0,038	0,037	0,034	<b>0,036</b>	490	0,012	0,013	0,011	<b>0,012</b>
	510	0,045	0,042	0,042	<b>0,043</b>	525	0,026	0,025	0,022	<b>0,024</b>
	546	0,045	0,043	0,035	<b>0,041</b>					

Tabela 44A - Dados da variação longitudinal linear dos CP-IC-P.

Variação longitudinal linear do concreto de cimento Portland										
Saturado (%)					Seco (%)					
Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	
CP-IC-P	7	0,013	0,010	0,011	<b>0,011</b>	15	-0,022	-0,020	-0,021	<b>-0,021</b>
	22	0,020	0,015	0,018	<b>0,018</b>	30	-0,036	-0,036	-0,030	<b>-0,034</b>
	50	0,015	0,011	0,015	<b>0,014</b>	70	-0,027	-0,028	-0,025	<b>-0,027</b>
	90	0,013	0,011	0,018	<b>0,014</b>	110	-0,031	-0,031	-0,030	<b>-0,030</b>
	145	0,037	0,033	0,036	<b>0,035</b>	180	-0,013	-0,015	-0,010	<b>-0,013</b>
	215	0,034	0,028	0,037	<b>0,033</b>	240	-0,018	-0,021	-0,018	<b>-0,019</b>
	265	0,036	0,030	0,031	<b>0,032</b>	290	-0,009	-0,011	-0,006	<b>-0,009</b>
	315	0,028	0,022	0,027	<b>0,025</b>	340	0,007	0,004	0,004	<b>0,005</b>
	365	0,021	0,017	0,021	<b>0,019</b>	380	0,002	0,003	0,002	<b>0,002</b>
	395	0,025	0,019	0,023	<b>0,022</b>	410	0,003	0,002	0,004	<b>0,003</b>
	435	0,025	0,020	0,025	<b>0,023</b>	450	0,003	0,003	0,004	<b>0,003</b>
	475	0,029	0,023	0,027	<b>0,026</b>	490	0,004	0,003	0,003	<b>0,003</b>
	510	0,029	0,023	0,025	<b>0,026</b>	525	0,007	0,004	0,002	<b>0,004</b>
	546	0,030	0,024	0,031	<b>0,028</b>					

## ANEXO B – ISA – VARIAÇÃO DE MASSA

Dados da variação de massa dos concretos geopolimérico e de cimento Portland

Tabela 45B - Dados da variação de massa dos GEO-IN-R.

Variação de massa do concreto geopolimérico										
Saturado (%)					Seco (%)					
Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	
GEO-IN-R	7	0,625	0,625	0,770	<b>0,673</b>	15	-2,393	-1,806	-2,046	<b>-2,082</b>
	22	0,580	0,543	0,754	<b>0,626</b>	30	-2,735	-1,877	-1,938	<b>-2,183</b>
	50	0,566	0,551	0,738	<b>0,618</b>	70	-3,767	-3,756	-3,976	<b>-3,833</b>
	90	0,440	0,417	0,584	<b>0,480</b>	110	-5,066	-5,133	-5,225	<b>-5,141</b>
	145	0,461	0,434	0,580	<b>0,491</b>	180	-5,288	-4,994	-4,925	<b>-5,069</b>
	215	0,540	0,517	0,665	<b>0,574</b>	240	-4,096	-4,039	-4,074	<b>-4,070</b>
	265	0,426	0,383	0,570	<b>0,460</b>	290	-4,734	-4,355	-4,094	<b>-4,394</b>
	315	0,375	0,372	0,558	<b>0,435</b>	340	-1,888	-1,824	-2,417	<b>-2,043</b>
	365	0,339	0,277	0,462	<b>0,359</b>	380	-2,780	-2,201	-2,684	<b>-2,555</b>
	395	0,320	0,305	0,490	<b>0,372</b>	410	-2,385	-1,988	-2,032	<b>-2,135</b>
	435	0,305	0,287	0,462	<b>0,351</b>	450	-2,401	-2,420	-2,708	<b>-2,510</b>
	475	0,371	0,348	0,539	<b>0,420</b>	490	-2,202	-2,998	-2,503	<b>-2,568</b>
	510	0,427	0,393	0,595	<b>0,472</b>	525	-3,176	-3,329	-3,303	<b>-3,269</b>
	546	0,290	0,266	0,440	<b>0,332</b>					

Tabela 46B - Dados da variação de massa dos GEO-IC-R.

Variação de massa do concreto geopolimérico										
Saturado (%)					Seco (%)					
Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	
GEO-IC-R	7	0,945	0,979	0,906	<b>0,943</b>	15	-1,752	-1,061	-1,227	<b>-1,347</b>
	22	0,963	1,007	0,931	<b>0,967</b>	30	-1,882	-1,740	-2,354	<b>-1,992</b>
	50	0,897	0,931	0,849	<b>0,893</b>	70	-3,935	-4,088	-3,767	<b>-3,930</b>
	90	0,734	0,803	0,709	<b>0,749</b>	110	-5,394	-4,814	-5,336	<b>-5,181</b>
	145	0,767	0,858	0,763	<b>0,796</b>	180	-5,350	-4,926	-5,289	<b>-5,188</b>
	215	0,953	0,978	0,925	<b>0,952</b>	240	-3,433	-3,448	-4,055	<b>-3,645</b>
	265	0,848	0,859	0,790	<b>0,832</b>	290	-3,820	-3,768	-3,428	<b>-3,672</b>
	315	0,800	0,845	0,748	<b>0,798</b>	340	-3,267	-2,281	-2,755	<b>-2,768</b>
	365	0,696	0,753	0,643	<b>0,697</b>	380	-3,082	-2,854	-3,805	<b>-3,247</b>
	395	0,658	0,749	0,646	<b>0,684</b>	410	-2,946	-3,197	-2,729	<b>-2,957</b>
	435	0,697	0,762	0,658	<b>0,706</b>	450	-2,967	-3,608	-3,018	<b>-3,198</b>
	475	0,742	0,807	0,718	<b>0,756</b>	490	-1,931	-2,492	-1,670	<b>-2,031</b>
	510	0,789	0,852	0,775	<b>0,805</b>	525	-2,499	-3,196	-2,564	<b>-2,753</b>
	546	0,613	0,694	0,583	<b>0,630</b>					

Tabela 47B - Dados da variação de massa dos GEO-IN-P.

Variação de massa do concreto geopolimérico										
	Saturado (%)					Seco (%)				
	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média
GEO-IN-P	7	0,779	0,769	0,794	<b>0,780</b>	15	-2,372	-1,556	-1,611	<b>-1,846</b>
	22	0,621	0,620	0,641	<b>0,627</b>	30	-2,566	-2,147	-2,256	<b>-2,323</b>
	50	0,682	0,679	0,706	<b>0,689</b>	70	-4,754	-4,050	-4,053	<b>-4,286</b>
	90	0,609	0,599	0,611	<b>0,607</b>	110	-5,667	-5,155	-5,288	<b>-5,370</b>
	145	0,580	0,563	0,603	<b>0,582</b>	180	-5,609	-5,122	-5,262	<b>-5,331</b>
	215	0,556	0,551	0,558	<b>0,555</b>	240	-4,770	-4,617	-4,945	<b>-4,777</b>
	265	0,416	0,373	0,459	<b>0,416</b>	290	-5,124	-4,862	-5,180	<b>-5,055</b>
	315	0,492	0,464	0,484	<b>0,480</b>	340	-1,390	-1,331	-1,011	<b>-1,244</b>
	365	0,223	0,207	0,247	<b>0,226</b>	380	-1,487	-1,791	-1,291	<b>-1,523</b>
	395	0,417	0,423	0,444	<b>0,428</b>	410	-1,707	-1,532	-1,463	<b>-1,567</b>
	435	0,440	0,397	0,440	<b>0,426</b>	450	-2,921	-3,027	-2,833	<b>-2,927</b>
	475	0,533	0,509	0,525	<b>0,522</b>	490	-2,555	-2,940	-3,468	<b>-2,988</b>
	510	0,565	0,513	0,563	<b>0,547</b>	525	-2,692	-2,740	-2,674	<b>-2,702</b>
	546	0,412	0,433	0,429	<b>0,425</b>					

Tabela 48B - Dados da variação de massa dos GEO-IC-P.

Variação de massa do concreto geopolimérico										
	Saturado (%)					Seco (%)				
	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média
GEO-IC-P	7	0,825	0,940	0,776	<b>0,847</b>	15	-2,426	-1,621	-1,996	<b>-2,014</b>
	22	0,613	0,749	0,587	<b>0,650</b>	30	-2,492	-2,009	-3,023	<b>-2,508</b>
	50	0,639	0,754	0,629	<b>0,674</b>	70	-4,857	-4,355	-5,031	<b>-4,748</b>
	90	0,619	0,740	0,563	<b>0,641</b>	110	-6,278	-5,572	-6,279	<b>-6,043</b>
	145	0,679	0,759	0,618	<b>0,685</b>	180	-6,317	-5,540	-6,120	<b>-5,992</b>
	215	0,661	0,571	0,584	<b>0,605</b>	240	-5,995	-4,841	-4,969	<b>-5,268</b>
	265	0,493	0,602	0,490	<b>0,528</b>	290	-6,073	-5,075	-5,294	<b>-5,481</b>
	315	0,559	0,661	0,543	<b>0,588</b>	340	-1,356	-1,328	-1,916	<b>-1,533</b>
	365	0,339	0,430	0,348	<b>0,372</b>	380	-1,981	-2,729	-2,990	<b>-2,567</b>
	395	0,513	0,640	0,500	<b>0,551</b>	410	-3,617	-2,931	-3,577	<b>-3,375</b>
	435	0,523	0,619	0,512	<b>0,551</b>	450	-3,657	-3,723	-3,984	<b>-3,788</b>
	475	0,614	0,720	0,596	<b>0,643</b>	490	-3,522	-2,379	-2,886	<b>-2,929</b>
	510	0,628	0,788	0,685	<b>0,700</b>	525	-2,123	-1,738	-2,976	<b>-2,279</b>
	546	0,500	0,628	0,484	<b>0,537</b>					

Tabela 49B - Dados da variação de massa dos CP-IN-R.

variação de massa do concreto de cimento Portland										
Saturado (%)					Seco (%)					
Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	
CP-IN-R	7	0,546	0,773	0,605	<b>0,641</b>	15	-0,488	-0,272	-0,605	<b>-0,455</b>
	22	0,615	0,902	0,681	<b>0,733</b>	30	-1,056	-0,848	-1,171	<b>-1,025</b>
	50	0,547	0,932	0,718	<b>0,732</b>	70	-0,792	-0,496	-0,735	<b>-0,674</b>
	90	0,636	1,012	0,816	<b>0,821</b>	110	-0,917	-0,665	-0,891	<b>-0,824</b>
	145	0,735	1,060	0,849	<b>0,881</b>	180	-0,441	-0,169	-0,405	<b>-0,338</b>
	215	0,804	1,157	0,935	<b>0,965</b>	240	-0,562	-0,317	-0,562	<b>-0,480</b>
	265	0,767	1,122	0,900	<b>0,930</b>	290	-0,144	-0,127	-0,157	<b>-0,143</b>
	315	0,774	1,135	0,908	<b>0,939</b>	340	0,138	0,172	0,153	<b>0,154</b>
	365	0,751	0,928	0,874	<b>0,851</b>	380	0,252	0,429	0,220	<b>0,300</b>
	395	0,804	0,927	0,931	<b>0,887</b>	410	0,191	0,259	0,206	<b>0,219</b>
	435	0,792	0,863	0,933	<b>0,863</b>	450	0,196	0,132	0,081	<b>0,136</b>
	475	0,856	1,200	0,985	<b>1,014</b>	490	0,103	0,209	0,181	<b>0,164</b>
	510	0,805	1,006	0,958	<b>0,923</b>	525	0,397	0,475	0,211	<b>0,361</b>
	546	0,817	1,028	0,974	<b>0,940</b>					

Tabela 50B - Dados da variação de massa dos CP-IC-R.

variação de massa do concreto de cimento Portland										
Saturado (%)					Seco (%)					
Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	
CP-IC-R	7	0,447	0,338	0,395	<b>0,393</b>	15	-1,229	-1,175	-1,445	<b>-1,283</b>
	22	0,498	0,380	0,450	<b>0,443</b>	30	-1,782	-1,749	-1,791	<b>-1,774</b>
	50	0,498	0,329	0,372	<b>0,400</b>	70	-1,193	-1,184	-1,156	<b>-1,178</b>
	90	0,456	0,295	0,385	<b>0,379</b>	110	-1,287	-1,324	-1,331	<b>-1,314</b>
	145	0,486	0,318	0,387	<b>0,397</b>	180	-0,811	-0,878	-0,893	<b>-0,861</b>
	215	0,462	0,226	0,325	<b>0,338</b>	240	-1,071	-1,128	-1,162	<b>-1,120</b>
	265	0,454	0,294	0,348	<b>0,365</b>	290	-0,759	-0,767	-0,755	<b>-0,760</b>
	315	0,610	0,478	0,508	<b>0,532</b>	340	-0,437	-0,429	-0,350	<b>-0,406</b>
	365	0,587	0,458	0,506	<b>0,517</b>	380	-0,462	-0,270	-0,434	<b>-0,389</b>
	395	0,616	0,425	0,505	<b>0,515</b>	410	-0,273	-0,362	-0,487	<b>-0,374</b>
	435	0,684	0,529	0,564	<b>0,592</b>	450	-0,301	-0,440	-0,530	<b>-0,424</b>
	475	0,755	0,632	0,610	<b>0,666</b>	490	-0,462	-0,565	-0,634	<b>-0,554</b>
	510	0,739	0,621	0,613	<b>0,657</b>	525	-0,256	-0,230	-0,188	<b>-0,225</b>
	546	0,614	0,505	0,487	<b>0,536</b>					

Tabela 51B - Dados da variação de massa dos CP-IN-P.

variação de massa do concreto de cimento Portland										
Saturado (%)					Seco (%)					
Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	
CP-IN-P	7	1,052	1,061	1,059	<b>1,057</b>	15	-0,287	-0,257	-0,175	<b>-0,240</b>
	22	1,058	1,097	1,099	<b>1,085</b>	30	-0,776	-0,756	-0,683	<b>-0,739</b>
	50	1,071	1,145	1,165	<b>1,127</b>	70	-0,293	-0,251	-0,222	<b>-0,255</b>
	90	1,265	1,302	1,313	<b>1,293</b>	110	-0,312	-0,275	-0,265	<b>-0,284</b>
	145	1,325	1,345	1,345	<b>1,338</b>	180	0,170	0,209	0,245	<b>0,208</b>
	215	1,415	1,443	1,429	<b>1,429</b>	240	0,047	0,092	0,096	<b>0,078</b>
	265	1,439	1,453	1,450	<b>1,448</b>	290	0,461	0,536	0,523	<b>0,507</b>
	315	1,486	1,500	1,493	<b>1,493</b>	340	0,723	0,912	0,944	<b>0,859</b>
	365	1,465	1,485	1,501	<b>1,484</b>	380	0,694	0,854	0,896	<b>0,815</b>
	395	1,480	1,489	1,507	<b>1,492</b>	410	0,782	0,930	0,812	<b>0,841</b>
	435	1,482	1,489	1,512	<b>1,494</b>	450	0,864	1,040	0,864	<b>0,923</b>
	475	1,505	1,508	1,526	<b>1,513</b>	490	0,740	0,838	0,803	<b>0,794</b>
	510	1,438	1,444	1,475	<b>1,452</b>	525	1,112	1,146	1,047	<b>1,102</b>
	546	1,441	1,440	1,470	<b>1,450</b>					

Tabela 52B - Dados da variação de massa dos CP-IC-P.

variação de massa do concreto de cimento Portland										
Saturado (%)					Seco (%)					
Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média	
CP-IC-P	7	1,198	1,120	1,223	<b>1,180</b>	15	-0,859	-0,828	-0,856	<b>-0,848</b>
	22	1,243	0,289	1,235	<b>0,922</b>	30	-1,437	-1,371	-1,350	<b>-1,386</b>
	50	1,234	1,375	1,215	<b>1,275</b>	70	-0,838	-0,853	-0,819	<b>-0,837</b>
	90	1,314	1,204	1,363	<b>1,294</b>	110	-0,946	-0,847	-0,858	<b>-0,884</b>
	145	1,267	1,190	1,277	<b>1,245</b>	180	-0,421	-0,489	-0,441	<b>-0,450</b>
	215	1,320	1,217	1,299	<b>1,279</b>	240	-0,648	-0,715	-0,635	<b>-0,666</b>
	265	1,366	1,364	1,330	<b>1,353</b>	290	-0,349	-0,307	-0,268	<b>-0,308</b>
	315	1,428	1,332	1,409	<b>1,390</b>	340	0,249	0,211	0,209	<b>0,223</b>
	365	1,451	1,410	1,430	<b>1,430</b>	380	0,002	0,023	0,042	<b>0,022</b>
	395	1,497	1,448	1,461	<b>1,469</b>	410	-0,039	-0,049	-0,121	<b>-0,070</b>
	435	1,491	1,436	1,461	<b>1,463</b>	450	0,155	0,135	0,180	<b>0,157</b>
	475	1,520	1,392	1,492	<b>1,468</b>	490	-0,195	-0,176	-0,121	<b>-0,164</b>
	510	1,477	1,425	1,467	<b>1,456</b>	525	0,376	0,249	0,142	<b>0,256</b>
	546	1,399	1,353	1,380	<b>1,377</b>					

## ANEXO C – ISA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Dados da resistência à compressão dos concretos geopolimérico e de cimento Portland

Tabela 53C - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-IN-R.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-IN-R	CP1	31,00	30,97	28,56	30,18	26,61	30,42	26,04	31,60	28,76
	CP2	28,16	32,24	29,80	26,36	28,16	32,36	24,99	28,48	28,51
	CP3	34,96	33,80	31,35	27,68	33,43	31,49	24,51	25,53	25,56
	CP4	27,68	33,01	28,53	29,29	32,82	27,56	28,80	30,89	27,34
	<b>Média</b>	<b>30,45</b>	<b>32,50</b>	<b>29,56</b>	<b>28,38</b>	<b>30,26</b>	<b>30,46</b>	<b>26,09</b>	<b>29,13</b>	<b>27,54</b>
	<b>D.P.</b>	<b>3,34</b>	<b>1,20</b>	<b>1,33</b>	<b>1,70</b>	<b>3,38</b>	<b>2,08</b>	<b>1,92</b>	<b>2,74</b>	<b>1,46</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,11</b>	<b>0,04</b>	<b>0,05</b>	<b>0,06</b>	<b>0,11</b>	<b>0,07</b>	<b>0,07</b>	<b>0,09</b>	<b>0,05</b>
Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)										
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-IN-R	30		0,929	1,000	0,926	1,000	1,000	0,189	0,995	0,676
	60			0,661	0,245	0,888	0,930	0,011	0,491	0,091
	90				0,998	1,000	1,000	0,455	1,000	0,936
	120					0,956	0,924	0,877	1,000	1,000
	210						1,000	0,234	0,998	0,748
	300								0,187	0,995
	390									0,624
	480									
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 54C - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-IC-R.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-IC-R	CP1	32,04	29,20	26,59	30,35	25,57	24,04	22,34	28,52	27,80
	CP2	26,72	32,36	26,30	24,24	26,46	26,20	24,36	25,23	26,87
	CP3	28,24	32,20	23,80	25,96	34,61	25,19	25,11	26,59	28,37
	CP4	25,76	28,65	26,52	30,00	28,95	24,40	25,07	29,53	23,80
	<b>Média</b>	<b>28,19</b>	<b>30,60</b>	<b>25,80</b>	<b>27,64</b>	<b>28,90</b>	<b>24,96</b>	<b>24,22</b>	<b>27,46</b>	<b>26,71</b>
	<b>D.P.</b>	<b>2,76</b>	<b>1,95</b>	<b>1,34</b>	<b>3,02</b>	<b>4,07</b>	<b>0,96</b>	<b>1,30</b>	<b>1,93</b>	<b>2,04</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,10</b>	<b>0,06</b>	<b>0,05</b>	<b>0,11</b>	<b>0,14</b>	<b>0,04</b>	<b>0,05</b>	<b>0,07</b>	<b>0,08</b>
Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)										
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-IC-R	30		0,865	0,871	1,000	1,000	0,586	0,325	1,000	0,992
	60			0,134	0,687	0,979	0,045	0,016	0,624	0,349
	90				0,968	0,639	1,000	0,987	0,982	1,000
	120					0,997	0,787	0,516	1,000	1,000
	210						0,334	0,154	0,993	0,916
	300							1,000	0,839	0,976
	390								0,581	0,844
	480									
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 55C - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-IN-P.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-IN-P	CP1	31,16	30,73	27,76	24,49	30,31	24,28	28,44	25,70	26,75
	CP2	28,84	25,96	31,56	24,00	29,56	24,87	31,14	25,66	32,04
	CP3	29,32	27,60	27,84	23,37	29,03	26,75	28,24	25,24	29,44
	CP4	26,35	30,99	26,16	28,48	28,28	25,53	29,86	25,84	26,30
	<b>Média</b>	<b>28,92</b>	<b>28,82</b>	<b>28,33</b>	<b>25,08</b>	<b>29,29</b>	<b>25,36</b>	<b>29,42</b>	<b>25,61</b>	<b>28,63</b>
	<b>D.P.</b>	<b>1,98</b>	<b>2,45</b>	<b>2,29</b>	<b>2,31</b>	<b>0,86</b>	<b>1,06</b>	<b>1,35</b>	<b>0,26</b>	<b>2,66</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,07</b>	<b>0,09</b>	<b>0,08</b>	<b>0,09</b>	<b>0,03</b>	<b>0,04</b>	<b>0,05</b>	<b>0,01</b>	<b>0,09</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-IN-P	30		1,000	1,000	0,132	1,000	0,195	1,000	0,273	1,000
	60			1,000	0,153	1,000	0,223	1,000	0,307	1,000
	90				0,295	0,998	0,403	0,995	0,518	1,000
	120					0,073	1,000	0,060	1,000	0,199
	210						0,113	1,000	0,164	1,000
	300							0,093	1,000	0,284
	390								0,137	1,000
	480									0,382
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 56C - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-IC-P.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-IC-P	CP1	28,28	23,23	25,97	28,20	23,39	20,85	26,06	24,48	30,15
	CP2	28,88	26,91	24,69	24,52	23,35	25,21	24,08	24,92	26,23
	CP3	25,64	27,09	22,95	26,83	26,89	25,02	24,04	24,79	24,94
	CP4	23,00	23,16	24,78	25,60	25,64	22,80	27,01	23,68	26,04
	<b>Média</b>	<b>26,45</b>	<b>25,10</b>	<b>24,60</b>	<b>26,29</b>	<b>24,82</b>	<b>23,47</b>	<b>25,30</b>	<b>24,47</b>	<b>26,84</b>
	<b>D.P.</b>	<b>2,70</b>	<b>2,20</b>	<b>1,24</b>	<b>1,58</b>	<b>1,75</b>	<b>2,06</b>	<b>1,48</b>	<b>0,56</b>	<b>2,28</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,10</b>	<b>0,09</b>	<b>0,05</b>	<b>0,06</b>	<b>0,07</b>	<b>0,09</b>	<b>0,06</b>	<b>0,02</b>	<b>0,08</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-IC-P	30		0,980	0,885	1,000	0,940	0,396	0,993	0,843	1,000
	60			1,000	0,991	1,000	0,941	1,000	1,000	0,915
	90				0,927	1,000	0,994	1,000	1,000	0,739
	120					0,966	0,468	0,997	0,895	1,000
	210						0,980	1,000	1,000	0,828
	300							0,892	0,997	0,249
	390								0,999	0,956
	480									0,680
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 57C - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-IN-R.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-IN-R	CP1	26,16	25,49	31,43	30,94	23,68	30,10	25,70	20,65	26,04
	CP2	29,26	29,80	30,82	33,35	27,00	30,65	21,54	26,36	23,80
	CP3	28,36	23,79	30,20	27,32	29,92	28,65	24,64	24,85	23,24
	CP4	27,75	24,20	33,36	26,50	24,32	29,63	20,67	23,20	23,27
	<b>Média</b>	<b>27,88</b>	<b>25,82</b>	<b>31,45</b>	<b>29,53</b>	<b>26,23</b>	<b>29,76</b>	<b>23,14</b>	<b>23,76</b>	<b>24,09</b>
	<b>D.P.</b>	<b>1,31</b>	<b>2,75</b>	<b>1,37</b>	<b>3,20</b>	<b>2,85</b>	<b>0,85</b>	<b>2,41</b>	<b>2,45</b>	<b>1,33</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,05</b>	<b>0,11</b>	<b>0,04</b>	<b>0,11</b>	<b>0,11</b>	<b>0,03</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,06</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-IN-R	30		0,916	0,382	0,976	0,975	0,949	0,100	0,216	0,307
	60			0,028	0,335	1,000	0,264	0,729	0,917	0,967
	90				0,941	0,052	0,971	0,000	0,001	0,002
	120					0,484	1,000	0,009	0,023	0,038
	210						0,397	0,567	0,806	0,898
	300							0,006	0,016	0,027
	390								1,000	0,999
	480									1,000
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 58C - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-IC-R.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-IC-R	CP1	26,33	26,02	33,69	27,31	25,86	24,41	23,29	30,18	26,12
	CP2	20,53	30,38	26,68	32,44	28,85	29,27	22,52	25,08	27,20
	CP3	23,68	25,88	29,86	25,86	26,96	25,52	22,98	28,69	24,51
	CP4	24,04	29,47	26,40	27,51	24,60	24,48	25,92	32,36	27,99
	<b>Média</b>	<b>23,64</b>	<b>27,94</b>	<b>29,16</b>	<b>28,28</b>	<b>26,57</b>	<b>25,92</b>	<b>23,68</b>	<b>29,08</b>	<b>26,46</b>
	<b>D.P.</b>	<b>2,39</b>	<b>2,33</b>	<b>3,40</b>	<b>2,87</b>	<b>1,80</b>	<b>2,29</b>	<b>1,53</b>	<b>3,06</b>	<b>1,51</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,10</b>	<b>0,08</b>	<b>0,12</b>	<b>0,10</b>	<b>0,07</b>	<b>0,09</b>	<b>0,06</b>	<b>0,11</b>	<b>0,06</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-IC-R	30		0,279	0,072	0,198	0,743	0,916	1,000	0,079	0,780
	60			0,998	1,000	0,996	0,956	0,288	0,999	0,993
	90				1,000	0,844	0,632	0,075	1,000	0,813
	120					0,983	0,899	0,205	1,000	0,975
	210						1,000	0,754	0,865	1,000
	300							0,922	0,661	1,000
	390								0,082	0,790
	480									0,835
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 59C - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-IN-P.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-IN-P	CP1	28,33	28,98	26,65	29,96	23,01	31,63	31,29	25,09	23,92
	CP2	24,64	34,97	30,42	24,65	24,66	33,42	24,80	28,43	27,60
	CP3	29,51	28,25	32,45	23,97	22,88	29,78	27,52	24,39	30,54
	CP4	23,59	28,75	36,41	25,16	23,53	31,02	28,20	31,56	29,51
	<b>Média</b>	<b>26,52</b>	<b>30,24</b>	<b>31,48</b>	<b>25,94</b>	<b>23,52</b>	<b>31,46</b>	<b>27,96</b>	<b>27,37</b>	<b>27,89</b>
	<b>D.P.</b>	<b>2,85</b>	<b>3,17</b>	<b>4,07</b>	<b>2,73</b>	<b>0,81</b>	<b>1,51</b>	<b>2,67</b>	<b>3,30</b>	<b>2,91</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,11</b>	<b>0,10</b>	<b>0,13</b>	<b>0,11</b>	<b>0,03</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,12</b>	<b>0,10</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-IN-P	30		0,642	0,281	1,000	0,845	0,285	0,998	1,000	0,999
	60			0,999	0,459	0,050	0,999	0,961	0,873	0,955
	90				0,168	0,011	1,000	0,700	0,517	0,682
	120					0,947	0,171	0,981	0,998	0,985
	210						0,012	0,421	0,601	0,438
	300							0,706	0,523	0,688
	390								1,000	1,000
	480									1,000
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 60C - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-IC-P.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-IC-P	CP1	30,42	28,28	30,63	26,69	25,27	33,12	26,41	33,45	26,72
	CP2	34,24	29,54	34,34	33,84	25,82	35,09	27,68	40,24	26,16
	CP3	28,60	25,32	28,73	26,18	28,35	33,45	28,08	32,67	30,12
	CP4	28,28	33,98	33,43	32,73	26,60	27,64	34,35	35,32	29,69
	<b>Média</b>	<b>30,39</b>	<b>29,28</b>	<b>31,78</b>	<b>29,86</b>	<b>26,51</b>	<b>32,33</b>	<b>29,13</b>	<b>35,42</b>	<b>28,17</b>
	<b>D.P.</b>	<b>2,74</b>	<b>3,60</b>	<b>2,58</b>	<b>3,99</b>	<b>1,35</b>	<b>3,24</b>	<b>3,55</b>	<b>3,40</b>	<b>2,02</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,09</b>	<b>0,12</b>	<b>0,08</b>	<b>0,13</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,12</b>	<b>0,10</b>	<b>0,07</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-IC-P	30		1,000	0,999	1,000	0,683	0,991	1,000	0,356	0,980
	60			0,958	1,000	0,927	0,883	1,000	0,147	1,000
	90				0,992	0,300	1,000	0,942	0,748	0,755
	120					0,820	0,961	1,000	0,240	0,997
	210						0,195	0,946	0,008	0,997
	300							0,854	0,874	0,602
	390								0,128	1,000
	480									0,050
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 61C - Análise comparativa das resistências à compressão dos GEO - ISA.

Resistência à compressão (MPa) - ANOVA e teste Tukey									
Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.	Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.
	GEO-IN-R	GEO-IC-R				GEO-IN-P	GEO-IC-P		
<b>30</b>	30,45	28,19	0,3376	Não-sig.	<b>30</b>	28,92	26,45	0,1908	Não-sig.
<b>60</b>	32,50	30,60	0,1482	Não-sig.	<b>60</b>	28,82	25,10	0,0644	Signif.
<b>90</b>	29,56	25,80	0,0073	Signif.	<b>90</b>	28,33	24,60	0,0286	Signif.
<b>120</b>	28,38	27,64	0,6838	Não-sig.	<b>120</b>	25,08	26,29	0,4236	Não-sig.
<b>210</b>	30,26	28,90	0,6262	Não-sig.	<b>210</b>	29,29	24,82	0,0037	Signif.
<b>300</b>	30,46	24,96	0,0030	Signif.	<b>300</b>	25,36	23,47	0,1544	Não-sig.
<b>390</b>	26,09	24,22	0,1587	Não-sig.	<b>390</b>	29,42	25,30	0,0063	Signif.
<b>480</b>	29,13	27,46	0,3609	Não-sig.	<b>480</b>	25,61	24,47	0,0098	Signif.
<b>546</b>	27,54	26,71	0,5130	Não-sig.	<b>546</b>	28,63	26,84	0,3457	Não-sig.

Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.	Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.
	GEO-IN-R	GEO-IN-P				GEO-IC-R	GEO-IC-P		
<b>30</b>	30,45	28,92	0,4605	Não-sig.	<b>30</b>	28,19	26,45	0,4021	Não-sig.
<b>60</b>	32,50	28,82	0,0357	Signif.	<b>60</b>	30,60	25,10	0,0096	Signif.
<b>90</b>	29,56	28,33	0,3887	Não-sig.	<b>90</b>	25,80	24,60	0,2356	Não-sig.
<b>120</b>	28,38	25,08	0,0613	Não-sig.	<b>120</b>	27,64	26,29	0,4584	Não-sig.
<b>210</b>	30,26	29,29	0,6021	Não-sig.	<b>210</b>	28,90	24,82	0,1149	Não-sig.
<b>300</b>	30,46	25,36	0,0048	Signif.	<b>300</b>	24,96	23,47	0,2384	Não-sig.
<b>390</b>	26,09	29,42	0,0296	Signif.	<b>390</b>	24,22	25,30	0,3160	Não-sig.
<b>480</b>	29,13	25,61	0,0434	Signif.	<b>480</b>	27,46	24,47	0,0243	Signif.
<b>546</b>	27,54	28,63	0,4996	Não-sig.	<b>546</b>	26,71	26,84	0,9350	Não-sig.

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 62C - Análise comparativa das resistências à compressão dos CP - ISA.

Resistência à compressão - ANOVA e teste Tukey									
Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.	Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.
	CP-IN-R	CP-IC-R				CP-IN-P	CP-IC-P		
<b>30</b>	27,88	23,64	0,0207	Signif.	<b>30</b>	26,52	30,39	0,0980	Não-sig.
<b>60</b>	25,82	27,94	0,2842	Não-sig.	<b>60</b>	30,24	29,28	0,7035	Não-sig.
<b>90</b>	31,45	29,16	0,2575	Não-sig.	<b>90</b>	31,48	31,78	0,9049	Não-sig.
<b>120</b>	29,53	28,28	0,5824	Não-sig.	<b>120</b>	25,94	29,86	0,1552	Não-sig.
<b>210</b>	26,23	26,57	0,8479	Não-sig.	<b>210</b>	23,52	26,51	0,0088	Signif.
<b>300</b>	29,76	25,92	0,0200	Signif.	<b>300</b>	31,46	32,33	0,6467	Não-sig.
<b>390</b>	23,14	23,68	0,7121	Não-sig.	<b>390</b>	27,96	29,13	0,6150	Não-sig.
<b>480</b>	23,76	30,10	0,0257	Signif.	<b>480</b>	27,37	35,42	0,0146	Signif.
<b>546</b>	24,09	26,46	0,0564	Não-sig.	<b>546</b>	27,89	28,17	0,8797	Não-sig.
Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.	Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.
	CP-IN-R	CP-IN-P				CP-IC-R	CP-IC-P		
<b>30</b>	27,88	26,52	0,4170	Não-sig.	<b>30</b>	23,64	30,39	0,0099	Signif.
<b>60</b>	25,82	30,24	0,0799	Não-sig.	<b>60</b>	27,94	29,28	0,5539	Não-sig.
<b>90</b>	31,45	31,48	0,9893	Não-sig.	<b>90</b>	29,16	31,78	0,2648	Não-sig.
<b>120</b>	29,53	25,94	0,1381	Não-sig.	<b>120</b>	28,28	29,86	0,5438	Não-sig.
<b>210</b>	26,23	23,52	0,1171	Não-sig.	<b>210</b>	26,57	26,51	0,9608	Não-sig.
<b>300</b>	29,76	31,46	0,0972	Não-sig.	<b>300</b>	25,92	32,33	0,0179	Signif.
<b>390</b>	23,14	27,96	0,0366	Signif.	<b>390</b>	23,68	29,13	0,0304	Signif.
<b>480</b>	23,76	27,37	0,1302	Não-sig.	<b>480</b>	30,10	35,42	0,0732	Não-sig.
<b>546</b>	24,09	27,89	0,0551	Não-sig.	<b>546</b>	26,46	28,17	0,2219	Não-sig.

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 63C - Análise comparativa das resistências à compressão dos GEO e CP - ISA.

Resistência à compressão (MPa) - ANOVA e teste Tukey									
Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.	Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.
	GEO-IN-R	CP-IN-R				GEO-IC-R	CP-IC-R		
<b>30</b>	30,45	27,88	0,2026	Não-sig.	<b>30</b>	28,19	23,64	0,0471	Signif.
<b>60</b>	32,50	25,82	0,0043	Signif.	<b>60</b>	30,60	27,94	0,1296	Não-sig.
<b>90</b>	29,56	31,45	0,0946	Não-sig.	<b>90</b>	25,80	29,16	0,1164	Não-sig.
<b>120</b>	28,38	29,53	0,5485	Não-sig.	<b>120</b>	27,64	28,28	0,7680	Não-sig.
<b>210</b>	30,26	26,23	0,1186	Não-sig.	<b>210</b>	28,90	26,57	0,3353	Não-sig.
<b>300</b>	30,46	29,76	0,5573	Não-sig.	<b>300</b>	24,96	25,92	0,4675	Não-sig.
<b>390</b>	26,09	23,14	0,1044	Não-sig.	<b>390</b>	24,22	23,68	0,6081	Não-sig.
<b>480</b>	29,13	23,76	0,0267	Signif.	<b>480</b>	27,46	29,08	0,4077	Não-sig.
<b>546</b>	27,54	24,09	0,0128	Signif.	<b>546</b>	26,71	26,46	0,8471	Não-sig.
Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.	Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.
	GEO-IN-P	CP-IN-P				GEO-IC-P	CP-IC-P		
<b>30</b>	28,92	26,52	0,2159	Não-sig.	<b>30</b>	26,45	30,39	0,0865	Não-sig.
<b>60</b>	28,82	30,24	0,5058	Não-sig.	<b>60</b>	25,10	29,28	0,0945	Não-sig.
<b>90</b>	28,33	31,48	0,2256	Não-sig.	<b>90</b>	24,60	31,78	0,0024	Signif.
<b>120</b>	25,08	25,94	0,6511	Não-sig.	<b>120</b>	26,29	29,86	0,1469	Não-sig.
<b>210</b>	29,29	23,52	0,0001	Signif.	<b>210</b>	24,82	26,51	0,1755	Não-sig.
<b>300</b>	25,36	31,46	0,0006	Signif.	<b>300</b>	23,47	32,33	0,0036	Signif.
<b>390</b>	29,42	27,96	0,3643	Não-sig.	<b>390</b>	25,30	29,13	0,0935	Não-sig.
<b>480</b>	25,61	27,37	0,3297	Não-sig.	<b>480</b>	24,47	35,42	0,0007	Signif.
<b>546</b>	28,63	27,89	0,7206	Não-sig.	<b>546</b>	26,84	28,17	0,4153	Não-sig.

## ANEXO D – ESA – VARIAÇÃO LONGITUDINAL

Dados da variação longitudinal linear dos concretos geopoliméricos e de cimento Portland

Tabela 64D - Variação longitudinal linear dos concretos geopolimérico.

Variação longitudinal linear dos concretos geopoliméricos											
	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média		Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média
<b>GEO-EN-R</b>	7	0,033	0,038	0,037	<b>0,036</b>	<b>GEO-EC-R</b>	15	0,021	0,022	0,020	<b>0,021</b>
	14	0,032	0,032	0,035	<b>0,033</b>		30	0,022	0,025	0,021	<b>0,022</b>
	21	0,032	0,027	0,034	<b>0,031</b>		70	0,024	0,029	0,025	<b>0,026</b>
	30	0,026	0,029	0,029	<b>0,028</b>		110	0,023	0,029	0,026	<b>0,026</b>
	60	0,028	0,028	0,028	<b>0,028</b>		180	0,021	0,029	0,023	<b>0,024</b>
	90	0,027	0,033	0,027	<b>0,029</b>		240	0,024	0,033	0,026	<b>0,028</b>
	120	0,032	0,031	0,031	<b>0,031</b>		290	0,021	0,030	0,022	<b>0,024</b>
	210	0,039	0,038	0,039	<b>0,039</b>		340	0,026	0,037	0,028	<b>0,030</b>
	300	0,036	0,036	0,036	<b>0,036</b>		380	0,032	0,042	0,034	<b>0,036</b>
	390	0,031	0,033	0,030	<b>0,031</b>		410	0,025	0,035	0,025	<b>0,028</b>
	480	0,030	0,030	0,030	<b>0,030</b>		450	0,026	0,035	0,024	<b>0,028</b>
	546	0,033	0,029	0,032	<b>0,032</b>		490	0,027	0,037	0,025	<b>0,030</b>
	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média		Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média
<b>GEO-EN-S</b>	7	0,016	0,017	0,018	<b>0,017</b>	<b>GEO-EC-S</b>	15	0,022	0,020	0,023	<b>0,021</b>
	14	0,024	0,024	0,026	<b>0,025</b>		30	0,023	0,023	0,023	<b>0,023</b>
	21	0,023	0,024	0,026	<b>0,025</b>		70	0,025	0,030	0,027	<b>0,027</b>
	30	0,021	0,020	0,022	<b>0,021</b>		110	0,025	0,031	0,028	<b>0,028</b>
	60	0,024	0,021	0,022	<b>0,022</b>		180	0,025	0,031	0,029	<b>0,028</b>
	90	0,025	0,022	0,024	<b>0,024</b>		240	0,029	0,036	0,034	<b>0,033</b>
	120	0,029	0,027	0,027	<b>0,028</b>		290	0,026	0,034	0,030	<b>0,030</b>
	210	0,038	0,035	0,036	<b>0,036</b>		340	0,031	0,039	0,036	<b>0,036</b>
	300	0,035	0,031	0,031	<b>0,032</b>		380	0,037	0,044	0,041	<b>0,041</b>
	390	0,031	0,027	0,027	<b>0,028</b>		410	0,030	0,038	0,035	<b>0,035</b>
	480	0,028	0,025	0,025	<b>0,026</b>		450	0,030	0,038	0,035	<b>0,035</b>
	546	0,030	0,026	0,027	<b>0,028</b>		490	0,031	0,039	0,036	<b>0,035</b>
	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média		Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média
<b>GEO-EN-M</b>	7	0,022	0,023	0,023	<b>0,023</b>	<b>GEO-EC-M</b>	15	0,019	0,021	0,022	<b>0,021</b>
	14	0,025	0,021	0,025	<b>0,024</b>		30	0,022	0,023	0,021	<b>0,022</b>
	21	0,027	0,021	0,025	<b>0,024</b>		70	0,023	0,024	0,021	<b>0,023</b>
	30	0,022	0,018	0,019	<b>0,020</b>		110	0,024	0,024	0,022	<b>0,023</b>
	60	0,026	0,019	0,019	<b>0,021</b>		180	0,023	0,025	0,022	<b>0,023</b>
	90	0,027	0,022	0,020	<b>0,023</b>		240	0,030	0,031	0,027	<b>0,029</b>
	120	0,029	0,024	0,022	<b>0,025</b>		290	0,025	0,025	0,023	<b>0,025</b>
	210	0,041	0,035	0,034	<b>0,036</b>		340	0,034	0,035	0,033	<b>0,034</b>
	300	0,039	0,030	0,031	<b>0,033</b>		380	0,042	0,043	0,042	<b>0,042</b>
	390	0,034	0,026	0,027	<b>0,029</b>		410	0,037	0,039	0,038	<b>0,038</b>
	480	0,034	0,023	0,025	<b>0,027</b>		450	0,039	0,039	0,038	<b>0,039</b>
	546	0,037	0,025	0,027	<b>0,030</b>		490	0,039	0,041	0,039	<b>0,040</b>

Tabela 65D - Variação longitudinal linear dos concretos de cimento Portland.

Variação longitudinal linear dos concretos de cimento Portland											
	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média		Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média
CP-EN-R	7	0,001	0,001	0,001	<b>0,001</b>	CP-EC-R	15	-0,001	-0,001	-0,001	<b>-0,001</b>
	14	0,001	0,001	0,002	<b>0,001</b>		30	-0,001	-0,001	0,000	<b>-0,001</b>
	21	-0,001	-0,001	0,001	<b>0,000</b>		70	-0,002	-0,001	0,000	<b>-0,001</b>
	30	0,003	0,002	0,005	<b>0,004</b>		110	0,001	0,001	0,002	<b>0,002</b>
	60	0,002	0,003	0,004	<b>0,003</b>		180	-0,002	0,001	0,001	<b>0,000</b>
	90	0,004	0,004	0,006	<b>0,005</b>		240	-0,001	0,002	0,002	<b>0,001</b>
	120	0,010	0,010	0,010	<b>0,010</b>		290	0,004	0,006	0,007	<b>0,006</b>
	210	0,010	0,010	0,011	<b>0,010</b>		340	0,003	0,007	0,008	<b>0,006</b>
	300	0,012	0,010	0,013	<b>0,012</b>		380	0,011	0,014	0,015	<b>0,013</b>
	390	0,009	0,009	0,012	<b>0,010</b>		410	0,004	0,008	0,010	<b>0,007</b>
	480	0,011	0,011	0,012	<b>0,011</b>		450	0,006	0,008	0,009	<b>0,007</b>
	546	0,017	0,017	0,018	<b>0,017</b>		490	0,009	0,014	0,013	<b>0,012</b>
	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média		Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média
CP-EN-S	7	0,007	0,007	0,009	<b>0,008</b>	CP-EC-S	15	0,004	0,003	0,004	<b>0,003</b>
	14	0,008	0,006	0,010	<b>0,008</b>		30	0,001	0,002	0,002	<b>0,002</b>
	21	0,008	0,006	0,009	<b>0,008</b>		70	0,001	0,003	0,003	<b>0,002</b>
	30	0,014	0,012	0,014	<b>0,013</b>		110	0,003	0,006	0,004	<b>0,004</b>
	60	0,012	0,008	0,011	<b>0,010</b>		180	0,003	0,005	0,002	<b>0,004</b>
	90	0,015	0,012	0,015	<b>0,014</b>		240	0,002	0,007	0,005	<b>0,005</b>
	120	0,019	0,015	0,019	<b>0,017</b>		290	0,008	0,013	0,011	<b>0,011</b>
	210	0,023	0,017	0,021	<b>0,020</b>		340	0,008	0,013	0,012	<b>0,011</b>
	300	0,027	0,026	0,025	<b>0,026</b>		380	0,017	0,020	0,020	<b>0,019</b>
	390	0,028	0,023	0,030	<b>0,027</b>		410	0,012	0,015	0,018	<b>0,015</b>
	480	0,030	0,025	0,033	<b>0,029</b>		450	0,015	0,014	0,016	<b>0,015</b>
	546	0,035	0,031	0,040	<b>0,036</b>		490	0,016	0,021	0,024	<b>0,020</b>
	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média		Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média
CP-EN-M	7	0,004	0,003	0,003	<b>0,003</b>	CP-EC-M	15	0,003	-0,004	-0,002	<b>-0,001</b>
	14	0,003	0,001	0,000	<b>0,001</b>		30	0,001	-0,005	0,002	<b>-0,001</b>
	21	0,005	0,002	-0,004	<b>0,001</b>		70	-0,003	-0,004	-0,001	<b>-0,003</b>
	30	0,012	0,008	0,000	<b>0,007</b>		110	-0,004	-0,002	0,002	<b>-0,002</b>
	60	0,010	0,007	-0,004	<b>0,004</b>		180	-0,007	-0,002	0,004	<b>-0,002</b>
	90	0,013	0,010	-0,003	<b>0,007</b>		240	-0,012	-0,001	0,004	<b>-0,003</b>
	120	0,020	0,016	0,003	<b>0,013</b>		290	-0,006	0,006	0,010	<b>0,003</b>
	210	0,021	0,016	0,005	<b>0,014</b>		340	-0,007	0,006	0,013	<b>0,004</b>
	300	0,028	0,025	0,012	<b>0,022</b>		380	-0,002	0,013	0,019	<b>0,010</b>
	390	0,028	0,022	0,011	<b>0,020</b>		410	-0,009	0,008	0,015	<b>0,004</b>
	480	0,031	0,023	0,012	<b>0,022</b>		450	-0,008	0,010	0,015	<b>0,006</b>
	546	0,040	0,030	0,019	<b>0,030</b>		490	-0,004	0,015	0,018	<b>0,010</b>

Tabela 66D - Variação longitudinal dos concretos geopolimérico e de cimento Portland.

Variação longitudinal resultante dos concretos geopolimérico e de cimento Portland								
Idade	GEO-EN-S	GEO-EN-M	GEO-EC-S	GEO-EC-M	CP-EN-S	CP-EN-M	CP-EC-S	CP-EC-M
7	-0,019	-0,013	0,000	0,000	0,007	0,002	0,004	0,000
14	-0,008	-0,009	0,001	0,000	0,007	0,000	0,002	0,000
21	-0,006	-0,007	0,002	-0,003	0,008	0,001	0,003	-0,002
30	-0,007	-0,008	0,002	-0,003	0,010	0,003	0,003	-0,003
60	-0,006	-0,007	0,004	-0,001	0,007	0,001	0,003	-0,002
90	-0,005	-0,006	0,005	0,001	0,009	0,001	0,004	-0,004
120	-0,004	-0,006	0,005	0,000	0,007	0,003	0,005	-0,002
210	-0,002	-0,002	0,005	0,004	0,010	0,004	0,005	-0,002
300	-0,004	-0,003	0,005	0,007	0,015	0,010	0,005	-0,004
390	-0,003	-0,002	0,006	0,010	0,017	0,010	0,008	-0,003
480	-0,003	-0,003	0,006	0,010	0,018	0,011	0,008	-0,002
546	-0,004	-0,002	0,005	0,010	0,018	0,012	0,008	-0,002

**ANEXO E – ESA – VARIACÃO DE MASSA**  
 Dados da variação de massa dos concretos geopolimérico e de cimento Portland

Tabela 67E - Dados da variação de massa dos concretos geopolimérico.

Variação de massa dos concretos geopoliméricos											
	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média		Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média
<b>GEO-EN-R</b>	7	1,721	1,828	1,747	<b>1,765</b>	<b>GEO-EC-R</b>	15	1,930	1,686	1,409	<b>1,675</b>
	14	1,644	1,775	1,685	<b>1,701</b>		30	1,829	1,577	1,291	<b>1,566</b>
	21	1,631	1,748	1,664	<b>1,681</b>		70	1,828	1,565	1,299	<b>1,564</b>
	30	1,622	1,746	1,650	<b>1,673</b>		110	1,808	1,547	1,296	<b>1,550</b>
	60	1,632	1,742	1,641	<b>1,672</b>		180	1,797	1,519	1,316	<b>1,544</b>
	90	1,637	1,753	1,645	<b>1,678</b>		240	1,871	1,593	1,371	<b>1,612</b>
	120	1,702	1,803	1,711	<b>1,739</b>		290	2,071	1,760	1,486	<b>1,772</b>
	210	1,803	1,919	1,789	<b>1,837</b>		340	2,211	1,891	1,550	<b>1,884</b>
	300	1,790	1,907	1,755	<b>1,817</b>		380	2,233	1,901	1,541	<b>1,891</b>
	390	1,795	1,891	1,749	<b>1,812</b>		410	2,285	1,932	1,539	<b>1,919</b>
	480	1,823	1,945	1,734	<b>1,834</b>		450	2,339	1,952	1,510	<b>1,934</b>
	546	1,968	2,091	1,776	<b>1,945</b>		490	2,394	1,966	1,507	<b>1,956</b>
		Idade	Cp1	Cp2	Cp3		Média		Idade	Cp1	Cp2
<b>GEO-EN-S</b>	7	1,831	1,646	1,425	<b>1,634</b>	<b>GEO-EC-S</b>	15	1,960	1,744	2,115	<b>1,940</b>
	14	1,820	1,638	1,424	<b>1,627</b>		30	1,886	1,665	2,061	<b>1,870</b>
	21	1,841	1,665	1,447	<b>1,651</b>		70	1,872	1,652	2,078	<b>1,867</b>
	30	1,899	1,707	1,491	<b>1,699</b>		110	1,859	1,634	2,078	<b>1,857</b>
	60	1,955	1,774	1,548	<b>1,759</b>		180	1,864	1,642	2,165	<b>1,890</b>
	90	1,979	1,795	1,554	<b>1,776</b>		240	1,922	1,709	2,228	<b>1,953</b>
	120	2,064	1,881	1,618	<b>1,854</b>		290	2,081	1,845	2,360	<b>2,095</b>
	210	2,197	2,033	1,804	<b>2,011</b>		340	2,242	1,990	2,521	<b>2,251</b>
	300	2,247	2,087	1,872	<b>2,069</b>		380	2,281	2,033	2,561	<b>2,292</b>
	390	2,252	2,094	1,868	<b>2,072</b>		410	2,337	2,071	2,617	<b>2,342</b>
	480	2,286	2,132	1,917	<b>2,112</b>		450	2,422	2,135	2,723	<b>2,427</b>
	546	2,439	2,305	2,097	<b>2,281</b>		490	2,494	2,190	2,805	<b>2,496</b>
		Idade	Cp1	Cp2	Cp3		Média		Idade	Cp1	Cp2
<b>GEO-EN-M</b>	7	2,058	2,086	1,992	<b>2,045</b>	<b>GEO-EC-M</b>	15	1,847	1,942	1,704	<b>1,831</b>
	14	2,147	2,186	2,068	<b>2,134</b>		30	2,056	2,146	1,846	<b>2,016</b>
	21	2,178	2,232	2,109	<b>2,173</b>		70	2,036	2,138	1,885	<b>2,020</b>
	30	2,224	2,296	2,220	<b>2,247</b>		110	2,023	2,118	1,925	<b>2,022</b>
	60	2,448	2,516	2,420	<b>2,461</b>		180	1,948	2,040	1,924	<b>1,971</b>
	90	2,717	2,778	2,622	<b>2,706</b>		240	1,961	2,020	1,979	<b>1,986</b>
	120	3,035	3,045	2,644	<b>2,908</b>		290	1,923	1,984	1,964	<b>1,957</b>
	210	4,115	4,075	3,522	<b>3,904</b>		340	1,807	1,858	1,738	<b>1,801</b>
	300	4,124	4,068	3,629	<b>3,940</b>		380	1,816	1,852	1,752	<b>1,807</b>
	390	3,883	3,879	3,449	<b>3,737</b>		410	1,839	1,858	1,777	<b>1,825</b>
	480	3,796	3,727	3,377	<b>3,633</b>		450	1,874	1,895	1,837	<b>1,869</b>
	546	3,844	3,730	3,437	<b>3,670</b>		490	1,954	1,964	1,926	<b>1,948</b>

Tabela 68E - Dados da variação de massa dos concretos de cimento Portland.

Variação longitudinal linear dos concretos de cimento Portland											
	Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média		Idade	Cp1	Cp2	Cp3	Média
CP-EN-R	7	0,492	0,366	0,857	<b>0,572</b>	CP-EC-R	15	0,616	0,981	1,067	<b>0,888</b>
	14	0,485	0,379	0,853	<b>0,572</b>		30	0,661	1,015	1,100	<b>0,925</b>
	21	0,538	0,400	0,872	<b>0,603</b>		70	0,681	1,041	1,136	<b>0,953</b>
	30	0,527	0,393	0,890	<b>0,603</b>		110	0,698	1,067	1,153	<b>0,973</b>
	60	0,603	0,482	0,973	<b>0,686</b>		180	0,782	1,143	1,244	<b>1,056</b>
	90	0,654	0,509	1,007	<b>0,724</b>		240	0,811	1,176	1,273	<b>1,087</b>
	120	0,702	0,576	1,070	<b>0,783</b>		290	0,858	1,230	1,329	<b>1,139</b>
	210	0,802	0,645	1,154	<b>0,867</b>		340	0,909	1,273	1,387	<b>1,190</b>
	300	0,782	0,635	1,156	<b>0,858</b>		380	0,942	1,292	1,418	<b>1,217</b>
	390	0,795	0,646	1,184	<b>0,875</b>		410	0,897	1,269	1,400	<b>1,189</b>
	480	0,804	0,646	1,198	<b>0,882</b>		450	0,921	1,273	1,423	<b>1,206</b>
	546	0,828	0,662	1,204	<b>0,898</b>		490	0,941	1,290	1,425	<b>1,219</b>
		Idade	Cp1	Cp2	Cp3		Média		Idade	Cp1	Cp2
CP-EN-S	7	1,023	0,981	1,155	<b>1,053</b>	CP-EC-S	15	0,211	0,590	0,405	<b>0,402</b>
	14	1,060	0,995	1,176	<b>1,077</b>		30	0,258	0,638	0,445	<b>0,447</b>
	21	1,062	1,000	1,176	<b>1,079</b>		70	0,279	0,683	0,474	<b>0,479</b>
	30	1,085	1,007	1,168	<b>1,087</b>		110	0,312	0,713	0,529	<b>0,518</b>
	60	1,163	1,103	1,261	<b>1,176</b>		180	0,425	0,820	0,606	<b>0,617</b>
	90	1,185	1,119	1,284	<b>1,196</b>		240	0,427	0,826	0,633	<b>0,629</b>
	120	1,265	1,226	1,376	<b>1,289</b>		290	0,465	0,877	0,687	<b>0,676</b>
	210	1,414	1,355	1,506	<b>1,425</b>		340	0,563	0,981	0,814	<b>0,786</b>
	300	1,609	1,521	1,671	<b>1,600</b>		380	0,632	1,037	0,925	<b>0,865</b>
	390	1,732	1,663	1,800	<b>1,732</b>		410	0,671	1,079	0,967	<b>0,906</b>
	480	1,840	1,762	1,911	<b>1,838</b>		450	0,738	1,149	1,054	<b>0,980</b>
	546	1,920	1,852	1,996	<b>1,923</b>		490	0,788	1,212	1,129	<b>1,043</b>
		Idade	Cp1	Cp2	Cp3		Média		Idade	Cp1	Cp2
CP-EN-M	7	0,511	0,444	0,559	<b>0,505</b>	CP-EC-M	15	0,488	0,509	0,544	<b>0,514</b>
	14	0,640	0,531	0,662	<b>0,611</b>		30	0,578	0,605	0,586	<b>0,590</b>
	21	0,710	0,620	0,745	<b>0,692</b>		70	0,550	0,587	0,569	<b>0,568</b>
	30	0,839	0,734	0,857	<b>0,810</b>		110	0,542	0,580	0,576	<b>0,566</b>
	60	1,087	1,025	1,120	<b>1,077</b>		180	0,841	0,843	0,834	<b>0,839</b>
	90	1,193	1,088	1,215	<b>1,165</b>		240	0,984	0,960	0,961	<b>0,968</b>
	120	1,331	1,249	1,362	<b>1,314</b>		290	1,045	1,021	1,031	<b>1,032</b>
	210	1,852	1,740	1,816	<b>1,803</b>		340	1,014	0,987	1,009	<b>1,003</b>
	300	2,091	1,940	2,030	<b>2,020</b>		380	0,817	0,877	0,920	<b>0,871</b>
	390	2,410	2,288	2,390	<b>2,363</b>		410	0,920	0,989	1,010	<b>0,973</b>
	480	2,491	2,407	2,487	<b>2,462</b>		450	1,155	1,220	1,210	<b>1,195</b>
	546	2,587	2,521	2,584	<b>2,564</b>		490	1,336	1,396	1,318	<b>1,350</b>

Tabela 69E - Variação de massa dos concretos geopolimérico e de cimento Portland.

Variação de massa resultante dos concretos geopolimérico e de cimento Portland								
Idade	GEO-EN-S	GEO-EN-M	GEO-EC-S	GEO-EC-M	CP-EN-S	CP-EN-M	CP-EC-S	CP-EC-M
7	-0,131	0,280	0,265	0,156	0,481	-0,067	-0,486	-0,375
14	-0,074	0,432	0,305	0,450	0,505	0,039	-0,478	-0,335
21	-0,030	0,492	0,303	0,456	0,476	0,089	-0,474	-0,384
30	0,026	0,574	0,307	0,472	0,483	0,207	-0,455	-0,406
60	0,087	0,790	0,346	0,427	0,490	0,391	-0,439	-0,217
90	0,098	1,027	0,342	0,375	0,473	0,442	-0,458	-0,119
120	0,116	1,170	0,323	0,185	0,506	0,531	-0,463	-0,107
210	0,174	2,067	0,367	-0,083	0,558	0,936	-0,404	-0,186
300	0,252	2,123	0,400	-0,084	0,742	1,162	-0,352	-0,346
390	0,260	1,925	0,423	-0,094	0,857	1,487	-0,283	-0,216
480	0,278	1,799	0,493	-0,065	0,955	1,579	-0,226	-0,011
546	0,336	1,725	0,540	-0,008	1,025	1,666	-0,176	0,131

## ANEXO F – ESA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Dados da resistência à compressão dos concretos geopolimérico e de cimento Portland

Tabela 70F - Resistência à compressão dos concretos geopoliméricos até 546 dias.

Resistência à compressão (MPa)									
Idade	GEO-EN-R			GEO-EN-S			GEO-EN-M		
	Média	D.P.	C.V	Média	D.P.	C.V	Média	D.P.	C.V
30	28,69	0,96	0,03	27,07	2,42	0,09	26,73	3,00	0,11
60	28,96	3,19	0,11	24,83	2,43	0,10	23,02	2,77	0,12
90	27,33	1,91	0,07	26,59	1,14	0,04	24,83	2,81	0,11
120	26,57	3,02	0,11	25,05	2,76	0,11	23,50	2,20	0,09
210	23,62	2,18	0,09	23,72	1,93	0,08	20,77	2,68	0,13
300	23,15	2,34	0,10	21,55	1,09	0,05	24,92	1,13	0,05
390	24,18	1,59	0,07	25,26	1,34	0,05	22,07	2,46	0,11
480	22,46	2,20	0,10	22,88	2,62	0,11	19,38	1,61	0,08
546	24,21	3,02	0,12	26,22	3,55	0,14	22,59	0,72	0,03

Idade	GEO-EC-R			GEO-EC-S			GEO-EC-M		
	Média	D.P.	C.V	Média	D.P.	C.V	Média	D.P.	C.V
30	25,43	4,47	0,18	27,59	2,01	0,07	28,80	1,96	0,07
60	27,28	2,67	0,10	23,99	1,60	0,07	25,25	2,61	0,10
90	26,46	3,08	0,12	24,18	2,74	0,11	25,89	2,62	0,10
120	25,14	1,49	0,06	26,58	0,98	0,04	26,23	2,69	0,10
210	24,35	2,86	0,12	24,66	1,80	0,07	24,38	3,10	0,13
300	23,08	1,60	0,07	23,99	1,73	0,07	26,62	1,60	0,06
390	24,60	1,15	0,05	24,98	2,99	0,12	24,51	2,82	0,12
480	23,91	2,30	0,10	21,64	2,05	0,09	25,67	2,98	0,12
546	22,00	0,78	0,04	24,79	0,92	0,04	28,94	2,51	0,09

Tabela 71F - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-EN-R.

Resistência à compressão (MPa)										
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EN-R	CP1	28,56	32,95	25,77	24,20	21,06	20,92	25,59	22,12	25,59
	CP2	29,58	26,00	29,56	30,76	25,73	26,42	22,98	19,84	20,63
	CP3	29,22	26,81	25,72	24,55	22,59	22,98	22,65	22,68	27,57
	CP4	27,40	30,08	28,28	26,75	25,10	22,28	25,51	25,20	23,06
	<b>Média</b>	<b>28,69</b>	<b>28,96</b>	<b>27,33</b>	<b>26,57</b>	<b>23,62</b>	<b>23,15</b>	<b>24,18</b>	<b>22,46</b>	<b>24,21</b>
	<b>D.P.</b>	<b>0,96</b>	<b>3,19</b>	<b>1,91</b>	<b>3,02</b>	<b>2,18</b>	<b>2,34</b>	<b>1,59</b>	<b>2,20</b>	<b>3,02</b>
<b>C.V.</b>	<b>0,03</b>	<b>0,11</b>	<b>0,07</b>	<b>0,11</b>	<b>0,09</b>	<b>0,10</b>	<b>0,07</b>	<b>0,10</b>	<b>0,12</b>	

Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)										
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EN-R	30		1,000	0,996	0,932	0,103	0,057	0,198	0,022	0,205
	60			0,986	0,877	0,074	0,040	0,147	0,015	0,152
	90				1,000	0,424	0,277	0,632	0,131	0,643
	120					0,708	0,532	0,880	0,299	0,887
	210						1,000	1,000	0,999	1,000
	300							0,999	1,000	0,999
	390								0,980	1,000
	480									0,977
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 72F - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-EN-S.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EN-S	CP1	27,76	22,57	25,14	21,28	22,72	22,04	25,47	20,20	29,33
	CP2	26,01	23,29	26,36	27,41	25,00	20,95	23,33	26,49	22,78
	CP3	30,08	25,51	27,80	26,76	21,52	20,39	26,37	22,33	29,22
	CP4	24,42	27,96	27,08	24,73	25,64	22,82	25,88	22,52	23,52
	<b>Média</b>	<b>27,07</b>	<b>24,83</b>	<b>26,59</b>	<b>25,05</b>	<b>23,72</b>	<b>21,55</b>	<b>25,26</b>	<b>22,88</b>	<b>26,22</b>
	<b>D.P.</b>	<b>2,42</b>	<b>2,43</b>	<b>1,14</b>	<b>2,76</b>	<b>1,93</b>	<b>1,09</b>	<b>1,34</b>	<b>2,62</b>	<b>3,55</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,09</b>	<b>0,10</b>	<b>0,04</b>	<b>0,11</b>	<b>0,08</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,11</b>	<b>0,14</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EN-S	30		0,894	1,000	0,936	0,510	0,044	0,966	0,236	1,000
	60			0,971	1,000	0,999	0,535	1,000	0,948	0,994
	90				0,987	0,693	0,084	0,995	0,377	1,000
	120					0,995	0,454	1,000	0,910	0,998
	210						0,908	0,987	1,000	0,825
	300							0,376	0,995	0,136
	390								0,858	1,000
	480									0,517
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 73F - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-EN-M.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EN-M	Cp1	23,38	20,48	26,40	21,44	17,72	25,64	22,84	20,60	22,06
	Cp2	25,02	26,06	25,36	25,48	24,24	23,96	22,83	18,95	21,88
	Cp3	29,41	20,87	20,72	21,76	20,76	26,12	18,50	17,29	23,18
	Cp4	29,10	24,68	26,84	25,32	20,36	23,96	24,12	20,69	23,25
	<b>Média</b>	<b>26,73</b>	<b>23,02</b>	<b>24,83</b>	<b>23,50</b>	<b>20,77</b>	<b>24,92</b>	<b>22,07</b>	<b>19,38</b>	<b>22,59</b>
	<b>D.P.</b>	<b>3,00</b>	<b>2,77</b>	<b>2,81</b>	<b>2,20</b>	<b>2,68</b>	<b>1,13</b>	<b>2,46</b>	<b>1,61</b>	<b>0,72</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,11</b>	<b>0,12</b>	<b>0,11</b>	<b>0,09</b>	<b>0,13</b>	<b>0,05</b>	<b>0,11</b>	<b>0,08</b>	<b>0,03</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idades	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EN-M	30		0,380	0,955	0,558	0,024	0,966	0,138	0,003	0,249
	60			0,966	1,000	0,890	0,955	1,000	0,403	1,000
	90				0,995	0,270	1,000	0,738	0,049	0,894
	120					0,747	0,992	0,992	0,254	1,000
	210						0,246	0,996	0,993	0,964
	300							0,705	0,043	0,872
	390								0,761	1,000
	480									0,565
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 74F - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-EC-R.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EC-R	CP1	19,52	29,64	27,52	26,00	21,41	21,61	24,43	21,76	21,61
	CP2	25,39	26,76	30,04	22,97	22,60	25,34	25,35	22,55	21,22
	CP3	30,32	29,00	22,77	25,35	27,64	22,48	23,05	26,94	23,02
	CP4	26,48	23,73	25,50	26,23	25,76	22,89	25,58	24,40	22,16
	<b>Média</b>	<b>25,43</b>	<b>27,28</b>	<b>26,46</b>	<b>25,14</b>	<b>24,35</b>	<b>23,08</b>	<b>24,60</b>	<b>23,91</b>	<b>22,00</b>
	<b>D.P.</b>	<b>4,47</b>	<b>2,67</b>	<b>3,08</b>	<b>1,49</b>	<b>2,86</b>	<b>1,60</b>	<b>1,15</b>	<b>2,30</b>	<b>0,78</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,18</b>	<b>0,10</b>	<b>0,12</b>	<b>0,06</b>	<b>0,12</b>	<b>0,07</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,04</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idades	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EC-R	30		0,977	1,000	1,000	0,999	0,916	1,000	0,994	0,602
	60			1,000	0,948	0,770	0,341	0,842	0,621	0,115
	90				0,998	0,953	0,619	0,977	0,875	0,272
	120					1,000	0,959	1,000	0,999	0,703
	210						0,998	1,000	1,000	0,916
	300							0,994	1,000	0,999
	390								1,000	0,862
	480									0,973
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 75F - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-EC-S.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EC-S	CP1	28,23	23,04	22,59	28,00	25,41	22,61	22,85	22,41	26,10
	CP2	26,60	25,44	24,16	26,42	26,39	26,52	29,20	20,40	24,16
	CP3	30,08	25,24	28,04	25,90	24,65	23,48	25,02	19,61	24,77
	CP4	25,45	22,24	21,94	25,98	22,18	23,34	22,85	24,15	24,12
	<b>Média</b>	<b>27,59</b>	<b>23,99</b>	<b>24,18</b>	<b>26,58</b>	<b>24,66</b>	<b>23,99</b>	<b>24,98</b>	<b>21,64</b>	<b>24,79</b>
	<b>D.P.</b>	<b>2,01</b>	<b>1,60</b>	<b>2,74</b>	<b>0,98</b>	<b>1,80</b>	<b>1,73</b>	<b>2,99</b>	<b>2,05</b>	<b>0,92</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,07</b>	<b>0,07</b>	<b>0,11</b>	<b>0,04</b>	<b>0,07</b>	<b>0,07</b>	<b>0,12</b>	<b>0,09</b>	<b>0,04</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idades	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EC-S	30		0,244	0,307	0,998	0,497	0,243	0,642	0,006	0,555
	60			1,000	0,653	1,000	1,000	0,998	0,755	1,000
	90				0,736	1,000	1,000	1,000	0,673	1,000
	120					0,899	0,652	0,962	0,035	0,930
	210						1,000	1,000	0,461	1,000
	300							0,998	0,756	1,000
	390								0,332	1,000
	480									0,406
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 76F - Resistência à compressão e análise estatística dos GEO-EC-M.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EC-M	CP1	30,33	26,96	25,40	22,53	24,08	27,77	21,90	28,48	32,55
	CP2	29,27	27,96	28,72	28,80	27,37	27,37	23,53	21,63	27,05
	CP3	25,94	23,43	26,90	27,41	20,20	27,09	24,12	27,22	27,45
	CP4	29,66	22,63	22,53	26,16	25,88	24,27	28,50	25,37	28,71
	<b>Média</b>	<b>28,80</b>	<b>25,25</b>	<b>25,89</b>	<b>26,23</b>	<b>24,38</b>	<b>26,62</b>	<b>24,51</b>	<b>25,67</b>	<b>28,94</b>
	<b>D.P.</b>	<b>1,96</b>	<b>2,61</b>	<b>2,62</b>	<b>2,69</b>	<b>3,10</b>	<b>1,60</b>	<b>2,82</b>	<b>2,98</b>	<b>2,51</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,07</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,13</b>	<b>0,06</b>	<b>0,12</b>	<b>0,12</b>	<b>0,09</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idades	30	60	90	120	210	300	390	480	546
GEO-EC-M	30		0,590	0,799	0,884	0,314	0,952	0,350	0,735	1,000
	60			1,000	1,000	1,000	0,997	1,000	1,000	0,541
	90				1,000	0,995	1,000	0,997	1,000	0,757
	120					0,982	1,000	0,988	1,000	0,852
	210						0,943	1,000	0,998	0,277
	300							0,959	1,000	0,932
	390								0,999	0,311
	480									0,689
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 77F - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-EN-R.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-EN-R	CP1	28,85	32,04	33,40	27,19	24,56	29,10	29,05	29,76	33,53
	CP2	29,16	31,08	34,24	25,84	27,06	35,10	31,65	28,00	28,36
	CP3	27,64	30,53	34,44	30,90	29,37	30,31	23,80	35,32	30,64
	CP4	28,24	27,64	32,72	28,96	25,67	28,15	29,16	34,82	30,75
	<b>Média</b>	<b>28,47</b>	<b>30,32</b>	<b>33,70</b>	<b>28,22</b>	<b>26,67</b>	<b>30,67</b>	<b>28,41</b>	<b>31,98</b>	<b>30,82</b>
	<b>D.P.</b>	<b>0,67</b>	<b>1,89</b>	<b>0,79</b>	<b>2,19</b>	<b>2,07</b>	<b>3,08</b>	<b>3,30</b>	<b>3,65</b>	<b>2,12</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,02</b>	<b>0,06</b>	<b>0,02</b>	<b>0,08</b>	<b>0,08</b>	<b>0,10</b>	<b>0,12</b>	<b>0,11</b>	<b>0,07</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-EN-R	30		0,971	0,093	1,000	0,975	0,926	1,000	0,518	0,895
	60			0,565	0,941	0,462	1,000	0,966	0,986	1,000
	90				0,068	0,008	0,691	0,087	0,981	0,745
	120					0,990	0,874	1,000	0,429	0,833
	210						0,348	0,979	0,084	0,302
	300							0,915	0,997	1,000
	390								0,497	0,883
	480									0,999
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 78F - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-EN-S.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-EN-S	CP1	26,91	27,88	27,76	30,00	28,36	30,41	29,15	29,20	35,36
	CP2	27,02	29,63	28,04	33,34	27,39	25,80	31,33	35,00	29,54
	CP3	33,74	30,40	27,76	24,96	27,08	23,39	23,64	34,52	28,79
	CP4	27,92	25,74	24,68	30,37	31,37	23,12	27,53	30,32	30,90
	<b>Média</b>	<b>28,90</b>	<b>28,41</b>	<b>27,06</b>	<b>29,67</b>	<b>28,55</b>	<b>25,68</b>	<b>27,91</b>	<b>32,26</b>	<b>31,15</b>
	<b>D.P.</b>	<b>3,26</b>	<b>2,07</b>	<b>1,59</b>	<b>3,48</b>	<b>1,96</b>	<b>3,37</b>	<b>3,25</b>	<b>2,93</b>	<b>2,94</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,11</b>	<b>0,07</b>	<b>0,06</b>	<b>0,12</b>	<b>0,07</b>	<b>0,13</b>	<b>0,12</b>	<b>0,09</b>	<b>0,09</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-EN-S	30		1,000	0,990	1,000	1,000	0,795	1,000	0,756	0,966
	60			0,999	0,999	1,000	0,903	1,000	0,609	0,902
	90				0,923	0,998	0,999	1,000	0,236	0,533
	120					1,000	0,565	0,993	0,925	0,998
	210						0,876	1,000	0,652	0,925
	300							0,967	0,061	0,186
	390								0,454	0,791
	480									1,000
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 79F - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-EN-M.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-EN-M	CP1	31,39	25,62	26,65	24,80	26,27	23,23	26,48	25,08	21,24
	CP2	24,45	25,55	31,56	25,92	26,94	29,51	29,64	28,32	23,84
	CP3	31,34	27,27	26,16	26,80	22,72	24,82	24,57	23,09	21,49
	CP4	32,61	24,28	31,18	25,36	23,39	26,60	30,04	26,45	23,14
	<b>Média</b>	<b>29,95</b>	<b>25,68</b>	<b>28,89</b>	<b>25,72</b>	<b>24,83</b>	<b>26,04</b>	<b>27,68</b>	<b>25,73</b>	<b>22,43</b>
	<b>D.P.</b>	<b>3,71</b>	<b>1,23</b>	<b>2,88</b>	<b>0,85</b>	<b>2,09</b>	<b>2,69</b>	<b>2,61</b>	<b>2,21</b>	<b>1,26</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,12</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,03</b>	<b>0,08</b>	<b>0,10</b>	<b>0,09</b>	<b>0,09</b>	<b>0,06</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-EN-M	30		0,240	0,999	0,250	0,090	0,342	0,899	0,254	0,003
	60			0,594	1,000	1,000	1,000	0,947	1,000	0,577
	90				0,609	0,297	0,728	0,998	0,615	0,014
	120					1,000	1,000	0,953	1,000	0,562
	210						0,998	0,727	1,000	0,867
	300							0,983	1,000	0,442
	390								0,955	0,075
	480									0,556
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 80F - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-EC-R.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-EC-R	CP1	23,71	27,43	32,53	27,06	27,55	32,53	29,08	23,68	32,04
	CP2	28,57	25,67	31,92	20,89	21,22	26,60	32,16	28,36	30,69
	CP3	30,94	23,44	24,78	22,97	27,91	27,47	25,66	31,43	31,64
	CP4	28,16	29,39	27,88	27,02	26,59	33,22	28,36	24,56	31,84
	<b>Média</b>	<b>27,85</b>	<b>26,48</b>	<b>29,28</b>	<b>24,49</b>	<b>25,82</b>	<b>29,96</b>	<b>28,81</b>	<b>27,01</b>	<b>31,55</b>
	<b>D.P.</b>	<b>3,01</b>	<b>2,53</b>	<b>3,64</b>	<b>3,07</b>	<b>3,11</b>	<b>3,40</b>	<b>2,67</b>	<b>3,58</b>	<b>0,60</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,11</b>	<b>0,10</b>	<b>0,12</b>	<b>0,13</b>	<b>0,12</b>	<b>0,11</b>	<b>0,09</b>	<b>0,13</b>	<b>0,02</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-EC-R	30		0,999	0,999	0,799	0,986	0,982	1,000	1,000	0,706
	60			0,914	0,988	1,000	0,770	0,968	1,000	0,320
	90				0,390	0,773	1,000	1,000	0,973	0,972
	120					0,999	0,233	0,521	0,950	0,051
	210						0,578	0,879	1,000	0,186
	300							1,000	0,888	0,997
	390								0,994	0,923
	480									0,458
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 81F - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-EC-S.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-EC-S	CP1	24,68	23,84	34,48	33,72	30,75	24,84	28,72	28,48	28,20
	CP2	25,76	29,88	33,52	29,13	23,29	24,97	27,60	24,36	26,47
	CP3	28,60	27,71	26,55	31,36	28,37	21,63	29,90	25,28	28,73
	CP4	24,65	30,59	27,68	29,28	29,82	29,15	27,88	25,64	32,08
	<b>Média</b>	<b>25,92</b>	<b>28,01</b>	<b>30,56</b>	<b>30,87</b>	<b>28,06</b>	<b>25,15</b>	<b>28,52</b>	<b>25,94</b>	<b>28,87</b>
	<b>D.P.</b>	<b>1,86</b>	<b>3,03</b>	<b>4,02</b>	<b>2,15</b>	<b>3,33</b>	<b>3,08</b>	<b>1,03</b>	<b>1,78</b>	<b>2,35</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,07</b>	<b>0,11</b>	<b>0,13</b>	<b>0,07</b>	<b>0,12</b>	<b>0,12</b>	<b>0,04</b>	<b>0,07</b>	<b>0,08</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-EC-S	30		0,968	0,293	0,221	0,963	1,000	0,895	1,000	0,814
	60			0,904	0,835	1,000	0,838	1,000	0,970	1,000
	90				1,000	0,914	0,140	0,972	0,297	0,991
	120					0,848	0,100	0,938	0,224	0,975
	210						0,824	1,000	0,965	1,000
	300							0,685	1,000	0,570
	390								0,898	1,000
	480									0,819
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 82F - Resistência à compressão e análise estatística dos CP-EC-M.

		Resistência à compressão (MPa)								
Tipo	Amostras	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-EC-M	CP1	21,67	29,21	24,84	24,08	28,33	23,36	29,76	25,68	30,16
	CP2	26,29	26,84	30,00	21,44	23,28	26,69	25,40	26,13	26,45
	CP3	23,39	27,07	28,24	21,84	30,29	30,83	26,28	27,52	25,50
	CP4	21,14	30,46	31,58	27,28	23,56	23,76	28,76	26,21	25,76
	<b>Média</b>	<b>23,12</b>	<b>28,39</b>	<b>28,67</b>	<b>23,66</b>	<b>26,37</b>	<b>26,16</b>	<b>27,55</b>	<b>26,39</b>	<b>26,97</b>
	<b>D.P.</b>	<b>2,32</b>	<b>1,74</b>	<b>2,89</b>	<b>2,68</b>	<b>3,50</b>	<b>3,45</b>	<b>2,05</b>	<b>0,79</b>	<b>2,17</b>
	<b>C.V.</b>	<b>0,10</b>	<b>0,06</b>	<b>0,10</b>	<b>0,11</b>	<b>0,13</b>	<b>0,13</b>	<b>0,07</b>	<b>0,03</b>	<b>0,08</b>
		Análise de variância, <i>p</i> -valor (ANOVA e teste Tukey)								
Tipo	Idade	30	60	90	120	210	300	390	480	546
CP-EC-M	30		0,121	0,089	1,000	0,674	0,742	0,287	0,667	0,463
	60			1,000	0,214	0,963	0,937	1,000	0,965	0,996
	90				0,162	0,927	0,888	0,999	0,930	0,988
	120					0,840	0,889	0,448	0,835	0,651
	210						1,000	0,999	1,000	1,000
	300							0,997	1,000	1,000
	390								0,999	1,000
	480									1,000
	546									

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.

Tabela 83F - Análise comparativa das resistências à compressão dos GEO e CP - ESA.

Resistência à compressão (MPa) - ANOVA e teste Tukey									
Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.	Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.
	GEO-EN-R	CP-EN-R				GEO-EC-R	CP-EC-R		
<b>30</b>	28,69	28,47	0,7231	Não-sig.	<b>30</b>	25,43	27,85	0,4045	Não-sig.
<b>60</b>	28,96	30,32	0,4905	Não-sig.	<b>60</b>	27,28	26,48	0,6791	Não-sig.
<b>90</b>	27,33	33,70	0,0008	Signif.	<b>90</b>	26,46	29,28	0,2817	Não-sig.
<b>120</b>	26,57	28,22	0,4084	Não-sig.	<b>120</b>	25,14	24,49	0,7154	Não-sig.
<b>210</b>	23,62	26,67	0,0894	Não-sig.	<b>210</b>	24,35	25,82	0,5142	Não-sig.
<b>300</b>	23,15	30,67	0,0082	Signif.	<b>300</b>	23,08	29,96	0,0106	Signif.
<b>390</b>	24,18	28,41	0,0602	Não-sig.	<b>390</b>	24,60	28,81	0,0275	Signif.
<b>480</b>	22,46	31,98	0,0043	Signif.	<b>480</b>	23,91	27,01	0,1961	Não-sig.
<b>546</b>	24,21	30,82	0,0116	Signif.	<b>546</b>	22,00	31,55	0,0000	Signif.
Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.	Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.
	GEO-EN-S	CP-EN-S				GEO-EC-S	CP-EC-S		
<b>30</b>	27,07	28,90	0,4026	Não-sig.	<b>30</b>	27,59	25,92	0,2693	Não-sig.
<b>60</b>	24,83	28,41	0,0662	Não-sig.	<b>60</b>	23,99	28,01	0,0577	Não-sig.
<b>90</b>	26,59	27,06	0,6511	Não-sig.	<b>90</b>	24,18	30,56	0,0395	Signif.
<b>120</b>	25,05	29,67	0,0823	Não-sig.	<b>120</b>	26,58	30,87	0,0109	Signif.
<b>210</b>	23,72	28,55	0,0126	Signif.	<b>210</b>	24,66	28,06	0,1222	Não-sig.
<b>300</b>	21,55	25,68	0,0587	Não-sig.	<b>300</b>	23,99	25,15	0,5361	Não-sig.
<b>390</b>	25,26	27,91	0,1820	Não-sig.	<b>390</b>	24,98	28,52	0,0665	Não-sig.
<b>480</b>	22,88	32,26	0,0031	Signif.	<b>480</b>	21,64	25,94	0,0193	Signif.
<b>546</b>	26,22	31,15	0,0760	Não-sig.	<b>546</b>	24,79	28,87	0,0178	Signif.
Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.	Idade	Média (%)		<i>p</i> -valor	Nível Signif.
	GEO-EN-M	CP-EN-M				GEO-EC-M	CP-EC-M		
<b>30</b>	26,73	29,95	0,2257	Não-sig.	<b>30</b>	28,80	23,12	0,0096	Signif.
<b>60</b>	23,02	25,68	0,1302	Não-sig.	<b>60</b>	25,25	28,39	0,0915	Não-sig.
<b>90</b>	24,83	28,89	0,0902	Não-sig.	<b>90</b>	25,89	28,67	0,2043	Não-sig.
<b>120</b>	23,50	25,72	0,1088	Não-sig.	<b>120</b>	26,23	23,66	0,2252	Não-sig.
<b>210</b>	20,77	24,83	0,0539	Não-sig.	<b>210</b>	24,38	26,37	0,4284	Não-sig.
<b>300</b>	24,92	26,04	0,4718	Não-sig.	<b>300</b>	26,62	26,16	0,8148	Não-sig.
<b>390</b>	22,07	27,68	0,0204	Signif.	<b>390</b>	24,51	27,55	0,1319	Não-sig.
<b>480</b>	19,38	25,73	0,0035	Signif.	<b>480</b>	25,67	26,39	0,6617	Não-sig.
<b>546</b>	22,59	22,43	0,8282	Não-sig.	<b>546</b>	28,94	26,97	0,2789	Não-sig.

*p*-valor < 0,05 = Diferença significativa e *p*-valor ≥ 0,05 = Diferença não-significativa.