



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**NILSON SANTANA DE AMORIM JÚNIOR**

**AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE DE CONCRETOS  
GEOPOLIMÉRICOS OBTIDOS A PARTIR DE METACAULIM**

Salvador

2020



**NILSON SANTANA DE AMORIM JÚNIOR**

**AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE DE CONCRETOS  
GEOPOLIMÉRICOS OBTIDOS A PARTIR DE METACAU LIM**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

Agência Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Salvador

2020

Amorim Júnior, Nilson Santana de  
AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE DE CONCRETOS  
GEOPOLIMÉRICOS OBTIDOS A PARTIR DE METACAULIM / Nilson  
Santana de Amorim Júnior. -- Salvador, 2020.  
154 f.

Orientador: Daniel Véras Ribeiro.

Coorientador: Marcelo Strozi Cilla.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Engenharia  
Civil) -- Universidade Federal da Bahia, Escola  
Politécnica - Universidade Federal da Bahia, 2020.

1. Geopolímero. 2. Durabilidade. 3. Migração de  
Cloretos. 4. Carbonatação. 5. Resistividade Elétrica.  
I. Ribeiro, Daniel Véras. II. Cilla, Marcelo Strozi.  
III. Título.

**NILSON SANTANA DE AMORIM JÚNIOR**

**AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE DE CONCRETOS GEOPOLIMÉRICOS  
OBTIDOS A PARTIR DE METACAULIM**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.


Aprovada em 14 de fevereiro de 2020.

**BANCA EXAMINADORA:**




---

Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro - Orientador  
PPEC - UFBA



---

Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla – Coorientador  
PPEC - UFBA



---

Prof. Dr. Cléber Marcos Ribeiro Dias  
PPEC - UFBA



---

Prof. Dr. Paulo Henrique Ribeiro Borges  
PPGEC – CEFET MG



## DEDICATÓRIA

**Dedico este trabalho aos meus pais Nilson e Pepita.**





## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela proteção e pelas dádivas ao longo de todo meu caminho. Aos meus pais, Nilson e Pepita pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida, vocês são a minha base e exemplos.

À minha tia Eliene, por todo amor e carinho. À minha irmã, por todo companheirismo e por estar sempre ao meu lado. À minha noiva Leide, pela paciência, amor, incentivo e pelo apoio nos dias difíceis. Aos meus primos Hyllario e Marcos por tornarem os dias mais descontraídos. Às minhas avós e à toda a minha família.

A todos os colegas da equipe LEDMa que convivi, não somente no período deste trabalho, mas também, ao longo dos meus sete anos de laboratório.

Ao Professor Daniel Véras Ribeiro, pela confiança, orientação e amizade ao longo destes anos.

Ao Professor Marcelo Strozi Cilla, pela orientação, amizade e conhecimento compartilhado sobre geopolímeros.

Aos Professores Cléber Dias e Paulo Borges por contribuírem substancialmente para a melhoria desta dissertação.

Ao CETA, em especial ao técnico Paulo César de Jesus Sant'Anna, por todo apoio cedido e pela amizade.

Aos meus amigos do laboratório que sempre tornaram os dias mais descontraídos e os experimentos mais divertidos: José Andrade Neto, Henrique Almeida, Silas Pinto, Tiago Santos, Bruna Silva, Thais Siqueira e Gessivaldo Carneiro.

Ao Mavisson França pela dedicação e ajuda na parte inicial deste trabalho.

Ao Laboratório de Geotecnia, em especial ao técnico Armando e à Professora Luciene, por disponibilizarem sua infraestrutura para realização de ensaios.

Ao IFBA, em especial à técnica Carina, pela disponibilidade e atenção na realização de ensaios.

À Intercement, em especial ao engenheiro Alexandre Burgos, pela doação do cimento e solicitude.

À Novakem, pela doação da sílica ativa.

À Metacaulim do Brasil, pelo fornecimento do metacaulim.

A todos os meus professores da escola e da faculdade, pelas orientações e ensinamentos. Todos vocês foram fundamentais para o meu crescimento.

À CAPES, pela bolsa concedida durante o período de mestrado.

x

A todos os que, direta ou indiretamente, auxiliaram na realização deste trabalho.

## FORMAÇÃO DO CANDIDATO

Engenheiro Civil, formado pela Universidade Federal da Bahia, UFBA  
(2017)

*“A satisfação da própria curiosidade é uma das maiores fontes de felicidade na vida.”*

*Linus Pauling*



## RESUMO

Estudos a respeito da produção de cimentos alternativos com menor impacto ambiental (zero clínquer) vêm ganhando crescente interesse, sobretudo por emitir menores quantidades de CO<sub>2</sub> em sua produção. Um destes ligantes, denominado de geopolímero, é obtido a partir da ativação alcalina de materiais ricos em sílica e alumina, podendo derivar de subprodutos/resíduos industriais, sendo, assim, um aglomerante de reduzido impacto ambiental. Entretanto, estudos que abordem a durabilidade deste tipo de ligante com relação à corrosão são incipientes e inconclusivos, deixando uma lacuna no que se refere à avaliação da vida útil e potencial de substituição ao cimento Portland. Com isso, a presente pesquisa teve como finalidade avaliar a durabilidade de concretos contendo ligantes geopoliméricos por meio de testes que avaliaram a atuação dos cloretos, como ensaios de migração de cloretos, potencial de corrosão, resistividade elétrica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), além de seu comportamento quanto à ciclagem gelo-degelo, reação álcali-agregado (RAA) e carbonatação. Os materiais utilizados para a produção dos concretos geopoliméricos foram metacaulim, silicato de sódio alternativo, água, hidróxido de sódio, além de agregados miúdo e graúdo e, para efeito de comparação, foram moldados concretos com cimento Portland de mesma classe de resistência, além de uma terceira mistura geopolimérica, com a mesma relação água/materiais secos do concreto convencional. Os resultados indicam que os geopolímeros possuem maior sucção capilar, menor resistividade elétrica, menor tempo de despassivação do aço e menor desempenho aos ciclos de gelo-degelo em relação ao concreto convencional. Entretanto, apresentam maior poder de fixação de cloretos, menor fluxo de íons cloro e menor taxa de corrosão do aço (em relação aos cloretos e CO<sub>2</sub>), além de não sofrerem danos por RAA. Assim sendo, em grande parte dos ensaios, os resultados apontam que os geopolímeros possuem durabilidade equivalente ou, até mesmo, superior ao concreto de cimento Portland, tornando confiável sua utilização em larga escala e contribuindo para a diminuição dos impactos ambientais associados à produção do cimento e sua utilização na construção civil. Ademais, parâmetros de durabilidade para concretos geopoliméricos foram sugeridos.

*Palavras-chave: Geopolímero, Durabilidade, Gelo-degelo, Resistividade Elétrica, Potencial de Corrosão, RAA, EIE, Migração de Cloretos, Carbonatação.*



## ABSTRACT

Research on the produce of alternative cements with lower environmental impact (zero clinker) has been gaining increasing interest, mainly by emitting lower amounts of CO<sub>2</sub> into their production. One of these binders, denominate geopolymer, is got from the alkaline activation of materials rich in SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and may derive from by-products/industrial waste, thus being binders with low environmental impact. However, few studies addressing the durability of this binder have been developed, leaving a gap regarding the evaluation of the service life and potential of Portland cement replacement. Thus, the present research aims to estimate the durability of concretes containing geopolymeric binders through tests that measure the performance of chlorides, such as chloride migration tests, corrosion potential, electrical resistivity and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), besides its behavior about freeze-thaw cycles, alkali-aggregate reaction (AAR) and carbonation. The materials used for the production of geopolymeric concretes were metakaolin, alternative sodium silicate, water, sodium hydroxide, besides fine and coarse aggregates and, for comparison, it was cast concrete with Portland cement of the same strength class, beyond a third geopolymer mixture with the same water/dry material ratio as conventional concrete. The results show that the geopolymers have greater capillary suction, lower electrical resistivity, lower steel despassivation time and lower performance in freeze-thaw cycles compared to conventional concrete. However, they have greater chloride fixation power, a lower flux of chloride ions and a lower steel corrosion rate (in relation to chlorides and CO<sub>2</sub>), besides not being damaged by AAR. Thus, in most of the tests, the results show that geopolymers have an equivalent or even greater durability than Portland cement concrete, making its large-scale use reliable and contributing to the reduction of environmental impacts associated with cement production and its use in civil construction. In addition, durability parameters for geopolymer concrete have been suggested.

Keywords: Geopolymer, Durability, Freeze-thaw, Electrical resistivity, Corrosion potential, AAR, EIS, Chloride Migration, Carbonation.





## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Pág.
Figura 1. Emissão específica de CO <sub>2</sub> , por tonelada de cimento produzido, no mundo. .....	2
Figura 2. Identificação de ligantes cimentícios em relação à composição de CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e SiO <sub>2</sub> . ....	6
Figura 3. Diagramas ternários (A) dos materiais cimentícios e; (B) das fases hidratadas para o sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	7
Figura 4. Modelo conceitual de geopolimerização elaborado por Glukhosky em 1959. .....	9
Figura 5. Dissolução do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e do SiO <sub>2</sub> em função do pH. ....	9
Figura 6. Representação esquemática da condensação de monômeros em solução para produção de ligações bidimensionais e tridimensionais.....	10
Figura 7. Estruturas dos geopolímeros de acordo com suas relações Si/Al .....	11
Figura 8. Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema ferro-água a 25 °C. ....	15
Figura 9. Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água, com cloretos, a 25°C...	18
Figura 10. (a) Variação de volume da água em função da temperatura; (b) Retículo cristalino do gelo. ....	20
Figura 11. Expansão de argamassas com cimento Portland e metacaulim álcali- ativado à temperatura de 60°C.....	25
Figura 12. Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional.....	27
Figura 13. Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular. ....	28

Figura 14. Circuito equivalente para concreto proposto por John et al. (1981). $R_c$ = resistência do concreto; $R_{ct}$ e $C_{dl}$ = resistência de transferência de carga e capacitância de dupla camada $R_f$ e $C_f$ = resistência e capacitância do filme; $Z_d$ = impedância difusional.....	29
Figura 15. Modelo de linhas de transmissão descrito para concreto armado proposto por Macdonald <i>et al.</i> (1986).....	30
Figura 16. Diagrama de Nyquist indicando estado ativo de corrosão e Circuito equivalente para o concreto proposto por Dhouibi-Hachani <i>et al.</i> (1996). ....	30
Figura 17. Representação esquemática de A) circuito elétrico equivalente ( $m$ = matriz e $f$ = filme) e B) diagrama de Nyquist correspondente.....	31
Figura 18. Circuito equivalente típico proposto por Christensen <i>et al.</i> (1992).....	32
Figura 19. A) Diagrama de Nyquist proposto para o concreto armado e B) ampliação da região de alta frequência do diagrama anterior. ....	32
Figura 20. Amostras de concreto submetidas à aspersão de solução contendo fenolftaleína. ....	34
Figura 21. Esquema de medição da resistividade elétrica pelo método de Wenner. ....	37
Figura 22. Representação esquemática do ensaio de migração de cloretos.....	38
Figura 23. Fluxograma do procedimento experimental utilizado na presente pesquisa. ....	42
Figura 24. Aparato a ser utilizado no ensaio de migração de cloretos, utilizando amostras com diâmetros iguais a 100 mm. ....	53
Figura 25. Representação do procedimento de estimativa das fases do concreto, adaptada da norma ASTM E 562/99, utilizada na seleção de amostras para a realização dos ensaios de migração de cloretos. ....	53

Figura 26. Representação do gráfico padrão obtido no ensaio de migração de cloretos, bem como a determinação do <i>time lag</i> ( $\tau$ ) e; início ( $\Delta$ ) e fim ( $\circ$ ) do estado estacionário de difusão.....	55
Figura 27. (A) Barras em solução de ácido clorídrico 1:1 com 3,5 g/L de hexametilenotetramina; (B) imersão das barras em acetona e; (C) secagem das barras com jato de ar quente.....	58
Figura 28. Célula eletroquímica montada para a medida do potencial de corrosão das barras de aço. (A) imersa em solução de NaCl 3% e (B) medida do potencial das barras. ....	58
Figura 29. (A) e (B) Representação da delimitação da área de exposição da armadura; (C) e (D) posicionamento das barras no corpo de prova.....	59
Figura 30. Célula eletroquímica para a medida do potencial de corrosão das barras. (A) Colocação da esponja para umedecimento superficial; (B) Medida do potencial de corrosão da armadura no concreto, utilizando uma esponja umedecida como contato. ....	60
Figura 31. Realização do ensaio de resistividade elétrica em corpo de prova cilíndrico com o equipamento Resipod.....	61
Figura 32. Esquema de marcações nos corpos de prova para padronização das medidas.....	62
Figura 33. Potenciostato/galvanostato Gamry 1010E utilizado no monitoramento do processo de corrosão via espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	66
Figura 34. Câmara utilizada para realização do ensaio de carbonatação nos concretos. ....	67
Figura 35. Esquema de corte dos corpos de prova para carbonatação. ....	67

Figura 36. Profundidade de carbonatação em corpo de prova após aspersão de fenolftaleína. ....	68
Figura 37. Procedimento utilizado para amostragem de pó, em diferentes profundidades, para realização de ensaios de DRX e pH. ....	69
Figura 38. (A) Corpos de prova em banho térmico a 80°C; (B) medidor de comprimento – Solotest e; (C) barras de argamassa após ensaio. ....	70
Figura 39. Distribuição granulométrica dos materiais e zonas de classificação. ....	74
Figura 40. Difrátogramas de raios-X do metacaulim e da sílica ativa utilizados. ....	75
Figura 41. Difrátograma de raios-X do cimento CP II-F 40 utilizado. ....	76
Figura 42. Porosidade aparente e densidade aparente para os concretos geopoliméricos e convencional, aos 28 dias. ....	77
Figura 43. Coeficiente de absorção capilar para os concretos convencional e geopoliméricos aos 28 dias. ....	79
Figura 44. Resistência à compressão axial para os concretos geopoliméricos e de referência (com cimento Portland). ....	80
Figura 45. Velocidade de propagação da onda ultrassônica dos concretos analisados de acordo com a idade. ....	82
Figura 46. Evolução da resistividade elétrica em função da idade, para suas respectivas misturas. ....	83
Figura 47. Evolução da concentração de íons cloro na célula anódica em função do tempo, para os concretos convencional e geopoliméricos (“Δ” representa o início do estado estacionário e o símbolo “○” o final deste período). ....	86
Figura 48. Valores de <i>time lag</i> para as misturas estudadas, estimados a partir da curva da concentração de íons cloro na célula anódica, em função do tempo. ....	88

Figura 49. Fluxo de íons através das amostras de concreto, determinado pelo gráfico da concentração de íons cloro na célula anódica, em função do tempo. ....	89
Figura 50. Coeficientes de difusão no estado estacionário e não-estacionário para os concretos estudados. ....	90
Figura 51. Teores de cloretos totais, livres e fixados determinados por titulações para os concretos geopoliméricos e convencional. ....	92
Figura 52. Potencial de corrosão das barras metálicas imersas em corpos de prova de concreto, para os diferentes tipos de concreto estudados, em função da idade. ....	93
Figura 53. Distribuição de tamanho de poros BJH para os diferentes concretos estudados.....	94
Figura 54. Taxa de corrosão das barras de aço inseridas nos corpos de prova de concreto, para todos os concretos avaliados. ....	95
Figura 55. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 1 mês. ....	96
Figura 56. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 4 meses..	96
Figura 57. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 8 meses..	97
Figura 58. Circuito equivalente proposto por Christensen <i>et al.</i> (1994).....	98
Figura 59. Potencial de corrosão médio dos corpos de prova utilizados no ensaio de EIE. ....	101
Figura 60. Corpos de prova de concretos Portland convencionais (REF) e geopoliméricos (GEO e GEO 2), após 3, 5, 10 e 20 semanas de exposição à câmara de carbonatação e aspersão da solução de fenolftaleína. ....	102

Figura 61. Profundidades de carbonatação de concretos de cimento Portland, nas idades de 3, 5, 10 e 20 semanas.....	103
Figura 62. Medidas de pH das pastas de cimento Portland e geopoliméricas (GEO e GEO 2), ao longo da profundidade, após (A) 10 semanas e (B) 20 semanas de exposição.....	104
Figura 63. Difrátogramas de raios X para amostras não carbonatadas e carbonatadas para as pastas (A) geopoliméricas e (B) de cimento Portland, após 10 semanas de exposição.....	105
Figura 64. Medidas de potencial de corrosão para os diferentes concretos ao longo da exposição em câmara de carbonatação. ....	106
Figura 65. Expansão das barras de argamassas geopoliméricas e de cimento Portland, com seus limites de reatividade, conforme NBR 15577:2008. ....	108
Figura 66. Resistência (A) à compressão axial e (B) à tração na flexão dos diferentes concretos submetidos aos ciclos de congelamento e descongelamento, em função da idade.....	110
Figura 67. Porcentagem de perda de massa dos concretos estudados, após 150 e 300 ciclos de congelamento e descongelamento. ....	111
Figura 68. Módulo de elasticidade dinâmico relativo para os concretos convencional e geopoliméricos, ao longo dos ciclos de gelo-degelo.....	112
Figura 69. Aspecto visual dos corpos de prova de concreto (A) convencional (B) GEO e (C) GEO 2, após ciclagem. ....	113
Figura 70. Fator de Durabilidade dos concretos submetidos a ciclos de congelamento e descongelamento. ....	114

Figura 71. Resistividade elétrica para os concretos (A) Portland C30 (REF), (B) geopolimérico C30 (GEO) e (C) GEO 2, com diferentes teores de NaCl adicionados à água de mistura.....	115
Figura 72. Estimativa da vida útil dos concretos avaliados em função da probabilidade de corrosão. ....	119





**LISTA DE TABELAS**

	Pág.
Tabela 1. Resumo dos índices molares de óxidos encontrados na literatura. ....	11
Tabela 2. Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico. .....	29
Tabela 3. Propriedades de alguns indicadores químicos de pH.....	35
Tabela 4. Valores de resistividade elétrica do concreto e sua correlação com o risco de ocorrência da corrosão.....	38
Tabela 5. Relações molares obtidas para o geopolímero utilizado. ....	48
Tabela 6. Relação entre a velocidade de propagação do pulso ultrassônico e a qualidade do concreto, segundo a BS EN12504-4/2000.....	51
Tabela 7. Classificação do concreto de cimento Portland quanto ao risco de corrosão segundo diferentes Normas internacionais. ....	63
Tabela 8. Caracterização física dos insumos utilizados. ....	73
Tabela 9. Composição química do Metacaulim, da sílica ativa e do cimento CP II-F 40, determinada por FRX, na forma de óxidos, em %.....	75
Tabela 10. Resistência à penetração de cloretos no concreto, com base na difusividade aos 28 dias. ....	91
Tabela 11. Valores obtidos por EIE para a resistência elétrica dos diferentes concretos estudados, $R_2$ (Ohms), submetidos à ciclagem, até o oitavo mês de idade. ....	99
Tabela 12. Valores obtidos por EIE para a resistência elétrica dos eletrodos, $R_e$ (Ohms) inseridos nos diferentes concretos estudados.....	100

Tabela 13. Resistividade elétrica dos concretos Portland C30 (REF), geopolimérico C30 (GEO) e GEO 2, com diferentes teores de NaCl adicionados à água de mistura. ....	116
Tabela 14. Potencial de corrosão dos aços inseridos nos concretos Portland C30 (REF), geopolimérico C30 (GEO) e GEO 2, com diferentes teores de NaCl adicionados à água de mistura. ....	117
Tabela 15. Proposta de classificação do concreto geopolimérico quanto ao risco de corrosão.....	118
Tabela 16. Classes de agressividade ambiental, conforme NBR 6118:2014. ....	118
Tabela 17. Correlação entre o teor de cloretos atmosférico e as classes de agressividade ambiental, proposta por Vilasboas (2013). ....	119

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	American Concrete Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
BET	Brunauer, Emmett e Teller - Ensaio para determinação de área específica
CEB	Comitê Euro-international du Béton
CEMBUREAU	European Cement Association
C-A-S-H	Silicoaluminato de Cálcio Hidratado
CH	Hidróxido de cálcio / Portlandita
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CP	Cimento Portland
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
CV	Cinza Volante
DRX	Difração de Raios X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MK	Metacaulim
N-A-S-H	Silicoaluminato de Sódio Hidratado
NBR	Norma Brasileira
pH	Potencial Hidrogeniônico
RAA	Reação Álcali-Agregado
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TG	Termogravimetria

W	Watts
Z	Impedância
%	Porcentagem
°C	Grau Celsius
$\Omega$	Ohm – Resistividade elétrica
$\Phi$	Ângulo de Fase
$\omega$	Frequência angular
$\rho$	Densidade do material
$\varnothing$	Diâmetro

## SUMÁRIO

<b>BANCA EXAMINADORA:</b> .....	<b>V</b>
<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>VII</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>IX</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XV</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	<b>XVII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XXV</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>XXVII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>5</b>
2.1. ÁLCALI-ATIVAÇÃO .....	5
2.2. GEOPOLIMERIZAÇÃO.....	8
2.3. DURABILIDADE .....	13
2.3.1. <i>Corrosão das Armaduras de Concreto Armado</i> .....	14
2.3.1.1. Carbonatação .....	14
2.3.1.2. Ação dos Cloretos .....	17
2.3.2. <i>Resistência a Ciclos Gelo-Degelo</i> .....	19
2.3.2.1. Ação dos Ciclos de Gelo-Degelo.....	20
2.3.2.2. Ação do Congelamento na Pasta de Cimento Endurecido.....	21
2.3.3. <i>Reação Álcali-Agregado (RAA)</i> .....	24
2.3.4. <i>Técnicas de Avaliação da Durabilidade do Concreto Armado</i> .....	25
2.3.4.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	25
2.3.4.2. Profundidade de Carbonatação .....	33
2.3.4.3. Resistividade Elétrica .....	35
2.3.4.4. Migração de Cloretos.....	38
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>41</b>
3.1 MATERIAIS .....	41

3.2. MÉTODOS .....	42
3.2.1. <i>Caracterização dos Materiais</i> .....	43
3.2.1.1. Massa Específica, Massa Unitária e Teor de Materiais Pulverulentos .....	43
3.2.1.2. Distribuição de Tamanho de Partículas .....	43
3.2.1.3. Composição Química .....	44
3.2.1.4. Composição Mineralógica .....	44
3.2.1.5. Superfície Específica .....	45
3.2.2. <i>Formulação dos Ligantes e Procedimento de Mistura</i> .....	46
3.2.3. <i>Caracterização Física, Química e Mecânica dos Concretos no Estado Endurecido</i> .....	49
3.2.3.1. Resistência Mecânica .....	49
3.2.3.2. Absorção de Água por Capilaridade .....	49
3.2.3.3. Densidade e Porosidade Aparentes.....	50
3.2.3.4. Velocidade de Propagação de Ondas Ultrassônicas .....	50
3.2.3.5. Distribuição de Tamanho de Poros pelo Método BJH.....	52
3.2.4. <i>Técnicas de Avaliação e Estudo da Durabilidade dos Concretos</i> .....	52
3.2.4.1. Migração de Cloretos .....	52
3.2.4.2. Potencial de Corrosão.....	57
3.2.4.3. Resistividade Elétrica .....	61
3.2.4.4. Ciclagem Gelo-Degelo .....	63
3.2.4.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	65
3.2.4.6. Carbonatação.....	66
3.2.4.7. Reação Álcali-Agregado (RAA).....	69
3.2.4.8. Estimativa da Vida Útil a Partir de Software.....	71
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>73</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA .....	73
4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA.....	74
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS NO ESTADO ENDURECIDO .....	76
4.3.1. <i>Porosidade e Densidade Aparentes</i> .....	77
4.3.2. <i>Absorção de Água por Capilaridade</i> .....	78
4.3.3. <i>Resistência Mecânica</i> .....	79
4.3.4. <i>Velocidade de Propagação de Ondas Ultrassônicas</i> .....	81

4.4. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS CONCRETOS QUANTO À DURABILIDADE .....	83
4.4.1. Resistividade Elétrica .....	83
4.4.2. Migração de Cloretos .....	85
4.4.3. Potencial de Corrosão.....	92
4.4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	95
4.4.5. Carbonatação.....	101
4.4.6. Reação Álcali-Agregado (RAA).....	107
4.4.7. Ciclagem Gelo-Degelo .....	109
4.5. PARÂMETROS DE DURABILIDADE E VIDA ÚTIL .....	114
4.5.1. Parâmetros de Durabilidade.....	114
4.5.2. Determinação da Vida Útil.....	118
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>121</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>123</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>125</b>
<b>ANEXO A. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PROCEDIMENTOS DE MISTURA DOS GEOPOLÍMEROS .....</b>	<b>141</b>
<b>ANEXO B. RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA .....</b>	<b>151</b>

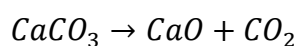




## 1 INTRODUÇÃO

O consumo de cimento Portland é um dos parâmetros de desenvolvimento dos países mais avaliados atualmente, sendo a utilização deste insumo um forte indicador de progresso e crescimento econômico. Na indústria da construção civil, o cimento possui um papel primordial em todas as etapas, sendo empregado em obras de infraestrutura e edificações, das fundações e estrutura até a fase de acabamento (LONGHI, 2015; KOGA *et al.*, 2019). Somente no Brasil, em 2018, a produção de cimento superou 53 milhões de toneladas, segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2018).

A produção de cimento Portland gera um considerável impacto ambiental devido aos elevados consumos energético e de recursos naturais, além das emissões de gases do efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (AMRAN *et al.*, 2020). O principal fator responsável pela emissão de CO<sub>2</sub> no processo de fabricação do cimento é a descarbonatação do carbonato de cálcio proveniente do calcário, indicado na Equação 1, além da queima de combustível fóssil, necessária para se atingir as altas temperaturas requeridas na clínquerização.



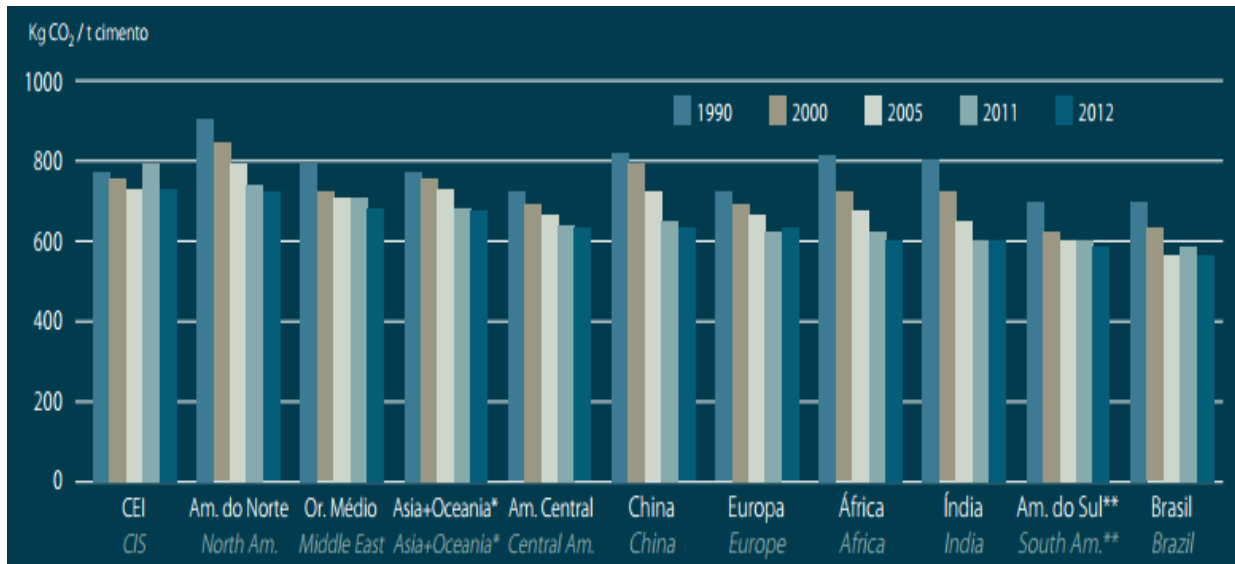
Equação 1

Assim, para cada tonelada de CaCO<sub>3</sub> calcinado, são gerados aproximadamente 560 kg de CaO e 440 kg de CO<sub>2</sub>. A reação química de calcinação é responsável por aproximadamente 50% das emissões de CO<sub>2</sub> no processo de fabricação do clínquer, enquanto o consumo de energia responde pelo restante (GARTNER e MACPHEE, 2011). Desta forma, a fabricação de uma tonelada de clínquer de cimento Portland libera, em média, cerca de uma tonelada de CO<sub>2</sub> em todo o mundo (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Segundo Singh e Middendorf (2020), a produção global de cimento no ano de 2019 foi de cerca de 5,9 bilhões de toneladas, com mais de 4,8 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> emitidos.

A indústria cimenteira brasileira se destaca internacionalmente pela sua excelência na eficiência energética, uso de combustíveis alternativos e utilização de adições. Por estas razões, o Brasil é um dos países que emitem menor quantidade de poluentes para a atmosfera por tonelada de cimento produzido (Figura 1). No entanto, para cada redução percentual são necessários mais estudos, pesquisas e estratégias para que sejam alcançados novos avanços. Desta forma, a busca por materiais

alternativos e ambientalmente corretos é uma realidade que se faz presente e vêm sendo o foco de diversas pesquisas.

Figura 1. Emissão específica de CO<sub>2</sub>, por tonelada de cimento produzido, no mundo.



Fonte: (SNIC, 2013).

Como esforço para diminuir o impacto ambiental relacionado à produção de cimento Portland, diversos estudos têm sido realizados com o propósito de se substituir parcialmente este aglomerante por materiais com menor impacto ambiental. Segundo Mehta e Monteiro (2014), há uma tendência em se utilizar subprodutos industriais como materiais suplementares, não pela escassez de recursos para produção do cimento Portland, mas, pela diminuição da quantidade de CO<sub>2</sub> lançada à atmosfera e pela destinação correta destes resíduos industriais.

Uma linha de estudos que recentemente vem despertando interesse envolve a produção de um tipo de cimento alternativo que é menos agressivo ao meio ambiente (zero clínquer), obtido a partir da ativação alcalina de materiais ricos em sílica e alumina (SINGH e MIDDENDORF, 2020). Estes ligantes, conhecidos como geopolímeros, são produzidos com baixas emissões de carbono, sendo a principal matéria prima utilizada usualmente derivada de subprodutos industriais e, por isso, apresentam reduzido impacto ambiental.

Há uma vasta gama de minerais à base de alumina e sílica que podem ser utilizados na obtenção de ligantes geopoliméricos e, dentre estes minerais, vários

podem ser encontrados em resíduos industriais e em cinzas provenientes da queima de biomassa. A utilização de resíduos é, portanto, fonte promissora para a geopolimerização, gerando emissões inferiores a 300 quilogramas de CO<sub>2</sub> por tonelada de ligante produzido (VAN DEVENTER, PROVIS e DUXSON, 2012), eliminando um passivo ambiental e contribuindo para a melhoria das condições futuras do planeta.

O aproveitamento de resíduos industriais gera a valorização dos mesmos, transformando-os em subprodutos, além de propiciar a formação de novos materiais. Como exemplos podem-se citar o lodo de fábrica de papel (BOCA SANTA *et al.*, 2013), cinzas de incineração de resíduos sólidos municipais (LANCELLOTTI *et al.*, 2010), cinzas da queima de carvão (LONGHI, 2015), além dos já consolidados, como a sílica ativa.

Para Garcia-Lodeiro *et al.* (2014), por apresentarem baixas emissões de dióxido de carbono em sua produção, os geopolímeros são uma alternativa eficiente para substituição do cimento Portland. Alguns pesquisadores (DUXSON *et al.*, 2007) afirmam que os geopolímeros apresentam uma série de benefícios como resistência mecânica elevada, resistência a elevadas temperaturas, ao ataque químico e ao desgaste por abrasão, além de não estarem sujeitos à reação álcali-agregado (RAA) e ter baixo custo.

Segundo Provis (2017), este tipo de matriz possui boa durabilidade ao ataque ácido e a ambientes ricos em sulfatos. Já para Lahoti *et al.* (2018), este tipo de ligante possui elevada estabilidade às altas temperaturas, não sofrendo decomposição de suas fases aglutinantes como ocorre com a pasta de cimento Portland.

Entretanto, os estudos que abordam a durabilidade deste tipo de matriz, mais especificamente com relação à corrosão, são recentes e, muitas vezes, falta consenso da literatura, principalmente pela diversidade de precursores utilizados, o que torna o mercado resistente à sua utilização, sendo essencial o desenvolvimento de pesquisas neste tema. Assim, este material necessita de maior aprofundamento científico para que se definam parâmetros de vida útil e durabilidade.

Nesse contexto, o presente trabalho desenvolveu dois tipos de concretos com ligantes geopoliméricos, obtidos por meio de metacaulim, verificando seus desempenhos físico e mecânico, além de características quanto à durabilidade à migração de cloretos, ciclagem gelo-degelo (sobretudo devido à problemas em frigoríficos), reação álcali-agregado, potencial de corrosão, carbonatação,

espectroscopia de impedância eletroquímica e resistividade elétrica, comparando-os com concretos de referência, produzidos com cimento Portland, além de propor parâmetros de durabilidade quanto à corrosão para os concretos geopoliméricos. Para isso, é apresentada uma breve revisão de literatura sobre o tema, além da metodologia empregada na caracterização dos materiais e dos concretos produzidos, os resultados obtidos e, por fim, as conclusões do presente trabalho.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. ÁLCALI-ATIVADAÇÃO

Atualmente os ligantes obtidos por ativação alcalina estão sendo amplamente estudados em diversas aplicações como em cerâmicas de porosidade aberta (CILLA, COLOMBO e MORELLI, 2014), argamassas (LATELLA *et al.*, 2008; ALONSO *et al.*, 2017; ONUAGULUCHI, *et al.*, 2017), concretos (RYU *et al.*, 2013), peças pré-fabricadas (PROVIS, 2017; SINGH *et al.*, 2015), reparos dentários (MARTINS, 2013), entre outros.

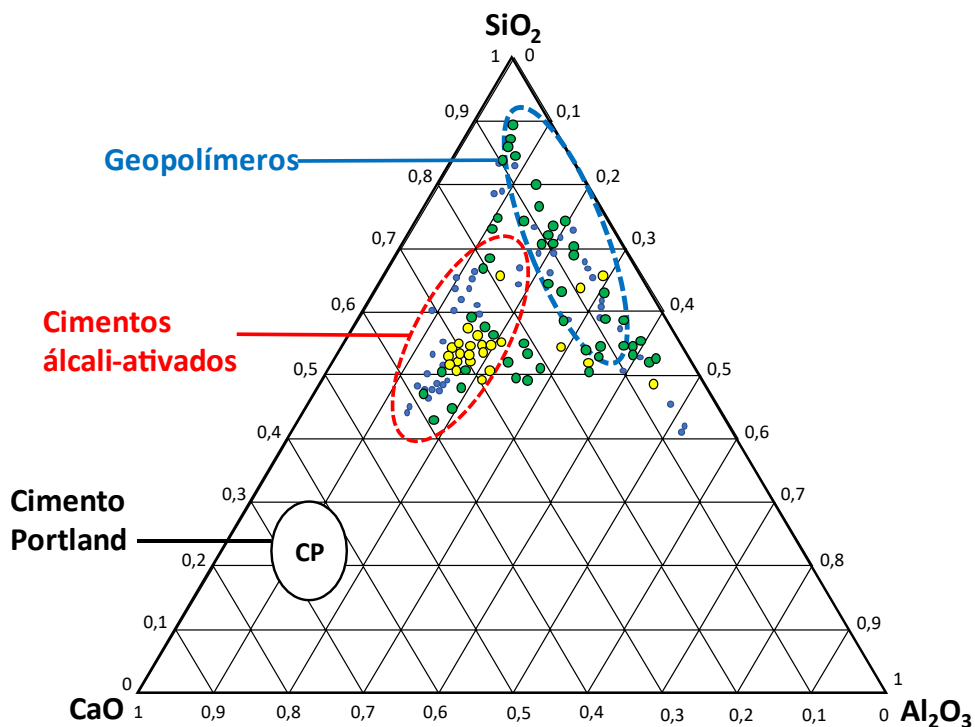
A álcali-ativação nada mais é do que a formação de ligantes por meio da mistura de materiais ricos em sílica, alumina e/ou cálcio (metacaulim, sílica ativa, escória de alto forno, cinza volante ou cinzas do bagaço de cana, por exemplo) com soluções alcalinas (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, silicatos, entre outros). Há diversas nomenclaturas relativas aos materiais ativados alcalinamente, tais como: cerâmica alcalina, cimento ativado alcalinamente, concreto de polímero inorgânico, geocimento, geopolímero, entre outros (SEVERO *et al.*, 2013).

A álcali-ativação de aluminossilicatos é uma alternativa eficiente para a substituição do cimento Portland (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2014), principalmente se consideradas as baixas emissões de CO<sub>2</sub> em sua produção. Além disso, Duxson *et al.* (2007) apresentam outros benefícios da utilização destes materiais, tais como, aumento das resistências mecânica, à abrasão, a elevadas temperaturas e ao ataque químico, além de não estarem sujeitos à reação álcali-agregado (RAA) e, a depender do precursor utilizado, podem ter baixo custo.

De maneira geral, o ligante álcali-ativado é um material que pode ser dividido em dois componentes. O primeiro se trata de um material pulverulento, rico em aluminossilicatos, que pode ser definido como precursor e o segundo componente se refere ao ativador, que é uma solução alcalina aquosa de elevado pH (LONGHI, 2015). A composição química e a natureza do precursor são determinantes nas propriedades do ligante obtido, assim como a correta formulação da solução, sendo estas escolhas relativas à aplicação do produto final. Desta forma, Duxson *et al.* (2006) avaliam que os cimentos álcali-ativados, quando bem formulados, podem formar concretos com propriedades químicas e mecânicas superiores aos concretos com cimento Portland.

Os ligantes álcali-ativados podem ser divididos em duas categorias: i) a primeira abrange os cimentos álcali-ativados, compostos por precursores com a presença de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ , sendo ricos neste último e; ii) a segunda categoria, denominada geopolímero, abrange precursores cuja composição é essencialmente formada por aluminossilicatos e possuem um baixo teor de  $\text{CaO}$  (PROVIS, 2014). A Figura 2 apresenta uma classificação dos ligantes de acordo com seu conteúdo de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .

Figura 2. Identificação de ligantes cimentícios em relação à composição de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .

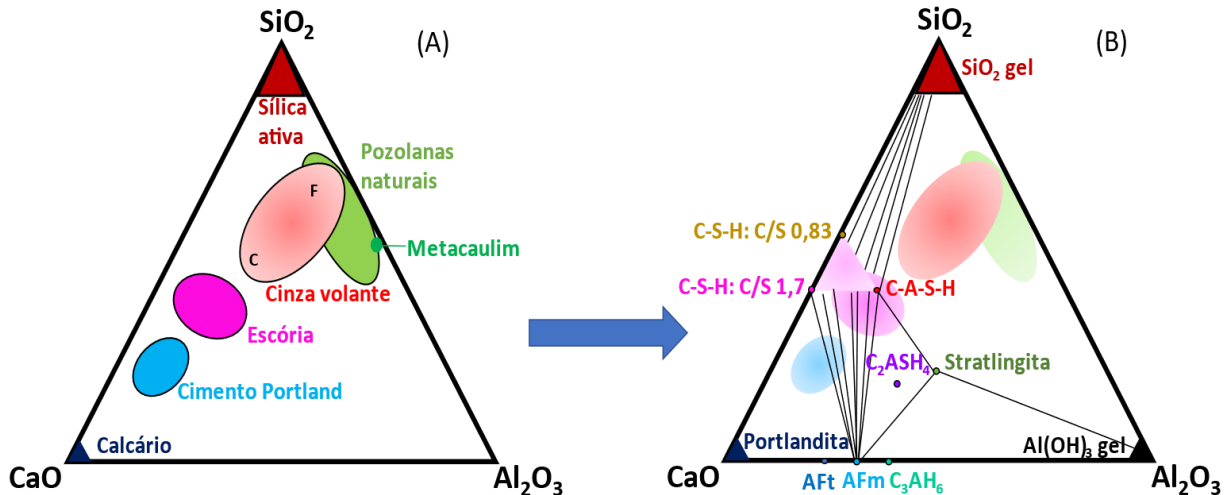


Fonte: (Adaptado de PROVIS e BERNAL, 2014).

Para Provis (2014), a concentração do ativador varia de acordo com a categoria do ligante, os geopolímeros são mais eficientes em concentrações altas (10 a 14 molares), enquanto os ligantes ricos em cálcio são mais reativos em concentrações mais baixas (6 a 8 molares).

Outra particularidade dos ligantes álcali-ativados é pertinente aos seus produtos de reação. Na Figura 3 pode-se observar o diagrama ternário para o sistema  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , descrito por Scrivener e Nonat (2011). Na Figura 3A situam-se os materiais precursores e na Figura 3B alguns produtos formados pela hidratação do cimento Portland e de materiais suplementares utilizados em ligantes geopoliméricos.

Figura 3. Diagramas ternários (A) dos materiais cimentícios e; (B) das fases hidratadas para o sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



Fonte: (Adaptado de SCRIVENER e NONAT, 2011).

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é a principal fase formada na hidratação do cimento Portland. Por apresentar um teor considerável de alumina, a escória, utilizada em cimentos Portland dos tipos CP II-E e CP III, quando em contato com a portlandita gerada na hidratação, forma o silicoaluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H). O uso de materiais que possuem teores de alumina superiores aos de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), tais como metacaulim (MK) e cinza volante (CV), reduz a quantidade dos produtos hidratados com cal ( $\text{CaO}$ ) e aumenta a formação de produtos com sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (LONGHI, 2015).

Analisando o diagrama para estes materiais, observa-se que se existir algum álcali "N" (por exemplo,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) durante a ativação dos mesmos, o produto formado será o N-A-S-H, no caso de geopolímeros (aluminossilicatos), e N-C-A-S-H, no caso de precursor rico em cálcio (SINGH *et al.*, 2015). De acordo com Provis (2014), o gel N-C-A-S-H, formado em precursores ricos em Ca é bastante desordenado, o que também foi evidenciado por Juenger *et al.* (2011), que utilizaram materiais com gel aluminossilicato ou gel geopolimérico (N-A-S-H), tornando as técnicas baseadas em difração insuficientes para a análise de materiais álcali-ativados, sendo necessário, assim, a utilização de técnicas complementares como análises térmicas (TG), ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

No processo de obtenção dos ligantes álcali-ativados, os materiais cimentícios suplementares com propriedades pozolânicas são utilizados como reagentes principais, mas, a evolução da reação é completamente diferente. Na síntese não há reação com a portlandita, porque, a princípio, esta não está presente, mas, sim, a interação do material pozolânico, constituído por aluminossilicatos, com um meio alcalino e, desta forma, não há reação pozolânica no processo de álcali-ativação. O princípio básico da ativação alcalina é o material cimentício suplementar com propriedades pozolânicas sendo ativado alcalinamente para obtenção do geopolímero (AMRAN, 2020).

Os materiais pozolânicos mais utilizados para a produção de matrizes geopoliméricas são a cinza volante e o metacaulim. As cinzas volantes são obtidas pela precipitação eletrostática, ou captação mecânica em filtros, das poeiras contidas na fumaça produzida pela queima de combustível nas centrais termoelétricas a carvão (XING *et al.*, 2019). Já quanto ao metacaulim, trata-se de um aluminossilicato obtido pela calcinação de argilas caulínicas ou caulins de alta pureza, em temperaturas que variam de 600°C a 900°C (BORGES, *et al.*, 2014; MOTA, 2016).

Borges *et al.* (2014), por meio de análise de ciclo de vida, verificaram que o concreto geopolimérico produzido com metacaulim reduz a emissão de CO<sub>2</sub> em 72,4% em comparação ao concreto convencional, sobretudo devido à não emissão de CO<sub>2</sub> no processo de calcinação do metacaulim, além da menor temperatura necessária no processo de calcinação.

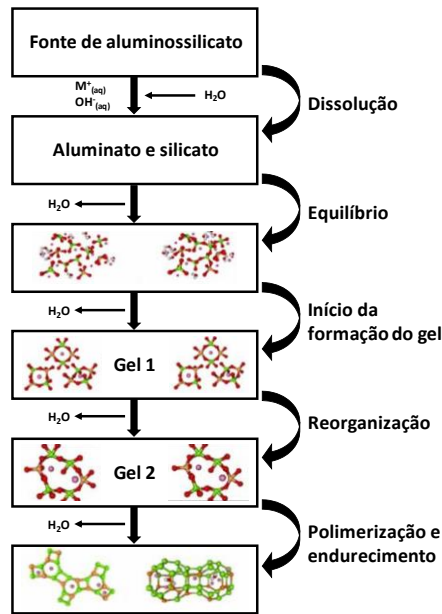
## 2.2. GEOPOLIMERIZAÇÃO

O principal critério para o desenvolvimento de geopolímeros estáveis é que os materiais precursores devem ser altamente amorfos e possuir suficiente conteúdo de sílica reativa, fácil poder de liberação do alumínio e baixa demanda de água (SINGH *et al.*, 2015).

Até o presente momento, a reação exata de geopolimerização não é totalmente compreendida (YUN-MING *et al.*, 2016). No entanto, a maioria dos pesquisadores concorda que a formação de geopolímeros ocorre segundo o modelo conceitual de Glukhosvky, que é dividido em três etapas básicas: dissolução-coagulação, coagulação-condensação e condensação-cristalização (LONGHI, 2015), conforme Figura 4.



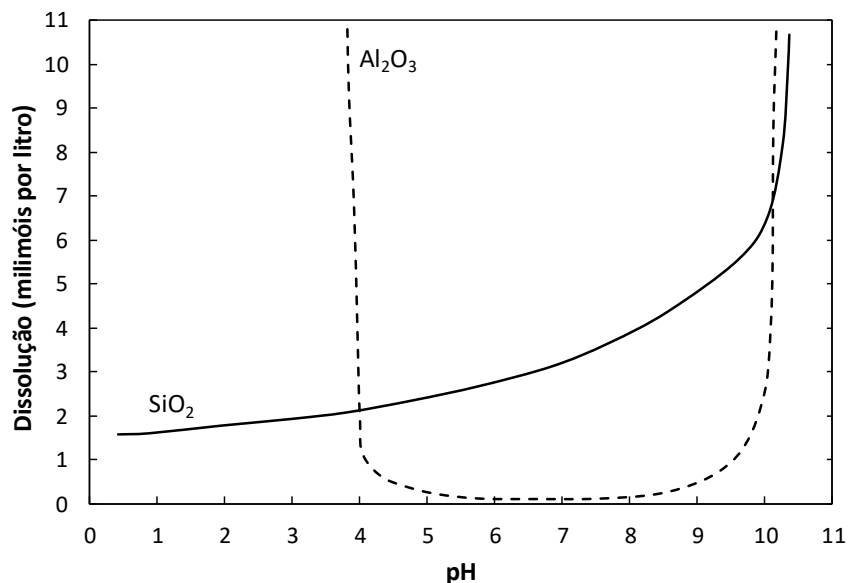
Figura 4. Modelo conceitual de geopolimerização elaborado por Glukhosky em 1959.



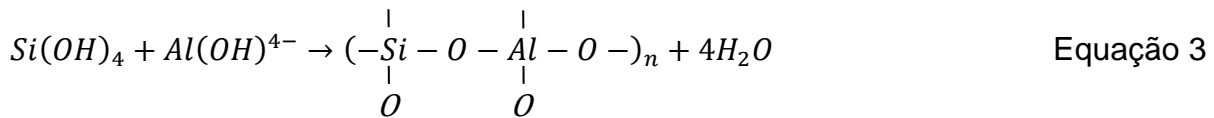
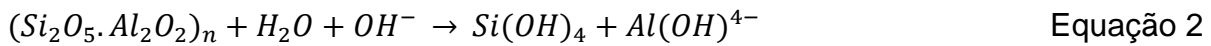
Fonte: (adaptado de DUXSON *et al.*, 2006).

A polimerização ocorre quando os aluminossilicatos reativos são rapidamente dissolvidos e liberam unidades tetraédricas de  $[SiO_4]^{-}$  e  $[AlO_4]^{-}$  na solução (primeira etapa), sendo esta dissolução dos aluminossilicatos potencializada com o aumento do pH, conforme demonstrado na Figura 5. As unidades tetraédricas são ligadas ao precursor polimérico, compartilhando átomos de oxigênio e formando, assim, ligações de Si-O-Al-O poliméricas, conforme as Equações 2 e 3 (SINGH *et al.*, 2015).

Figura 5. Dissolução do  $Al_2O_3$  e do  $SiO_2$  em função do pH.

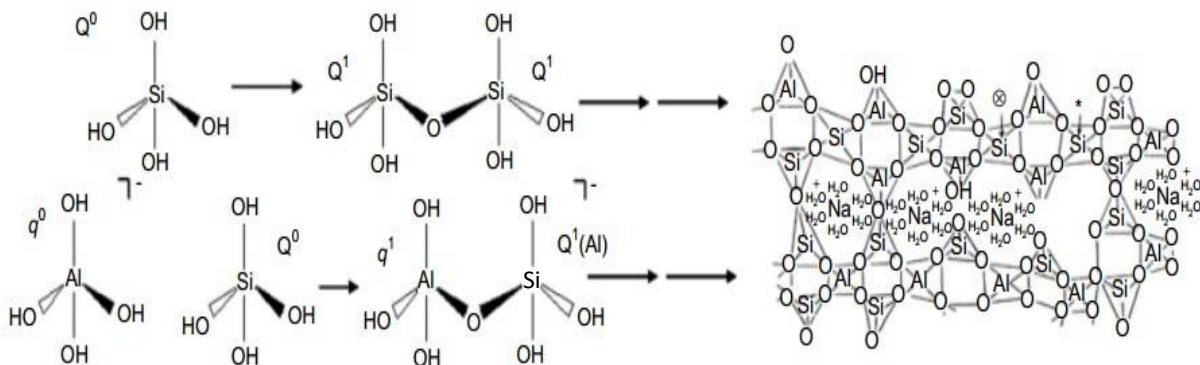


Fonte: (adaptado de MASON, 1966).



A presença de aluminossilicatos dissolvidos na solução resultará na formação de um gel (condensação - segunda etapa), que posteriormente formará ligações em rede, resultando na formação de estruturas bi e tridimensionais via ligações de hidrogênio (SHARP, MACPHEE e GARTNER, 2010). Essas ligações acabam por liberar água, justificando a classificação dos geopolímeros como polímeros formados por policondensação (Figura 6).

Figura 6. Representação esquemática da condensação de monômeros em solução para produção de ligações bidimensionais e tridimensionais

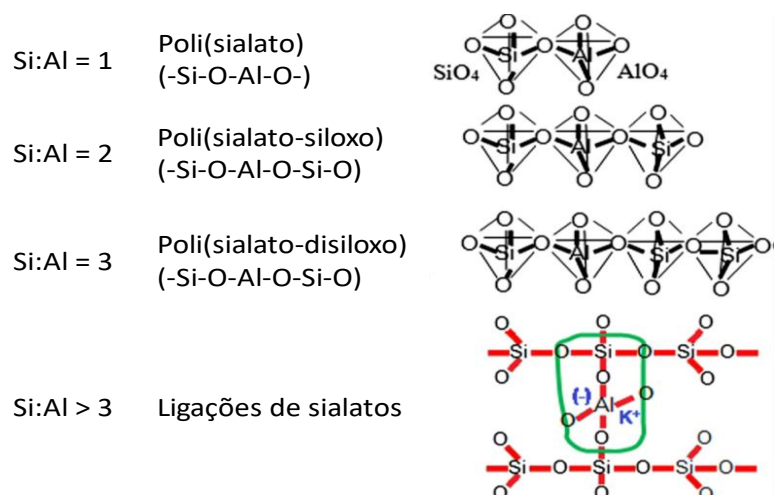


Fonte: (SHARP, MACPHEE e GARTNER, 2010).

A última etapa, que se refere à solidificação ou cristalização, ocorre com a formação de produtos similares às zeólitas, a partir da evaporação da água. Duxson *et al.* (2005) afirmam que o endurecimento só ocorre quando o gel formado é completamente condensado, apresentando porosidade distribuída e uniforme.

A terminologia proposta para a estrutura do geopolímero os classifica em três formas básicas, a depender das suas relações Si/Al: poli(sialato), poli(sialato-siloxo) e o poli(sialato-disiloxo) (YUN-MING *et al.*, 2016), conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7. Estruturas dos geopolímeros de acordo com suas relações Si/Al



Fonte: (Adaptado de YUN-MING *et al.*, 2016).

Yun-ming *et al.* (2016) resumiram os precursores utilizados, relações molares e seus resultados de resistência mecânica, obtidos por diversos pesquisadores, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Resumo dos índices molares de óxidos encontrados na literatura.

Pesquisadores	Material precursor	Relações molares			Resistência à compressão (MPa)
		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	
De Silva <i>et al.</i>	Metacaulim	3-3,81	1,00	13,60	22,0 (3 dias)
Fletcher <i>et al.</i>	Metacaulim	16,00	5,00	10,80	10,9 (1 dia)
Stevenson and Sago-Crentsil	Metacaulim	3,90	1,20	12,00	47,0 (2h)
Lizcano <i>et al.</i>	Metacaulim	3,00	1,00	10,00	34,0 (1 dia)
Kong <i>et al.</i>	Metacaulim	3,08	0,42	-	45,0 (3 dias)
Rowles and O'Connor	Metacaulim	5,00	1,29	18,01	64,0 (7 dias)
Subaer and van Riessen	Metacaulim	3,00	0,60	10,00	86,0 (7 dias)
Kani and Allahverdi	Pozolana natural	6,00	0,92	8,50	45,0 (28 dias)
Latella <i>et al.</i>	Metacaulim	4,00	1,00	7,20	70,0 (10 dias)
Yunsheng <i>et al.</i>	Metacaulim	5,50	1,00	7,00	34,9 (28 dias)
Barbosa <i>et al.</i>	Metacaulim	3,30	0,83	10,00	49,0 (3 dias)
Heah <i>et al.</i>	Caulim	3,28	0,92	14,61	6,0 (180 dias)
Kamalloo <i>et al.</i>	Metacaulim	3,6-3,8	1-1,20	10-11	80,0 (7 dias)

Fonte: (Adaptado de Yun-Ming *et al.*, 2016).

Como pode ser observado na Tabela 1, as relações molares dos óxidos de silício/alumínio e sódio/alumínio governam a reação de geopolimerização, sendo o comportamento mecânico fortemente influenciado por estas relações molares. Segundo Cilla, Colombo e Morelli (2014), os geopolímeros podem ter aplicações em diversos setores industriais, a depender da razão atômica Si/Al. Duxson *et al.* (2005) verificaram que a ativação de metacaulim com relações Si/Al inferiores a 1,4 geravam pastas com grande porosidade interconectada, enquanto que relações superiores a 1,65 apresentaram pequenos poros distribuídos.

Em um sistema geopolimérico, o sódio (Na) é advindo das soluções alcalinas (hidróxidos e silicatos alcalinos), o silício (Si) vem dos precursores e das soluções de silicatos, enquanto que o alumínio (Al) é proveniente exclusivamente dos materiais precursores (YUN-MING *et al.*, 2016).

Davidovits (2011) sugere as seguintes relações molares como forma de se garantir durabilidade e resistência mecânica em geopolímeros produzidos a partir de metacaulim:

$$0,20 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,48$$

$$3,30 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,50$$

$$0,80 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,60$$

A depender do ativador alcalino utilizado, os íons  $\text{Na}^+$  podem ser substituídos por  $\text{Li}^+$  ou  $\text{K}^+$  e, quanto ao conteúdo de água na mistura, a relação  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  deve variar entre 10 e 25.

Outro fator importante é a cura, influenciada pela temperatura e pela umidade. A temperatura é fundamental para acelerar as reações de dissolução dos aluminatos e dos silicatos e, conseqüentemente, prover incrementos à resistência mecânica em curtos períodos de tempo (RODRÍGUES, 2012). Uma elevada umidade evita a perda de água, enquanto as reações ainda estão por ocorrer.

Davidovits (2011) recomenda uma temperatura de cura entre 30°C e 90°C, por um período mínimo de 6 horas e máximo de 96 horas. Granizo, Palomo e Fernandez-Jimenez (2014) estudaram a cura de geopolímeros entre as temperaturas de 25°C e 85°C, concluindo que a temperatura mais alta conferiu maior grau de reação e, portanto, melhor dissolução de aluminossilicatos nas primeiras idades de cura. Já

Criado, Palomo e Fernandez-Jimenez (2005) verificaram o aumento no desempenho mecânico em amostras curadas com umidade superior a 90% se comparadas a amostras curadas com umidade entre 40% e 50%.

### 2.3. DURABILIDADE

A utilização de geopolímeros vem se intensificando nos últimos anos, e, apesar de ser um promissor ligante alternativo, ainda há resultados inconclusivos quanto a alguns aspectos da durabilidade deste tipo de matriz.

Segundo Provis (2017), este tipo de matriz possui boa durabilidade ao ataque ácido e a ambientes ricos em sulfatos, entretanto, ainda não se tem dados conclusivos a respeito da carbonatação e ciclagem gelo-degelo. Já para Lahoti *et al.* (2018) este tipo de ligante possui elevada estabilidade às altas temperaturas, não sofrendo decomposição de suas fases aglutinantes.

No que diz respeito à reação álcali-agregado (RAA), os resultados indicam que os geopolímeros expandem menos do que os concretos convencionais (SINGH e MIDDENDORF, 2020).

Em relação ao concreto armado, um dos materiais mais utilizados no mundo, o aumento de sua durabilidade significa ganhos econômicos e ambientais para todos os países. No que concerne aos agentes que afetam a vida útil das estruturas de concreto armado, podem-se citar as variações extremas de temperatura, além da presença de dióxido de carbono, íons cloro, sulfatos, entre outros.

Os íons cloro estão entre os agentes que mais causam preocupação, já que boa parte da população do país se concentra nas costas marítimas. Em contato com a armadura, o cloro a despassa, levando à corrosão, que pode ser definida como um processo de deterioração do material devido à ação química ou eletroquímica do meio ambiente, resultando em perda de massa do material (HELENE, 2018). No mecanismo de corrosão devido à ação de íons cloro, têm-se a formação de micropilhas, em que os pites constituem as zonas anódicas, e o filme passivador, a superfície catódica (BAROGHEL-BOUNY, CAPRA, LAURENS, 2014).

Com isso, é fundamental estabelecer os mecanismos de difusão dos íons cloro em matrizes geopoliméricas, por meio de ensaios de migração de cloretos, além do tempo de iniciação e taxa da corrosão do aço presente neste tipo de matriz.

Os resultados de difusão de cloretos para os concretos geopoliméricos abordados na literatura são controversos. Noushini *et al.* (2020), verificaram que o concreto geopolimérico (à base de cinza volante) apresentava menor poder de fixação de cloretos e maior coeficiente de difusão em relação ao concreto convencional. Já Ismail *et al.*, (2013) obtiveram resultados contrários. Vale destacar que os trabalhos de durabilidade presentes na literatura englobam, na maioria dos casos, geopolímeros à base de cinza volante, não apresentando dados expressivos para geopolímeros produzidos com metacaulim como precursor.

Além disso, ainda não se tem parâmetros que definam uma boa durabilidade dos concretos geopoliméricos, tais como ocorre com os concretos produzidos com cimento Portland, quanto à resistividade elétrica, coeficientes de difusão, entre outros, que classificam e indicam sua qualidade.

Quanto às variações extremas do clima, no que tange às temperaturas negativas, tem-se a ciclagem gelo-degelo, responsável por problemas de deterioração em estruturas produzidas com cimento Portland em países de clima frio e quando utilizados em frigoríficos. O mecanismo de degradação se dá pelo aumento de tensões internas causadas pela expansão da água, presente no interior do concreto, ao se congelar.

### **2.3.1. Corrosão das Armaduras de Concreto Armado**

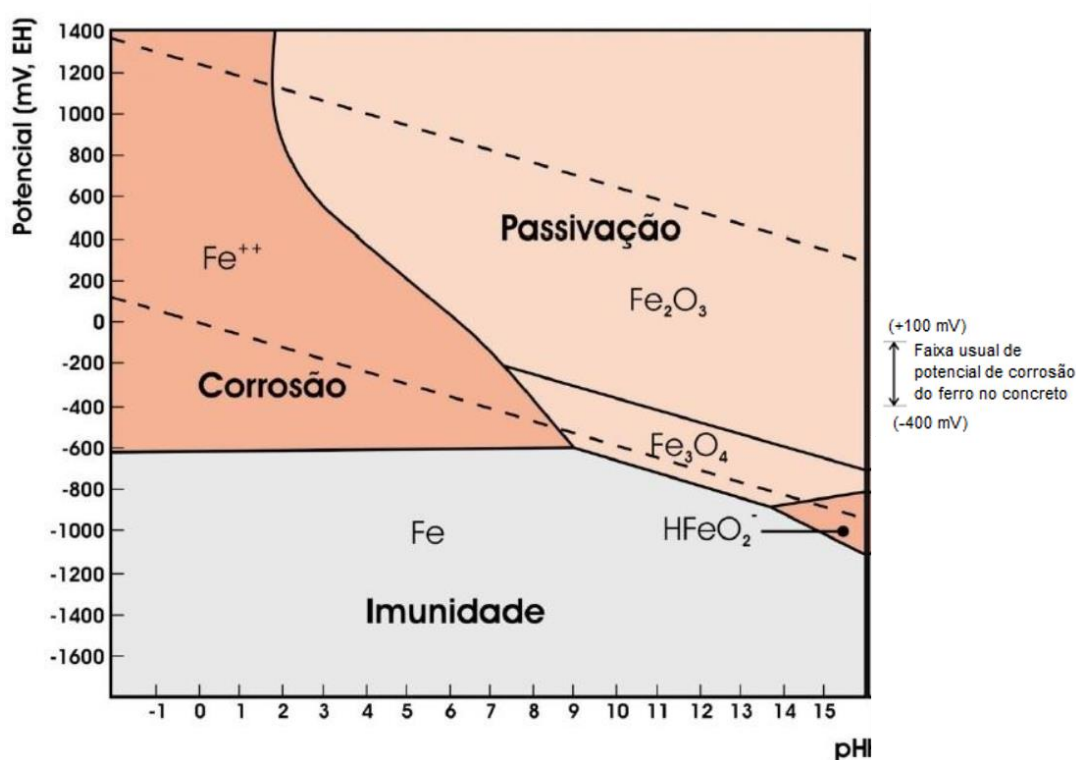
A corrosão da armadura é uma das principais causas de desconforto, risco de acidentes e custos de recuperação de estruturas de concreto armado. Dentre as principais causas da ocorrência da corrosão do aço estão a ação dos cloretos e do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Estes dois mecanismos de corrosão serão discutidos nos tópicos subsequentes.

#### **2.3.1.1. Carbonatação**

A carbonatação causa a diminuição do pH da solução existente nos poros do concreto de cimento Portland, ocasionada pela exposição ao gás  $\text{CO}_2$ , que converte a portlandita,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , composto que confere alta alcalinidade à matriz cimentícia, em carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$  (RIBEIRO, 2018). A carbonatação ocorre por meio de reações de neutralização, por ação, particularmente, do dióxido de carbono, que transforma compostos hidratados em carbonatos (RIBEIRO, 2018).

A princípio, a carbonatação é benéfica para o concreto, uma vez que o principal produto da reação, o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), é mais resistente e possui um volume maior do que a portlandita, garantindo um melhor preenchimento de poros e refinando a matriz cimentícia. Porém, o pH de estabilização do carbonato de cálcio se situa entre 7 e 8 (SINGH e SINGH, 2016), o que leva a armadura presente no interior do concreto a sair do seu estado de passivação, conforme pode ser visto no diagrama de Pourbaix, apresentado na Figura 8.

Figura 8. Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema ferro-água a 25 °C.

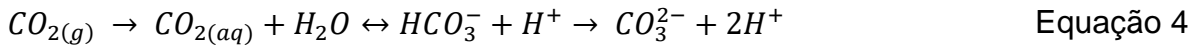


Fonte: (Adaptado de RIBEIRO, 2018).

Segundo Montemor *et al.* (2002), o mecanismo de carbonatação tem início com a difusão do  $\text{CO}_2$  gasoso para o interior do concreto, conforme Equação 4, sendo, então, dissolvido na solução dos poros, em ácido carbônico, que é dissociado em íons carbonatos.

Simultaneamente, íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , advindos da dissolução do hidróxido de cálcio, são disponibilizados, como pode ser observado na Equação 5. Assim, os íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) reagem com os íons  $\text{Ca}^{2+}$ , dando origem ao carbonato de cálcio (Equação 6), que possui baixa solubilidade e se precipita dentro dos poros, formando

uma barreira ao progresso da carbonatação (MONTEMOR *et al.*, 2002; RIBEIRO, 2018).



Os fatores que influenciam na carbonatação e na velocidade com que esta ocorre são: relação água/cimento, interconectividade da rede de poros, umidade relativa, tipo de cimento, cura, presença de fissuras e trincas, entre outros (FIGUEIREDO, 2005; RIBEIRO, 2018).

O mecanismo da carbonatação em geopolímeros ou materiais álcali-ativados ainda não é totalmente entendido, entretanto, alguns dos seus mecanismos físicos e químicos podem ocorrer em duas etapas. A primeira etapa corresponde à carbonatação da solução presente nos poros (essencialmente NaOH não reagido), promovendo a redução do pH do meio além da formação de carbonatos de sódio. Já na segunda etapa, ocorre a descalcificação dos compostos ricos em cálcio (o que não ocorre em geopolímeros), principalmente o C-A-S-H, já que neste sistema não se forma a portlandita (BERNAL *et al.*, 2012; BERNAL *et al.*, 2013).

Os geopolímeros, por serem obtidos de fontes com baixos teores de cálcio, apresentam menos produtos de reação contendo cálcio, normalmente com teores abaixo de 10%, ficando, conseqüentemente, menos susceptíveis à carbonatação (GARCIA-LODEIRO, PALOMO e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015).

Assim, a segunda etapa da carbonatação dos geopolímeros não se dá a partir do mesmo mecanismo que se sucede nos ligantes álcali-ativados com alto teor de cálcio. Todavia, Pouhet e Cyr (2016) verificaram que a carbonatação nos geopolímeros pode ocorrer da seguinte maneira:

- Fase 1: carbonatação quase que total da solução contida nos poros, durante as primeiras duas semanas de exposição ao CO<sub>2</sub>, levando à formação do carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), com um pH próximo de 12.
- Fase 2: evolução do equilíbrio das fases entre o carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e o bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>), resultando na formação de mais



bicarbonato de sódio, além da estabilização do pH em valores próximos de 10,5, sem haver alterações evidentes entre seis meses e um ano.

### 2.3.1.2. Ação dos Cloretos

A presença de cloretos no concreto, advindos da água do mar, da atmosfera marinha, de aditivos aceleradores de pega que contenham  $\text{CaCl}_2$ , de água ou agregados contaminados ou de poluentes industriais, é uma das principais causas de corrosão das armaduras de concreto armado (ALMEIDA e SALES, 2018).

Na presença de cloretos, o filme passivador pode ser destruído mesmo em valores de pH superiores a 11,5 e pequenas quantidades são necessárias para despassivar a armadura, estando relacionadas à quantidade de hidróxidos disponíveis nas soluções presentes nos poros do concreto. A manutenção do filme passivador depende do equilíbrio entre a alcalinidade (verificada pela quantidade de íons  $\text{OH}^-$ ) e a acidez (verificada pela quantidade de íons  $\text{Cl}^-$ ). Desta forma, a relação entre íons cloro e íons hidroxila controla a taxa de corrosão por pites (MEHTA e MONTEIRO, 2014; ALMEIDA e SALES, 2018). Segundo estudos realizados por Hausmann (1967), para relações molares  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  superiores a 0,6, o filme passivador se torna permeável ou instável, deixando a armadura, portanto, desprotegida contra a corrosão.

O mecanismo de corrosão devido aos íons cloro é diferente do processo de corrosão ocasionado pela carbonatação, visto que a corrosão em armaduras não acontece apenas de maneira generalizada, mas, também, por pites. Como já abordado anteriormente, no mecanismo de corrosão devido à ação de cloretos, têm-se a formação de micropilhas, em que os pites constituem as zonas anódicas, e o filme passivador, a superfície catódica (BAROGHEL-BOUNY, CAPRA e LAURENS, 2014).

O mecanismo de corrosão devido à ação destes íons ainda não é totalmente compreendido. A teoria mais aceita sugere que a presença dos íons cloro ocasiona uma desestabilização da camada passivadora, ao reagir com o ferro e formar o hidróxido de ferro (Equações 7 e 8). Neste processo, os cloretos não são consumidos, ficando disponíveis, portanto, para continuar a reagir.

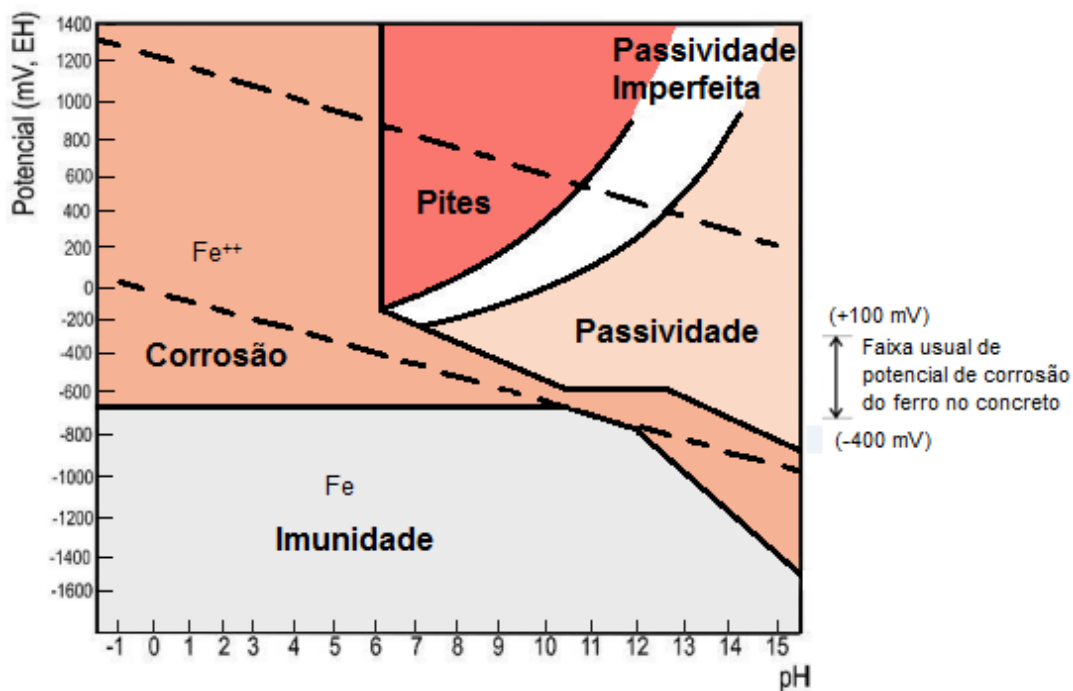


Os íons cloro podem estar presentes no concreto nas seguintes formas: livres, adsorvidos à superfície dos poros ou quimicamente ligados ao  $C_3A$  e ao  $C_4AF$  (formando o cloro-aluminato ou sal de Friedel) nos concretos compostos com cimento Portland, sendo os cloretos livres a principal causa da destruição da camada passivadora do aço.

Diversos aspectos influenciam a probabilidade de ocorrência de corrosão devido à ação dos íons cloro. Uma diminuição na relação água/cimento do concreto e/ou da umidade relativa do concreto, um aumento da resistividade e/ou na espessura de revestimento, além do uso de adições minerais e a utilização de inibidores tendem a dificultar a ocorrência da corrosão.

A influência dos íons cloro na despassivação da armadura do concreto armado pode ser observada pela alteração no diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água com presença de cloretos (Figura 9).

Figura 9. Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água, com cloretos, a 25°C.



Fonte: (Adaptado de RIBEIRO, 2018).

Neste diagrama, observa-se uma diminuição na região de passividade em relação ao diagrama de Pourbaix sem a presença de cloretos (Figura 8). Esta redução se deve à presença das regiões de corrosão por pites e de passividade imperfeita que ocorrem devido à presença desses íons. A partir deste diagrama, observa-se,

também, que a corrosão pode ocorrer para todos os valores de pH, inclusive entre 8,5 e 14, faixa de passividade ou imunidade para o sistema ferro-água sem íons cloro.

Os estudos que focam na avaliação da permeabilidade de íons cloro em materiais álcali-ativados e geopolímeros são incipientes. Entretanto, sabe-se que estes materiais apresentam baixa permeabilidade quando comparados ao cimento Portland, nas mesmas condições experimentais (BERNAL e PROVIS, 2014). Sistemas com altos teores de cálcio têm como resultado o produto primário C-A-S-H, que é menos poroso do que o N-A-S-H, formado nos geopolímeros. Assim sendo, a porosidade é um fator mais importante no controle da difusão de cloretos em sistemas com alto teor de cálcio do que em ligantes geopoliméricos.

Porém, como há uma diferença química entre os ligantes com alto e baixo teor de cálcio (maior ou menor presença de aluminatos), há também diferença entre suas soluções presentes nos poros. Nos geopolímeros foi observado que o produto formado nos seus poros desempenha um papel mais importante no controle da penetração de cloretos do que sua estrutura porosa (SHI, 1996; ISMAIL *et al.*, 2013).

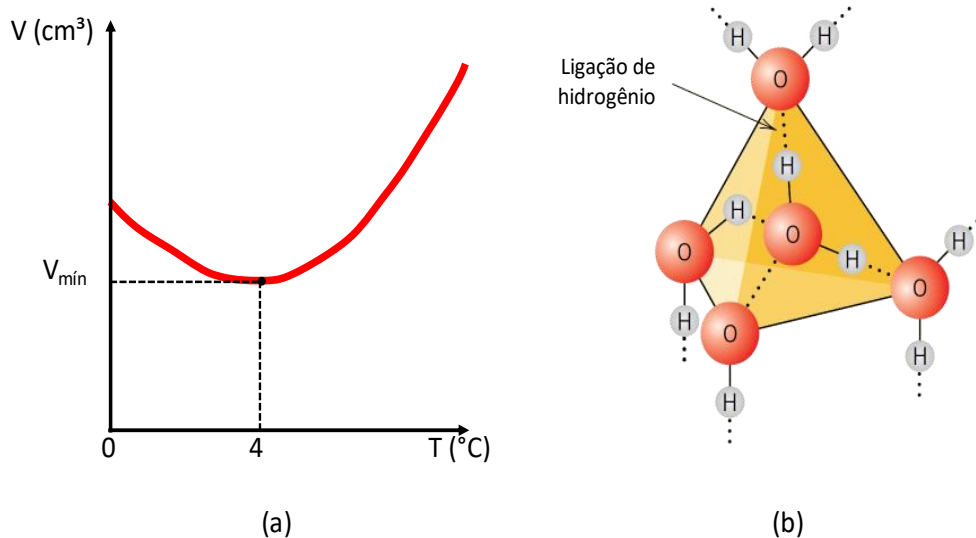
### **2.3.2. Resistência a Ciclos Gelo-Degelo**

Os líquidos sofrem dilatação e contração da mesma forma que os sólidos, ou seja, de maneira uniforme. Entretanto, a água se comporta de uma maneira diferente, pois, em uma temperatura entre 0°C e 4°C ocorre um fenômeno inverso ao natural e esperado, conforme pode ser observado na Figura 10a.

Para explicar essa particularidade da água, é necessário analisar sua estrutura atômica. Ao se resfriar de 4°C a 0°C, as moléculas de água interagem entre si de uma forma ordenada para formar as pontes de hidrogênio, ou seja, cada uma delas pode se ligar somente a quatro outras moléculas vizinhas, cujos centros, como resultado dessa união, formam um tetraedro e a união destes, o retículo cristalino. Tal ordenação cria espaços vazios entre os átomos (Figura 10b), provocando, assim, um aumento do volume externo (CALLISTER e RETHWISCH, 2016).

Já no aquecimento de 0°C a 4°C, ocorre o rompimento das interações moleculares (ligações de hidrogênio) e, por consequência, as moléculas passam a ocupar os vazios existentes, provocando, assim, uma contração.

Figura 10. (a) Variação de volume da água em função da temperatura; (b) Retículo cristalino do gelo.



Fonte: (adaptado de CALLISTER e RETHWISCH, 2016).

### 2.3.2.1. Ação dos Ciclos de Gelo-Degelo

Apesar destes fenômenos não serem tão comuns na maior parte do Brasil, eles são importantes em regiões onde são observadas baixas temperaturas no inverno ou em locais que utilizam a tecnologia do frio como sistemas de armazenamento de alimentos. Os efeitos destes fenômenos sobre o comportamento do concreto dependerão do seu estágio de endurecimento, microestrutura e das condições específicas do ambiente, em particular do número de ciclos de gelo-degelo, da velocidade de congelamento e da temperatura mínima atingida (MEHTA e MONTEIRO, 2014; BERTOLINI, 2010).

Quando ocorre congelamento antes do endurecimento, a hidratação do cimento é paralisada, sendo retomada após o descongelamento, sem, no entanto, perder sua resistência (LIMA, 2008). Porém, se o congelamento ocorrer após o endurecimento do concreto, sem que ele tenha atingido sua resistência final, haverá perdas significativas de resistência. Quando o concreto endurecido é exposto a baixas temperaturas, a água retida nos poros capilares congela e expande. Ao descongelar, verifica-se uma expansão nos poros, que aumenta com a sucessão de ciclos, causando uma pressão de dilatação que provoca fissuração no concreto e, conseqüentemente, sua deterioração (BERTOLINI, 2010; LIMA, 2008).

Os danos mais comuns por congelamento no concreto são a fissuração e o destacamento, causados pela expansão progressiva da matriz da pasta de cimento por repetidos ciclos de gelo-degelo. Lajes de concreto expostas a congelamento e degelo, na presença de umidade e produtos químicos para degelo, são suscetíveis a descascamento (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Desta forma, o fenômeno de gelo-degelo não provoca corrosão da armadura no concreto armado, porém, a degradação do concreto de cobrimento por meio de fissuras e destacamentos, favorece a entrada de agentes agressivos como cloretos e dióxido de carbono.

#### 2.3.2.2. Ação do Congelamento na Pasta de Cimento Endurecido

O concreto, por ser um material poroso, capaz de armazenar água que, ao congelar, aumenta o volume e movimenta-se por seus capilares, gera elevadas pressões em suas paredes (LIMA e LIBORIO, 2009), causando a perda de durabilidade do mesmo.

Quando a água começa a congelar em uma cavidade capilar, o aumento de volume que acompanha seu congelamento requer uma dilatação da cavidade igual a 9% do volume da água congelada ou à saída do excesso de água através das fronteiras do material, ou um pouco de cada efeito. Com isso, são geradas tensões de tração capazes de provocar fissuras ou descolamentos do concreto, até atingir sua completa desagregação (ZENG *et al.*, 2014; SHANG, 2013).

O congelamento da água presente nos poros do concreto ocorre de forma gradual, e o resfriamento das zonas mais internas é demorado, devido à baixa condutibilidade térmica do concreto (BERTOLINI, 2010; LIMA e LIBORIO, 2009). Além disso, o tamanho dos poros, a concentração de íons dissolvidos na solução ainda líquida e o efeito da tensão superficial fazem com que o congelamento se inicie nos poros maiores e, pouco a pouco, se estenda aos poros menores, já que quanto maior a dimensão dos poros, maior a temperatura de congelamento da água nele contida. Estima-se que a água nos poros de gel (microporos) não congele em temperaturas superiores a  $-78^{\circ}\text{C}$ , portanto, na prática, não há formação de gelo nos mesmos (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Com relação ao concreto geopolimérico, os resultados da literatura são poucos e não estão consolidados. Pilehvar *et al.* (2019) verificaram que a distribuição de poros

na microestrutura dos geopolímeros promoviam uma maior resistência aos ciclos de gelo-degelo em comparação ao concreto convencional, contudo, Zhao *et al.* (2019), notaram um desempenho inferior aos ciclos de gelo-degelo para os concretos geopoliméricos.

A literatura classifica como sendo três os fenômenos causadores da deterioração do concreto quando submetido a baixas temperaturas sendo eles: a pressão hidráulica, a pressão osmótica e o efeito capilar (BERTOLINI, 2010; BASHEER e CLELAND, 2006), que serão discutidos nas sessões subsequentes.

#### *a) Pressão Hidráulica*

Quando a água começa a congelar na cavidade do capilar, o aumento de volume, devido à formação do gelo, obriga a movimentação da quantidade excedente para as capilaridades ou cavidades mais próximas. Este movimento migratório é como uma bomba e causa uma pressão nas paredes dos capilares, conhecida como hidráulica ou hidrostática. A magnitude da pressão depende da distância de uma “fronteira de escape” (distância que a água tem que percorrer para aliviar a pressão), da permeabilidade do material que se interpõe, e da taxa de congelamento (BASHEER e CLELAND, 2006). Quando esta pressão é suficientemente elevada para deformar o gel circundante para além do seu limite elástico ou de sua resistência à tração, irá causar dano permanente (SATISH, 2001; SHANG, SONG e OU, 2009).

Quanto maior a distância que a água deve percorrer para aliviar a pressão, maior será a pressão hidrostática; assim, para evitar o desenvolvimento da pressão de ruptura, as cavidades do capilar precisam estar próximas. Estas fronteiras não devem ter distâncias maiores que 80  $\mu\text{m}$  ou 100  $\mu\text{m}$  (SATISH, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

#### *b) Pressão Osmótica*

A água nos capilares não é pura, contendo várias substâncias solúveis, como álcalis, cloretos e hidróxidos de cálcio. As soluções congelam a temperaturas mais baixas do que a água pura e, geralmente, quanto maior a concentração de um sal em uma solução, mais baixo o ponto de congelamento.

Na medida em que o congelamento evolui nos capilares, os íons concentram-se na solução restante, o que leva à existência de gradientes de concentrações salinas

locais entre capilares e poros do gel, gerando a pressão osmótica, que, se for maior que a resistência do concreto, provoca a sua fissuração. Há, também, uma contribuição do transporte de água dos poros menores para o gelo já formado nos poros maiores, onde essa água adicional também congela, aumentando a quantidade de gelo e, conseqüentemente, a pressão (BERTOLINI, 2010).

### *c) Efeito Capilar*

O efeito capilar envolvendo a migração de água, em larga escala, de pequenos poros para grandes cavidades é considerado, também, como causa da expansão em corpos porosos. A água rigidamente presa pelo C-S-H (silicato de cálcio hidratado) na pasta de cimento não pode rearranjar-se para formar gelo no ponto de congelamento normal da água porque sua mobilidade é muito limitada. Geralmente, quanto mais rigidamente a água é presa, mais baixo será o ponto de congelamento. Existem três tipos de água que são fisicamente mantidas na pasta de cimento: a água capilar em pequenos capilares (10 a 50 nm), a água adsorvida em poros de gel e a água entre camadas na estrutura do C-S-H (SATISH, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Quando uma pasta de cimento saturada é submetida a condições de congelamento, a água em cavidades grandes torna-se gelo enquanto a água nos poros de gel continua a existir na fase líquida, em um estado super-resfriado. Isto cria um desequilíbrio termodinâmico entre a água congelada nos capilares, que adquire um estado de baixa energia, e a água super-resfriada nos poros de gel, que está em um estado de alta energia. A diferença de entropia entre o gelo e a água super-resfriada força esta última a migrar aos locais de energia mais baixa (grandes cavidades), onde ela pode congelar. Esta nova quantidade de água dos poros de gel, que migra e aumenta o volume de gelo nos capilares, pode chegar a um ponto em que qualquer tendência subsequente da água super-resfriada fluir em direção às regiões contendo gelo, causaria pressões internas e expansão do sistema (SATISH, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Durante a ação de congelamento da pasta de cimento, a tendência à expansão de certas regiões é balanceada por outras regiões que sofrem contração, devido, por exemplo, à perda de água absorvida do C-S-H, além da contração térmica natural dos materiais. O efeito em um corpo é, obviamente, o resultado das duas tendências opostas.

### 2.3.3. Reação Álcali-Agregado (RAA)

A reação álcali-agregado (RAA) é uma reação química que se desenvolve entre certos minerais reativos encontrados no agregado (algumas formas de sílica amorfa como a opala e de natureza dolomítica) e os álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) e íons hidroxila presentes na pasta de cimento, na presença de água (ALMEIDA e SALES, 2018).

Como produto dessa reação, tem-se a formação de um gel expansivo, que passa a ocupar os poros do concreto. Na presença da água, esse gel exerce pressões hidráulicas, provocando elevadas expansões e tensões internas que dão origem a fissuras e trincas, acompanhadas de eflorescências na superfície do concreto (RIBEIRO, 2018 (b)).

Para que ocorra a RAA são necessários três fatores: i) a presença de fases reativas no agregado; ii) concentração suficiente de hidróxidos alcalinos na solução dos poros do concreto; e iii) umidade suficiente.

Os álcalis presentes no cimento Portland, expressos na forma de óxidos de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) e sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) em teores superiores a 0,6% ou entre 3 e 5  $\text{kg/m}^3$  são suficientes para a ocorrência de uma RAA proeminente (MEHTA e MONTEIRO, 2014; RIBEIRO, 2018 (b)).

Quando a presença de íons hidroxila nos interstícios da matriz cimentícia é alta, cria-se um meio fortemente alcalino (pH entre 12,5 e 13,5) suficiente para solubilizar a sílica amorfa presente no agregado. A reação álcali-agregado passa, então, a depender da disponibilidade dos álcalis no meio, que podem ser incorporados ao concreto pelos aditivos e/ou adições, cimentos ou agregados contaminados por sal ou água do mar, ou presentes na própria composição do cimento (THOMAS, 2011).

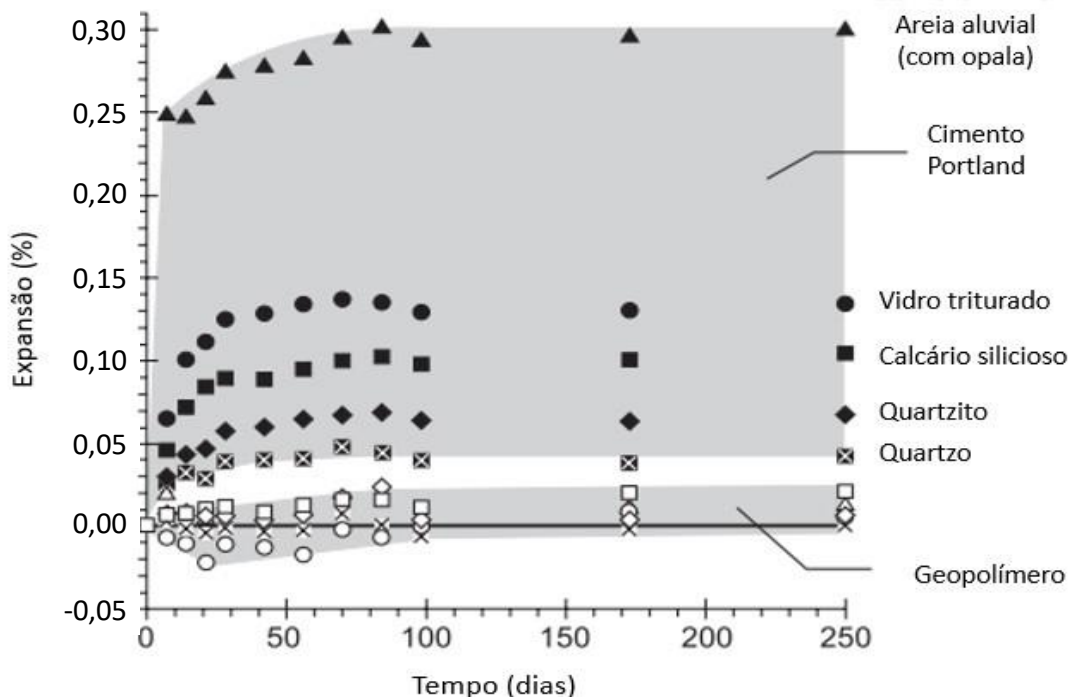
Ademais, outros fatores agem como catalisadores à reação álcali-agregado como elevadas temperaturas, superfície específica dos agregados e umidade relativa entre 80% e 85%, com expansão exponencial para umidades acima de 80% (REIS e SILVA, 1997).

Embora não haja muitos dados científicos sobre o impacto da reação álcali-agregado nos geopolímeros e materiais álcali-ativados, os poucos resultados existentes apontam que estes materiais são pouco afetados pela RAA, apresentando-se inócuo na maioria dos casos. Cyr e Pouhet (2015) estudaram a reação álcali-agregado em geopolímeros obtidos a partir da ativação do metacaulim com silicato de



sódio industrializado, comparado com cimento Portland simples, sem adições, com relação água/cimento (a/c) de 0,5, conforme pode ser observado na Figura 11.

Figura 11. Expansão de argamassas com cimento Portland e metacaulim álcali-ativado à temperatura de 60°C.



Fonte: (Adaptado de CYR e POUHET, 2015).

Foram utilizados quatro tipos diferentes de agregados reativos (quartzito, calcário silicioso, vidro triturado e areia aluvial com opala) e um não reativo (quartzo) em cada mistura, submetidos ao ensaio durante 250 dias, à 60°C. O geopolímero apresentou expansões desprezíveis (entre -0,02% e 0,03%) para todos os agregados testados, enquanto que as misturas contendo cimento Portland apresentaram expansões que variaram entre 0,04% e 0,3%.

### 2.3.4. Técnicas de Avaliação da Durabilidade do Concreto Armado

#### 2.3.4.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica poderosa de caracterização que é largamente utilizada em diversos campos como energia, eletrocatalise e medicina (RUPP *et al.*, 2017; CIUCCI, 2019). Além disso, dois fatores

tornam a EIE especialmente atraente: primeiro, os dados da EIE podem ser usados para obter propriedades físico-químicas, como taxas de reação química e coeficientes de difusão de características microestruturais do sistema eletroquímico analisado. Em segundo lugar, a implementação de um experimento de EIE é relativamente simples (CIUCCI, 2019), apesar de a análise muitas vezes ser complexa.

A espectroscopia de impedância eletroquímica resume-se em impor um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) a um eletrodo (armadura de aço) introduzido num eletrólito (concreto) (RIBEIRO e ABRANTES, 2016). A técnica pressupõe, então, que um determinado circuito elétrico mais ou menos elaborado pode representar o comportamento do aço inserido no interior do concreto (RIBEIRO e CUNHA, 2018).

Ademais, a impedância de um circuito elétrico caracteriza o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo, sendo uma técnica que trabalha no domínio de frequência. O conceito elementar da EIE é que uma interface pode ser visualizada como uma associação de elementos de circuito elétricos passivos: capacitância, resistência e indutância (RIBEIRO e CUNHA, 2018).

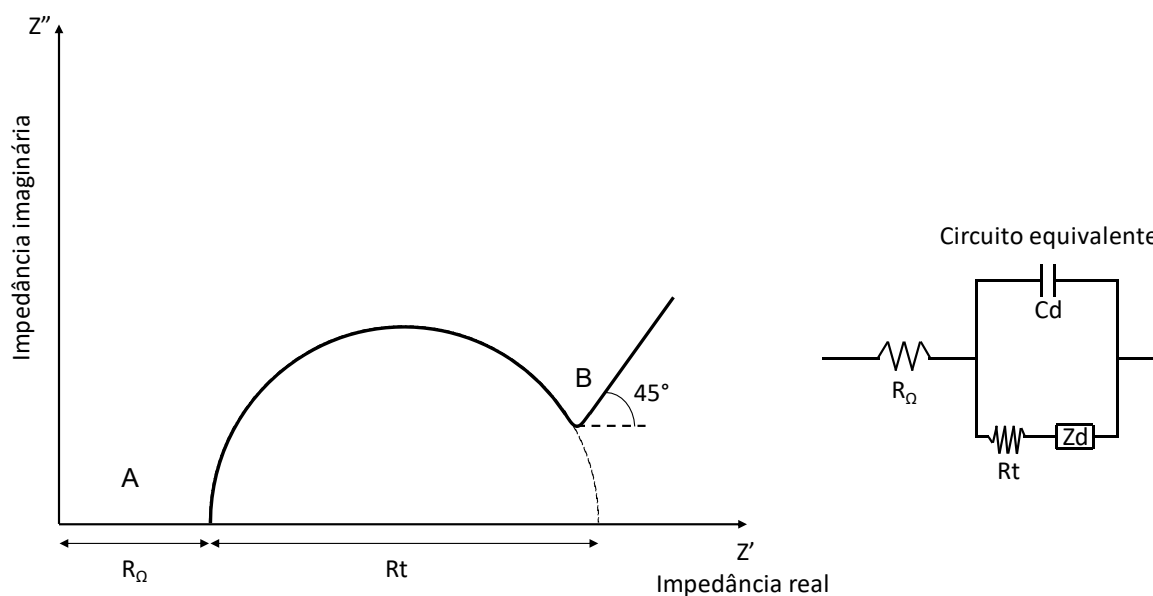
Ao aplicar uma corrente alternada a estes elementos, a corrente resultante pode ser calculada utilizando a lei de Ohm. Com relação ao sistema aço/concreto, é possível obter informação sobre diversos parâmetros, como a presença de filmes de superfície, características do concreto, corrosão interfacial e fenômenos de transferência de massa. Entretanto, a interpretação dos dados pode ser uma tarefa árdua e a necessidade de um circuito equivalente, que pode se modificar conforme as condições da armadura, torna a técnica mais eficiente para pesquisas em laboratório (MONTEMOR, SIMÕES e FERREIRA, 2003; RIBEIRO e CUNHA, 2018). De acordo com Ribeiro e Cunha (2018), as principais vantagens desta técnica são:

- Fornece informações sobre a cinética do processo, pela velocidade de corrosão;
- Técnica precisa e reprodutiva, apropriada para ambientes de alta resistividade como é o caso do concreto;
- Fornece dados a respeito do mecanismo de controle eletroquímico, indicando se o processo corrosivo se dá por ativação, concentração ou difusão;
- Caracteriza o estado da armadura e a morfologia da corrosão;

- Técnica não-destrutiva e não-perturbativa, uma vez que sinais aplicados são de pequena amplitude, de forma que o potencial de corrosão não é alterado e;
- Permite o acompanhamento da evolução do estado passivo ou ativo ao longo do tempo.

Os resultados de EIE podem ser interpretados por meio da correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente ou por meio de gráficos. O gráfico  $Z = Z' + jZ''$ , com parte real e imaginária, respectivamente, medido com diferentes frequências é denominado diagrama de “Nyquist” ou diagrama de impedância e consiste em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor impedância para uma frequência exclusiva (WOLYNEC, 2003). A Figura 12 apresenta um exemplo de diagrama de Nyquist, acompanhado do seu circuito equivalente.

Figura 12. Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional.



A = Região de altas frequências (100 a 70 kHz)  
 B = Região de baixas frequências ( $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  Hz)

Fonte: (SILVERMAN *apud* FREIRE, 2005).

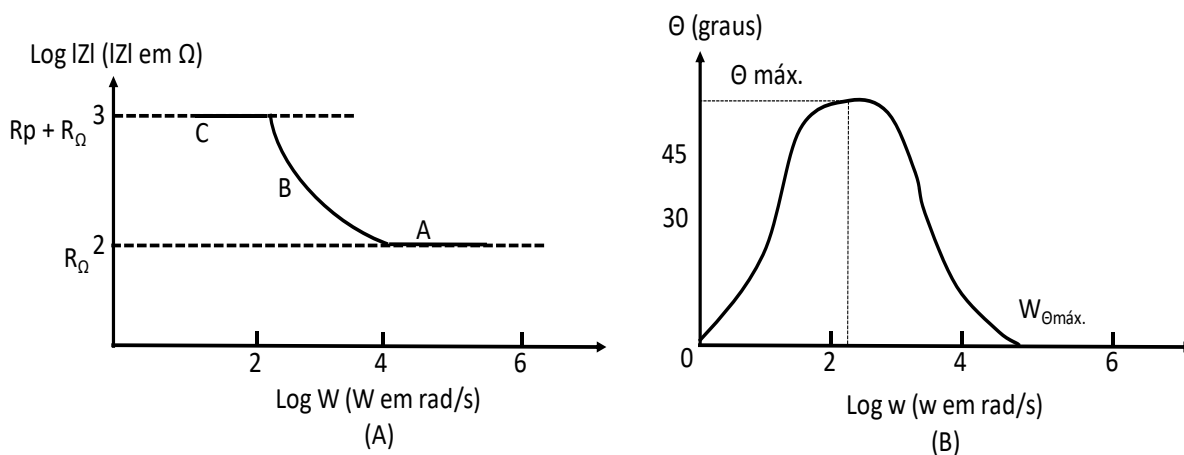
A partir do diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até o encontro com o eixo horizontal (abscissa). O diâmetro deste

semicírculo representa a resistência à transferência de carga  $R_t$ , que é equivalente à resistência de polarização  $R_p$ , deste modo, quanto maior o diâmetro do semicírculo, maior a resistência  $R_p$  e menor a taxa de corrosão (LANGFORD e BROOMFIELD, 1987; AGUILAR, SAGUÉS e POWERS, 1990; RIBEIRO e CUNHA, 2018).

Outra representação possível é o “diagrama de Bode”, que corresponde a um plano de eixos ortogonais, nos quais se têm, no eixo das ordenadas, duas grandezas: o logaritmo da impedância ( $\log |Z|$ ) em ohms ( $\Omega$ ) e o ângulo de fase ( $\Phi$ ) em graus; e no eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da frequência angular ( $\log \omega$ ), com  $\omega$  em radianos por segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas pelo logaritmo da frequência ( $\log f$ ), com  $f$  em Hertz.

No diagrama de Bode pode-se distinguir a região de alta frequência (Figura 13A, região A), caracterizada pela presença de películas de passivação e outros tipos de revestimento sobre a armadura, a região de frequência média (Figura 13A, região B), que reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo e, finalmente, a região de baixa frequência (Figura 13A, região C), em que a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada (FREIRE, 2005; RIBEIRO e CUNHA, 2018).

Figura 13. Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular.



Fonte: (RIBEIRO e CUNHA, 2018).

Para poder aplicar a técnica é necessário decidir qual o circuito equivalente específico. Um processo corrosivo envolve simultaneamente diversos processos físicos e, portanto, o seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos

de circuito. Contudo, de um processo para outro, os elementos de circuito podem variar também a forma com que os mesmos são interconectados. A Tabela 2 mostra a relação entre os processos físicos e os elementos do circuito elétrico usados na EIE.

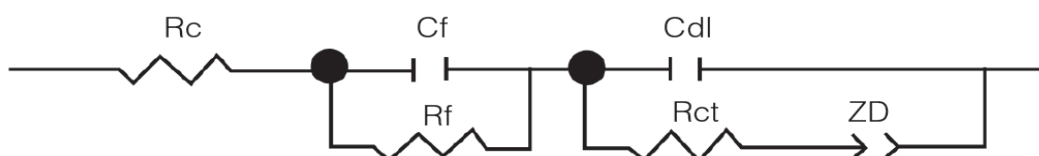
Tabela 2. Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico.

Processo Físico	Elemento de circuito
Transferência de carga	Resistores $R_e$ e $R_p$
Dupla camada elétrica	Capacitor, $C_{dl}$
Camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos)	Capacitor, $C$
Adsorção	Pseudocapacitor, $C_w$ e resistor, $R$
Transporte de massa	Pseudocapacitor, $C_w$ e pseudorresistor, $R_w$

Fonte: (RIBEIRO e ABRANTES, 2016).

Existem diversos modelos sugeridos de circuitos equivalentes baseados no diagrama de Nyquist na literatura para concreto armado. John *et al.* (1981) foram os primeiros pesquisadores a trabalharem com essa técnica e propuseram um circuito para amostras de concreto que foram imersas em água do mar (Figura 14).

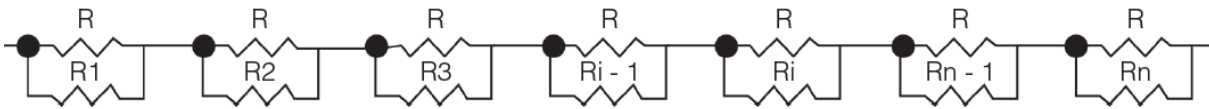
Figura 14. Circuito equivalente para concreto proposto por John et al. (1981).  $R_c$  = resistência do concreto;  $R_{ct}$  e  $C_{dl}$  = resistência de transferência de carga e capacitância de dupla camada  $R_f$  e  $C_f$  = resistência e capacitância do filme;  $Z_d$  = impedância difusional.



Fonte: (RIBEIRO e CUNHA, 2018).

Já Macdonald *et al.* (1986) propôs outra alternativa para a interpretação do sistema aço concreto, baseados em um modelo de linhas de transmissão como mostrado na Figura 15, em que  $R$ : resistência barra/segmento;  $R_i$ : resistência concreto/segmento;  $Z_j$ : impedância interfacial segmento barra/concreto.

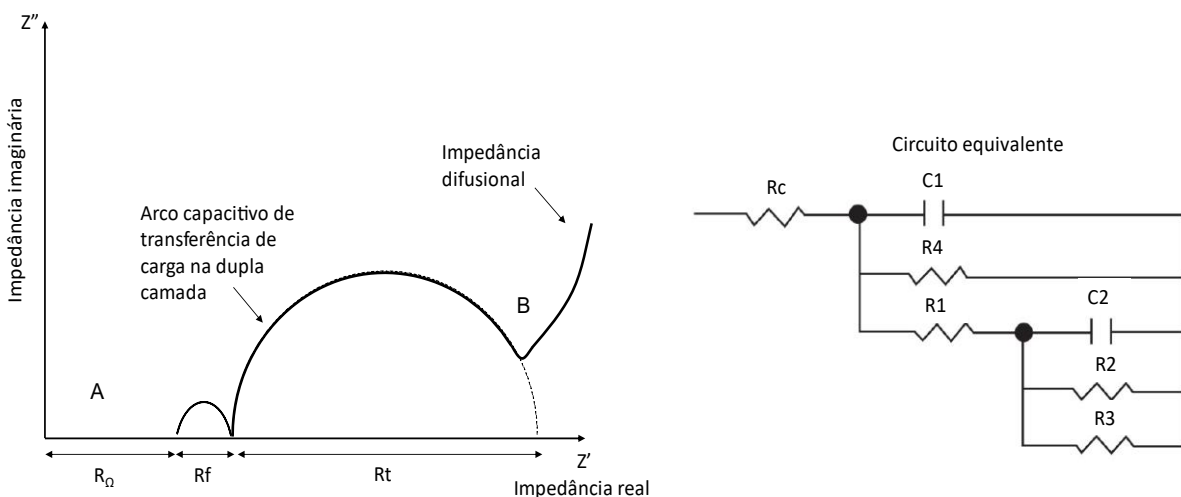
Figura 15. Modelo de linhas de transmissão descrito para concreto armado proposto por Macdonald *et al.* (1986).



Fonte: (RIBEIRO e ABRANTES, 2016).

Dhouibi-Hachani *et al.* (1996) desenvolveram um modelo que, ao aparecer um semicírculo e um segmento de uma reta, indica que o aço está coberto por uma fina camada de produto corrosivo (camada de passivação). Ao passar para o estado ativo de corrosão, aparecem dois semicírculos capacitivos. O primeiro, na região A, aparece nas altas frequências e representa o produto formado sobre a superfície do aço no concreto. O segundo, na região B, é um segmento da reta que aparece nas baixas frequências e representa a zona de transição ou interface concreto/aço, como mostra a Figura 16.

Figura 16. Diagrama de Nyquist indicando estado ativo de corrosão e Circuito equivalente para o concreto proposto por Dhouibi-Hachani *et al.* (1996).



A = Região de altas frequências (100 a 70 kHz)  
B = Região de baixas frequências ( $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  Hz)

Fonte: (adaptado de RIBEIRO e CUNHA, 2018).

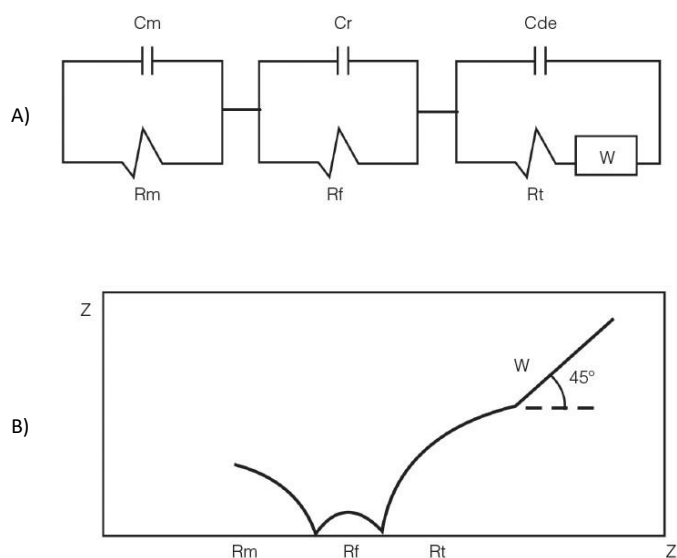
O modelo mostra um bom acordo entre os dados experimentais e os diagramas de Nyquist calculados, em que  $C1$  e  $R4$  = capacitância e resistência de dispersão (dependente da frequência);  $C2$  e  $R2$  = capacitância e resistência de dispersão devido

à homogeneidade dos produtos na superfície do metal;  $R_c$  = resistência do concreto;  $R_1$  = resistência dos produtos formados na armadura;  $R_3$  = resistência da interface aço/concreto.

Para a interface aço/concreto, o circuito equivalente não é tão simples. O modelo proposto por Crensil *apud* Machado (2004) relaciona um semicírculo em altas frequências às propriedades do concreto. O segundo semicírculo, em frequências intermediárias, é atribuído à formação de produtos de corrosão. Em baixas frequências, a presença de um semicírculo e uma reta com inclinação característica envolve a sobreposição dos dois efeitos.

Ainda segundo Machado (2004), o semicírculo reflete o efeito da cinética de corrosão e a reta relaciona a difusão de oxigênio através da camada de óxido, representada por um elemento de Warburg (W). A Figura 17 mostra a representação esquemática dessa interface aço/concreto, o circuito elétrico equivalente e o correspondente diagrama de Nyquist.

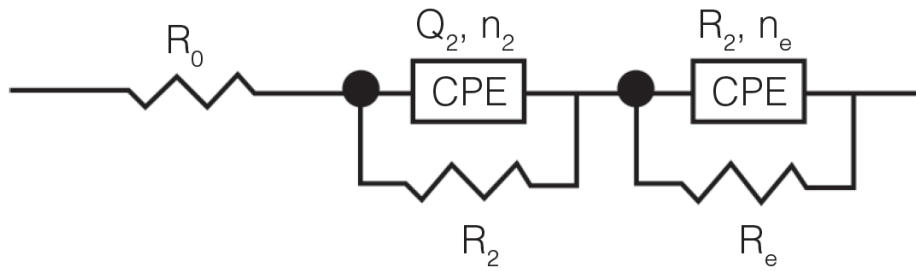
Figura 17. Representação esquemática de A) circuito elétrico equivalente (m = matriz e f = filme) e B) diagrama de Nyquist correspondente.



Fonte: (MACHADO, 2004).

Christensen *et al.* (1992 e 1994) propuseram uma correlação entre o fenômeno de corrosão e o circuito equivalente e que é bastante aceita em diversas pesquisas. O circuito equivalente proposto por esses autores é apresentado na Figura 18.

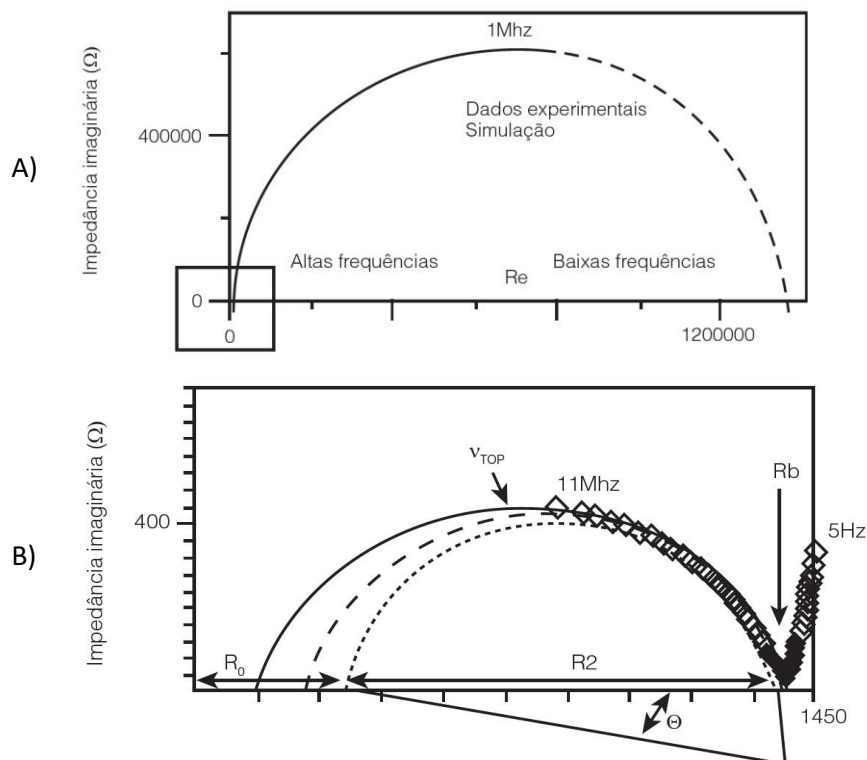
Figura 18. Circuito equivalente típico proposto por Christensen *et al.* (1992)



Fonte: (adaptado de CHRISTENSEN *et al.*, 1992).

O diagrama equivalente, apresentado na Figura 18, está associado a uma resistência “offset aparente” ( $R_0$ ) em série com a rede de concreto ( $R_2Q_2$ ) e conectada, também em série, ao eletrodo ( $R_eQ_e$ ). Esses elementos são melhores visualizados pelo diagrama de Nyquist apresentados na Figura 19.

Figura 19. A) Diagrama de Nyquist proposto para o concreto armado e B) ampliação da região de alta frequência do diagrama anterior.



Fonte: (RIBEIRO e ABRANTES, 2016).



De acordo com Ribeiro e Abrantes (2016), as variáveis mostradas na Figura 19 podem ser interpretadas como:

- Resistência do Eletrodo ( $R_e$ ): a resistência do eletrodo (no caso, a armadura) é representada pelo raio do semicírculo que se apresenta nas regiões de baixa frequência. A princípio, quanto menor esse raio, maior a corrosão.
- Resistência da matriz de cimento ( $R_b$ ): este valor é facilmente detectado dos espectros de impedância, correspondendo à intersecção entre os arcos referentes ao eletrodo e ao corpo de cimento propriamente dito.
- Resistência Offset ( $R_0$ ): é uma resistência “de partida”, sem muito interesse para o processo e sem significado físico aparente. Em termos práticos, pode ser desprezado, considerando-se  $R_b = R_0 + R_2$ .
- Ângulo de Depressão ( $\theta$ ): muitas vezes expresso pelo fator de depressão do arco,  $n$  ( $n = 1 - (2\theta/\pi)$ ), está relacionado às imperfeições do corpo de prova, predominantemente, com a distribuição de tamanho de poros. Quanto mais próximo de zero ( $n$  próximo de 1), se comporta como um capacitor perfeito no sistema.

Como se pode observar, existem inúmeros circuitos equivalentes propostos e que se adequam às diferentes formas de avaliar os diferentes materiais empregados no concreto armado, sendo uma tarefa árdua determinar um circuito equivalente que atenda completamente a todos os fenômenos observados no processo corrosivo (RIBEIRO e CUNHA, 2018).

#### 2.3.4.2. Profundidade de Carbonatação

Diferentemente dos concretos que foram submetidos a ataques por cloretos, em que a despassivação da armadura ocorre quando os íons cloro superam uma determinada proporção em relação aos íons hidroxila no interior do mesmo, na carbonatação, a despassivação ocorre quando o pH do concreto é reduzido para valores abaixo de 9,3 na região da armadura.

Técnicas como difração de raios X, análise térmica diferencial, termografia, observação microscópica e indicadores de pH podem ser utilizadas para identificação e avaliação das áreas carbonatadas (FIGUEIREDO, 2005).

Entretanto, a técnica mais comum de determinação da profundidade de carbonatação, seja em artefatos extraídos (testemunhos), moldados ou estruturas *in loco*, é o uso de indicadores de pH para determinar as regiões carbonatadas.

O indicador de pH mais comumente utilizado para a determinação da profundidade da carbonatação é a fenolftaleína que, quando aplicada sobre a amostra de ensaio, apresenta uma coloração róseo-avermelhada para valores de pH iguais ou superiores a, aproximadamente, 9 e incolor abaixo desse valor, conforme pode ser visualizado na Figura 20.

Figura 20. Amostras de concreto submetidas à aspensão de solução contendo fenolftaleína.



Fonte: (SILVA, 2017).

Além da fenolftaleína, outros indicadores químicos de pH podem ser utilizados para determinação da frente de carbonatação, como por exemplo a timolftaleína, vermelho de cresol, alizarina, entre outros. Ademais, vale ressaltar que o contraste colorido e o ponto de viragem do mesmo devem ser analisados previamente para que não se tenha resultados errôneos. A Tabela 3 traz algumas propriedades como coloração e ponto de viragem de indicadores químicos de pH.

Ademais, de acordo com Ribeiro (2010), alguns cuidados devem ser tomados para a utilização de indicadores sobre corpos de prova como evitar corpos de prova serrados, úmidos ou com alterações por deficiências de técnicas de amostragem, devendo-se quebrar uma porção local e imediatamente aplicar o indicador.

Outro ponto importante a ser abordado é o fato de os indicadores de pH não representarem exatamente o pH de viragem do carbonato de cálcio (um pouco abaixo de 8), sendo sempre superiores a este valor, existindo uma faixa de dúvida quanto à ocorrência da carbonatação (CASCUDO e CARASEK, 2011).

Tabela 3. Propriedades de alguns indicadores químicos de pH.

Indicadores	Cores	Ponto de Viragem	Formulação
Vermelho de Creol	Amarelo Vermelho	7,2 – 8,8	0,1 g/100 ml de etanol
Fenolftaleína	Incolor Rosa	8,0 – 9,9	
Timolftaleína	Incolor Azul	9,3 – 10,5	
Amarelo de Alizarina	Amarelo Claro Amarelo Escuro	10,0 – 12,1	
Alizarina	Vermelho Púrpura	10,1 – 12,1	
Azul de Nil	Azul Vermelho	10,1 – 11,1	0,1 g/100 ml de água

Fonte: (THIERY, 2005 apud PAULETTI, 2009).

#### 2.3.4.3. Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica pode ser definida como a dificuldade de passagem de corrente elétrica por um meio e pode ser obtida pela relação entre a tensão aplicada e a corrente resultante multiplicada por uma constante de célula, sendo uma propriedade independente da geometria. Ademais, a resistividade é vista como um dos principais parâmetros para avaliar a corrosão da armadura inserida no concreto (HORNBOSTEL, LARSEN e GEIKER, 2013).

O monitoramento e inspeção de estruturas de concreto *in loco*, por meio da medida da resistividade elétrica é amplamente empregado, pelo fato de ser um método não destrutivo, relativamente barato e de simples execução, sendo necessário apenas a utilização de eletrodos embutidos ou simplesmente encostados à superfície do concreto (HORNBOSTEL, LARSEN e GEIKER, 2013; SENGUL, 2014; SILVA, 2017).

A resistividade elétrica (ou o seu inverso, a condutividade) é substancialmente associada com a difusividade de íons e permeabilidade de líquidos através de materiais porosos como o concreto. Conseqüentemente, a resistividade elétrica, também pode ser empregada como uma medida indireta da capacidade do concreto em evitar a penetração de cloretos, o que pode provocar a corrosão da armadura (WHITING; NAGI, 2003; SILVA, 2017).

Menor resistividade elétrica (maior condutividade) pode significar contaminação por sais ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{H}^+$ ) e maior quantidade de água nos poros. A água presente pode estar funcionando como meio eletrolítico de transporte de cargas do processo de corrosão eletroquímica das armaduras (ANDRADE, 1993).

Já a maior resistividade elétrica é uma indicação de um sistema de poros refinados e de menor interconectividade, uma vez que a corrente elétrica difundida no interior do concreto é transportada pela rede porosa. Deste modo, a resistividade elétrica é elevada com o aumento da classe do concreto (YILDIRIM *et al.*, 2011; SILVA, 2017).

Além disso, a resistividade elétrica depende, também, das várias particularidades na composição do concreto como fator água/cimento, quantidade e natureza do cimento, consumo de cimento, grau de saturação, grau de hidratação e presença de adições minerais e aditivos químicos; além das características ambientais como temperatura e umidade (SANTOS, 2006).

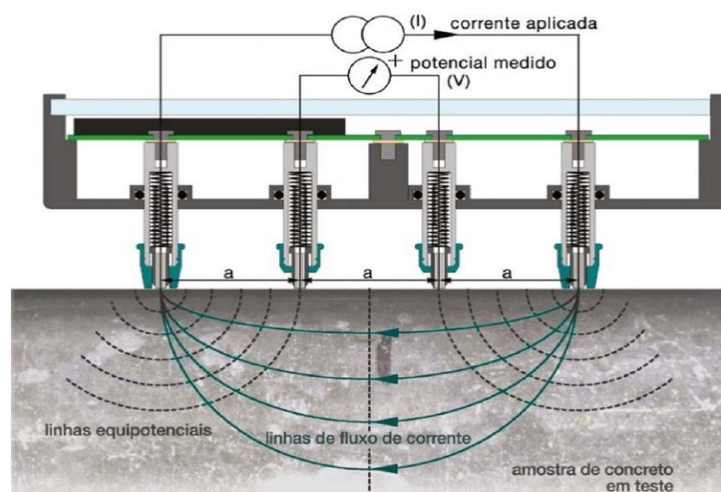
O concreto composto por cimento Portland, quando seco, comporta-se como isolante elétrico, com valores de resistividade elétrica na ordem de  $10^6 \Omega \cdot \text{m}$  e, quando saturado e na presença de íons, esses valores caem para a ordem de  $10^1 \Omega \cdot \text{m}$  (HORNBOSTEL, LARSEN e GEIKER, 2013).

O princípio de medida da resistividade no concreto baseia-se na aplicação de uma diferença de potencial entre dois ou mais eletrodos, posicionados em faces opostas ou na mesma face do corpo de prova, de forma alinhada e pressionada contra a superfície. A relação entre a tensão aplicada e a corrente medida fornece a resistência da passagem da corrente, em conformidade com a lei de Ohm. A resistividade elétrica ( $\rho$ ), por sua vez, é determinada por meio da multiplicação da resistência ( $R$ ) por um fator de correção chamado constante de célula ( $K$ ), e depende das dimensões do corpo de prova no qual foram realizadas as medidas da resistividade (RIBEIRO, 2010).

As técnicas de avaliação da resistividade se diferenciam na quantidade de eletrodos e no seu posicionamento na superfície do corpo de prova. Ribeiro (2010) cita como métodos mais utilizados o método do disco, o método dos dois eletrodos, o método dos quatro eletrodos (método de Wenner) e a NBR 9204:2013 ("Determinação da resistividade elétrico-volumétrica — Método de ensaio"), entretanto, devido a questões de saúde ocupacional com relação ao uso de célula com mercúrio, esta última técnica não vem sendo muito empregada.

A técnica dos quatro pontos (método de Wenner) tem sido amplamente utilizada devido a sua boa precisão e praticidade. Essa técnica faz uso da aplicação da corrente alternada, na superfície da peça avaliada, por meio de suas sondas externas e realiza a medida do potencial entre suas sondas internas, conforme Figura 21.

Figura 21. Esquema de medição da resistividade elétrica pelo método de Wenner.



Fonte: (SILVA, 2017).

As medidas de resistividade fornecem valores que podem ser relacionados com fatores de durabilidade do concreto, utilizando um método de resultado imediato e não destrutivo. Segundo Helene (1999), a resistividade é inversamente proporcional ao teor de sais dissolvidos no eletrólito presente em materiais porosos e podem indicar a presença de íons tais como  $SO_4^{2-}$ ,  $H^+$  e  $Cl^-$ , sendo os sais cloretos e sulfatos causadores de corrosões graves por serem fortes eletrólitos. Os sais diminuem a resistividade do meio, a exemplo dos íons cloro, pela retenção da água no interior dos poros devido às suas propriedades higroscópicas.

Apesar de indicar locais de provável ocorrência de corrosão em grandes estruturas de concreto armado, a medida de resistividade não indica a taxa de ocorrência da possível corrosão. Os valores que relacionam a probabilidade de corrosão também não são consagrados e são muitas vezes estabelecidos pelo próprio pesquisador, enquanto que as normas internacionais CEB-192, da FIB (*"Fédération Internationale du béton"*) e o boletim europeu CE-COST 509 (*"Corrosion and protection of metals in contact with concrete"*) apresentam critérios de classificação do

grau de corrosão discrepantes entre si. A Tabela 4 apresenta um comparativo entre esses valores (SILVA, 2017; RIBEIRO e CUNHA, 2018).

Tabela 4. Valores de resistividade elétrica do concreto e sua correlação com o risco de ocorrência da corrosão.

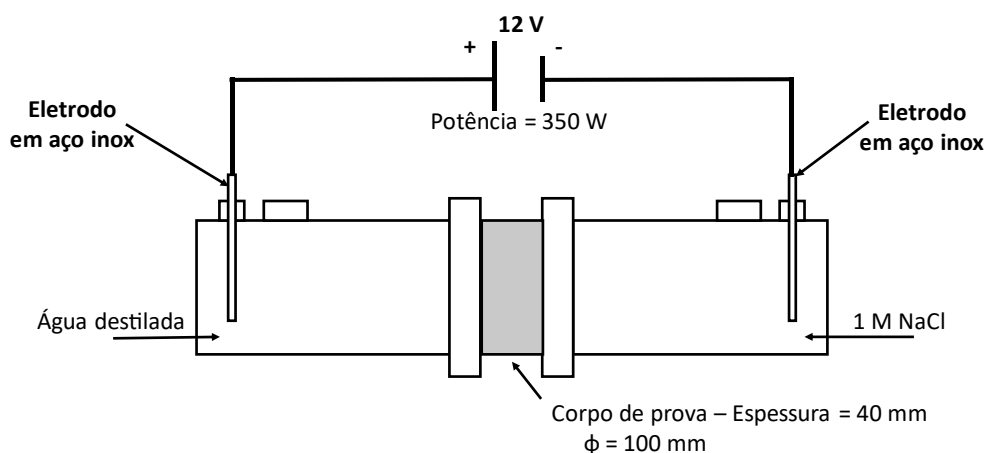
Resistividade Elétrica (k $\Omega$ .cm)		Risco de corrosão
CEB-192	COST 509	
> 20	> 100	Desprezível
10 a 20	50 a 100	Baixo
---	10 a 50	Moderado
5 a 10	< 10	Alto
< 5	---	Muito alto

Fonte: (SILVA, 2017).

#### 2.3.4.4. Migração de Cloretos

O ensaio de migração de cloretos é um importante procedimento que avalia a capacidade do concreto em proteger a armadura dos agentes deletérios. O princípio básico do ensaio consiste em aplicar uma diferença de potencial entre duas células: uma contendo solução de cloretos (célula catódica), e a outra contendo água destilada (célula anódica), entre as quais coloca-se a amostra de concreto a ser examinada (RIBEIRO e CUNHA, 2018). A Figura 22 mostra uma representação esquemática deste ensaio.

Figura 22. Representação esquemática do ensaio de migração de cloretos.



Fonte (O autor).

A forma como o ensaio é realizado acaba por envolver os quatro principais mecanismo de transporte de agentes agressivos, ou seja, a permeabilidade, a absorção capilar, a difusão e a migração iônica, entretanto, pelo fato do ensaio ser realizado de maneira acelerada e com fluxo imposto por uma corrente elétrica, a absorção capilar tem menor expressão se comparada ao fenômeno natural (RIBEIRO e CUNHA, 2018).

Consequentemente, diversas pesquisas (CASTELLOTE, ANDRADE e ALONSO, 2001; RIBEIRO, 2010; PINTO, 2016; SILVA, 2017;) vêm empregando os ensaios de migração de cloretos para avaliar a durabilidade do concreto à penetração de íons cloro.

Os experimentos de migração têm como finalidade avaliar a aptidão do concreto em dificultar a passagem de íons cloro (MEDEIROS *et al.*, 2012). Estes experimentos são utilizados para estabelecer a penetrabilidade dos cloretos por meio da avaliação da carga total passante, conforme a ASTM C 1202/19, e o coeficiente de difusão de cloretos no estado estacionário, conforme a proposta de Andrade (1993). Todavia, os ensaios podem apresentar flutuações na metodologia a ser adotada e nos parâmetros a serem coletados, uma vez que os ensaios de migração também podem ser utilizados para estimar o coeficiente de difusão no estado não-estacionário (CASTELLOTE *et al.* 2001; TONG e GJØRV, 2001; SILVA, 2017).

De acordo com Geiker *et al.* (1995 apud MEDEIROS, 2008) e RIBEIRO (2018), a diferença de potencial empregada não deve ser alta, a fim de se evitar o aquecimento do sistema, que poderia afetar a mobilidade dos íons. Desta maneira, a ddp recomendada pelos autores é entre 12 e 15 V.

Este procedimento facilita a determinação dos coeficientes de difusão de cloretos nos estados estacionário e não estacionário, à medida que alia a velocidade de obtenção dos resultados com a possibilidade de obtenção de um parâmetro quantitativo estritamente relacionado com o movimento dos cloretos.





### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados no presente trabalho serão descritos a seguir.

Foi utilizado o Metacaulim HP Ultra, fabricado pela Metacaulim do Brasil, para a produção dos dois traços de concreto geopolimérico.

Para a produção do concreto convencional foi utilizado o cimento Portland CP II F-40. Este concreto foi produzido com o intuito de ser utilizado como padrão de comparação de desempenho para a análise da durabilidade dos concretos geopoliméricos.

Para as formulações da solução alcalina e do silicato de sódio alternativo foi utilizado hidróxido de sódio P.A. da O<sub>2</sub> Científica com grau de pureza de 98%.

Com o intuito de se produzir silicato de sódio alternativo, foi utilizada sílica ativa, fornecida pela Companhia de Ferro Ligas da Bahia (Ferbasa), localizada em Pojuca/BA. O procedimento adotado foi adaptado de Passuelo *et al.* (2017), e constituiu-se da mistura de 32,25% de sílica ativa com 58,41% de água e 9,34% de hidróxido de sódio em agitador magnético com placa aquecedora da marca Edutec em temperatura de 100°C, durante 60 minutos, de modo que possibilitasse a dissolução das partículas amorfas. O sistema foi vedado com plástico filme para se evitar a perda de água. O conteúdo da sílica dissolvida foi calculado e ajustado por meio do peso da sílica ativa não dissolvida remanescente, após a dissolução e subsequentes processos de filtração. A partir desta informação, a composição da solução à base de sílica ativa filtrada foi calculada como sendo de 28,25% em peso de SiO<sub>2</sub>, 7,24% em peso de Na<sub>2</sub>O, e 58,41% em peso de H<sub>2</sub>O.

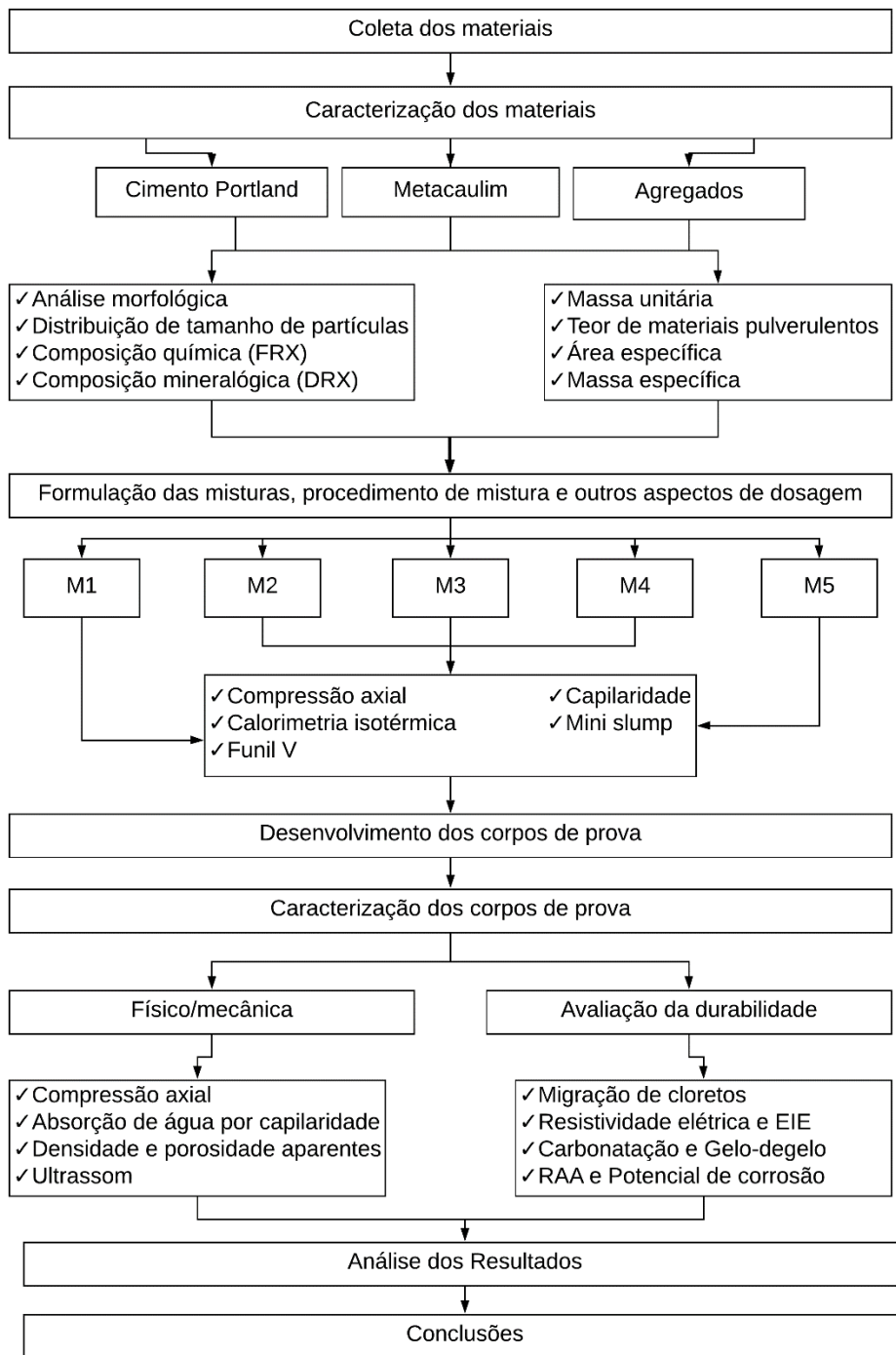
Para a produção dos concretos foi utilizada brita de origem basáltica e areia natural proveniente de jazida localizada no município de Camaçari, ambos comercialmente disponíveis na cidade de Salvador.

Para a elaboração de soluções, moldagens e procedimentos de laboratório, foi utilizada água destilada e deionizada.

### 3.2. MÉTODOS

A metodologia empregada pode ser visualizada na Figura 23.

Figura 23. Fluxograma do procedimento experimental utilizado na presente pesquisa.



Fonte: (O autor).

### **3.2.1. Caracterização dos Materiais**

Os ensaios utilizados para caracterização física e química dos materiais foram:

#### 3.2.1.1. Massa Específica, Massa Unitária e Teor de Materiais Pulverulentos

A massa específica representa a relação entre a massa do material seco e seu volume, incluindo os poros impermeáveis. É fundamental para cálculos de consumo de materiais em concretos. Foi utilizada, para caracterização do agregado miúdo, os procedimentos da Norma NBR NM 52 (“Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente”) e, para o agregado graúdo, os procedimentos da NBR NM 53 (“Agregado Graúdo - Determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água”).

A massa específica do material precursor (metacaulim), bem como do cimento, foi determinada por picnometria a gás hélio, utilizando-se um picnômetro Micromeritics AccuPyc II 1340, disponível no laboratório de caracterização do Laboratório de Ensaio em Durabilidade dos Materiais (LEDMA), da UFBA.

Para os agregados utilizados (areia e brita), foram ainda determinados a massa unitária, conforme NBR NM 45 (“Agregados miúdo e graúdo – Determinação da massa unitária e do volume de vazios”), e o teor de materiais pulverulentos, segundo NBR NM 46 (“Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 $\mu$ m, por lavagem”). Todos os ensaios abordados foram repetidos no mínimo três vezes.

#### 3.2.1.2. Distribuição de Tamanho de Partículas

A distribuição do tamanho de partículas é a proporção relativa entre as massas dos diferentes tamanhos dos grãos que constituem o material, expressa em percentagem. As distribuições de tamanho de partículas do cimento e do metacaulim foram determinadas com o uso de um granulômetro a laser Cilas 1180 disponível na Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS).

Já as granulometrias da areia e da brita foram determinadas por meio dos procedimentos descritos na Norma NBR NM 248:2003 (“Agregados - Determinação da composição granulométrica”) e classificadas de acordo com a NBR 7211:2009 (“Agregados para concreto - Especificação”).

### 3.2.1.3. Composição Química

As composições químicas do metacaulim, da sílica ativa e do cimento Portland foram obtidas, na forma de óxidos, pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). Esta técnica é fundamental para estabelecer as formulações dos geopolímeros, além de permitir a análise de elementos químicos que afetam a durabilidade dos concretos.

A FRX é embasada no fenômeno da fluorescência, que nada mais é do que a geração de uma radiação (fluorescência) ocasionada pelo retorno de elétrons para suas determinadas camadas eletrônicas dos átomos constituintes da amostra. As radiações emitidas têm comprimentos de ondas característicos e bem definidos para cada elemento químico que constitui o material irradiado, sendo possível, por meio da comparação com amostras padrão, estabelecer a proporção dos elementos químicos presentes na amostra. Os ensaios foram realizados em equipamento da marca Bruker modelo S2 Ranger, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal da Bahia (IFBA). Foram confeccionadas as amostras com aproximadamente 40 mm de diâmetro e 4 mm de altura, para assim, serem inseridas no porta-amostras.

### 3.2.1.4. Composição Mineralógica

Por meio da difração de raios X (DRX) podem-se identificar fases cristalinas de um material. Esta identificação se dá pela incidência de um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda  $\lambda$ , o qual é difratado por planos de alta concentração atômica da amostra, periodicamente distribuídos, o que leva a interferências destrutivas ou construtivas entre as ondas difratadas. Por meio da lei de Bragg, Equação 9, é possível definir certas direções das reflexões produzidas pelas interferências construtivas.

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Equação 9

Em que  $n$  é um número inteiro correspondente à ordem de difração;  $\lambda$  representa o comprimento de onda característico do feixe;  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência.

Com isso, são obtidas informações das distâncias interplanares dos planos cristalográficos e das intensidades da reflexão, permitindo a caracterização da fase cristalina. Esta técnica foi empregada para caracterizar o metacaulim, a sílica ativa, o

cimento Portland, bem como as matrizes dos concretos, utilizando um difratômetro D2 Phaser *Bruker*, disponível no LEDMa/UFBA, com tubo de alvo de cobre de 30 kV e 10 mA, com comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 0,15406 nm, sem sistema de filtragem com monocromador secundário. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ , modo contínuo a  $0,004^\circ/\text{s}$ .

As fases presentes nas amostras foram identificadas com auxílio do programa computacional DIFFRAC plus-EVA, com base de dados centrada no sistema COD (*Crystallography Open Database*) e quantificadas com auxílio do software TOPAS, que se baseia no método de Rietveld e no sistema CIF (*Crystallography Information File*).

### 3.2.1.5. Superfície Específica

A superfície específica (ou área superficial específica) representa a relação entre área e massa do material, sendo um indicativo de sua reatividade, estando relacionada à sua finura e/ou à sua rugosidade. A superfície específica pode ser determinada por meio de diversos métodos, com destaque para os métodos Blaine e BET. No primeiro método, especificado pela norma NBR NM 76 (“Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar, Método de Blaine”), uma medida indireta, a área superficial é determinada pela comparação com uma amostra de cimento de referência por meio do método de permeabilidade ao ar, observando-se o tempo requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada de cimento compactada, de dimensões e porosidade especificadas. Quanto maior esse valor, mais fino é o cimento.

No método BET, a superfície específica é determinada por meio da adsorção física de incontáveis camadas moleculares superpostas do gás inerte (normalmente nitrogênio) sobre a superfície das partículas da amostra e, por meio da curva isoterma obtida e de uma teoria matemática, proposta por Brunauer, Emmett e Teller, descreve-se essa adsorção que serve como base para a medição de área superficial específica do material.

Para a determinação da superfície específica do cimento e do metacaulim foram utilizados o método de Blaine, utilizando-se para isso o equipamento BSA1 da marca Acme e o método BET (Brunauer, Emmett, Teller), por meio do equipamento Gemini VII da Micromeritics.

Na análise por BET, os parâmetros de ensaio estabelecidos foram: i) Pressão de saturação de 770 mmHg; ii) taxa de vácuo de 76 mmHg/min; iii) Pressão relativa de ensaio de 0 a 0,3; iv) medidas tomadas a cada 0,05 de pressão relativa.

Os cimentos mais finos são mais reativos e atingem maiores resistências nas primeiras idades. Já com relação aos geopolímeros, quanto maior a finura do material precursor, maior a taxa de dissolução e formação dos produtos da reação, o que pode estar relacionado ao fato de se ter maior área para as reações dos compostos amorfos.

### 3.2.2. Formulação dos Ligantes e Procedimento de Mistura

Com o intuito de se comparar a durabilidade dos concretos produzidos com diferentes tipos de ligantes, foram elaborados traços com mesma classe de resistência mecânica, C30 (30 MPa). Para isso, o traço de concreto contendo cimento Portland foi dosado segundo o método proposto pelo *American Concrete Institute* (ACI), enquanto os traços de concretos geopoliméricos foram formulados atendendo aos parâmetros químicos estipulados por Davidovits (2011).

Além disso, foi produzido silicato de sódio alternativo como opção ao silicato de sódio industrial, uma vez que nas etapas da produção desse último emite-se uma quantidade elevada de CO<sub>2</sub>. O silicato de sódio alternativo foi produzido a partir de sílica ativa, hidróxido de sódio e água destilada (conforme abordado no item 3.1.).

A literatura não traz comparações a respeito dos métodos mais eficazes de mistura para a produção de geopolímeros, o que também será foco do presente trabalho. Desta forma, foram avaliados os desempenhos nos estados fresco e endurecido das argamassas geopoliméricas produzidas de acordo com os seguintes procedimentos, a fim de se verificar se o procedimento de mistura interfere nas propriedades nos estados fresco e endurecido:

- M1** Hidróxido de sódio (seco) misturado ao precursor, além da adição de silicato de sódio e água no momento da mistura;
- M2** Soluções de hidróxido de sódio e de silicato de sódio preparadas e misturadas no momento da moldagem;

- M3** Soluções de hidróxido de sódio e de silicato de sódio preparadas com 24 horas de antecedência e misturadas na hora da moldagem;
- M4** Soluções de hidróxido de sódio e de silicato de sódio preparadas com 24 horas de antecedência e misturadas com 3 horas de antecedência à moldagem;
- M5** Soluções de hidróxido de sódio e de silicato de sódio preparadas e misturadas com 24 horas de antecedência à moldagem.

O procedimento que resultou em melhores resultados quanto aos ensaios no estado fresco e endurecido (calorimetria isotérmica, funil V, mini-slump, compressão axial, absorção de água por capilaridade e retração) foi empregado na etapa seguinte de desenvolvimento dos traços de concretos geopoliméricos para a avaliação da durabilidade.

A dosagem do concreto convencional, de referência (REF), foi feita empregando-se o método do Instituto Americano do Concreto (ACI), obtendo-se o traço 1,00 : 1,83 : 2,37 : 0,60 (cimento : areia : brita : água, em massa). Como os concretos geopoliméricos não são dosados seguindo os métodos utilizados para os concretos compostos com cimento Portland, foi especificado, como elemento de projeto equivalente para formulação de ambos (concreto convencional e geopolímero 01), a classe C30 de resistência, que compreende a faixa de resistência entre 30 MPa e 35 MPa, de forma que o desempenho dos diferentes concretos obtidos pudesse ser comparado. Com base nesses critérios, obteve-se a relação água/cimento de 0,60 para os concretos convencionais, com um abatimento do tronco de cone de  $160 \pm 20$  mm, apenas como parâmetro de trabalhabilidade.

As relações químicas para formulação do concreto geopolimérico foram adaptadas do trabalho de Lizcano *et al.* (2012), que obtiveram resistência de 34 MPa, com 24h, fazendo uso do metacaulim como precursor e de soluções de NaOH (10M) e silicato de sódio como ativadores. Devido à reatividade do metacaulim utilizado, as relações finais foram adaptadas por meio de ensaios preliminares sendo necessário o uso de uma solução de NaOH com molaridade maior (12M).

A formulação foi calculada considerando-se a composição química do metacaulim (obtida por FRX) descontando-se a percentagem de sílica e alumina cristalina identificadas e quantificadas por difração de raios X (DRX).

Ademais, devido à diferença na relação água/materiais secos (H) entre o concreto convencional (H = 0,1154) e o concreto geopolimérico 01 (H = 0,11507), optou-se por formular outro traço de concreto geopolimérico (Geopolímero 02) mantendo a mesma relação água/materiais secos do concreto convencional, ou seja, H = 0,1154, assim sendo, foi verificada a influência do teor de água nos concretos geopoliméricos. As relações molares finais, obtidas para as duas misturas geopoliméricas, após eliminação dos teores das fases cristalinas, estão apresentadas na Tabela 5, juntamente com as recomendações de Davidovits (2011). Percebe-se que todas as relações permaneceram dentro do que Davidovits enquadra como adequado para a obtenção do ligante geopolimérico.

Tabela 5. Relações molares obtidas para o geopolímero utilizado.

<b>Relações Molares</b>	<b>Geopolímero 01 (GEO)</b>	<b>Geopolímero 02 (GEO 2)</b>	<b>Davidovits (2011)</b>
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,36	0,36	0,20 - 0,48
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,30	3,30	3,30 - 4,50
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,19	1,19	0,80 - 1,60
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	12,16	9,39	10,0 - 25,0

Fonte: (O autor).

Com o intuito de manter a quantidade de zonas de transição, os teores de agregados foram iguais aos do concreto produzido com cimento Portland. Desta maneira, para os concretos geopoliméricos, obtiveram-se as seguintes composições: 1,00 : 1,83 : 2,37 : 0,50 : 0,95 (Metacaulim : areia : brita : solução de hidróxido de sódio : solução de silicato de sódio, em massa) para o GEO, que se comportou como um concreto auto adensável, não apresentando abatimento do tronco de cone, e 1,00 : 1,83 : 2,37 : 0,50 : 0,75 (metacaulim : areia : brita : solução de hidróxido de sódio : solução de silicato de sódio, em massa) para o GEO 2, que obteve abatimento do tronco de cone similar ao concreto convencional, ou seja,  $160 \pm 20$  mm.

Os corpos de prova foram moldados de acordo com as recomendações da NBR 5738:2008 (“Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova”), e curados em água saturada com cal, com exceção dos concretos geopoliméricos, cuja cura foi realizada por meio de envolvimento do corpo de prova em plástico de filme



PVC após 24 horas da moldagem e posterior condicionamento em estufa à 60°C, onde permaneceram por um período de 24 horas, sendo, então, retirados e curados ao ar (temperatura aproximada de 23°C) até a idade de realização dos ensaios. Além disso, os corpos de prova do ensaio de reação álcali-agregado foram curados conforme os requisitos de sua respectiva norma.

### **3.2.3. Caracterização Física, Química e Mecânica dos Concretos no Estado Endurecido**

Com a finalidade de avaliar as propriedades físicas e químicas dos concretos e analisar a influência do tipo de ligante, foram efetuados os ensaios de análise de desempenho descritos a seguir.

#### **3.2.3.1. Resistência Mecânica**

O ensaio de resistência à compressão axial segue as recomendações da NBR 5739:2007 (“Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos”), para corpos de prova com 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura e foi realizado nas idades de 3, 7, 14, 28 e 72 dias, utilizando-se cinco corpos de prova por idade. O limite de resistência à compressão pode ser calculado utilizando-se a Equação 10.

$$R_c = \frac{P}{A} \quad \text{Equação 10}$$

Em que,  $R_c$  é a resistência limite à compressão;  $P$  é carga máxima suportada pelo corpo de prova; e  $A$  representa área da sua seção transversal.

A realização deste ensaio foi importante para a caracterização dos concretos quanto ao desempenho mecânico e para verificação se a condição de mesma classe de resistência foi atendida.

#### **3.2.3.2. Absorção de Água por Capilaridade**

A norma NBR 9779 (“Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade”) prescreve o método para determinação da absorção de água, por meio da ascensão capilar, de argamassas e concretos endurecidos. A absorção exagerada de água é um indicador de maior difusão de

elementos e soluções para dentro da mistura além de aumentar as chances de ocorrência de pressões hidráulica e osmótica quanto ao gelo-degelo.

A amostra para ensaio deve constituir no mínimo três corpos de prova para cada composição, com 28 dias de idade. Os corpos de prova são secos em estufa por 24 horas e, em seguida, resfriados à temperatura ambiente. Determina-se a massa dos corpos de prova secos e, então, estes são posicionados sobre suportes, sob uma lâmina d'água constante a  $5 \pm 1$  mm acima de sua face inferior, evitando a molhagem de outras superfícies. Durante o ensaio, determina-se a massa dos corpos de prova em determinados intervalos de tempo.

O coeficiente de absorção capilar ou sorptividade (S) é obtido pelo coeficiente angular da reta do gráfico que relaciona o teor de água absorvida (A) em função da raiz quadrada do tempo e representa a massa de água absorvida por metro quadrado de concreto, em um determinado tempo decorrido (t), conforme Equação 11.

$$A = S \cdot t^{0,5} \quad \text{Equação 11}$$

### 3.2.3.3. Densidade e Porosidade Aparentes

O ensaio de densidade e porosidade aparentes se baseiam no princípio de Arquimedes. A técnica consiste em comparar as massas dos corpos de prova antes e depois da imersão em água. As amostras foram pesadas ainda secas ( $M_s$ ) e, então, foram imersas em água por 72 horas. Após esse período, determinaram-se a massa imersa ( $M_i$ ) e a massa úmida ( $M_u$ ). Com estes valores foram calculadas a porosidade aparente ( $P_a$ ) e a densidade aparente ( $D_a$ ), por meio das Equações 12 e 13, respectivamente, em que  $\rho$  é a densidade do líquido utilizado (no caso, a água,  $\rho$  é igual a  $1,0 \text{ g/cm}^3$ ).

$$\%P_a = 100 \times \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \quad \text{Equação 12}$$

$$D_a = \rho \times \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad \text{Equação 13}$$

### 3.2.3.4. Velocidade de Propagação de Ondas Ultrassônicas

A velocidade com que ondas ultrassônicas transpassam o concreto depende das suas propriedades, como densidade, módulo de elasticidade além da porosidade do

mesmo. A presença de trincas e fissuras, por exemplo, leva à menor velocidade de propagação da onda no interior do concreto (MOTA, 2016). Sendo assim, torna-se possível ter um indicativo da qualidade e microestrutura dos concretos produzidos, como diferenças de compacidade e grau de porosidade, baseado na facilidade com que as ondas se propagam por seu núcleo. A velocidade de propagação do pulso de onda ultrassônica pode ser calculada conforme Equação 14.

$$V = \frac{L}{t} \quad \text{Equação 14}$$

No qual,  $V$  é a velocidade da onda;  $L$  é o comprimento do corpo de prova; e  $t$  o tempo transcorrido entre a emissão e a recepção do pulso.

A norma inglesa BS EN12504-4:2000 (“*Testing concrete. Determination of ultrasonic pulse velocity*”), relacionou os parâmetros de qualidade do concreto convencional com o valor da velocidade de propagação do pulso ultrassônico, conforme a Tabela 6.

Tabela 6. Relação entre a velocidade de propagação do pulso ultrassônico e a qualidade do concreto, segundo a BS EN12504-4/2000.

<b>Velocidade longitudinal da onda (km/s)</b>	<b>Qualidade do concreto</b>
$V < 2$	Muito ruim
$2 < V < 3$	Ruim
$3 < V < 3,5$	Média
$3,5 < V < 4$	Boa
$4 < V < 4,5$	Muito Boa
$V > 4,5$	Excelente

Fonte: (BS EN12504-4/2000).

O equipamento de ensaio funciona com um princípio simples: um transdutor emite o pulso de onda e o outro transdutor capta o mesmo, cronometrando o tempo de sua propagação e recepção ao percorrer uma determinada distância de concreto. Os ensaios foram realizados para os concretos aos 28 dias, em quatro corpos de prova cilíndricos (10x20 cm) com o equipamento Pundit Lab, da marca Proceq, que possui frequência de largura de banda entre 20 e 500 kHz, tendo sido o ensaio realizado com transdutores de 54 kHz. O ensaio de propagação de onda ultrassônica

é normatizado pela NBR 8802:2013 (“Concreto endurecido - Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica”).

#### 3.2.3.5. Distribuição de Tamanho de Poros pelo Método BJH

Com o intuito de se determinar a distribuição de tamanho de poros dos concretos produzidos (geopoliméricos e Portland) foi utilizado o cálculo de BJH (Barrett, Joyner e Halenda), em que se utiliza o aumento da pressão do gás nitrogênio até que todos os poros estejam cheios de nitrogênio condensado. Em seguida, a pressão do gás é reduzida de forma incremental, evaporando o gás condensado do sistema. A partir da avaliação das isotermas de adsorção e dessorção obtêm-se informações sobre o volume de poros e a distribuição de tamanho dos poros.

O ensaio foi realizado por meio do equipamento Gemini VII da Micromeritics, sendo utilizados fragmentos da argamassa dos concretos com massa de aproximadamente  $0,65 \pm 0,01$  g, passantes na peneira de abertura de malha de 2,36 mm e retidos na peneira de abertura de malha 1,18 mm. Essas dimensões foram utilizadas de modo que as amostras fossem grandes o suficiente para serem representativas e de modo que coubessem no tubo de ensaio do equipamento.

Na análise BJH, os parâmetros de ensaio estabelecidos foram: i) Pressão de saturação de 770 mmHg; ii) taxa de vácuo de 76 mmHg/min; iii) Pressão relativa de ensaio de 0 a 0,995; iv) medidas tomadas a cada 0,05 de pressão relativa.

### **3.2.4. Técnicas de Avaliação e Estudo da Durabilidade dos Concretos**

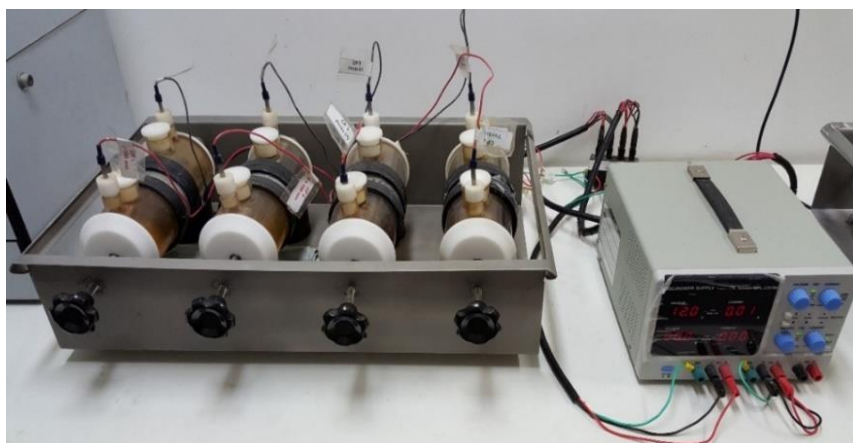
#### 3.2.4.1. Migração de Cloretos

Para o ensaio de migração de cloretos foi utilizado um aparato sugerido por Andrade (1993) e desenvolvido por Ribeiro (2010), baseando-se na Norma ASTM C 1202/19 (“*Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration*”), conforme Figura 24.

Inicialmente, foram selecionadas as amostras por meio da metodologia adotada por Ribeiro (2010) que propõe a adaptação dos procedimentos da ASTM E 562/99 (“*Standard Test Methods for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count*”), devido à grande heterogeneidade ocasionada pela distribuição do agregado graúdo na pasta de cimento. Deste modo, foi determinada a porcentagem das fases de interesse (argamassa e brita), sobrepondo uma grade sobre a amostra e contando

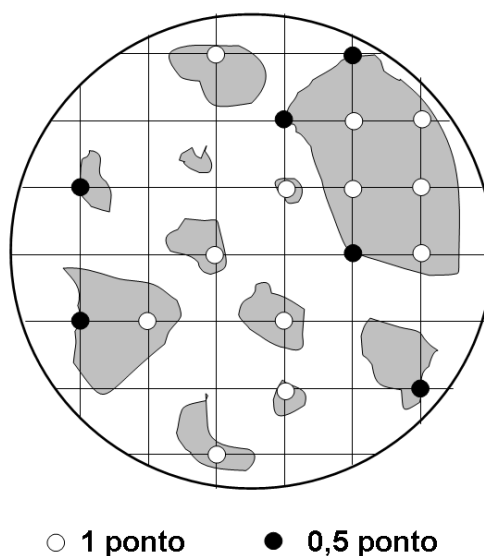
os nós da rede que estiverem sobre a fase em estudo, sendo que os nós que sobrepuerem a zona de transição têm valor de 0,5 ponto e os que sobrepuerem a fase em análise (agregado graúdo) têm valor de 1 ponto. Finalmente, divide-se este valor obtido pelo total de nós, determinando a porcentagem da fase. A Figura 25 apresenta um esquema deste procedimento.

Figura 24. Aparato a ser utilizado no ensaio de migração de cloretos, utilizando amostras com diâmetros iguais a 100 mm.



Fonte: (O autor).

Figura 25. Representação do procedimento de estimativa das fases do concreto, adaptada da norma ASTM E 562/99, utilizada na seleção de amostras para a realização dos ensaios de migração de cloretos.



Fonte: (RIBEIRO, 2010).

Os artefatos que apresentaram teores próximos de fase agregado foram selecionados para o prosseguimento do ensaio. Desta maneira, foram utilizados quatro corpos de prova, com diâmetro de 100 mm e espessura de 40 mm, para cada mistura, extraídos dos artefatos de ( $\varnothing = 100$  mm,  $h = 200$  mm), por meio de máquina de corte com disco diamantado, sendo desprezadas as extremidades dos mesmos.

A ASTM C 1202/19 preconiza a utilização do processo de saturação a vácuo das amostras antes da execução dos ensaios de migração. De forma alternativa, as amostras ensaiadas foram saturadas por meio da imersão em água, como realizado por Ribeiro (2010) e Santos (2006), durante 24 horas.

O ensaio teve início quando os corpos de prova atingiram a idade de 28 dias, sendo montado o aparato e aplicada uma tensão de 12 Volts no sistema, por meio de eletrodos posicionados nas extremidades, que estão conectados a fios de cobre provenientes de uma fonte de tensão controlada, com potência de 350 W.

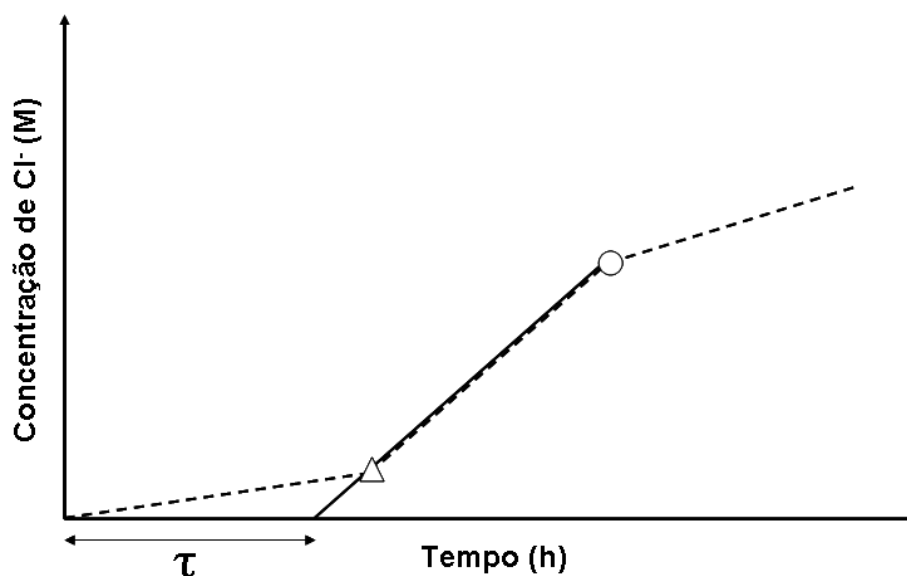
Foram utilizados, simultaneamente, dois aparatos de migração para a avaliação de cada tipo de concreto. Em um deles a célula catódica foi preenchida com solução contendo 1M de NaCl e, para verificar a influência dos íons presentes na matriz dos concretos, o outro aparato teve a sua célula catódica preenchida por água destilada (branco). Assim sendo, os resultados utilizados foram determinados pelos valores médios obtidos no aparato que continha cloretos, subtraído dos valores médios obtidos no aparato que continha somente água destilada.

Durante a execução deste ensaio foi verificada, diariamente, a condutividade elétrica da solução da célula anódica, utilizando um condutímetro digital portátil tipo caneta modelo 42 da marca Homis e foi determinada a concentração de cloretos por meio da equação de correlação  $y = 88,95.x$  ( $R^2 = 0,9986$ ), em que  $x$  é a condutividade em mS/cm e  $y$ , a concentração de  $Cl^-$  em mol/l. Esta equação foi obtida experimentalmente com soluções de NaCl e água destilada deionizada a 21°C.

No início do ensaio, a quantidade de íons cloro passantes para a célula anódica (com água destilada) é insignificante e não obedece a um fluxo constante, devido, principalmente, às reações destes íons com os aluminatos presentes no cimento Portland (formação de sal de Friedel), caracterizando a fase não estacionária. Este tempo corresponde ao chamado "*time lag*" e define o tempo necessário para que os íons cloro atravessem a amostra, saturando-a (CASTELLOTE *et al.*, 2001; RIBEIRO, 2010; SILVA 2017). Após o esgotamento da reserva de aluminatos não combinados, o fluxo iônico passa a ser constante, o que corresponde ao período estacionário.

Assim, o *time lag* ( $\tau$ ) representa o período de tempo em que a migração se mantém no regime não estacionário e, no caso do transporte dos cloretos, é descrito como o tempo que estes íons levam para estabelecer um fluxo constante através do concreto, em ensaios de migração ou difusão (CASTELLOTE *et al.*, 2001; RIBEIRO, 2010; SILVA, 2017). O *time lag* pode ser obtido por meio da interseção entre o prolongamento da reta que caracteriza o regime estacionário e o eixo do tempo, de acordo com a Figura 26.

Figura 26. Representação do gráfico padrão obtido no ensaio de migração de cloretos, bem como a determinação do *time lag* ( $\tau$ ) e início ( $\Delta$ ) e fim ( $\circ$ ) do estado estacionário de difusão.



Fonte: (RIBEIRO, 2010).

Por fim, pode-se calcular o coeficiente de difusão no estado estacionário (ou coeficiente de difusão efetivo), por meio da equação de Nerst-Plank, modificada (Equação 15).

$$D_s = \frac{J_{Cl}RTl}{zFC_{Cl}\gamma\Delta\theta} \quad \text{Equação 15}$$

Em que  $D_s$  é o coeficiente de difusão no estado estacionário ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $J_{Cl}$  é o fluxo de íons ( $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ ),  $R$  é a constante de gases ( $1,9872 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $l$  é a espessura do corpo de prova (cm),  $z$  é a valência dos íons (para cloretos, igual a 1),  $F$  é a constante de Faraday ( $23063 \text{ cal}/(\text{volt}\cdot\text{eq})$ ),  $C_{Cl}$  é a

concentração de cloretos na célula catódica ( $\text{mol/cm}^3$ ),  $\gamma$  é o coeficiente de atividade da solução da célula catódica (0,657 para o Cl<sup>-</sup>),  $\Delta\Phi$  é a média da tensão que efetivamente atravessa o corpo de prova durante o estado estacionário (V).

Já o coeficiente de difusão no estado não-estacionário ( $D_{ns}$ ) pode ser calculado por meio da Equação 16, proposta por Castellote *et al.* (2001).

$$D_{ns} = \frac{2l^2}{\tau v^2} \left[ v \cdot \coth \frac{v}{2} - 2 \right] \quad \text{Equação 16}$$

Em que  $v = \frac{ze\Delta\Phi}{kT}$ ,  $k$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K),  $e$  é a carga do elétron ( $1,6 \times 10^{-19}$  C),  $\Delta\Phi$  é a média da tensão que efetivamente atravessa o corpo de prova durante o estado não-estacionário (V).

Com o intuito de se determinar o teor de cloretos fixado pelos aluminatos nas matrizes dos concretos estudados, foram realizadas titulações químicas em corpos de prova após os mesmos serem submetidos ao ensaio de migração de cloretos.

Após o término dos ensaios de migração de cloretos, os corpos de prova foram retirados do aparato, secos ao ar por aproximadamente sete dias, para então, serem pulverizados com o auxílio de uma furadeira e de um almofariz de ágata.

A determinação do teor de cloretos livres seguiu o procedimento adaptado da ASTM C 1218:2017 (“*Standard test method for water-soluble chloride in mortar and concrete*”), em que uma amostra de 10 gramas, passante na peneira de abertura de malha 150  $\mu\text{m}$ , foi misturada a 50 mL de água destilada. Em seguida, a solução foi levada à ebulição por 5 minutos e mantida em repouso por 24 horas. Após o período de repouso a solução foi filtrada, acidificada com ácido nítrico, adicionado cromato de potássio (indicador) e realizada a titulação, em duplicata, pelo método de Mohr com nitrato de prata. Os resultados obtidos perfazem a média de 6 titulações provenientes de três amostras diferentes.

Para a retirada de qualquer influência da presença de contaminantes, foi realizada, também, a titulação de uma solução em branco (solução apenas com água destilada e Cromato de Potássio), sendo este valor subtraído das medidas obtidas na titulação primária.

Já com relação ao teor de cloretos totais foi utilizado um procedimento adaptado da ASTM C 1152:2012 (“*Standard test method for acid-soluble chloride in mortar and concrete*”), em que uma amostra de 10 gramas foi misturada com 75 mL de água



destilada e 25 mL de ácido nítrico (1:1). A solução foi, então, rapidamente fervida, esfriada, filtrada e titulada com nitrato de prata utilizando como indicador o cromato de potássio. O procedimento de titulação em “branco” também foi realizado para a determinação dos cloretos totais.

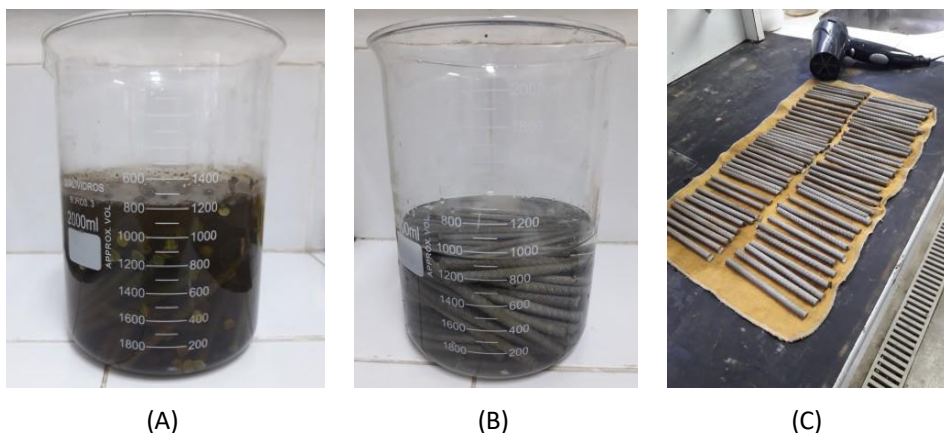
#### 3.2.4.2. Potencial de Corrosão

Antes da realização do ensaio de potencial de corrosão, foram realizados os procedimentos de preparação do aço e dos corpos de prova adotados por Ribeiro (2010). As barras de aço utilizadas foram do tipo CA-50 com 6,3 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento. Elas foram submetidas a um procedimento de limpeza para retirada do filme de óxidos presente em sua superfície. Este procedimento é utilizado como uma tentativa de padronizar a condição superficial inicial das barras empregadas e foi desenvolvido de acordo com os requisitos preconizados pela Norma ASTM G-1/03 (“Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”) conforme descrito abaixo:

- Imersão da armadura em uma solução de ácido clorídrico 1:1 com 3,5 g/L de hexametenotetramina por dez minutos para a remoção dos óxidos presentes, sem atacar o metal (Figura 27A);
- Lavagem e escovação das barras em água corrente com a utilização de uma escova com cerdas plásticas para remoção final dos óxidos;
- Imersão das barras em acetona por dois minutos para retirada de elementos gordurosos e facilitar a evaporação da água (Figura 27B) e;
- Secagem das barras com jato de ar quente (Figura 27C).

A seguir, foi medido o potencial de corrosão de cada armadura, por meio de um eletrodo de referência (calomelano saturado) e, como eletrólito, é utilizada uma solução de cloreto de sódio (NaCl), com concentração de 3%. As barras permaneceram imersas em solução por 72 horas com a finalidade de se formar um filme de óxidos em suas superfícies (Figura 28A). Em seguida, imergiu-se o eletrodo de referência na solução e determinou-se o potencial das barras (Figura 28B).

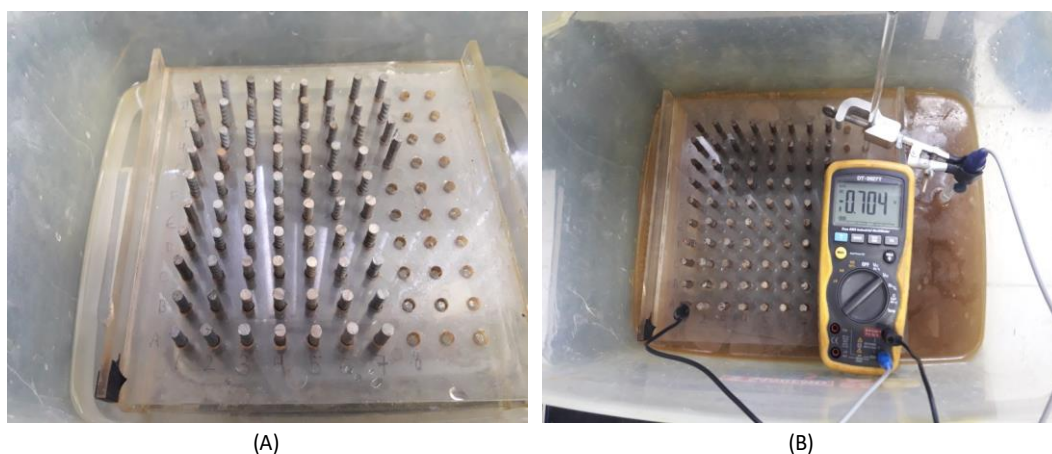
Figura 27. (A) Barras em solução de ácido clorídrico 1:1 com 3,5 g/L de hexametenotetramina; (B) imersão das barras em acetona e; (C) secagem das barras com jato de ar quente.



Fonte: (O autor).

Esse procedimento teve como finalidade detectar irregularidades e não uniformidades nas amostras que pudessem ocasionar comportamentos irregulares quando estas forem expostas a um processo corrosivo (RIBEIRO, 2010). Assim sendo, as barras escolhidas foram aquelas cujos potenciais medidos diferiram no máximo 2% do valor médio geral obtido.

Figura 28. Célula eletroquímica montada para a medida do potencial de corrosão das barras de aço. (A) imersa em solução de NaCl 3% e (B) medida do potencial das barras.

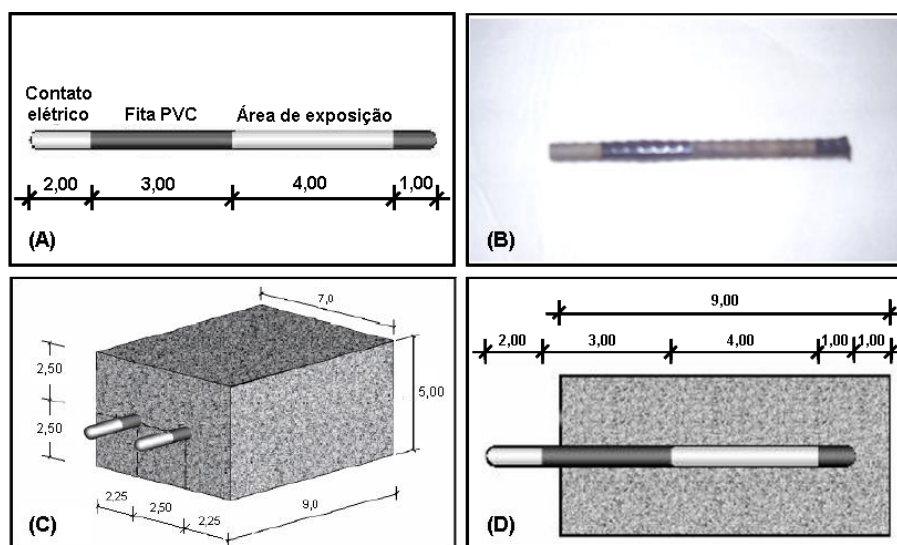


Fonte: (O autor).

As barras tiveram, então, sua massa aferida em uma balança analítica com precisão de 0,01g. Posteriormente, demarcou-se com fita isolante a área na barra a

ser protegida, deixando livre a área a ser exposta ao ataque do agente agressivo (cerca de 15,83 cm<sup>2</sup>), como pode ser visto na Figura 29. As barras foram demarcadas de modo que a área exposta esteja localizada na região central dos corpos de prova prismáticos (5x7x9 cm) de concreto como pode ser visto na Figura 29d.

Figura 29. (A) e (B) Representação da delimitação da área de exposição da armadura; (C) e (D) posicionamento das barras no corpo de prova.



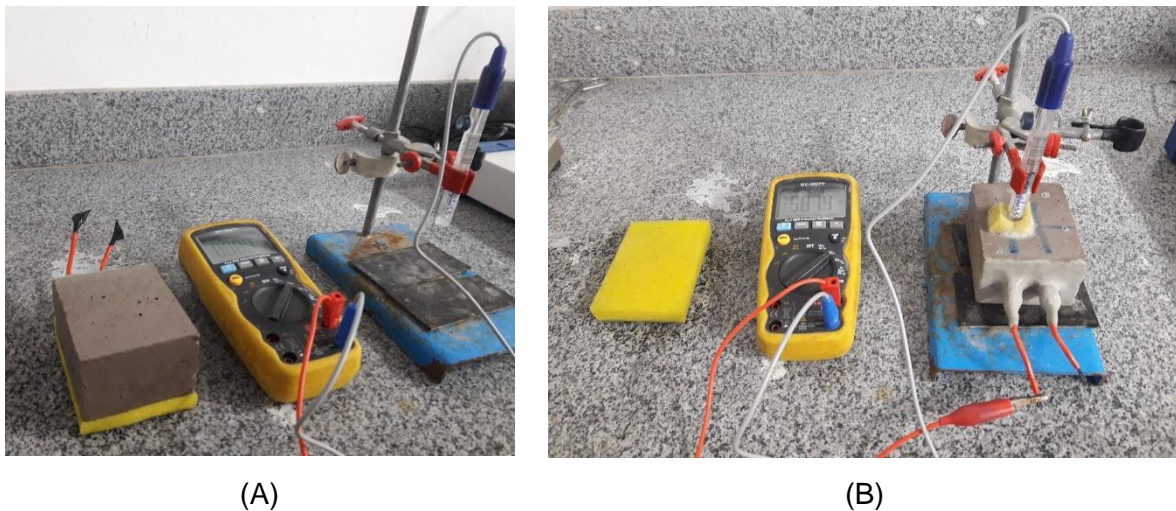
Fonte: (RIBEIRO, 2010).

Antes da realização das medidas, o lado das amostras a serem ensaiadas foi pré-umedecido com uma esponja úmida por 1 min com uma solução condutora contendo 5 mL de detergente neutro em 1 L de água, de acordo com a norma ASTM C 876/15 (*“Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete”*). Os corpos de prova foram demarcados em seu ponto médio no local das barras, de modo a auxiliar no correto posicionamento do eletrodo de referência. O contato entre o eletrodo de referência e a amostra foi auxiliado com uma esponja úmida e os pontos foram tomados após estabilização do potencial.

O potencial de corrosão foi utilizado para comparação da durabilidade quanto à corrosão dos diferentes concretos analisados. Após cura inicial, ao longo dos primeiros 80 dias de idade, os corpos de prova foram submetidos a ciclos de envelhecimento, sendo um semiciclo de imersão parcial em solução com 3% de cloreto de sódio (NaCl), com duração de dois dias, e posterior semiciclo de secagem em estufa ventilada a 50°C, com duração de cinco dias.

Ao final de cada semiciclo, ou seja, a cada retirada da estufa e a cada emersão da solução salina, foram tomadas medidas do potencial de corrosão das barras metálicas, utilizando o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência (Figura 30). Foram utilizados 4 corpos de prova para cada traço, perfazendo 8 (oito) resultados (duas barras por corpo de prova).

Figura 30. Célula eletroquímica para a medida do potencial de corrosão das barras. (A) Colocação da esponja para umedecimento superficial; (B) Medida do potencial de corrosão da armadura no concreto, utilizando uma esponja umedecida como contato.



Fonte: (O autor).

O ensaio foi interrompido quando o potencial de corrosão medido atingiu, por dois semiciclos secos consecutivos, valor inferior a -274 mV, o que significa uma probabilidade de corrosão maior que 90% do aço com relação ao eletrodo de referência (calomelano saturado), para os concretos com cimento Portland e geopoliméricos.

Após a conclusão do ensaio, as armaduras foram extraídas das amostras, limpas de acordo com o estabelecido pela ASTM G-1/03:2017 e pesadas para determinar a perda de massa. Assim, a taxa de corrosão (TC) pode ser calculada de acordo com a Equação 17.

$$TC = \frac{K.W}{A.T.D}$$

Equação 17

Em que “K” é uma constante (para TC ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ ), “K” =  $8,76 \times 10^7$ ; para TC ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{ano}$ ),  $K = 8,76 \times 10^7 \cdot D$ ); “W” é a perda de massa (g); “A” é a área de exposição ( $\text{cm}^2$ ); “T” é o tempo de exposição (h); e “D” a densidade (para o aço CA-50, D é igual a  $7,85 \text{ g}/\text{cm}^3$ ).

Além disso, foram moldados corpos de prova de potencial de corrosão com diferentes teores de NaCl (0,2%, 0,4%, 0,6% e 1,0%, em relação à massa do ligante) adicionados à água de amassamento ou solução, com o intuito de se determinar o potencial de despassivação, auxiliando na elaboração de uma tabela de classificação de resistência à corrosão de acordo com os valores de resistividade dos concretos geopoliméricos.

#### 3.2.4.3. Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica do concreto pode ser medida a partir de corpos de prova cilíndricos (10 cm x 20 cm) em condição saturada. Esta técnica é baseada no método de quatro pontos de Wenner e foi verificada por meio do aparelho Resipod, da fabricante Proceq (Figura 31), capaz de medir resistividades entre  $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$  e  $1000 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ , com uma corrente alternada de  $200 \mu\text{A}$  entre as duas sondas externas, com frequência de 40 Hz, tensão de 38 V e espaçamento entre sondas de 50 mm, disponível no LEDMa/UFBA.

Figura 31. Realização do ensaio de resistividade elétrica em corpo de prova cilíndrico com o equipamento Resipod.



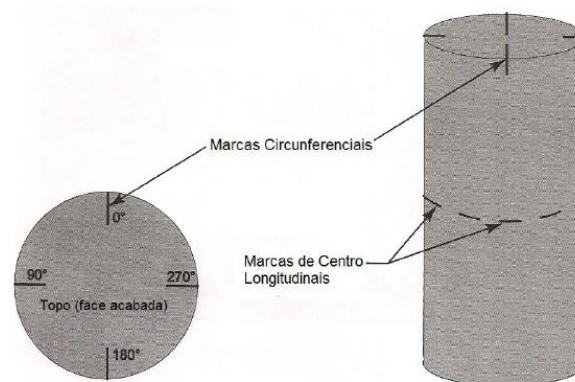
Fonte: (O autor).

As quatro sondas do equipamento são colocadas em contato direto com a superfície do concreto, recém-retirado da cura. O equipamento imprime uma corrente

alternada máxima de 200  $\mu\text{A}$  entre as duas sondas externas e, conseqüentemente, uma diferença de potencial é captada pelas sondas internas.

Para cada mistura de concreto (geopolimérico e convencional), foram moldados quatro corpos de prova cilíndricos (10x20 cm), permanecendo em suas respectivas curas até serem ensaiados nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias. Para as medidas, foram feitas marcas no topo dos corpos de prova, referentes às posições relativas entre 0°, 90°, 180° e 270°, conforme procedimento da AASHTO TP 95-14 (*“Surface Resistivity Indication of Concrete’s Ability to Resist Chloride Ion Penetration”*). Foi marcado, também, o ponto médio da sua altura, para que o eixo entre os eletrodos internos possa ser alinhado nesta posição, conforme mostrado na Figura 32.

Figura 32. Esquema de marcações nos corpos de prova para padronização das medidas.



Fonte: (adaptado de AASHTO TP 95-14).

Após atingida a idade de 28 dias, os corpos de prova foram submetidos ao envelhecimento por ciclos, por meio da sua exposição à solução com 3% de NaCl, para simulação do teor encontrado na água do mar, com duração de 2 dias, seguido pela secagem em estufa por 5 dias, conforme metodologia adotada por Silva (2017). As medidas de resistividade foram realizadas ao fim de cada semiciclo úmido, totalizando 7 ciclos de molhagem e secagem.

Por meio dos valores de resistividade, pode-se classificar o concreto quanto ao seu risco de corrosão. Para os concretos confeccionados com cimento Portland, sua classificação foi feita empregando valores tabelados por Normas internacionais, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7. Classificação do concreto de cimento Portland quanto ao risco de corrosão segundo diferentes Normas internacionais.

Resistividade superficial (k $\Omega$ .cm)			Risco de corrosão
AASHTO	CEB – 192	COST 509	
> 254	> 20	> 100	Desprezível
37 a 254	10 a 20	50 a 100	Baixo
21 a 37	---	10 a 50	Moderado
12 a 21	5 a 10	< 10	Alto
< 12	< 5	---	Muito Alto

Fonte: (RIBEIRO, 2018).

Já para os concretos geopoliméricos, conforme abordado no item anterior, foram comparados os valores de resistividade elétrica de formulações de concreto com diferentes teores de cloreto de sódio (0,2%, 0,4%, 0,6% e 1,0%, em relação à massa do ligante), presentes na solução de mistura, com seus respectivos tempos para iniciação da corrosão, determinados a partir dos ensaios de potencial de corrosão e espectrometria de impedância eletroquímica sendo, assim, elaborada uma tabela de classificação semelhante à apresentada na Tabela 7.

#### 3.2.4.4. Ciclagem Gelo-Degelo

A ciclagem térmica com temperaturas abaixo de zero em matrizes cimentícias promove fissuras que podem afetar a durabilidade do concreto. Essas fissuras ocorrem devido às pressões internas oriundas da expansão da água presente nos poros capilares do concreto.

Para a avaliação da resistência à ciclagem gelo-degelo dos concretos, estes foram submetidos a ciclos de variação de temperatura em uma câmara de ensaios climáticos Type 3423/16 da Feutron Klimasimulation GmbH, presente no LEDMa/UFBA.

A ASTM C 666:2015 (“*Standard test method for resistance of concrete to rapid freezing and thawing*”) recomenda a duração dos períodos de congelamento e descongelamento dos corpos-de-prova, a temperatura-alvo, bem como a taxa de resfriamento.

A temperatura-alvo mínima recomendada pela Norma e utilizada no trabalho foi de -17,80°C e máxima de 4,4°C. O tempo de cada ciclo foi de, aproximadamente, 5 horas, sendo os corpos de prova submetidos a um total de 300 ciclos.

Para verificação da durabilidade foi calculado o módulo de elasticidade dinâmico relativo, de acordo com o procedimento RILEM TC 176-IDC (*“Internal damage of concrete due to frost action”*), por meio do tempo de transmissão do pulso ultrassônico, medida esta, que avalia a rigidez do concreto. Quanto maior o tempo necessário para o pulso atravessar o corpo de prova, maior a quantidade de microfissuras e, portanto, menor a sua rigidez. Esta grandeza é determinada por meio das Equações 18 e 19. Foi analisada a durabilidade dos geopolímeros e do concreto convencional utilizando-se cinco corpos de prova prismáticos de dimensões (4x4x16) cm<sup>3</sup>, para cada mistura, sendo ensaiados de maneira frequente ao longo dos 300 ciclos.

$$\gamma_i = \frac{t_i}{t_0} \quad \text{Equação 18}$$

$$E_{dr_i} = \frac{1}{\gamma_i^2} \times 100 \quad \text{Equação 19}$$

Em que,  $t_i$  é o tempo de transmissão, medido após  $i$  ciclos de gelo-degelo, em  $\mu\text{s}$ ;  $t_0$  é o tempo de transmissão inicial, em  $\mu\text{s}$ ;  $\gamma$  é a relação dos tempos de transmissão, medido após  $i$  ciclos de gelo-degelo;  $E_{dr_i}$  é o módulo de elasticidade dinâmico relativo, medido após  $i$  ciclos de gelo-degelo, em %.

Esse ensaio foi iniciado aos 28 dias de cura dos corpos de prova e foram tomadas medidas periodicamente. Com base nos resultados de módulo de elasticidade dinâmico relativo, foi calculado o fator de durabilidade ( $F_d$ ), proposto pela ASTM C 666/15, que é um dos parâmetros para avaliação do desempenho dos concretos submetidos a ciclagem gelo-degelo. De acordo com essa norma, os concretos são considerados duráveis se o fator de durabilidade ao final dos ciclos for maior ou igual a 80%, sendo que é recomendado que se faça variações de congelamento e descongelamento por até 300 ciclos, ou até que o respectivo módulo de elasticidade dinâmico atinja 60% do módulo inicial, o que ocorrer primeiro.

O fator de durabilidade ( $F_d$ ) é calculado a partir do módulo dinâmico de elasticidade dos corpos de prova como segue na Equação 20.

$$F_d = \frac{E_{dr} \cdot N}{M} \quad \text{Equação 20}$$

Em que  $F_d$  é o fator de durabilidade para o corpo de prova ensaiado a gelo/degelo,  $E_{dr}$  é o módulo de elasticidade dinâmico relativo para  $N$  ciclos de gelo e



degelo, N é o número de ciclos de gelo/degelo para o qual o corpo-de-prova apresentou o menor módulo de elasticidade dinâmico relativo, M é o número total de ciclos de gelo/degelo propostos para a realização do ensaio completo. Neste estudo, M é equivalente a 300 ciclos.

#### 3.2.4.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram semelhantes aos empregados nas medidas de potencial de corrosão, tanto em relação às dimensões quanto em relação ao modo de tratamento das armaduras e preparação das mesmas.

Os artefatos também foram submetidos a ciclos de secagem em estufa e umedecimento com imersão parcial em solução de NaCl 3%. Todavia, pelo fato de o intervalo entre as medidas ser maior, foram feitos ciclos mensais, com a permanência dos corpos de prova durante uma semana em estufa e, em seguida, três semanas em solução de NaCl. Assim como no ensaio de potencial de corrosão, utilizaram-se três corpos de prova para cada composição, que proporcionam uma média de seis resultados (duas barras por amostra).

Antes de iniciar cada medida, foi montada a célula utilizando o eletrodo de calomelano saturado (ECS - Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sat K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como referência e como contra-eletrodo foi utilizado carbono grafite, sendo a barra central dos corpos de prova o eletrodo de trabalho. Os corpos de prova foram umedecidos com solução condutora durante 1 minuto para que se uniformize a superfície.

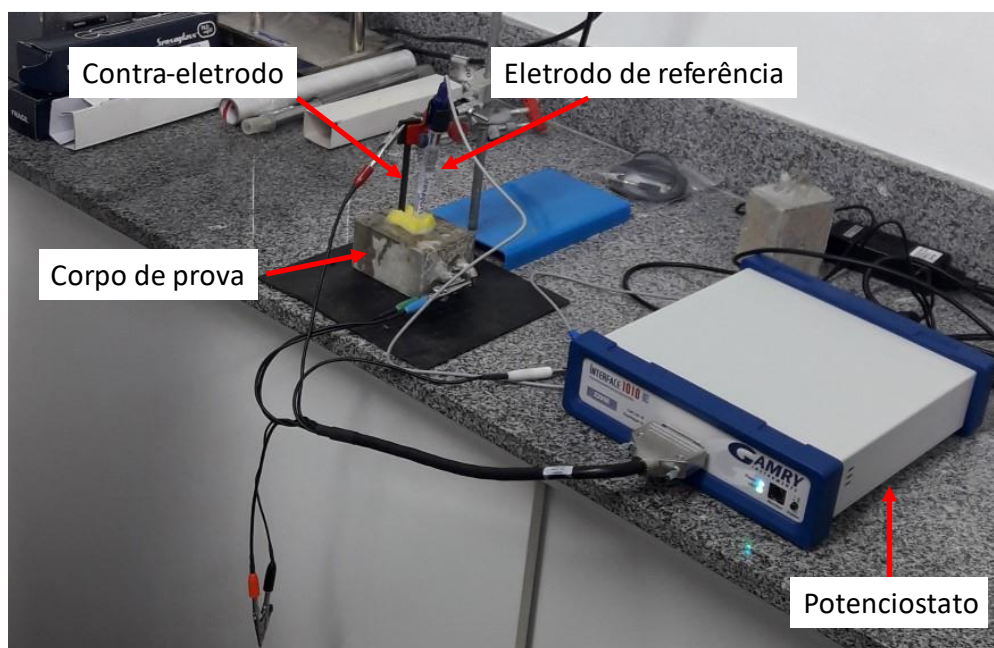
Para a realização dos ensaios de EIE foi utilizado um potenciostato/galvanostato Gamry 1010E, monitorado por computador por meio do *software Gamry Framework™* versão 7.

Os ensaios de EIE foram realizados por varredura de frequência descendente, calculada pelo software após a entrada de alguns dados. Abaixo estão colocadas algumas informações a respeito desta varredura:

- Frequência inicial: 100 kHz;
- Frequência final: 10 mHz;
- Amplitude (rms): 10 mV;
- Temperatura ambiente: (23 ± 2)°C;
- Faixa de corrente: 1A a 100nA.

A Figura 33 ilustra a montagem do aparato do ensaio para medida do processo corrosivo via EIE. As medidas foram feitas a cada 30 dias. Assim, as medidas foram tomadas com, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 meses de idade. A análise foi feita pelos diagramas de Nyquist e Bode, além da determinação de parâmetros por meio de circuito equivalente.

Figura 33. Potenciostato/galvanostato Gamry 1010E utilizado no monitoramento do processo de corrosão via espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).



Fonte: (O autor).

#### 3.2.4.6. Carbonatação

No presente trabalho, a avaliação da profundidade de carbonatação foi baseada na metodologia aplicada por Barin (2008) e Tasca (2012) e apresentada por Campos (2015) e Silva (2017).

Para a carbonatação, optou-se pelo método acelerado, por meio da exposição dos corpos de prova a uma atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  dentro de uma câmara, marca Quimis, com teores de umidade e temperatura constantes (Figura 34). O método utilizado foi baseado nos procedimentos determinados pela ISO 1920-12:2015 (*“Testing of concrete – Part 12: Determination of the carbonation resistance of concrete – Accelerated carbonation method”*).

Figura 34. Câmara utilizada para realização do ensaio de carbonatação nos concretos.

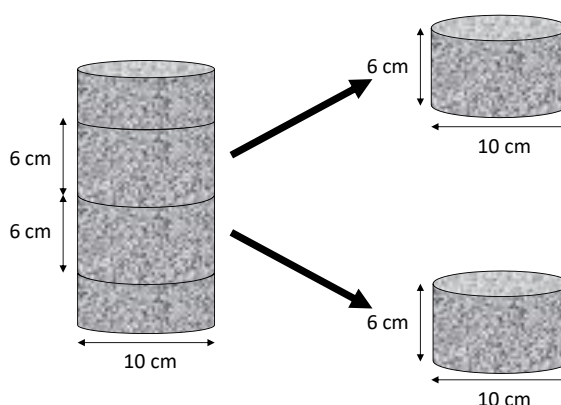


Fonte: (O autor).

Os corpos de prova foram inicialmente moldados com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura. Após 27 dias, eles foram retirados temporariamente da cura e cortados com disco adiamantado para a obtenção de amostras com 6 cm de altura.

De cada corpo de prova foram obtidos dois discos, retirados do centro, conforme Figura 35, desprezando-se as extremidades devido às imperfeições da moldagem. Foram moldados 4 (quatro) corpos de prova de cada concreto (convencional e geopolimérico) que, após o corte, geraram oito fatias de 6 cm cada.

Figura 35. Esquema de corte dos corpos de prova para carbonatação.



Fonte: (O autor).

Para uniformização da umidade antes do início dos ensaios, os corpos de prova permaneceram por 24h em estufa a 50°C, com o objetivo de acelerar a redução da umidade interna e desobstrução dos poros, propiciando as condições adequadas ao

processo de carbonatação. Em seguida, os corpos de prova foram selados lateralmente com uso de parafina, para garantir que a carbonatação não ocorresse pelas faces laterais, mas, apenas, pelas faces planas superior e inferior.

Após preparação, as amostras foram colocadas na câmara de carbonatação, com concentração de  $(3 \pm 0,5)\%$  de  $\text{CO}_2$ , à temperatura de  $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $(65 \pm 5)\%$ . Após a exposição por 3, 5, 10 e 20 semanas, as amostras foram retiradas da câmara e rompidas por compressão diametral. Evitou-se a serragem para evitar a contaminação da região não carbonatada, onde seriam realizadas as medidas de profundidade de carbonatação.

Para a medida da profundidade carbonatada foi utilizada uma solução indicadora com 1% de fenolftaleína, em 100g de solução, com 70% de álcool etílico e 30% de água. A fenolftaleína tem pH de viragem em torno de 9, apresentando a cor róseo-avermelhada para valores acima de 9 e mostrando-se transparente em valores abaixo desse, conforme Figura 36. A sua aspersão sobre os corpos de prova foi feita por meio do uso de um spray, sendo o registro da profundidade carbonatada realizado após um dia da reação concreto-solução, com o uso de máquina digital, para futuro lançamento das imagens em software de desenho computacional (AutoCAD), para melhor precisão das medidas de profundidade carbonatada.

Figura 36. Profundidade de carbonatação em corpo de prova após aspersão de fenolftaleína.



Fonte: (O autor).

Vale destacar que este é um método de medição indireta, isto é, a superfície que apresenta a cor vermelho carmim não indica necessariamente ausência de carbonatação, mas um pH superior a 9, visto que existe uma zona de incerteza ocasionada pelo uso da fenolftaleína ao qual o pH apresenta variação de valores entre a faixa de 12 ou superior (concreto não carbonatado) e a faixa em torno de 9 ou um pouco menor (concreto carbonatado) (CASCUDO e CARASEK, 2011; SILVA, 2017).

Além disso, de maneira complementar e por limitações observadas na determinação da profundidade carbonatada dos concretos geopoliméricos, submeteram-se os corpos de prova com armaduras inseridas (iguais aos utilizados no ensaio de potencial de corrosão) à câmara de carbonatação, podendo, desta forma, determinar o tempo que a frente de carbonatação levou para despassivar o aço.

Os procedimentos de leitura foram os mesmos descritos para o ensaio de determinação do potencial de corrosão. As medidas foram realizadas semanalmente.

Por fim, para determinar de maneira precisa a profundidade de carbonatação, foram obtidas amostras pulverizadas (com auxílio de furadeira e almofariz de ágata, conforme Figura 37) de corpos de prova de pasta (geopolimérica e convencional) em diferentes profundidades, após exposição de 10 e 20 semanas, à câmara de carbonatação, para a realização de difração de raios X e de medidas de pH (mistura de 1:2, pó:água, em massa).

Figura 37. Procedimento utilizado para amostragem de pó, em diferentes profundidades, para realização de ensaios de DRX e pH.



Fonte: (O autor).

#### 3.2.4.7. Reação Álcali-Agregado (RAA)

O método de ensaio para avaliação da reação álcali-agregado seguiu procedimento estabelecido pela NBR 15577:2018 (“Agregados – Reatividade álcali-agregado”). O método consiste na determinação da variação do comprimento de barras de argamassa ao longo do tempo quando submersas em solução alcalina de

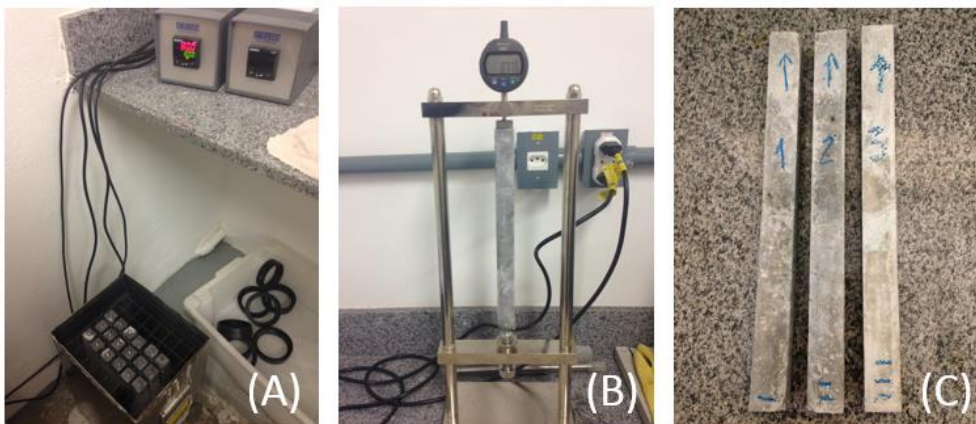
NaOH, para avaliação da expansão dimensional. A expansão de cada barra de argamassa, numa determinada idade, é expressa pela diferença entre seu comprimento na idade considerada e seu comprimento inicial, divididos pelo comprimento efetivo da barra, expresso em porcentagem. Para a avaliação foi utilizado agregado reativo fornecido pela empresa Pedreira Parafuso Ltda.

As barras de argamassa utilizadas têm dimensões de (25x25x285) mm<sup>3</sup> e a relação a/c foi fixada em 0,47, com relação agregado/cimento de 2,25. O cimento utilizado foi o CP II-F 40, que não apresenta propriedades mitigadoras da RAA.

Para permitir a equivalência entre as barras com cimento padrão e as barras com cimento geopoliméricos, foi definido como critério de moldagem a mesma consistência obtida por *flow table*, mantendo-se a proporção de 1:2,25 entre cimento e agregado normal em ambas as composições, sendo feito o uso de aditivo superplastificante para correção da trabalhabilidade da mistura contendo cimento Portland. As barras foram desmoldadas 24 ± 2h após a permanência em câmara úmida. Foram moldados três corpos de prova para cada traço.

Após a desmoldagem, as barras foram colocadas em recipiente com água, gradualmente aquecido até 80 ± 2°C, para cura, durante 24h. Antes do início do ensaio é realizada uma leitura em sala climatizada (23 ± 2°C), de modo a registrar o comprimento inicial das barras ensaiadas e, após cura durante 2 dias, as barras são colocadas em solução aquosa de NaOH (1N) a 80 ± 2°C para início do ensaio. Seus comprimentos foram determinados a cada 2 dias, até os 31 dias, contados a partir da data de moldagem, conforme observado na Figura 38.

Figura 38. (A) Corpos de prova em banho térmico a 80°C; (B) medidor de comprimento – Solotest e; (C) barras de argamassa após ensaio.



Fonte: (O autor).

### 3.2.4.8. Estimativa da Vida Útil a Partir de Software

A fim de se obterem parâmetros de durabilidade que permitam comparar os concretos geopoliméricos com os concretos convencionais, foram feitas estimativas de vida útil dos concretos estudados por meio dos resultados dos coeficientes de difusão no estado não estacionário do ensaio de migração de cloretos. Para esse fim, foi utilizado o *software* Duracon que se baseia na segunda Lei da Difusão de Fick, conforme Equações 21 a 23.

$$C(x, t) = C_s \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x_c}{2\sqrt{D(t)t}} \right) \right] \quad \text{Equação 21}$$

Em que  $C(x, t)$  é a concentração de cloretos na profundidade  $X_c$  depois do tempo  $t$ ;  $C_s$  é a concentração de cloretos na superfície do concreto;  $D$  é o coeficiente de difusão de cloretos no concreto; e  $\operatorname{erf}$  é uma função matemática (função de erro ou curva de Gauss).

$$D(t) = \frac{D_0}{1 - \alpha} \left[ \left( 1 + \frac{t'}{t} \right)^{1-\alpha} - \left( \frac{t'}{t} \right)^{1-\alpha} \right] \left( \frac{t_0}{t} \right)^\alpha k_e \quad \text{Equação 22}$$

$D_0$  é o coeficiente de difusão depois do tempo de referência  $t_0$  e  $t'$  é a idade do concreto no momento da exposição aos íons cloro. O parâmetro  $\alpha$  representa a influência da idade no coeficiente de difusão, enquanto  $k_e$  é um parâmetro que leva em conta o efeito da temperatura.

$$k_e = \exp \left[ \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{293 + T} \right) \right] \quad \text{Equação 23}$$

Em que  $\exp$  é a função exponencial;  $E_A$  é a ativação de energia para a difusão dos cloretos;  $R$  é a constante universal dos gases perfeitos; e  $T$  é a temperatura.

Desta forma, quando a concentração de cloretos ( $C(x)$ ) se iguala à concentração crítica de cloretos no concreto ( $C_{CR}$ ), ocorre a despassivação e início da corrosão, conforme Equação 24.

$$C(x) = C_{CR} \quad \text{Equação 24}$$

As estimativas de vida útil dos concretos avaliados foram feitas ajustando os parâmetros de acordo com as designações estabelecidas por GjØrv (2017). A concentração de cloretos na superfície ( $C_s$ ) foi fixada em  $2,0 \pm 0,6\%$  em relação à massa de cimento. A concentração de cloretos crítica ( $C_{CR}$ ) adotada foi de  $0,6 \pm 0,1\%$  em relação à massa de cimento e  $0,4 \pm 0,1\%$  em relação à massa de metacaulim, estes valores foram definidos em virtude dos resultados obtidos no tópico parâmetros de durabilidade (*item 4.5.1.*). O cobrimento ( $x_c$ ) adotado foi de  $40 \pm 5$  mm, o tempo de análise ( $t$ ) de 0 a 100 anos, a temperatura ( $T$ ) foi de  $20^\circ\text{C}$  e as idades do concreto quando testado ( $t_0$ ) e de quando exposto aos cloretos ( $t'$ ) foram iguais a 28 dias.

Por fim, o coeficiente de influência da idade ( $\alpha$ ) foi utilizado o valor de  $0,40 \pm 0,08$  para o concreto convencional e geopoliméricos e  $\alpha$  igual a  $0,60 \pm 0,12$  para os concretos geopoliméricos. A decisão de se utilizar diferentes valores deste coeficiente para os geopolímeros se dá pelo fato do valor  $0,40$  ser utilizado, segundo GjØrv (2017), para concretos baseados em cimento Portland e o valor de  $0,60$  para concretos baseados em cimento de cinza volante. Ainda não se tem classificação desse tipo de coeficiente para concretos geopoliméricos obtidos com metacaulim, se fazendo necessária esta adaptação.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A Tabela 8 mostra o resultado da caracterização física dos materiais utilizados na pesquisa. O diâmetro equivalente mediano do agregado graúdo foi de 6,90 mm e a dimensão máxima característica de 9,5 mm. A dimensão máxima característica do agregado graúdo foi definida em conformidade com a NBR 5738:2015 (“Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova”). A brita foi lavada para retirada do teor de partículas pulverulentas que excedia o máximo permitido pela NBR 12655:2015 (“Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação – Procedimento”), sendo este teor reduzido para 0,40% após a lavagem.

Tabela 8. Caracterização física dos insumos utilizados.

<b>Característica</b>	<b>Metacaulim</b>	<b>CP II-F 40</b>	<b>Areia</b>	<b>Brita</b>	<b>Unidade</b>
Diâmetro equivalente mediano da part. (D <sub>50</sub> )	0,008	0,019	0,360	6,900	<b>mm</b>
Massa específica	2,71 ± 0,0026	3,12 ± 0,0032	2,65 ± 0,0100	2,77 ± 0,0300	<b>g/cm<sup>3</sup></b>
Superfície Específica (BLAINE)	-	4099	-	-	<b>cm<sup>2</sup>/g</b>
Superfície Específica (BET)	12,0263	1,6417	-	-	<b>m<sup>2</sup>/g</b>
Massa unitária no estado solto	-	-	1470	1450	<b>kg/m<sup>3</sup></b>
Massa unitária no estado compactado	-	-	-	1530	<b>kg/m<sup>3</sup></b>
Módulo de finura	-	-	1,75	6,00	-
Material pulverulento	-	-	1,50 ± 0,50	0,40* ± 0,12	<b>%</b>
Dimensão máx. característica	-	-	1,18	9,50	<b>mm</b>
Grau de amorfização	79,40	-	-	-	<b>%</b>

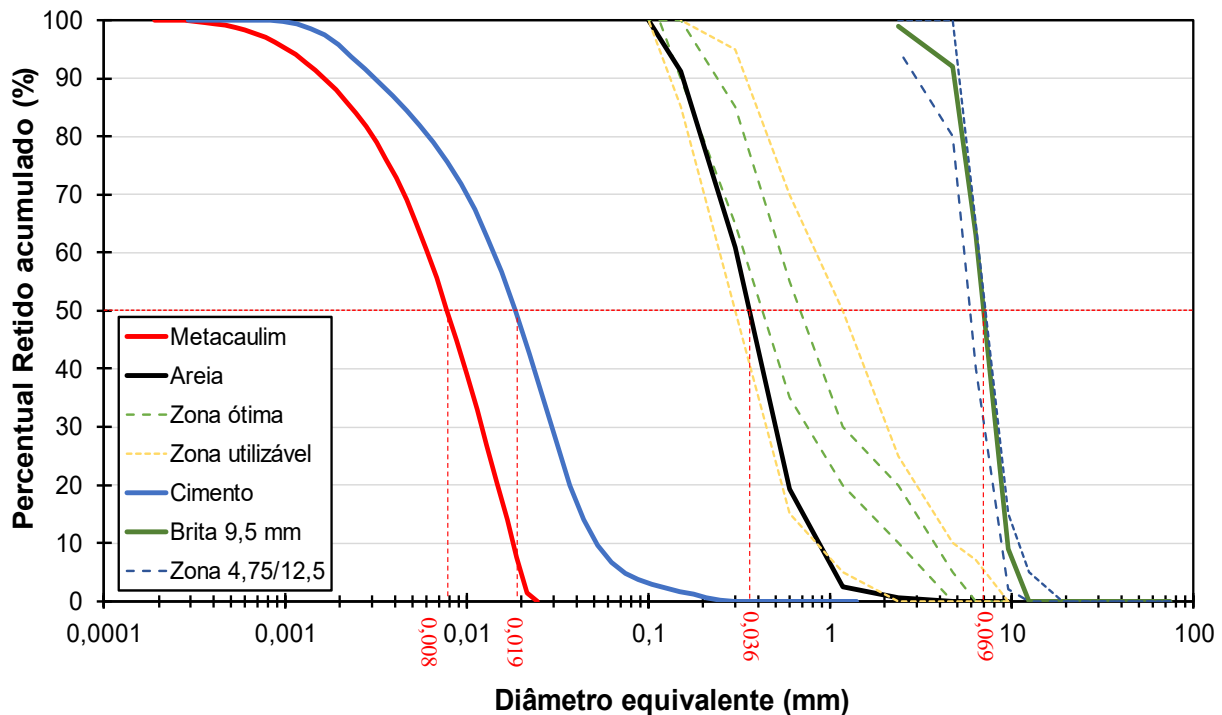
\*após lavagem.

Fonte: (O autor).

A superfície específica está associada à reatividade das pozolanas, que aumenta em função da maior área de contato. O valor obtido para a área específica do metacaulim foi maior que o obtido para o cimento (CP II F-40), o que indica maior finura e/ou rugosidade, assim como menor diâmetro equivalente mediano das partículas ( $D_{50}$ ), como observado.

Na análise da distribuição granulométrica (Figura 39), observa-se que, de fato, o metacaulim apresenta partículas com dimensões inferiores aos demais materiais utilizados na pesquisa.

Figura 39. Distribuição granulométrica dos materiais e zonas de classificação.



Fonte: (O autor).

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

As composições químicas do metacaulim, da sílica ativa e do cimento, determinadas por fluorescência de raios-X (FRX), são apresentadas na Tabela 9. Nota-se que, como esperado, o metacaulim possui composição majoritária de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a sílica ativa é composta predominantemente por  $\text{SiO}_2$ , enquanto o cimento CP II-F 40 apresenta os principais componentes do cimento Portland. Vale destacar que o teor de  $\text{SO}_3$  presente na composição do cimento Portland se encontra acima do

valor máximo permitido (4,50%) estipulado pela NBR 16697:2018 (“Cimento Portland-Requisitos”), entretanto, como no presente trabalho não será avaliada a durabilidade dos concretos quanto ao ataque por sulfatos, este teor inadequado não acarretará em efeitos significativos.

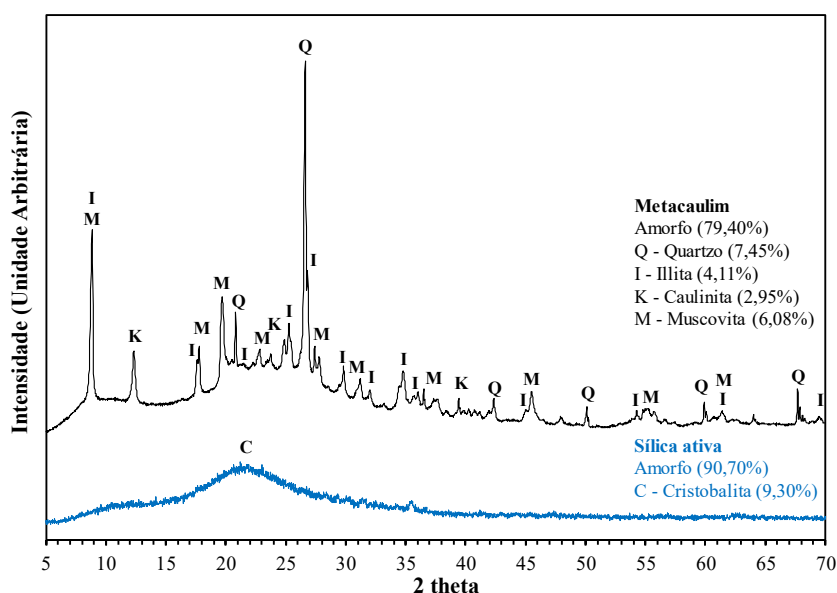
Tabela 9. Composição química do Metacaulim, da sílica ativa e do cimento CP II-F 40, determinada por FRX, na forma de óxidos, em %.

Material	Óxidos (%)									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Outros	P.F.
<b>Metacaulim</b>	50,12	40,03	2,40	2,43	1,53	0,07	0,08	1,66	0,33	1,40
<b>CP II-F 40</b>	15,96	3,64	2,90	1,69	3,70	5,24	58,69	0,19	0,52	7,48
<b>Sílica ativa</b>	81,75	1,41	4,90	1,82	1,34	0,51	0,29	-	3,46	4,40

Fonte: (O autor).

A Figura 40 apresenta os difratogramas de raios-X do metacaulim e da sílica ativa, com as identificações e quantificações de suas fases cristalinas.

Figura 40. Difratogramas de raios-X do metacaulim e da sílica ativa utilizados.



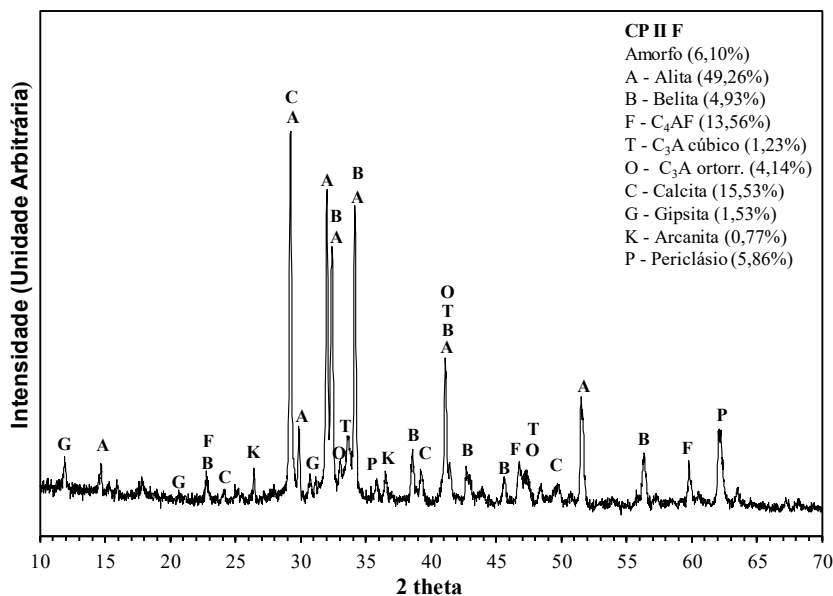
Fonte: (O autor).

As fases cristalinas identificadas para o metacaulim foram o quartzo (SiO<sub>2</sub>), a muscovita [KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>], a caulinita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) e a illita

( $\text{Al}_2\text{H}_2\text{KO}_{12}\text{Si}_4$ ), indicando que o mesmo apresentou uma calcinação incompleta, além da presença de impurezas. O teor de amorfo obtido para a amostra foi de 79,40%, favorável para a geopolimerização. As fases amorfas da sílica e alumina são as que efetivamente se dissolvem durante a reação e, portanto, foram estas as fases consideradas na dosagem dos concretos geopoliméricos. Com relação à sílica ativa, a mesma apresentou elevado teor de amorfo (90,70%), sendo adequada para a produção do silicato alternativo.

A Figura 41 apresenta o difratograma de raios X para o cimento CP II-F 40. Observa-se a presença das principais fases cristalinas para este tipo de cimento: alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ), belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ),  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  e gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Vale destacar a presença dos aluminatos ( $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ), que contribuem para a fixação de cloretos, por meio da formação do sal de Friedel ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (TALERO *et al.*, 2011).

Figura 41. Difratograma de raios-X do cimento CP II-F 40 utilizado.



Fonte: (O autor).

#### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS NO ESTADO ENDURECIDO

O anexo A do presente trabalho apresenta os resultados obtidos para os diferentes procedimentos de mistura. De posse destes resultados, nota-se que, com relação à resistência à compressão, as argamassas não apresentaram diferença significativa. No entanto, para as demais propriedades, devido ao fato das moldagens

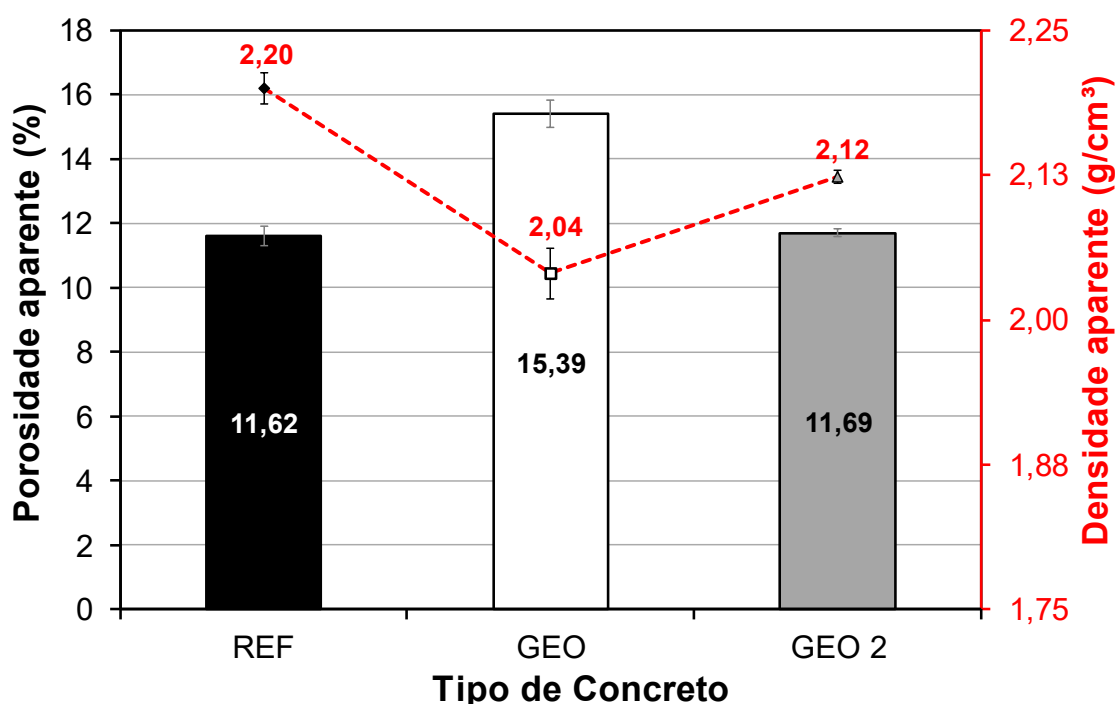
dos concretos serem mais volumosas, descartou-se a utilização dos procedimentos 1 e 2, pois, os mesmos elevariam a temperatura e prejudicariam a trabalhabilidade.

Assim sendo, optou-se pela utilização do procedimento que obteve resultados intermediários em relação aos demais, sendo escolhido o procedimento de mistura número 3 (M3), isto é, soluções de hidróxido de sódio e de silicato de sódio preparadas com 24 horas de antecedência e misturadas na hora da moldagem.

#### 4.3.1. Porosidade e Densidade Aparentes

Os resultados de porosidade e densidade aparentes, aos 28 dias, para os concretos com cimento Portland e geopoliméricos, estão apresentados na Figura 42.

Figura 42. Porosidade aparente e densidade aparente para os concretos geopoliméricos e convencional, aos 28 dias.



Fonte: (O autor).

Como pode ser visto na Figura 42, a reação geopolimérica gerou concretos com resultados distintos, de modo que, a série de concreto geopolimérico de mesma classe de resistência do concreto convencional (GEO) apresentou-se bem mais porosa do que a série do concreto geopolimérico de mesma relação água/materiais secos (GEO 2). Em relação ao concreto convencional (REF), a porosidade da série GEO

apresentou um aumento de, aproximadamente, 32%, sendo este valor bastante considerável levando em consideração que o principal mecanismo de controle da durabilidade dos concretos é sua porosidade.

A maior ocorrência de poros na matriz geopolimérica é intrínseca à presença da água que serve primordialmente como meio de aglutinação dos compostos, sendo esta evaporada na medida em que as reações ocorrem, deixando vazios em seu lugar (DUXSON *et al.*, 2005).

Portanto, uma mesma classe de resistência para os concretos convencionais e geopoliméricos não necessariamente significam uma mesma estrutura porosa para ambos, podendo ser bastante distintas entre si. Entretanto, a adoção de uma mesma relação água materiais/secos (Série GEO 2) conduziu o concreto geopolimérico a apresentar uma porosidade similar ao concreto convencional (REF). Por outro lado, a estrutura porosa do geopolímero pode não estar diretamente associada à sua durabilidade, já que fatores relacionados a sua composição química, tais como teor de aluminatos, podem ser preponderantes no seu desempenho final.

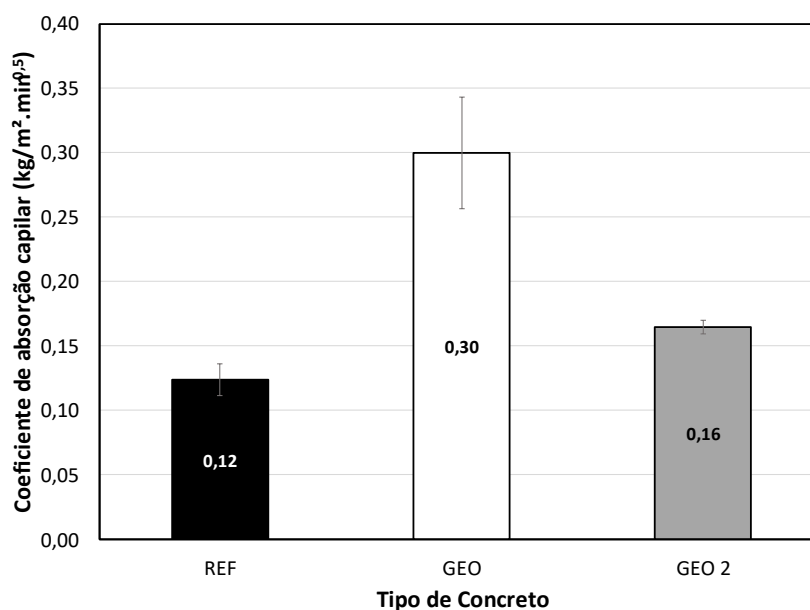
Quanto à densidade aparente, os concretos geopoliméricos apresentaram as menores densidades, sendo a série GEO a que apresentou o menor valor médio, estando esta diferença diretamente associada ao fato da densidade do metacaulim ser inferior à do cimento Portland e devido à maior presença de vazios na estrutura do concreto GEO.

#### **4.3.2. Absorção de Água por Capilaridade**

A Figura 43 reúne os resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade dos corpos de prova de concreto convencional e geopoliméricos, aos 28 dias de idade.

Observa-se uma absorção capilar cerca de 150% superior no concreto geopolimérico C30 (GEO), em relação ao observado no concreto convencional (REF), indicando que sua porosidade é composta não apenas de macroporos, mas, também, por uma parcela de poros capilares (raio dos poros entre  $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  m) interconectados, que causam maior velocidade de absorção (RIBEIRO, 2018 (c)). Esta maior força capilar pode ser prejudicial ao concreto, já que facilita percolação de água, constituindo um meio eletrolítico para a corrosão das armaduras ou carregando consigo agentes degradantes capazes de iniciar processos corrosivos no concreto armado (HUANG *et al.*, 2015).

Figura 43. Coeficiente de absorção capilar para os concretos convencional e geopoliméricos aos 28 dias.



Fonte: (O autor).

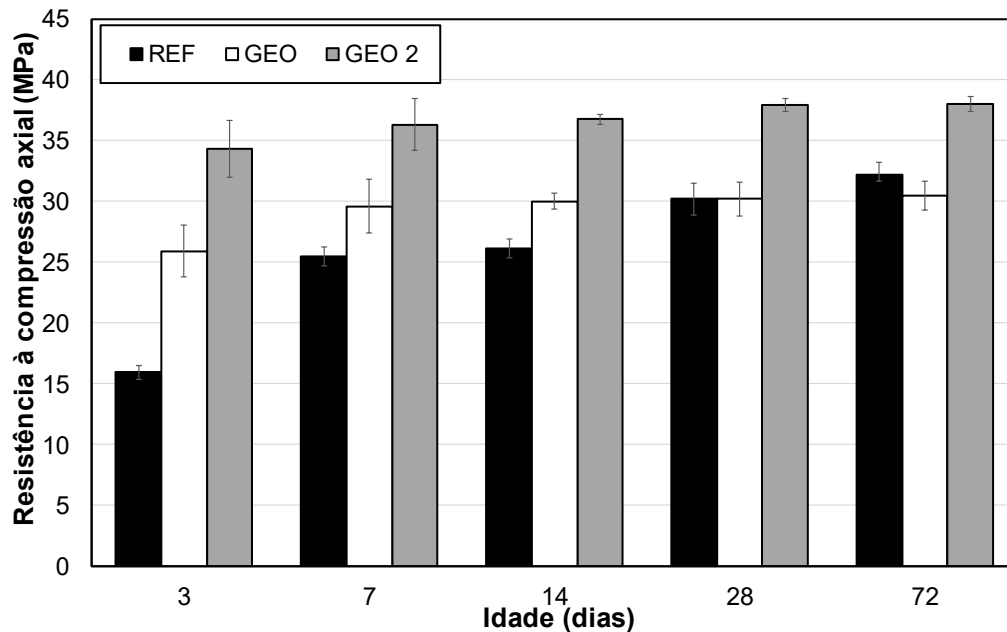
Já com relação aos concretos da série GEO 2, de mesma relação água/materiais secos do concreto de referência (REF), os mesmos apresentaram um coeficiente de absorção capilar cerca de 33% superior ao concreto convencional, indicando que, apesar de apresentarem uma porosidade semelhante, o concreto GEO 2 tende a apresentar uma quantidade maior de poros capilares, o que possivelmente está associado à saída da água durante as reações de geopolimerização.

#### 4.3.3. Resistência Mecânica

Os resultados da avaliação da resistência mecânica dos concretos geopoliméricos (GEO e GEO 2) e com cimento Portland (REF) são apresentados na Figura 44.

Conforme apresentado na metodologia (item 3.2.2.), dois lotes de concretos, um geopolimérico (GEO) e outro contendo cimento Portland (REF) foram dimensionados e moldados, visando uma classe de resistência C30, isto é, deveriam atingir um intervalo de resistência entre 30 MPa e 35 MPa, aos 28 dias, o que foi atingido para ambos os concretos. Além disso, uma terceira mistura foi realizada, um concreto geopolimérico (GEO 2) com a mesma relação água/materiais secos do concreto convencional (REF).

Figura 44. Resistência à compressão axial para os concretos geopoliméricos e de referência (com cimento Portland).



Fonte: (O autor).

Devido à perda de desempenho observada nos resultados de compressão axial das argamassas utilizadas para definição do procedimento de mistura (ver Anexo A), optou-se por realizar o ensaio até a idade de 72 dias. A não ocorrência da perda de desempenho para os corpos de prova de concreto geopolimérico (GEO e GEO 2) possivelmente se deu pela presença do agregado graúdo, que conferiu estabilidade dimensional e, por conseguinte, menor retração (HYODO *et al.*, 2013). Vale destacar que os concretos estudados não apresentaram fissuras visíveis a olho nu.

A retração por secagem do concreto é uma característica crítica em ligantes geopoliméricos. Durante o período de secagem, a água livre emerge de seus poros e evapora posteriormente, levando à redução das dimensões. A retração por secagem do concreto depende do seu teor de umidade, poros, conectividade e presença de agregados (LUHAR *et al.*, 2019). Hajimohammadi, Ngo e Kashani (2018), verificaram que com o uso de agregados, a retração por secagem foi diminuída em cerca de 50%.

Os concretos geopoliméricos (GEO e GEO 2) atingiram resistência à compressão axial de, aproximadamente, 30 MPa e 38 MPa, respectivamente, sendo que cerca de 85% a 90% (26 MPa e 34 MPa) desta resistência já havia sido atingida aos 3 dias. O rápido ganho de resistência mecânica nos primeiros dias, pode vir a ser



uma importante característica a ser explorada no uso deste tipo de ligante, impactando de forma positiva no planejamento e cronograma de obras, ou em situações de reparos emergenciais.

Nota-se que a matriz geopolimérica de classe de resistência C30 (GEO), com maior teor de água que os demais, apesar de mais porosa, apresenta a mesma resistência mecânica do concreto convencional (REF) aos 28 dias. Adicionalmente, o concreto geopolimérico com mesma relação água/materiais secos (GEO 2) do concreto convencional (REF), com porosidades semelhantes, apresentou maior resistência mecânica.

Com isso, pode-se afirmar que os produtos da reação geopolimérica apresentam maior resistência mecânica em relação aos produtos da hidratação do cimento Portland. Esta característica pode estar associada ao caráter covalente e estrutura de “gaiola” das ligações formadas no processo de geopolimerização (conforme exemplificado nas Figuras 6 e 7), que possui maior força de ligação em relação às ligações iônico-covalentes, prevalentes nos produtos de hidratação do cimento Portland (HE *et al.*, 2020; PELLENQ *et al.*, 2008; ZHAO *et al.*, 2019).

#### **4.3.4. Velocidade de Propagação de Ondas Ultrassônicas**

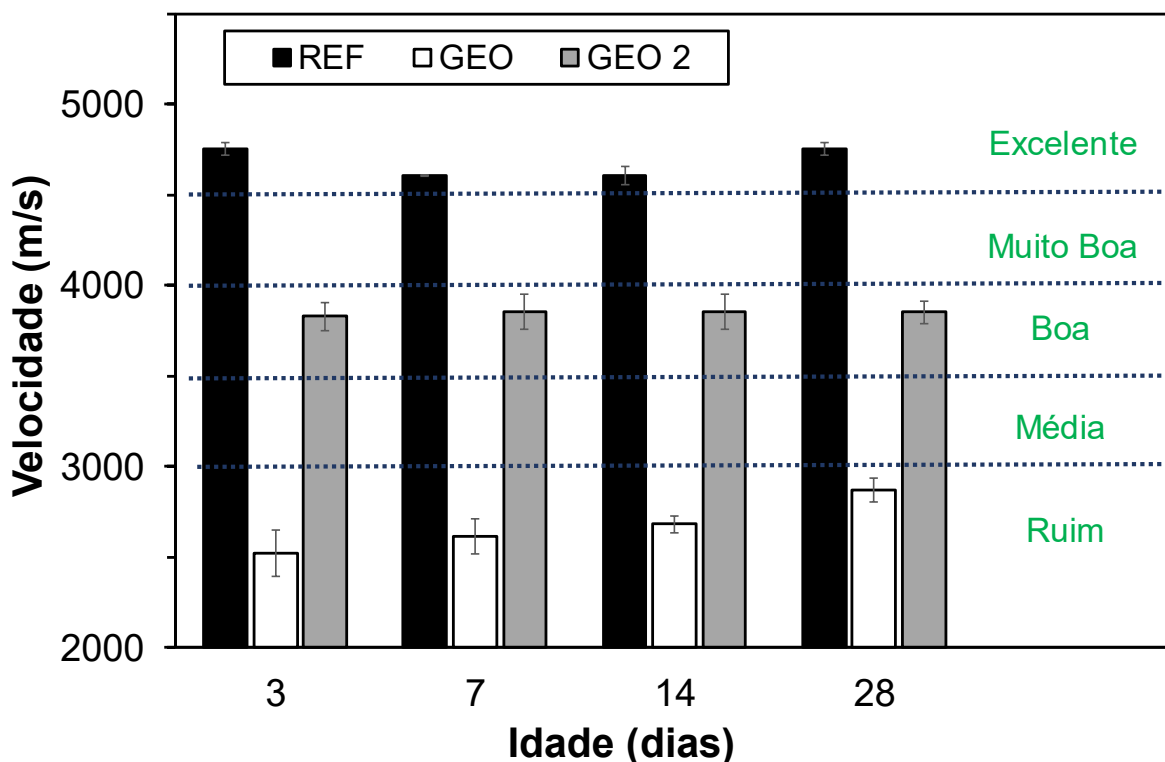
A utilização desta técnica permite estimar a condição do concreto quanto à sua porosidade, deformabilidade e densidade, de modo que, quanto maior a velocidade de propagação, mais compacta é a matriz cimentícia (MOTA, 2016).

O resultado da avaliação da velocidade de propagação das ondas ultrassônicas nos concretos convencional e geopoliméricos, aos 3, 7, 14 e 28 dias, estão apresentados na Figura 45. Neste gráfico foram marcadas as faixas de qualidade, de acordo com especificação da Norma inglesa BS EN12504-4/2000 (“*Determination of ultrasonic pulse velocity*”), delimitadas pelas linhas tracejadas, conforme Tabela 6.

Foram observados resultados bem distintos entre os diferentes tipos de concreto. O concreto de cimento Portland C30 (REF) apresentou resultados que o classificaram como excelente em todas as idades (BS EN12504-4/2000), apresentando resultado homogêneo, com pouca variação da qualidade durante o período de cura. O concreto geopolimérico C30 (GEO), por sua vez, apresentou uma velocidade de propagação da onda, que indicou uma qualidade ruim da sua matriz, conforme critérios da BS EN12504-4/2000. Este resultado condiz com os resultados

de densidade e, principalmente, porosidade, obtidos para este tipo de concreto (cerca de 32% acima do concreto REF), já que o maior teor de poros dificulta o transpasse do pulso de onda ultrassônico devido à descontinuidade e menor velocidade de propagação da onda no ar (SKRIPKIUNAS *et al.*, 2013).

Figura 45. Velocidade de propagação da onda ultrassônica dos concretos analisados de acordo com a idade.



Fonte: (O autor).

Já com relação ao concreto geopolimérico GEO 2, o mesmo foi classificado como um material de boa qualidade, segundo a BS EN12504-4/2000. Nota-se que este concreto apresentou praticamente a mesma porosidade do concreto convencional (REF), logo, a sua menor velocidade de pulso de onda ultrassônico pode estar associada à menor densidade de sua matriz.

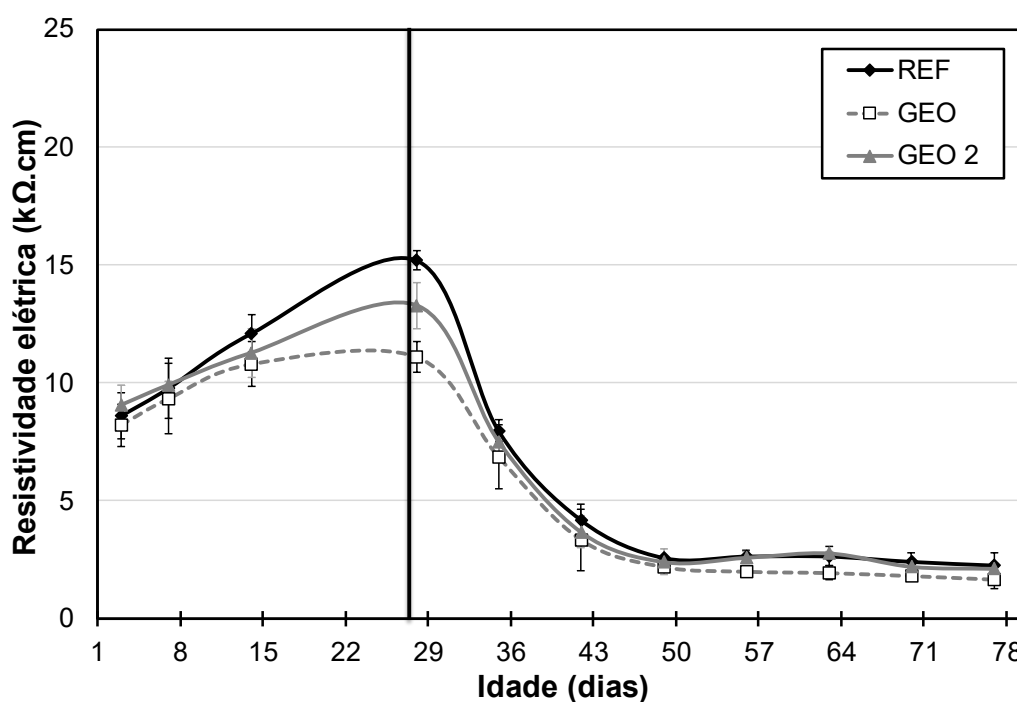
Vale ressaltar que os intervalos de qualidade da BS EN12504-4/2000 foram construídos com base em matrizes constituídas por cimento Portland e que estes parâmetros podem não ter confiabilidade para os materiais geopoliméricos, até que seja feita uma correlação mais adequada entre a velocidade de propagação da onda ultrassônica e o desempenho real destes materiais.

#### 4.4. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS CONCRETOS QUANTO À DURABILIDADE

##### 4.4.1. Resistividade Elétrica

Após completarem-se 28 dias de cura dos concretos convencionais e geopoliméricos, foi iniciado o envelhecimento por ciclos (momento destacado pela linha vertical preta, na Figura 46), constituído pela imersão em solução contendo NaCl por 2 dias, seguido pela secagem em estufa (50°C) por 5 dias. A Figura 46 apresenta o resultado das medidas de resistividade realizadas para os concretos de referência e geopoliméricos.

Figura 46. Evolução da resistividade elétrica em função da idade, para suas respectivas misturas.



Fonte: (O autor).

Foram utilizados 4 corpos de prova por traço, sendo realizadas 4 medidas em cada um deles, sempre no local predefinido. Conforme destacado no item 3.2.4.3, as medidas das resistividades foram tomadas apenas após os ciclos de imersão, devido à alta resistividade apresentada pelos corpos de prova após os ciclos de secagem, causada pela baixa presença de eletrólito nos poros, dificultando a leitura da sonda Wenner.

Nota-se que houve um incremento da resistividade com o passar do tempo, durante o período de cura úmida e o período de exposição ao ambiente do laboratório, para ambos os concretos. Durante este período ocorreu o aumento da hidratação da pasta do concreto com cimento Portland, que compactou os poros da matriz cimentícia e diminuiu a estrutura porosa em quantidade, tamanho e conectividade.

Essa menor conexão entre os poros dificultou a passagem das cargas elétricas, à medida que a hidratação avançou e, por consequência, observou-se um aumento dos valores de resistividade. Os produtos hidratados da pasta não são bons condutores e o tamponamento dos poros, causados pelo seu preenchimento por esses produtos, força as cargas a atravessarem a matriz cimentícia do concreto, ao invés de percorrerem o eletrólito, aumentando consideravelmente a resistividade lida pela sonda (RIBEIRO, 2010).

Os geopolímeros acompanharam o comportamento observado no concreto classe C30 com cimento Portland (REF), mas, apresentaram valores inferiores em todas as medidas realizadas. Destaca-se que o concreto geopolimérico de mesma relação água/materiais secos (GEO 2) apresentou resultados intermediários e o concreto geopolimérico C30 (GEO) apresentou os menores valores, indicando que a matriz apresenta menor dificuldade à propagação de cargas, sobretudo devido à maior porosidade e/ou maior quantidade de poros capilares que facilitam a condução iônica e devido ao fato do sódio (Na) ser mais solúvel e lixiviável do que o íons Cálcio (Ca) (ROVNANÍK *et al.*, 2019).

Após o início dos ciclos de envelhecimento, houve uma redução dos valores de resistividades para ambos os concretos. A redução da resistividade é causada pela presença dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , dissociados na solução intersticial da pasta dos concretos (SALEEM *et al.*, 1996; RAMEZANIANPOUR *et al.*, 2011). A queda da resistividade continua com o tempo de exposição dos corpos de prova aos semiciclos de molhagem e secagem, tendendo a se estabilizar com o tempo, com valores praticamente iguais entre os diferentes tipos de concreto.

Apesar de ser mais poroso, o que deveria contribuir para uma redução da resistividade, o concreto geopolimérico GEO, apresentou-se potencialmente mais resistente à ação de íons cloro, devido à composição química da sua estrutura, rica em aluminatos, em comparação ao concreto convencional, sem adições (SHI, 1996), ou, pelo fato de sua maior área específica e porosidade absorver mais os cloretos (ISMAIL *et al.*, 2013).

Quando disponíveis e não quimicamente ligados na formação do N-A-S-H, os aluminatos do geopolímero podem ser capazes de proporcionar maior fixação de íons cloro por estarem em maior concentração. Conseqüentemente, a fixação de íons cloro durante a difusão é maior para estes concretos, diminuindo o teor de íons livres e gerando um concreto com maior resistência à penetração de cloretos. O resultado que confirma este comportamento pode ser observado no ensaio de migração de cloretos, que será apresentado no próximo item.

De acordo com as normativas AASHTO TP 95-14 e COST 509, os concretos analisados apresentaram, respectivamente, um grau “alto” e “moderado” de difusividade de íons cloro para o interior do concreto, aos 28 dias. Os critérios qualitativos utilizados até então, incluindo a correlação entre a resistividade e a penetração de íons cloro (risco de corrosão), apresentada pela AASHTO TP 95-14 e COST 509, são utilizados para análise de desempenho de concretos compostos por cimento Portland e, portanto, refletem mais o comportamento deste material do que dos materiais geopoliméricos.

Ainda faltam pesquisas que classifiquem os materiais geopoliméricos quanto à sua qualidade para suas diversas aplicações, principalmente devido à falta de padronização de metodologias de dosagem e déficit de estudos na área de durabilidade. Deste modo, no tópico 4.5. do presente trabalho são discutidos e classificados alguns parâmetros de durabilidade para os materiais geopoliméricos.

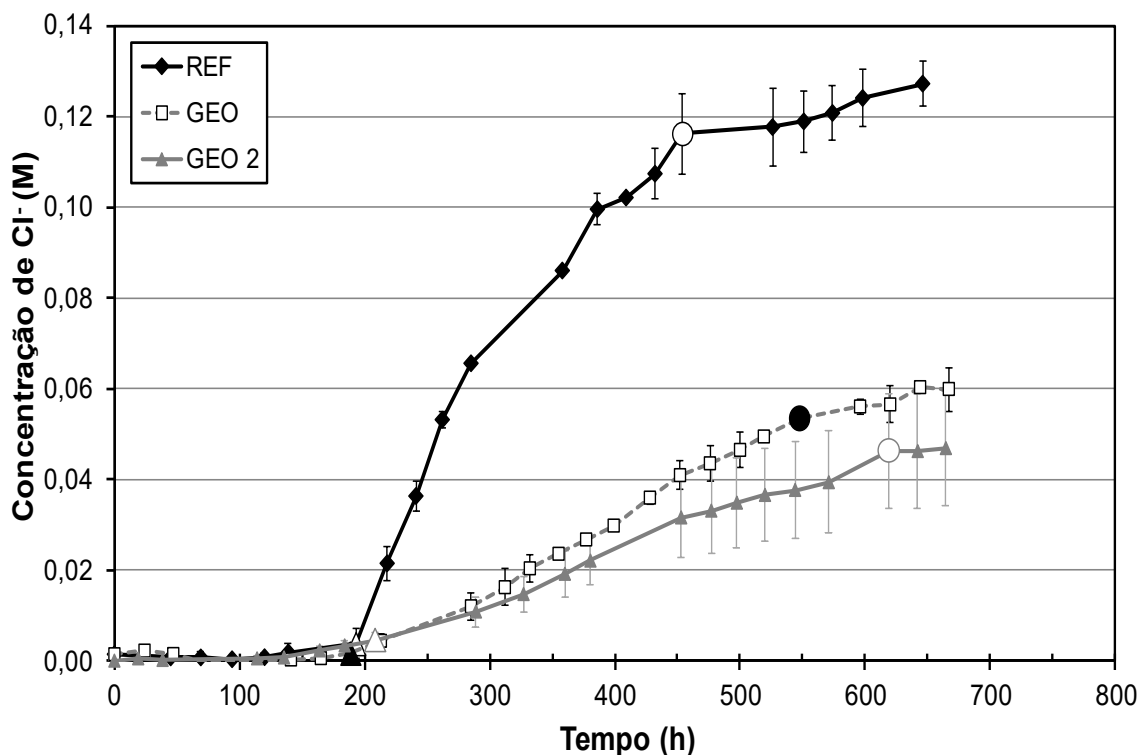
#### **4.4.2. Migração de Cloretos**

O ensaio de migração de cloretos é uma das formas de se avaliar a eficiência da camada de cobrimento do concreto quanto à proteção da armadura de aço em estruturas expostas à atmosfera salina. A Figura 47 mostra a evolução da concentração de íons cloro na célula anódica, em função do tempo, resultado do ensaio de migração de cloretos, em que o símbolo “ $\Delta$ ” representa o início do estado estacionário e o símbolo “ $\circ$ ” o final deste período. Foram avaliados o desempenho dos corpos de prova para os concretos convencional e geopoliméricos conforme definido na metodologia (item 3.2.4.1.).

O comportamento do concreto convencional nesse tipo de ensaio caracteriza-se, inicialmente, pelo regime transiente, em que ocorre a adsorção da solução contendo cloretos às paredes dos poros capilares interconectáveis e reações dos íons

cloro com os aluminatos presentes na matriz (decorrentes da hidratação do  $C_3A$  e do  $C_4AF$ ), formando o sal de Friedel ( $C_3A.CaCl_2.10H_2O$ ) (TALERO *et al.*, 2011). Observa-se na Figura 47 que os concretos geopoliméricos apresentaram maior capacidade de reter cloretos, em comparação ao concreto convencional, apesar de ambos terem iniciado o estado estacionário quase que simultaneamente.

Figura 47. Evolução da concentração de íons cloro na célula anódica em função do tempo, para os concretos convencional e geopoliméricos (“ $\Delta$ ” representa o início do estado estacionário e o símbolo “ $\circ$ ” o final deste período).



Fonte: (O autor).

Percebe-se uma maior mobilidade dos íons cloro na matriz do concreto de referência em comparação ao concreto geopolimérico, indicada por maior inclinação da curva no estado estacionário (fluxo de íons), além de apresentar maiores valores de concentração de íons cloro na câmara anódica, ao final do ensaio (0,13M para REF; 0,06M para GEO; e 0,05M para GEO 2), indicando maior capacidade de fixação de cloretos por parte dos concretos geopoliméricos.

O melhor resultado verificado para o concreto geopolimérico pode estar relacionado à sua composição química, que apresenta um teor de aluminatos maior

do que geralmente é encontrado nas matrizes cimentícias Portland, conforme observado na composição química do metacaulim, ou ainda, pelo maior poder de absorção de íons cloro devido à sua maior área de poros (ISMAIL *et al.*, 2013).

O cátion  $\text{Na}^+$  desempenha um papel importante durante a ativação alcalina, ao manter o pH do meio e ao participar da estrutura do gel, neutralizando a carga elétrica produzida quando o tetraedro  $\text{SiO}_4^-$  é substituído pelo tetraedro  $\text{AlO}_4^-$ .

Para cada carga elétrica negativa gerada pela incorporação do alumínio na estrutura, é necessária a incorporação de um cátion  $\text{Na}^+$  no gel para sua neutralização. Por este motivo, Garcia-Lodeiro *et al.* (2015) afirmam que o valor ideal da razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  gira em torno de 1. Neste estudo, a razão utilizada nos concretos geopoliméricos foi de 1,19.

Além disso, a razão real  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  depende de fatores que garantam o bom contato entre o sódio e o alumínio, como o grau de dissolução do aluminossilicato e o teor de amorfo do precursor, por exemplo, que podem gerar maior ou menor contato entre o sódio e o alumínio.

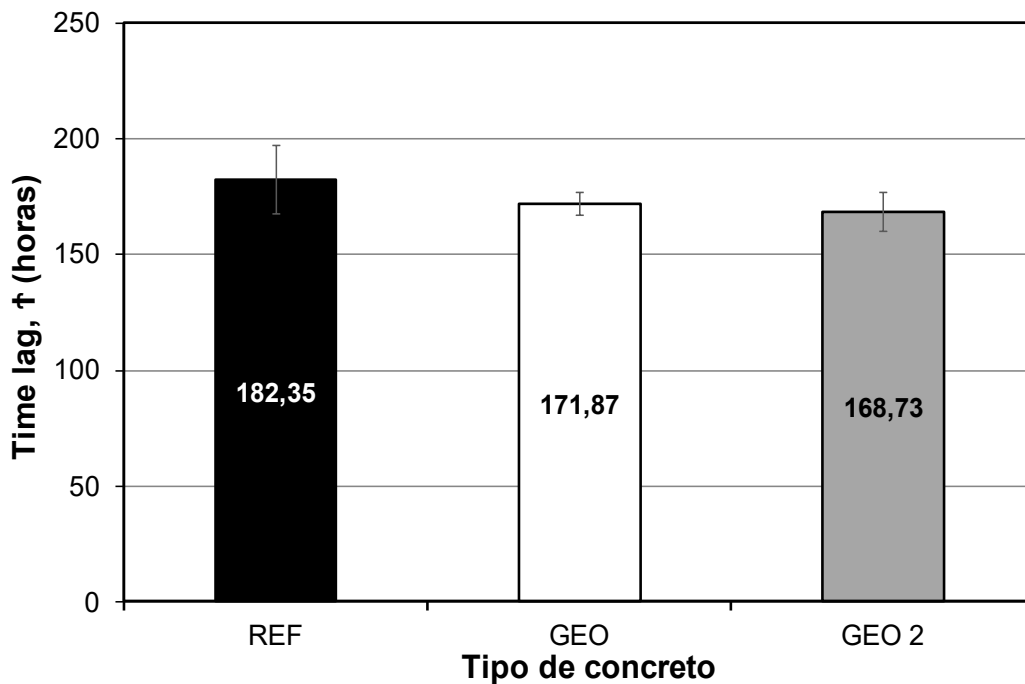
Devido à grande variedade de precursores e ativadores utilizados na produção de geopolímeros, a reprodução de alguns traços pode variar na composição obtida, podendo ocorrer maior ou menor sobra de aluminatos e NaOH não reagidos, que ficam livres na matriz endurecida para reagir com íons agressivos que penetram no concreto, como os íons cloro.

Segundo Shi (1996), a composição química do geopolímero influencia mais na resistência à penetração de íons cloro do que a sua estrutura porosa. Assim, apesar da porosidade alta, a composição química do geopolímero pode desempenhar um papel importante no controle da penetração de cloretos, tanto no estado estacionário quanto no estado não-estacionário.

Não foi observada diferença significativa no tempo total necessário para estabelecer o fluxo constante, quando se inicia o estado estacionário, chamado de *time lag*, sendo maior para os corpos de prova de concreto com cimento Portland, como pode ser observado na Figura 48.

Conforme discutido anteriormente, apesar da maior porosidade do concreto geopolimérico C30 (GEO), sua reserva de aluminatos ou sódio pode ter possibilitado maior fixação de cloretos na rede porosa, equilibrando o fenômeno e fazendo com que o comportamento fosse próximo para os dois materiais.

Figura 48. Valores de *time lag* para as misturas estudadas, estimados a partir da curva da concentração de íons cloro na célula anódica, em função do tempo.



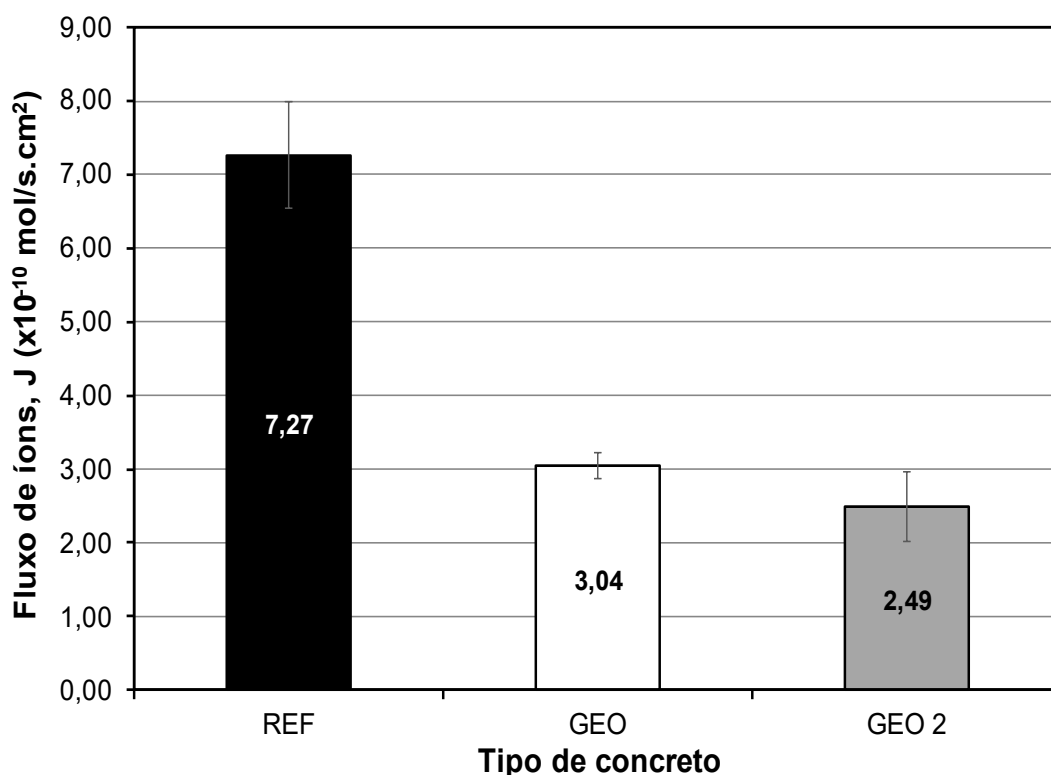
Fonte: (O autor).

Os valores do *time lag* são obtidos conforme Figura 26, apresentada no item 3.2.4.1. Como o *time lag* é determinado pelo prolongamento da curva do estado estacionário até o eixo do tempo (h), seu valor tende a zero quando a inclinação da curva deste estado também tende a zero. Por meio da Figura 47 percebe-se que o momento de transição entre os estados estacionário e não-estacionário, representado pelo símbolo  $\Delta$ , foi bastante semelhante para todos os concretos estudados, entretanto, o menor coeficiente angular na curva do estado estacionário dos geopolímeros gerou um *time lag* inferior em relação ao concreto de referência.

Após o *time lag*, inicia-se o estado estacionário, caracterizado pelo fluxo contínuo de íons. Essa taxa é interpretada como a velocidade de difusão dos íons para o interior do concreto, determinado por meio da inclinação da reta do trecho estacionário, no gráfico da concentração de íons em função do tempo (RIBEIRO, 2010). O fluxo de íons (J) através do concreto, para cada concreto analisado está apresentado na Figura 49, em que é possível observar um fluxo de íons substancialmente inferior para os concretos geopoliméricos.



Figura 49. Fluxo de íons através das amostras de concreto, determinado pelo gráfico da concentração de íons cloro na célula anódica, em função do tempo.

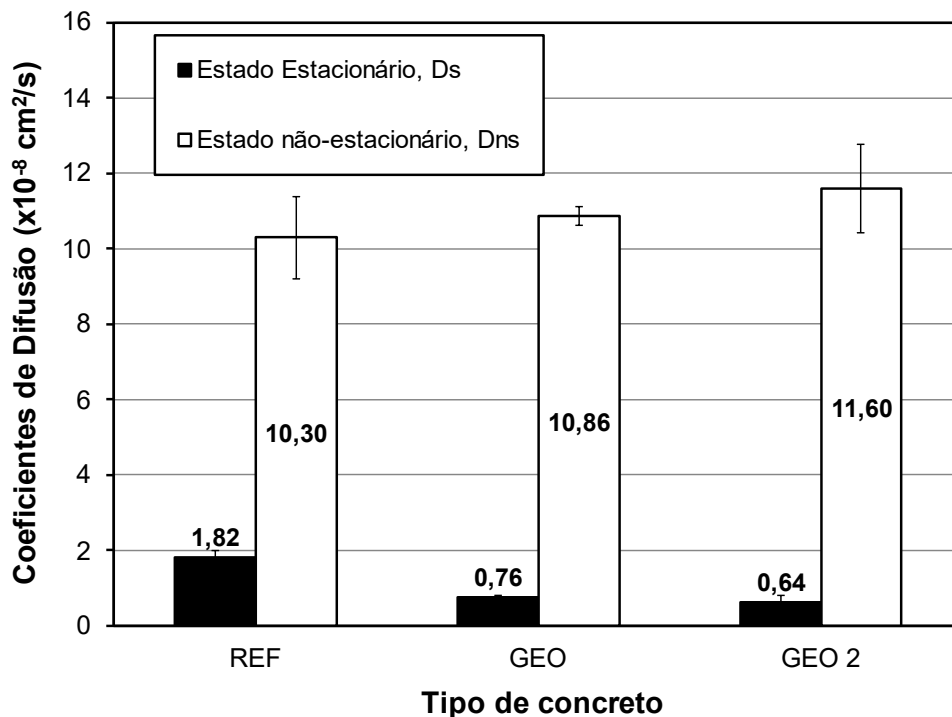


Fonte: (O autor).

Este comportamento pode estar associado ao maior poder de fixação dos cloretos por parte da matriz geopolimérica, que reduziu a quantidade de cloretos livres disponível, reduzindo, assim, o fluxo de percolação de cloretos. Outra evidência deste fenômeno é que ao final do ensaio, a concentração de cloretos na célula anódica reduziu mais de 60% ao se comparar os valores obtidos para o concreto REF com o concreto GEO 2.

Os coeficientes de difusão das curvas das diferentes misturas analisadas refletem diretamente a relação entre as características obtidas da matriz cimentícia e a dificuldade de difusão dos íons cloro por essa matriz, sendo maiores esses coeficientes quanto menor for a dificuldade da difusão pelo interior do concreto. Por este motivo, eles são uma forma complementar de representar os fenômenos do fluxo de íons e *time lag*, apresentados anteriormente. A Figura 50 apresenta os coeficientes nos estados estacionário, após o início do fluxo de íons constante, e não-estacionário, durante o *time lag*.

Figura 50. Coeficientes de difusão no estado estacionário e não-estacionário para os concretos estudados.



Fonte: (O autor).

O estado não-estacionário, reflete o comportamento do material para os momentos iniciais, até o *time lag*. Os valores obtidos são função do *time lag*, e foram próximos, mostrando que, apesar do concreto geopolimérico C30 (GEO) ser mais poroso, seu elevado teor de aluminatos e sódio consegue auxiliar na maior fixação de cloretos.

Já o coeficiente de difusão no estado estacionário confirma que a mistura do concreto geopolimérico apresentou uma resistência maior ao fluxo constante dos íons cloro em função do tempo, indicando que sua composição química pode auxiliar na fixação dos íons cloro, diminuindo a sua disponibilidade.

Estes coeficientes podem ser correlacionados com a resistência média de penetração de cloretos para concretos (Tabela 10), conforme proposto por Nilson *et al.* (1998) apud Gjrv (2017). Estes autores estabeleceram faixas de resistência do concreto aos íons cloro em função do seu coeficiente de difusão no estado não-estacionário (coeficiente que representa a difusão inicial no concreto, antes que se atinja o fluxo constante). De acordo com esta classificação, os três concretos

estudados foram considerados como de resistência “moderada” à penetração de cloretos.

Os coeficientes de difusão e o comportamento das curvas no ensaio (concentração final de cloretos e inclinações das retas) estão de acordo com os resultados obtidos por Patil e Allouche (2013), que verificaram a difusão de cloretos pelo método de carga passante em concretos geopoliméricos formulados utilizando a cinza volante como precursor.

Tabela 10. Resistência à penetração de cloretos no concreto, com base na difusividade aos 28 dias.

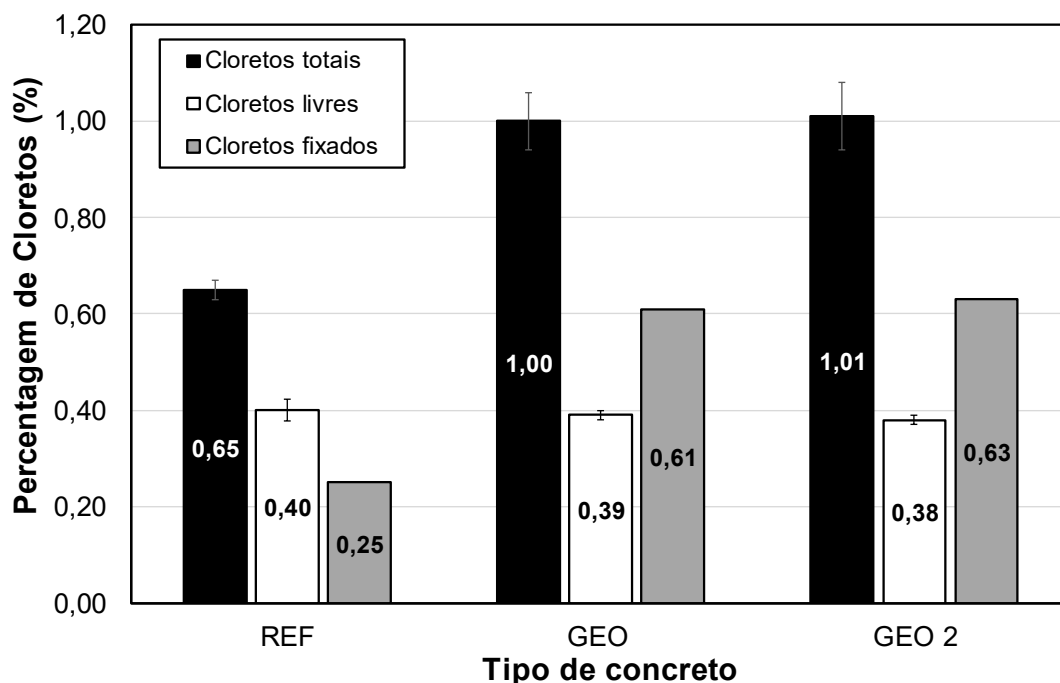
<b>Coeficiente não estacionário de difusão de cloretos, aos 28 dias</b> <b>(<math>D_{ns28} \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}</math> ou <math>10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</b>	<b>Resistência à penetração de cloretos</b>
> 15	Baixa
10 a 15	Moderada
5 a 10	Alta
2,5 a 5	muito alta
< 2,5	Extremamente alta

Fonte: (NILSON *et al.*, 1998 *apud* GJØRV 2017).

Os teores de cloretos livres e totais obtidos por titulação das amostras de concretos, após o ensaio de migração, são apresentados na Figura 51. Nota-se que este resultado confirma o pressuposto de maior poder de fixação de cloretos por parte dos concretos geopoliméricos, em comparação ao concreto convencional, sustentando as análises feitas quanto ao fluxo de íons e à concentração de cloretos ao final do ensaio.

Verifica-se, assim, que os ensaios de propagação de ondas ultrassônicas não avaliam adequadamente a qualidade dos concretos obtidos por reação de geopolimerização. Os ensaios que avaliaram de forma direta a durabilidade destes concretos, tais como migração de cloretos e resistividade, indicam que as correlações entre as grandezas físicas deste material e seu desempenho real, não podem ser realizadas por meio de metodologias desenvolvidas para o cimento Portland, devido às diferenças físicas e químicas entre estes materiais.

Figura 51. Teores de cloretos totais, livres e fixados determinados por titulações para os concretos geopoliméricos e convencional.



Fonte: (O autor).

#### 4.4.3. Potencial de Corrosão

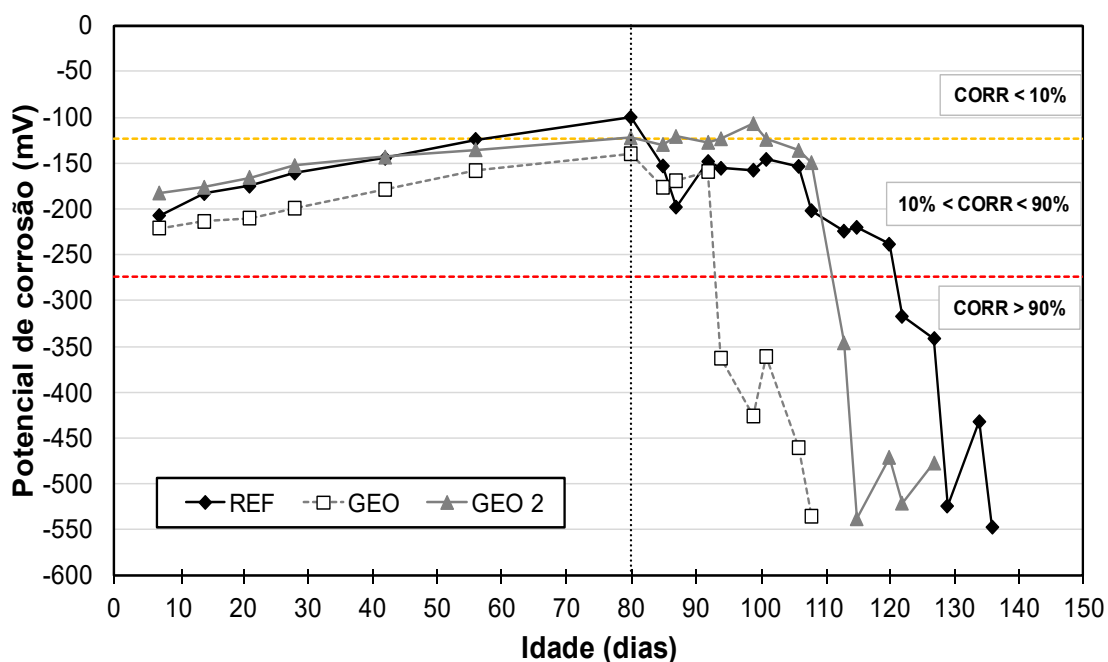
Com os resultados obtidos neste ensaio é possível estimar o período de iniciação da corrosão, até o momento em que os valores de potencial ultrapassam o limite  $-274$  mV, pois, de acordo com a ASTM C 876/15 (*Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*), este ponto caracteriza uma probabilidade de ocorrência da corrosão superior a 90%.

Os limites indicados nesta norma estão representados na Figura 52 pela linha tracejada de cor amarela, representando o potencial limite de passivação ( $-124$  mV), e cor vermelha, representando o potencial limite que indica o início do processo corrosivo ( $-274$  mV). O ensaio de envelhecimento por ciclos foi iniciado aos 80 dias de idade e está representado pela linha tracejada vertical preta.

Conforme discutido na metodologia, as medidas de potencial de corrosão foram paralisadas ao se atingir, por dois semiciclos secos consecutivos, potencial inferior a  $-274$  mV, limite que indica probabilidade superior a 90% de estar ocorrendo processo corrosivo (Figura 52). O intervalo de tempo decorrido entre o início e a paralisação do

ensaio corresponde ao período de iniciação da corrosão, em que os agentes agressivos penetram pelo cobrimento de concreto até atingirem a superfície metálica em concentração suficiente para provocar a despassivação.

Figura 52. Potencial de corrosão das barras metálicas imersas em corpos de prova de concreto, para os diferentes tipos de concreto estudados, em função da idade.



Fonte: (O autor).

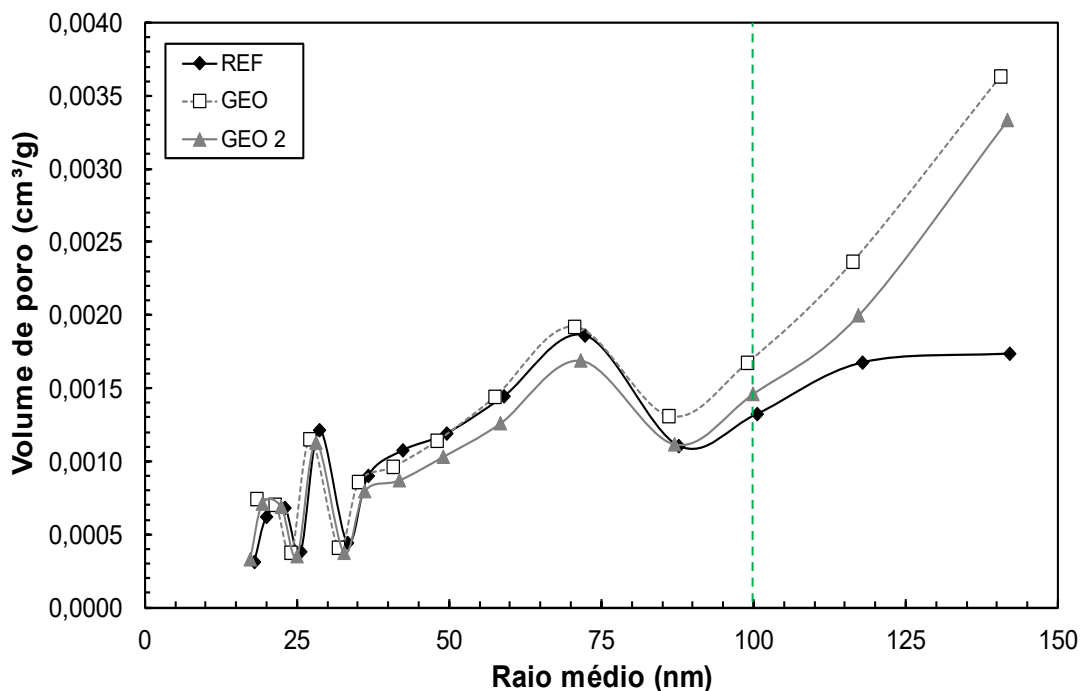
Esperava-se que os concretos exibissem tempos de despassivação da armadura semelhantes, uma vez que apresentaram *time lag* muito próximos, todavia, nota-se que o concreto geopolimérico C30 (GEO) foi o primeiro a ter suas barras despassivadas (28 dias), seguido pelo concreto geopolimérico GEO 2 (47 dias) e, por fim, o concreto Portland convencional (56 dias).

Este comportamento pode estar associado ao fato de os concretos testados no ensaio de migração estarem na condição saturada, não apresentando influência da sucção capilar, fenômeno que ocorre de maneira intensa na avaliação do potencial de corrosão devido aos ciclos alternados de secagem e umedecimento.

Assim sendo, devido à maior sucção capilar apresentada pelos concretos geopoliméricos (Figura 43), principalmente para o concreto geopolimérico C30 (GEO), a penetração de íons cloro se deu de forma mais veloz e, por conseguinte, a despassivação da armadura ocorreu inicialmente nestes concretos. De maneira

complementar, a Figura 53 apresenta a distribuição de tamanho de poros dos concretos estudados, na qual se observa maior volume de poros capilares (raio dos poros entre  $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  m) para os concretos geopoliméricos. Além disso, a grande semelhança apresentada nas curvas com raio médio de poro inferior a 100 nm pode, possivelmente, estar associada à presença do agregado miúdo nas amostras ensaiadas.

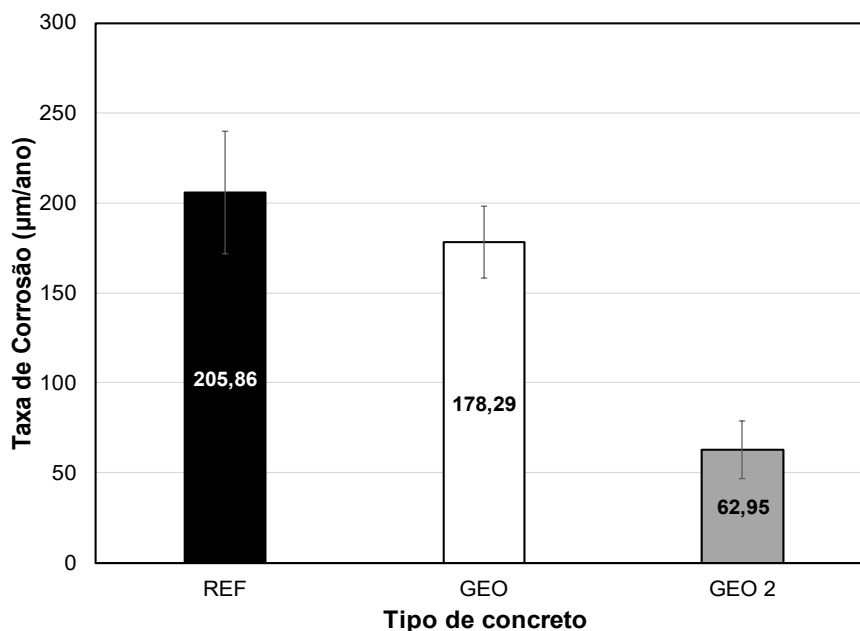
Figura 53. Distribuição de tamanho de poros BJH para os diferentes concretos estudados.



Fonte: (O autor).

A Figura 54 exhibe as taxas de corrosão das armaduras inseridas nos concretos estudados. Apesar de as barras presentes nos concretos geopoliméricos terem apresentado despassivação anteriormente às dispostas no concreto convencional, as mesmas exibiram menor perda de massa ao fim do ensaio. As barras apresentaram uma perda média de 0,085 gramas (0,36%), 0,050 gramas (0,21%) e 0,196 gramas (0,83%) quando inseridas no concreto geopolimérico C30 (GEO), no concreto geopolimérico GEO 2 e no concreto Portland (REF), respectivamente. Este comportamento converge com os resultados verificados no ensaio de migração, no qual os concretos geopoliméricos apresentaram menor fluxo de íons cloreto em relação ao concreto Portland e, por conseguinte, menor concentração de cloretos e taxa de corrosão.

Figura 54. Taxa de corrosão das barras de aço inseridas nos corpos de prova de concreto, para todos os concretos avaliados.



Fonte: (O autor).

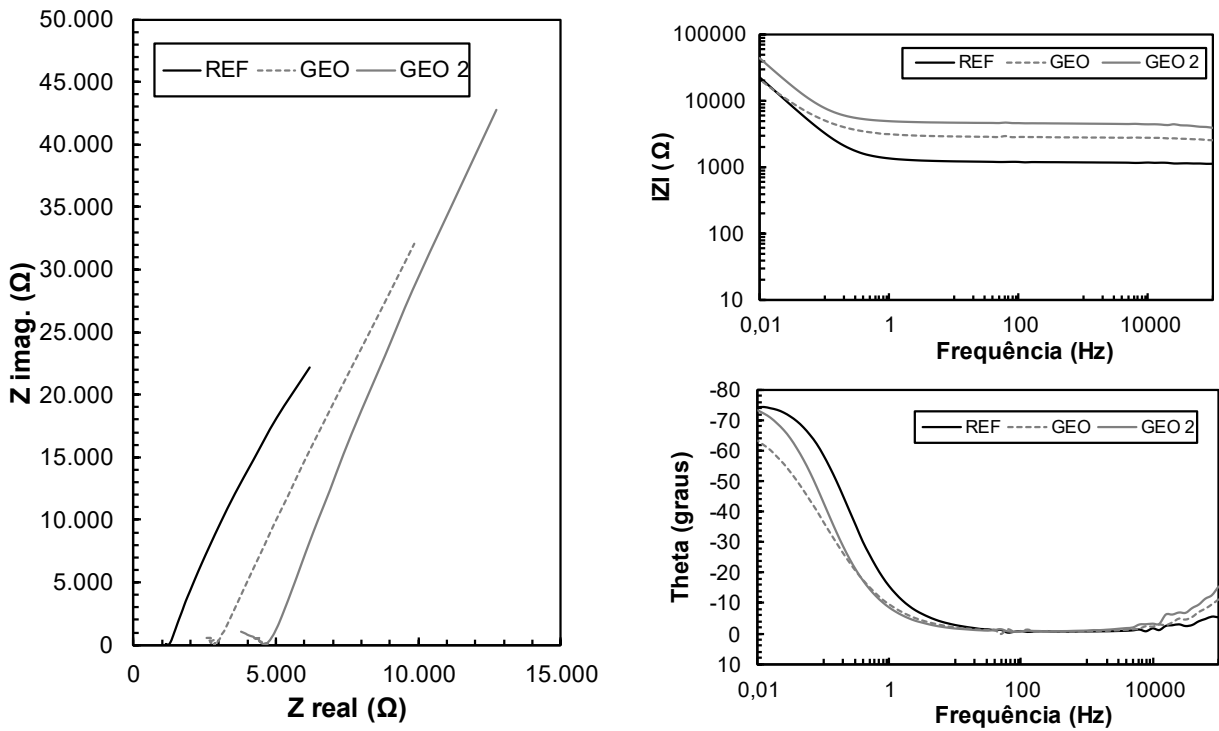
Segundo Singh e Middendorf (2020), os geopolímeros possuem propriedades anticorrosivas melhores que os produtos à base de cimento Portland, apresentando baixa taxa de corrosão e bom desempenho frente a este fenômeno. Os resultados apresentados são condizentes aos obtidos por Patil e Allouche (2013), que obtiveram períodos de iniciação da corrosão menores para os geopolímeros, apesar de a densidade da corrente de corrosão para o concreto convencional ter sido superior às apresentadas pelos concretos geopoliméricos.

Matakah *et al.* (2018) afirmam que a maior alcalinidade e a capacidade de barreira da matriz geopolimérica podem ser fatores para explicar o potencial de proteção deste tipo de ligante contra a corrosão da armadura.

#### 4.4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

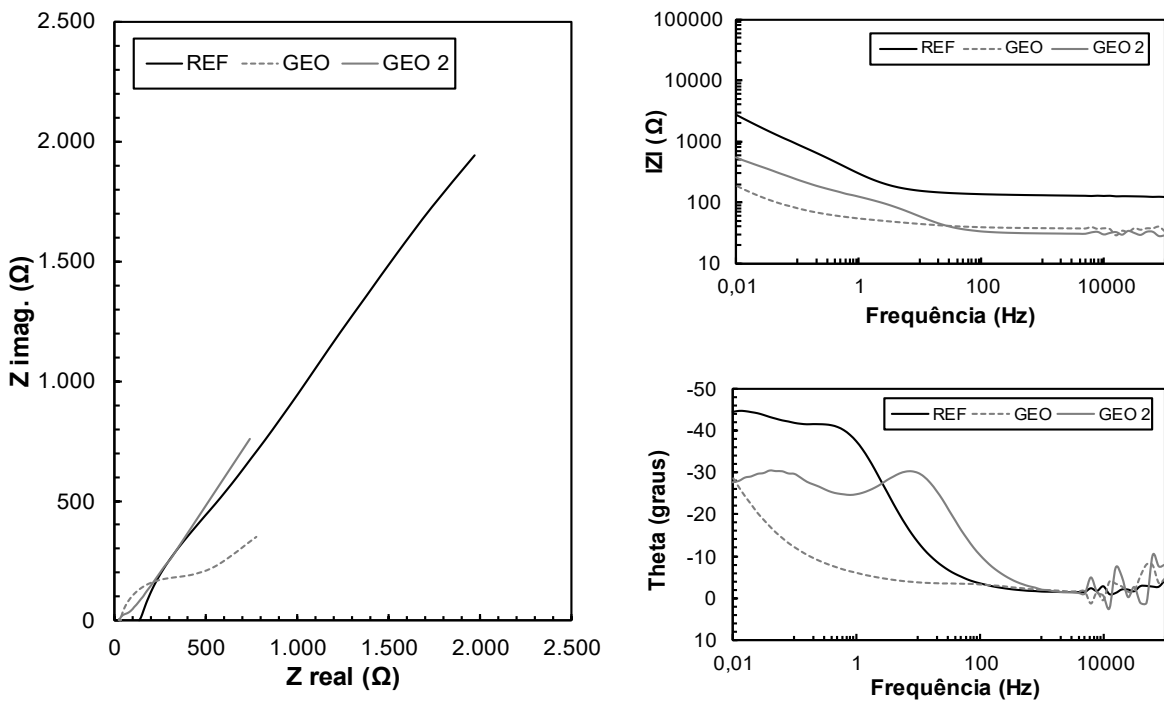
As medidas de EIE foram realizadas após o ciclo úmido e a cada 30 dias, conforme descrito na metodologia. Para uma melhor visualização, serão mostrados nas Figuras 55 a 57 os resultados de apenas uma destas medidas para cada tipo de concreto (foram escolhidos resultados mais próximos à média de modo a serem mais representativos), para os meses 1, 4 e 8. Os demais resultados são apresentados no Anexo A2.

Figura 55. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 1 mês.



Fonte: (O autor).

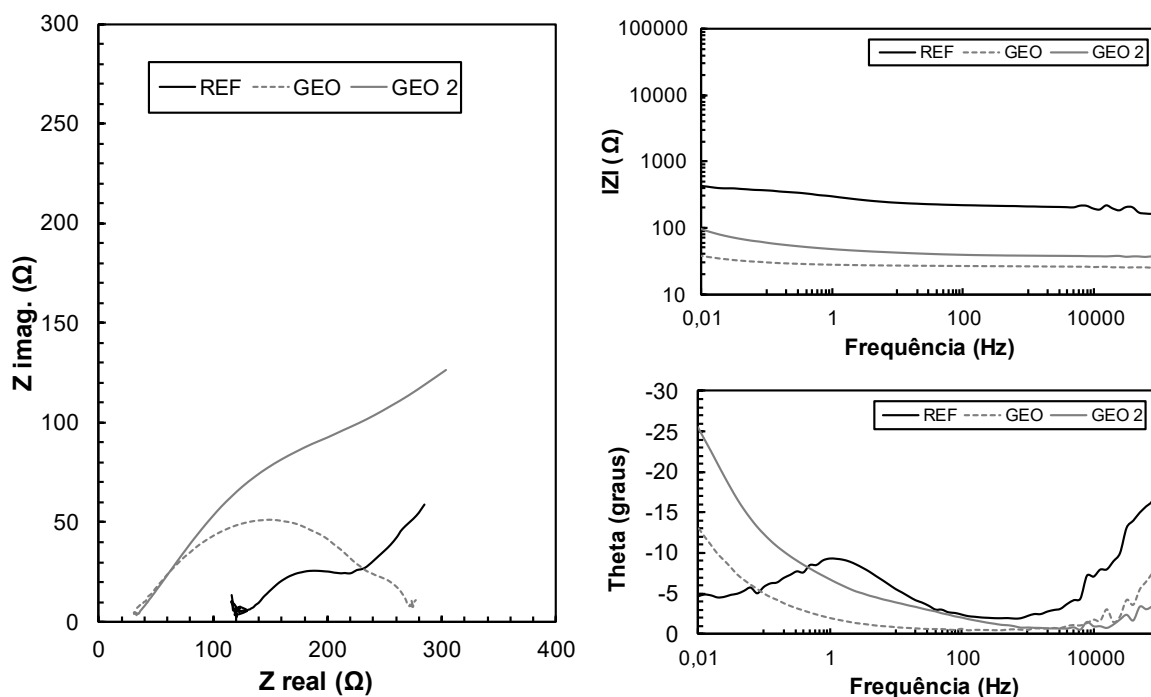
Figura 56. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 4 meses.



Fonte: (O autor).



Figura 57. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 8 meses.



Fonte: (O autor).

Nos diagramas de Nyquist obtidos, observa-se a presença de arcos que estão relacionados a uma constante de tempo RC, que é representada por elementos de um circuito elétrico (resistor em paralelo com um capacitor).

O diâmetro destes arcos representa a resistência à transferência de carga  $R_t$ , que é equivalente à resistência de polarização  $R_p$ . Quanto maior o diâmetro do semicírculo, maior a resistência  $R_p$  e menor a taxa de corrosão (LANGFORD e BROOMFIELD, 1987; AGUILAR, SAGUÉS e POWERS, 1990; RIBEIRO e CUNHA, 2018). Assim sendo, nota-se que do primeiro ao quarto mês, as barras inseridas no concreto Portland (REF) apresentaram menor taxa de corrosão, sendo seguidas pelas taxas de corrosão das barras inseridas nos concretos GEO 2 e GEO, nesta ordem.

Entretanto, a partir do oitavo mês nota-se que o diâmetro dos arcos das amostras de concreto armado de referência passou a ser menor do que os apresentados pelos concretos geopoliméricos. Esse aspecto condiz com os resultados de potencial de corrosão, já que, segundo estes resultados, as barras inseridas nos concretos geopoliméricos sofreram despassivação antes daquelas inseridas no concreto convencional, entretanto, a taxa de corrosão deste último era superior às dos demais, ou seja, o concreto convencional protege por mais tempo as barras do processo

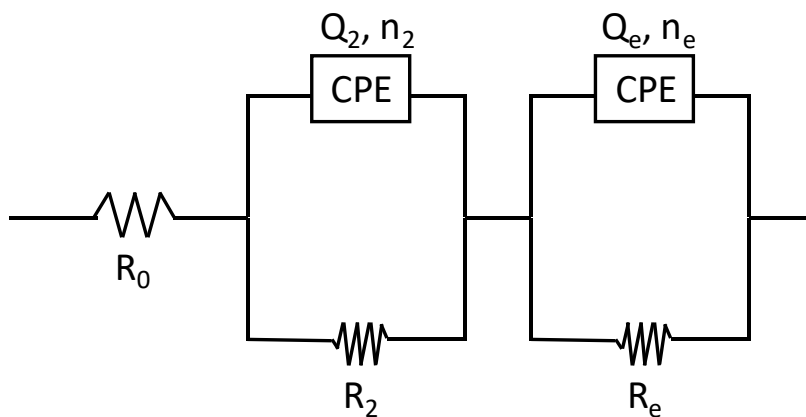
corrosivo, porém, uma vez iniciado, a velocidade de reação é maior que a verificada nas barras inseridas em concretos geopoliméricos.

Por meio dos diagramas de Bode, pode-se distinguir a região de alta frequência (Figura 13A, região A), caracterizada pela presença de películas de passivação, a região de frequência média (Figura 13A, região B), que reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo e, finalmente, a região de baixa frequência (Figura 13A, região C), em que a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada (FREIRE, 2005; RIBEIRO e CUNHA, 2018). Nota-se que, com o processo de ciclagem, os concretos passam a apresentar a região caracterizada pelo processo corrosivo.

Para se obter informações por meio das medidas de EIE utiliza-se um modelo físico do sistema que permita correlacionar os elementos do circuito equivalente com as suas propriedades e com a descrição dos fenômenos. Foram testados diferentes circuitos equivalentes em função das diferenças entre as matrizes cimentícias, entretanto, não houve diferença significativa entre os concretos geopoliméricos e o convencional.

O circuito equivalente que melhor se adequou aos resultados é mostrado na Figura 58, sendo que  $R_0$ ,  $R_2$  e  $R_e$  representam, respectivamente, a resistência “offset” (altas frequências), a resistência da matriz de concreto (médias frequências) e a resistência do eletrodo (armaduras). Assim,  $R_e$  representa o fenômeno de corrosão nas barras de aço (baixas frequências).

Figura 58. Circuito equivalente proposto por Christensen *et al.* (1994).



Fonte: (O autor).

Os resultados obtidos para a resistência dos diferentes concretos estudados,  $R_2$  (ohms), podem ser visualizados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores obtidos por EIE para a resistência elétrica dos diferentes concretos estudados,  $R_2$  (Ohms), submetidos à ciclagem, até o oitavo mês de idade.

Meses	Resistência do concreto, $R_2$ ( $\Omega$ )		
	REF	GEO	GEO 2
Mês 1	82360	45687	73125
Mês 2	74223	12300	64231
Mês 3	34336	4792	34735
Mês 4	39079	2780	33264
Mês 5	21164	2433	27322
Mês 6	15599	1984	18774
Mês 7	4223	115	6070
Mês 8	821	100	947

Fonte: (O autor).

Observa-se que, devido à agressividade dos ciclos de secagem e umedecimento, a concentração de íons cloro (altamente condutivos) no interior dos corpos de prova se torna bastante elevada, diminuindo gradativamente a resistência elétrica do concreto, comportamento também observado no ensaio de resistividade elétrica (Figura 46), uma vez que, são grandezas diretamente proporcionais. Além disso, outros fatores como a presença de pequenas trincas provocadas pelo próprio ciclo e a expansão devida ao processo corrosivo já iniciado, fazem com que a resistência elétrica do concreto caia ainda mais, chegando a valores extremamente baixos no final do ensaio (RIBEIRO, 2010).

Os corpos de prova do concreto geopolimérico C30 (GEO) apresentaram menor resistência elétrica (ou resistividade), o que está associado, principalmente, à sua maior porosidade e sucção capilar. Os concretos REF e GEO 2 apresentaram valores de resistência elétrica próximos nos últimos meses, muito embora, nos primeiros meses a queda na resistência elétrica do concreto GEO 2 ocorreu de maneira menos

intensa. Essa resposta pode estar associada à cinética das reações, já discutidas anteriormente.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados obtidos para a resistência dos eletrodos (armaduras),  $R_e$ , inseridos nos diferentes concretos estudados.

Tabela 12. Valores obtidos por EIE para a resistência elétrica dos eletrodos,  $R_e$  (Ohms) inseridos nos diferentes concretos estudados.

Meses	Resistência do eletrodo, $R_e$ ( $\Omega$ )		
	REF	GEO	GEO 2
Mês 1	$1,92 \times 10^7$	$7,64 \times 10^7$	$7,91 \times 10^9$
Mês 2	$9,18 \times 10^5$	$1,19 \times 10^5$	$4,33 \times 10^6$
Mês 3	$2,36 \times 10^4$	$3,30 \times 10^3$	$2,10 \times 10^4$
Mês 4	$1,39 \times 10^4$	$1,74 \times 10^3$	$1,42 \times 10^4$
Mês 5	$2,65 \times 10^3$	$1,22 \times 10^3$	$6,89 \times 10^3$
Mês 6	$2,03 \times 10^3$	$1,56 \times 10^3$	$4,49 \times 10^3$
Mês 7	$1,51 \times 10^3$	$1,30 \times 10^3$	$3,66 \times 10^3$
Mês 8	$1,40 \times 10^3$	$8,61 \times 10^2$	$2,10 \times 10^3$

Fonte: (O autor).

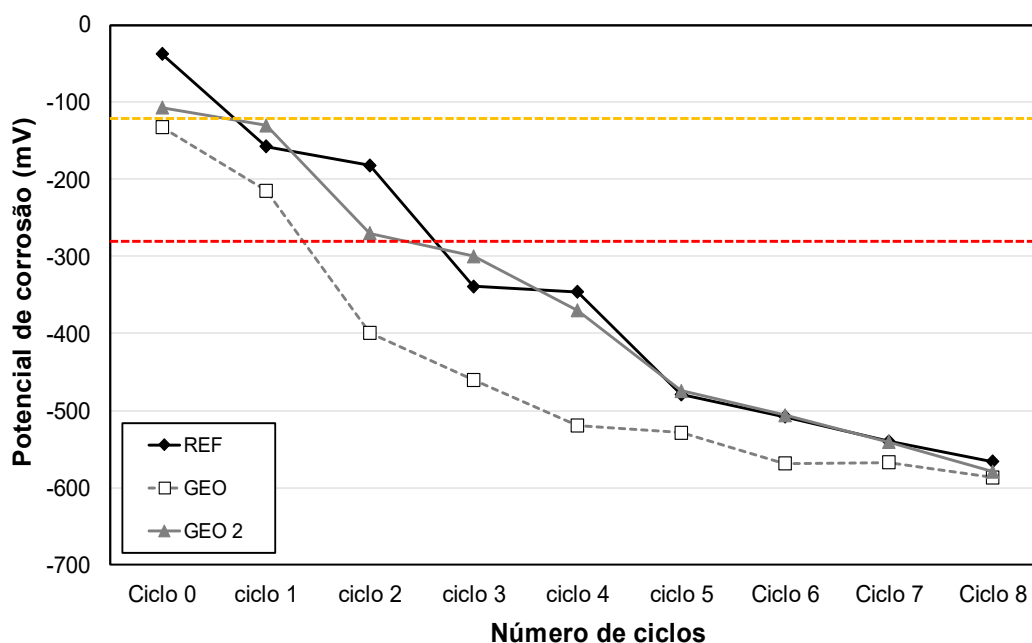
De acordo com Ribeiro (2010), a armadura está em processo corrosivo a partir do momento em que há o fechamento do semicírculo formado a baixas frequências, observado no diagrama de Nyquist. Assim sendo, quanto menores os valores de  $R_e$ , mais acentuado é o processo de corrosão.

Conforme resultados apresentados na Tabela 12, observa-se claramente que ocorre uma redução nos valores  $R_e$ , chegando a diferenças de uma ordem de grandeza entre medidas sucessivas e alcançando uma estabilização por volta de  $10^3 \Omega$  (ou  $k\Omega$ ). A estabilização destes valores de  $R_e$  sugere que este é o momento em que o processo corrosivo está mais acentuado (RIBEIRO, 2010). Os corpos de prova do concreto geopolimérico C30 (GEO) atingem este valor de estabilização antes dos demais, isto é, já aos três meses de análise, indicando que o processo corrosivo neste concreto é mais pronunciado em comparação aos concretos REF e GEO 2. Esse

resultado está de acordo com o comportamento observado no ensaio de medida de potencial de corrosão, conforme visto na Figura 52.

Os concretos REF e GEO 2 entraram na faixa de estabilização ao mesmo tempo, a partir do mês 5, com valores próximos, na mesma ordem de grandeza, o que está de acordo com as medidas de potencial de corrosão feitas simultaneamente, a cada mês, apresentados na Figura 59, em que é possível observar, também, que as barras inseridas no concreto geopolimérico C30 (GEO) começaram a corroer de forma mais rápida, já entre o primeiro e segundo ciclos.

Figura 59. Potencial de corrosão médio dos corpos de prova utilizados no ensaio de EIE.



Fonte: (O autor).

Observa-se, ainda, que outros aspectos associados aos resultados apresentados na Figura 59 corroboram com os resultados de EIE. A partir do ciclo 3 as barras inseridas no concreto geopolimérico C30 (GEO) apresentaram uma relativa estabilização nos potenciais de corrosão, após início do processo corrosivo.

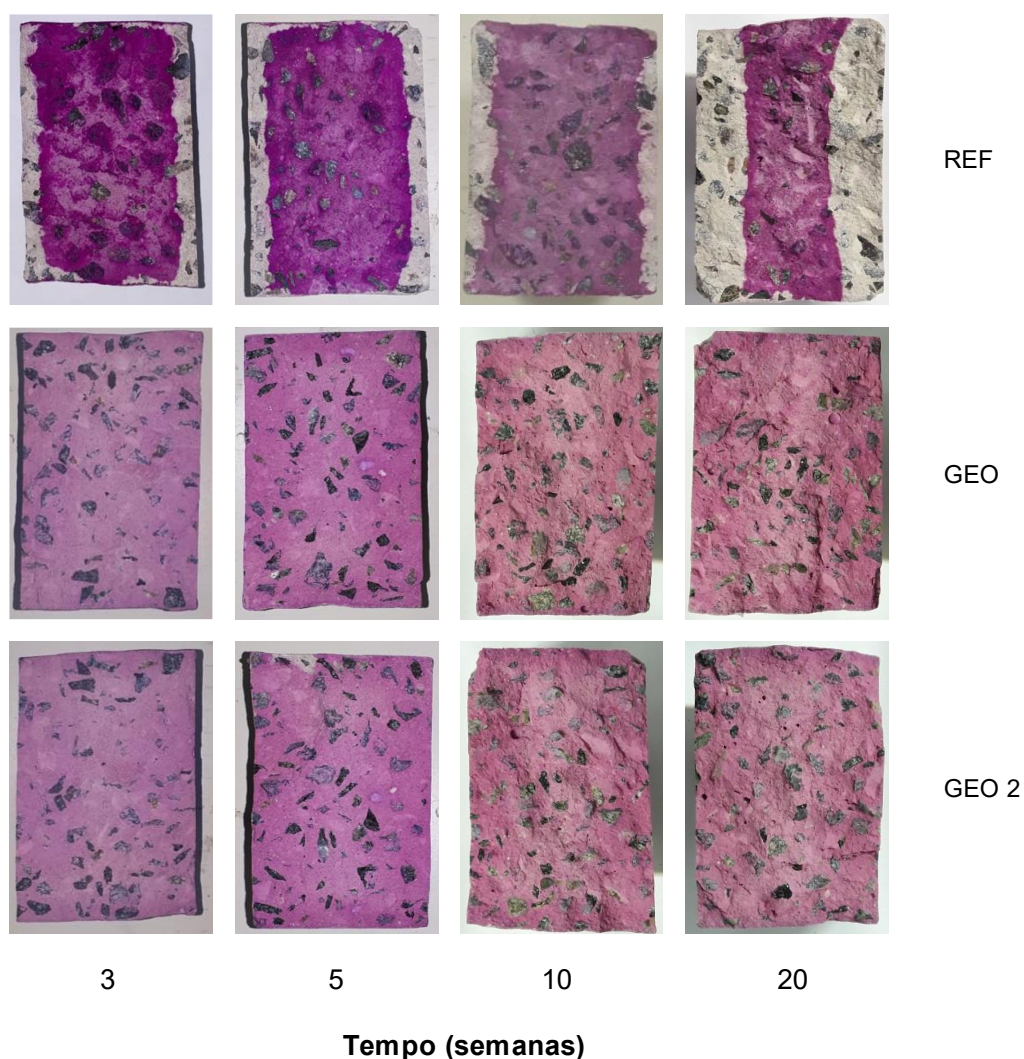
#### 4.4.5. Carbonatação

Na Figura 60 é possível observar os corpos de prova de concretos Portland convencionais (REF) e geopoliméricos (GEO e GEO 2), após 3, 5, 10 e 20 semanas de exposição à câmara de carbonatação e aspensão da solução de fenolftaleína, a

partir das quais se mediram as profundidades de carbonatação, com auxílio de programa computacional (AutoCAD), nas idades de 3, 5, 10 e 20 semanas.

As profundidades de carbonatação, para os concretos convencionais (com cimento Portland, REF), são apresentadas na Figura 61.

Figura 60. Corpos de prova de concretos Portland convencionais (REF) e geopoliméricos (GEO e GEO 2), após 3, 5, 10 e 20 semanas de exposição à câmara de carbonatação e aspersão da solução de fenolftaleína.

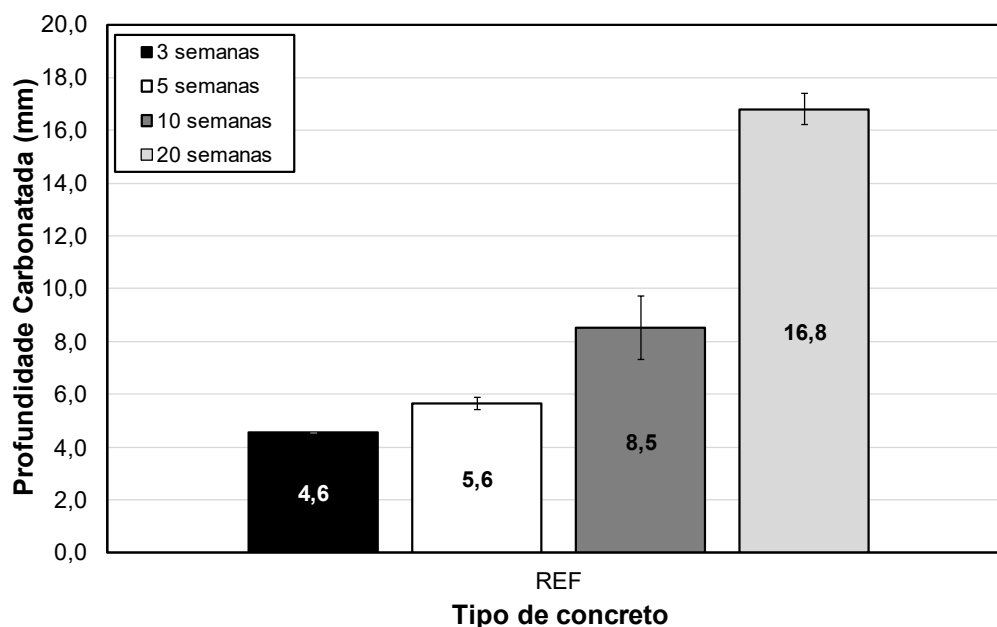


Fonte: (O autor).

Conforme se observa na Figura 60, o concreto geopolimérico não apresentou profundidade de carbonatação neste período de análise, a partir da aspersão de solução de fenolftaleína. A fenolftaleína é o principal indicador utilizado na medição da frente de carbonatação em concretos de cimento Portland, devido à insolubilidade do carbonato de cálcio. No caso dos concretos geopoliméricos, a solução de

fenolftaleína não é eficiente, devido à alta solubilidade do carbonato de sódio nesta matriz (CRIADO *et al.*, 2005; ŠKVÁRA *et al.*, 2012).

Figura 61. Profundidades de carbonatação de concretos de cimento Portland, nas idades de 3, 5, 10 e 20 semanas.



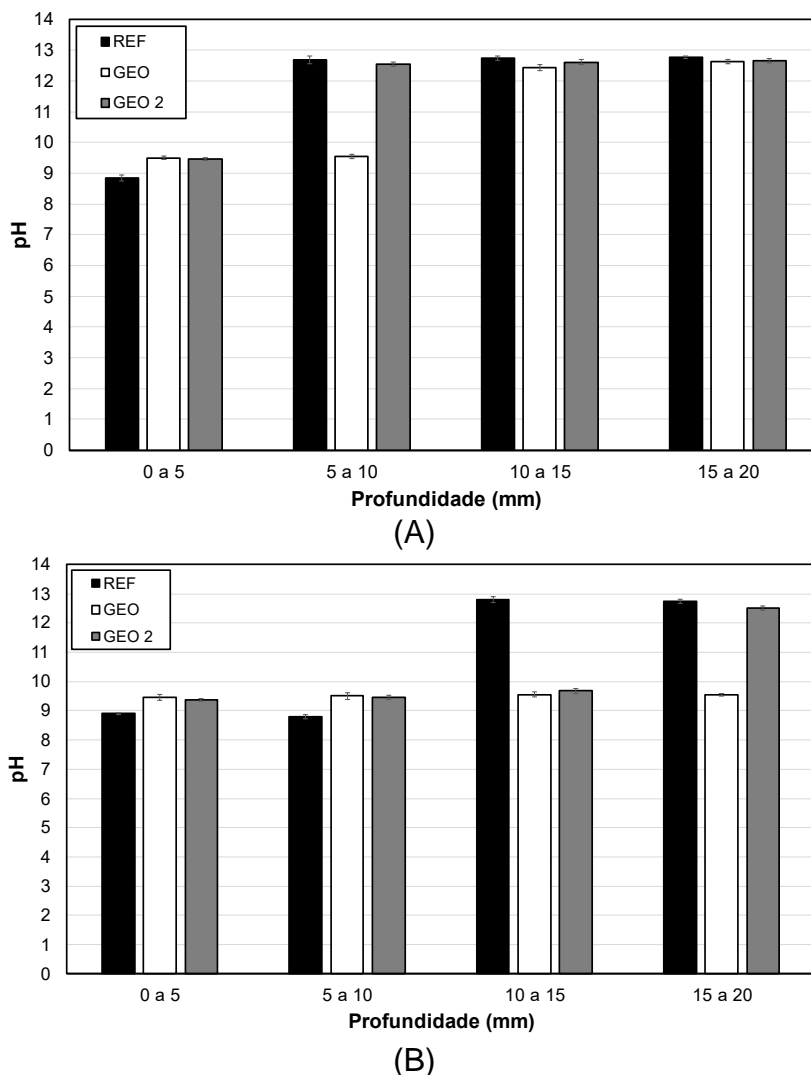
Fonte: (O autor).

Em pesquisas que abordaram o fenômeno de carbonatação em materiais geopoliméricos (CRIADO *et al.*, 2005; BERNAL *et al.*, 2012, 2014; POUHET e CYR, 2016), os autores preferiram avaliar a carbonatação por meio da medida direta do pH da solução contida nos poros.

Desse modo, a metodologia utilizada não possibilitou a comparação do efeito da carbonatação entre os concretos convencionais e geopoliméricos. Assim sendo, análises do pH e mineralógica da matriz em diferentes profundidades tornam-se as principais alternativas para a determinação da profundidade carbonatada.

Com isso, foram realizados ensaios de difração de raios X e pH, em amostras extraídas em diferentes profundidades de corpos de prova (em pasta) dos concretos estudados (REF, GEO e GEO 2), após 10 e 20 semanas expostos em câmara de carbonatação. Optou-se por utilizar corpos de prova em pasta, de modo que os agregados não interferissem nos resultados obtidos. A Figura 62 apresenta os resultados da medida de pH ao longo da profundidade de extração, após 10 e 20 semanas de exposição ao CO<sub>2</sub>.

Figura 62. Medidas de pH das pastas de cimento Portland e geopoliméricas (GEO e GEO 2), ao longo da profundidade, após (A) 10 semanas e (B) 20 semanas de exposição.



Fonte: (O autor).

Observa-se que o pH de estabilização da reação de carbonatação para os geopolímeros fica em torno de 9,50, enquanto que para o cimento Portland o valor fica pouco abaixo de 9. Após 10 semanas de exposição, verificou-se que o concreto geopolimérico C30 (GEO) apresentou profundidade de carbonatação de 10 mm, enquanto que o concreto convencional e o concreto GEO 2 apresentaram profundidades carbonatadas de 5 mm. Já após 20 semanas de exposição, o concreto GEO apresentou-se totalmente carbonatado (20 mm), e os concretos convencional (REF) e GEO 2 apresentaram profundidades de carbonatação de 10 mm e 15 mm, respectivamente.

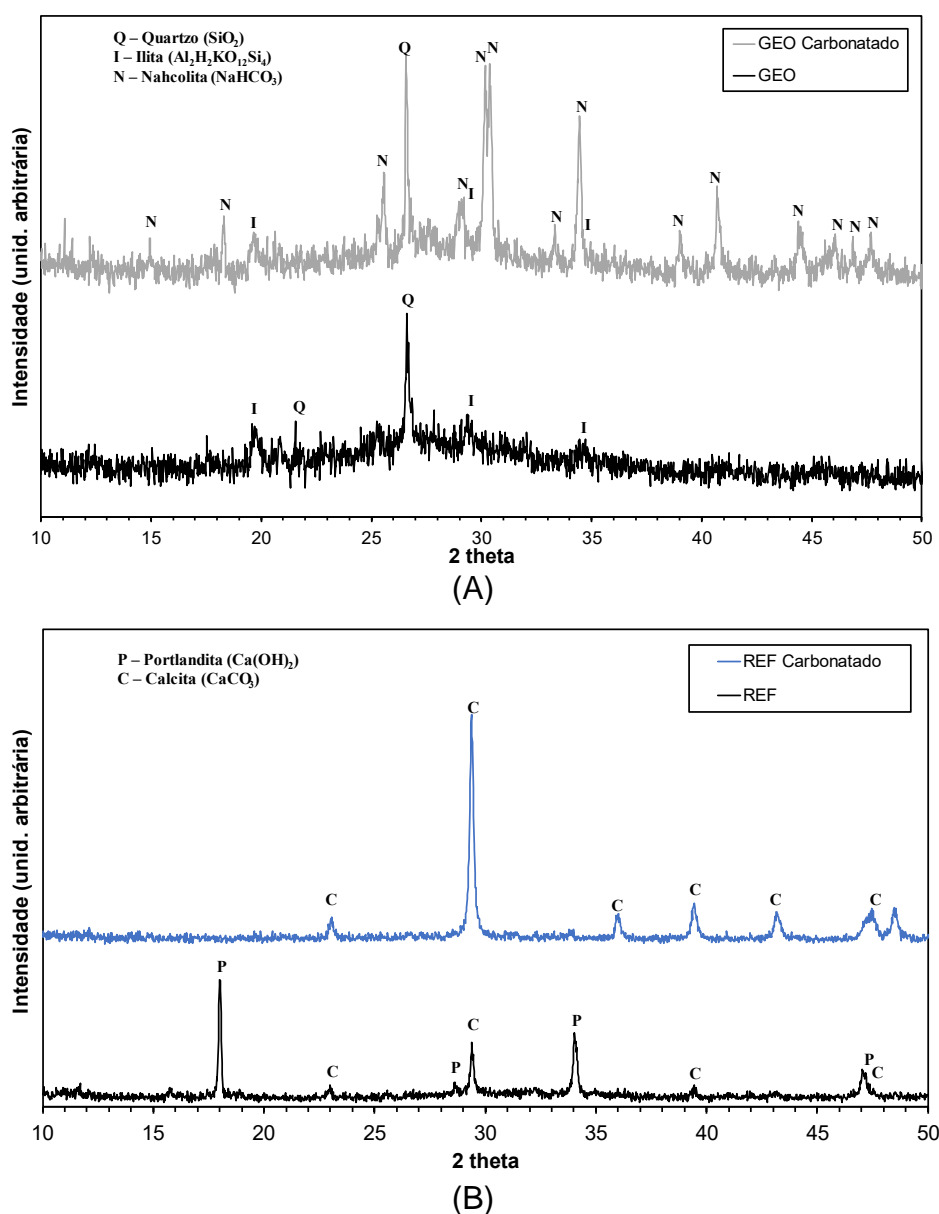
Desta forma, a difusão do  $\text{CO}_2$  é mais intensa para o concreto GEO, sobretudo devido à sua maior rede porosa. Já com relação à difusão do concreto GEO 2, sua



maior profundidade de carbonatação em relação ao concreto convencional pode estar associada à maior quantidade de poros capilares presentes no mesmo.

A Figura 63 apresenta os difratogramas obtidos das amostras pulverizadas. Devido à semelhança dos resultados, serão mostrados apenas difratogramas das pastas de cimento Portland e geopolimérica não carbonatadas e carbonatadas.

Figura 63. Difratogramas de raios X para amostras não carbonatadas e carbonatadas para as pastas (A) geopoliméricas e (B) de cimento Portland, após 10 semanas de exposição.



Fonte: (O autor).

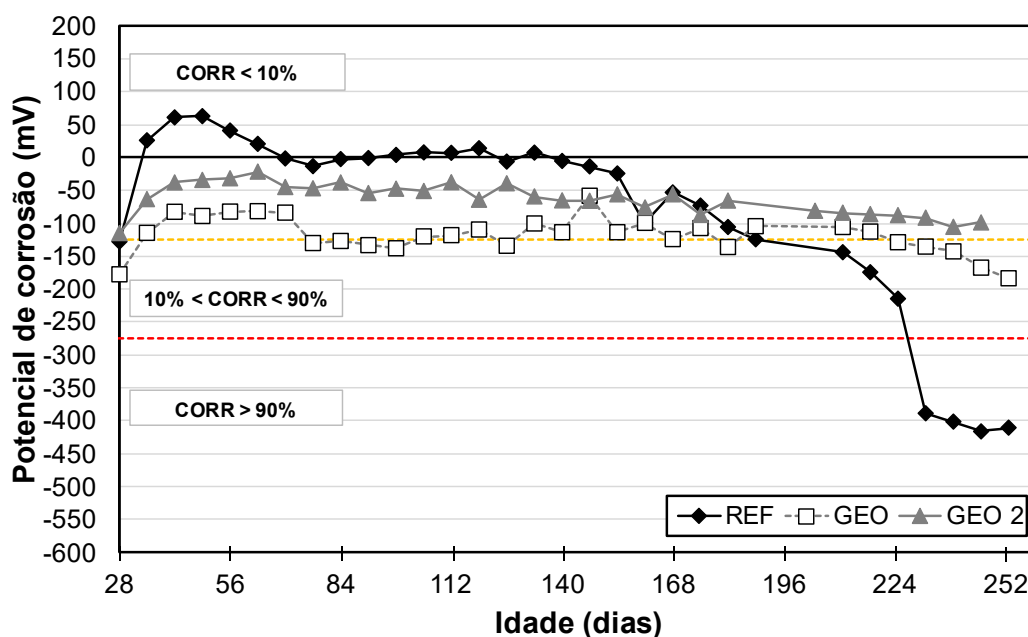
Os ensaios de difração confirmaram os dados apresentados da leitura do pH em diferentes profundidades, em que o concreto convencional teve seus picos de

portlandita  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  consumidos, levando à maior intensidade de alguns picos e surgimento de outros, do mineral calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Quanto aos geopolímeros, o produto da reação de carbonatação foi identificado pela formação do mineral Nahcolita, um bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ).

Percebe-se que, nas idades avaliadas, apesar de ter sofrido carbonatação, o pH do geopolímero manteve-se acima de 9 (ponto de viragem aproximado da fenolftaleína), entretanto, mesmo acima deste valor, pode ocorrer a despassivação da armadura. Pouhet e Cyr (2016) obtiveram um pH de estabilização em torno de 10,5, após 180 dias, para geopolímeros curados em condições atmosféricas. Bernal *et al.* (2012) afirmam que, em ensaios acelerados, a alteração no ponto de equilíbrio entre as fases carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e o bicarbonato ( $\text{NaHCO}_3$ ), que determina o fim das alterações no pH, pode levar a valores de pH cerca de 2 unidades abaixo do valor observado em ensaios em condições atmosféricas.

Alternativamente, optou-se por utilizar um novo método em que corpos de prova contendo armadura foram inseridos em câmara de carbonatação e foi determinado o potencial de corrosão destas armaduras ao longo do tempo de exposição. A Figura 64 traz o resultado obtido para os concretos convencional e geopoliméricos.

Figura 64. Medidas de potencial de corrosão para os diferentes concretos ao longo da exposição em câmara de carbonatação.



Fonte: (O autor).

Nota-se que, inicialmente, os concretos apresentaram um incremento no potencial de corrosão, que pode ser associado a três fatores: i) ao desenvolvimento dos produtos de reação ou hidratação; ii) à saída de água da matriz; e iii) à formação dos carbonatos, produtos de reação de compostos na matriz com o CO<sub>2</sub>.

Passados aproximadamente 80 dias, os potenciais de corrosão de todas as armaduras inseridas nos concretos exibiram uma certa estabilidade, porém, a partir dos 150 dias o concreto convencional começou a apresentar uma leve queda nos valores médios de potencial de corrosão, chegando à despassivação do aço a partir dos 230 dias. O concreto geopolimérico C30 (GEO), embora mais poroso, até os 265 dias não atingiu o potencial de despassivação da armadura, exibindo uma leve diminuição dos valores a partir dos 200 dias de exposição. Já o concreto GEO 2, continuou com potencial estabilizado.

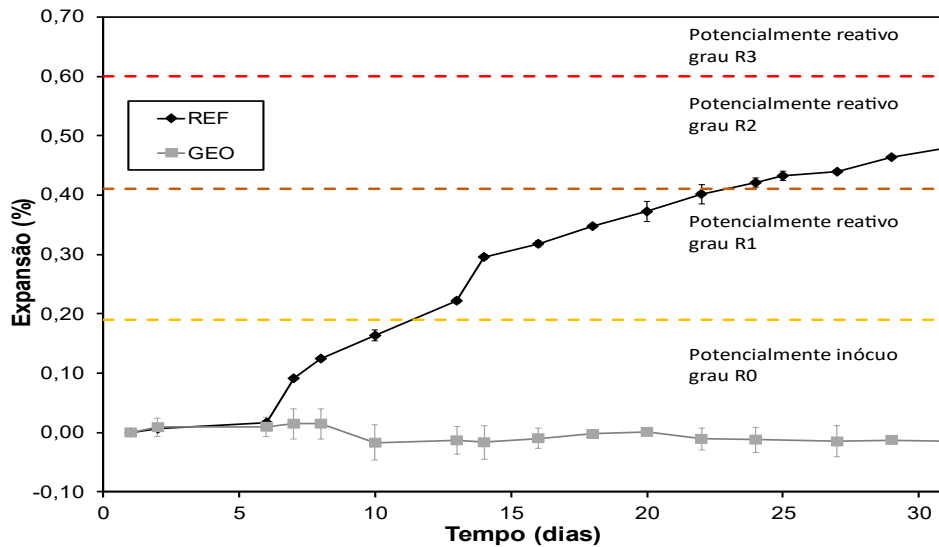
O resultado observado pode estar associado ao fato de o produto da reação de carbonatação na matriz geopolimérica apresentar maior pH, interferindo na velocidade da reação de despassivação da armadura.

#### **4.4.6. Reação Álcali-Agregado (RAA)**

A Figura 65 apresenta o resultado do ensaio de reação álcali-agregado em misturas dos concretos geopoliméricos e de referência, durante 31 dias de ensaio. Conforme definido na metodologia (item 3.2.4.7.), as amostras foram moldadas com a mesma proporção cimento/agregado, sendo necessário apenas o uso do aditivo superplastificante afim de se obterem diâmetros de espalhamento (*flow table*) semelhantes entre a mistura de referência e a mistura geopolimérica ( $289 \pm 2$  mm).

A brita utilizada é notavelmente reativa, já que os corpos de prova apresentaram expansão máxima de grau R2, indicando risco alto à corrosão de estruturas externas, expostas à umidade do ar, enterradas e imersas, e um risco muito alto para todas as estruturas em contato com álcalis em serviço. Os corpos de prova com material geopolimérico foram confeccionados com a mesma brita, no entanto, permaneceu inócuo durante todo o ensaio, com expansões máximas de 0,015%, ocorrendo, inclusive, retração em alguns momentos (-0,017%).

Figura 65. Expansão das barras de argamassas geopoliméricas e de cimento Portland, com seus limites de reatividade, conforme NBR 15577:2008.



Fonte: (O autor).

Assim, a partir dos resultados obtidos, pode-se considerar o geopolímero um ligante que apresenta risco desprezível de ocorrência de RAA, conforme critérios da NBR 15577:2018 (“Agregados – Reatividade álcali-agregado”), apesar de conter elevado teor de álcalis em sua composição.

O comportamento dos geopolímeros frente à reação álcali-agregado é um tema ainda pouco explorado, mas, os resultados até então disponíveis confirmam que este material é bastante resistente a este tipo de degradação. Estudos de Li *et al.* (2005) mostraram valores desprezíveis de expansão (0,01% aos 14 dias e retração de 0,03% aos 90 dias) verificados em misturas de geopolímeros.

Segundo Pouhet e Cyr (2015), as tensões internas originadas devido à RAA são resultantes de três etapas: i) a dissolução da sílica reativa; ii) a expansão do gel formado; iii) a propagação do gel na rede porosa, levando a saturação desse volume e, portanto, a ocorrência de tensões. Ainda segundo estes autores, a não ocorrência de expansões nos geopolímeros devido à RAA pode ser devido a alguns fenômenos como diminuição rápida do pH, falta de cálcio nos produtos recém-formados ou acomodação dos géis na rede porosa.

A diminuição do pH não pode ser considerada como um fator preponderante para a não expansão dos corpos de prova geopoliméricos do presente estudo, uma vez que, o ensaio foi realizado em tanque contendo solução de hidróxido de sódio (1 M).

No entanto, com relação à falta de cálcio, no presente trabalho, a única fonte de cálcio no geopolímero é fornecida pelo metacaulim e sílica ativa, que contém menos de 1% em massa de CaO (conforme visualizado na Tabela 9). Segundo alguns estudos (LEEMANN *et al.*, 2011; POUHET e CYR, 2015) a presença da portlandita é um dos principais fatores que determinam a quantidade de sílica dissolvida, potencializando, assim, as reações. Assim sendo, a deficiência de cálcio pode, portanto, ser um dos fatores que influenciou na diferença do comportamento dos géis formados nas reações entre a matriz de cimento Portland e a matriz geopolimérica.

O outro fator a ser considerado é a porosidade da matriz, que pode ser adequada para dar espaço suficiente para a formação do gel sem exercer tensões excessivas na matriz e causar expansões. Como verificado nos resultados de porosidade, abordados anteriormente, os geopolímeros têm uma rede porosa diferente da das misturas de cimento Portland, apresentando maior porosidade e maior quantidade de poros capilares, podendo assim, possivelmente ter favorecido a formação do gel expansivo sem, no entanto, ter causado tensões internas e expansão. Além disso, vale destacar que o método do ensaio pode ser favorável aos geopolímeros, uma vez que ocorre em solução de NaOH em temperatura de 80°C, podendo ser considerado como uma cura para os mesmos.

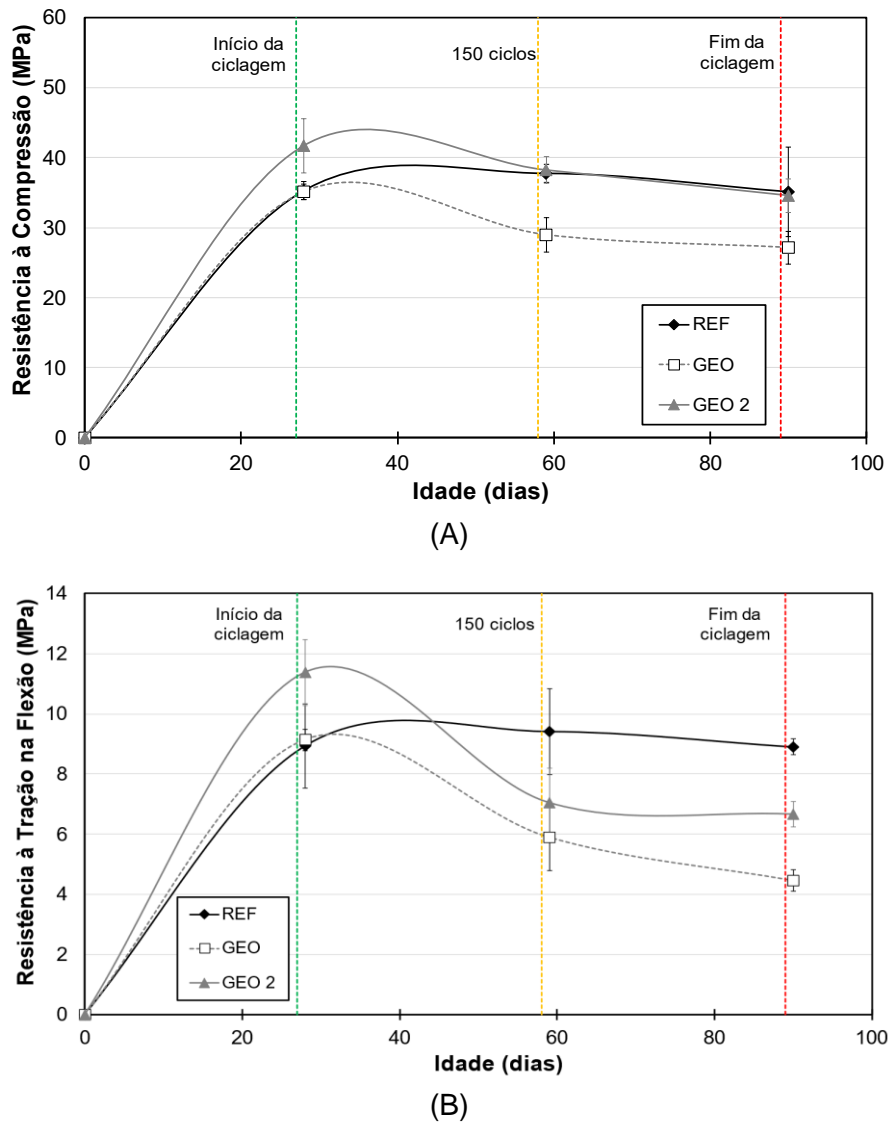
#### **4.4.7. Ciclagem Gelo-Degelo**

A durabilidade de concretos submetidos a ciclos de gelo-degelo foi avaliada de acordo com o método proposto pela ASTM C 666/15 (“Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing”). A temperatura alvo mínima recomendada pela Norma, é de -17,8°C e a máxima de +4,4°C, em ciclos de 5 horas, em um total de 300 ciclos. A Figura 66 apresenta os resultados de resistência mecânica ao longo das idades de 28, 59 e 90 dias.

Quando se trata de concretos submetidos aos ciclos de congelamento e descongelamento, sabe-se que a porosidade é um dos principais fatores de controle da durabilidade. Desta forma, duas medidas podem ser adotadas para um melhor desempenho: i) reduzir a quantidade de poros suscetíveis ao congelamento da água (principalmente os poros capilares) por meio de densificação da matriz cimentícia; ou ii) utilizar incorporação de ar (por aditivo ou agregados) como meio de fornecer um

escape para a água durante o congelamento (RICHARDSON, COVENTRY e BACON, 2011; AMORIM JR., SILVA e RIBEIRO, 2018).

Figura 66. Resistência (A) à compressão axial e (B) à tração na flexão dos diferentes concretos submetidos aos ciclos de congelamento e descongelamento, em função da idade.



Fonte: (O autor).

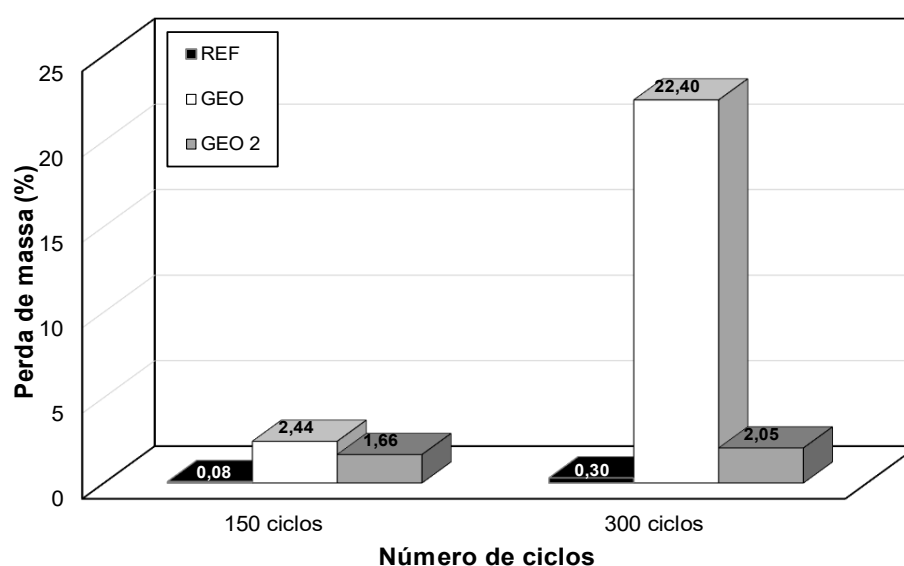
É possível observar que os valores de resistência à compressão axial das amostras do concreto convencional, verificados até os 59 dias (o que corresponde aos 150 ciclos de congelamento e descongelamento), tiveram um acréscimo devido à maior hidratação da pasta de cimento e ao fato de as microfissuras geradas no concreto, até os 150 ciclos, não reduzirem significativamente a resistência à compressão axial do concreto, em comparação aos valores verificados aos 28 dias.

Já após completarem os 300 ciclos (90 dias), observa-se uma redução não significativa no desempenho destes concretos.

Com relação aos concretos geopoliméricos, nota-se que a perda de desempenho mecânico ocorreu após os 150 ciclos. Após os 300 ciclos o concreto geopolimérico C30 (GEO) apresentou perdas de desempenho à compressão e à tração na flexão iguais a 22,67% e 51,26%, respectivamente. Para o concreto GEO 2, essas perdas foram de 17,08% e 41,45%, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Zhao *et al.* (2019), que verificaram a durabilidade de concretos geopoliméricos obtidos com cinza volante.

A Figura 67 traz o percentual de perda de massa dos concretos geopoliméricos e convencional, que estão de acordo com os resultados de resistência mecânica. O concreto Portland convencional (REF) exibiu perda de massa desprezível, enquanto os concretos geopoliméricos apresentaram maior perda de massa, principalmente o concreto geopolimérico C30 (GEO) que, ao final do ensaio, chegou a uma perda superior a 22%. A perda de massa ocorre devido aos destacamentos da matriz cimentícia, originados em consequência de fissuras que se propagam devido ao efeito de fadiga dos ciclos de gelo-degelo. Deste modo, quanto maior a perda de massa, maior a ocorrência de fissuras e menos resistente às pressões internas de congelamento é o concreto.

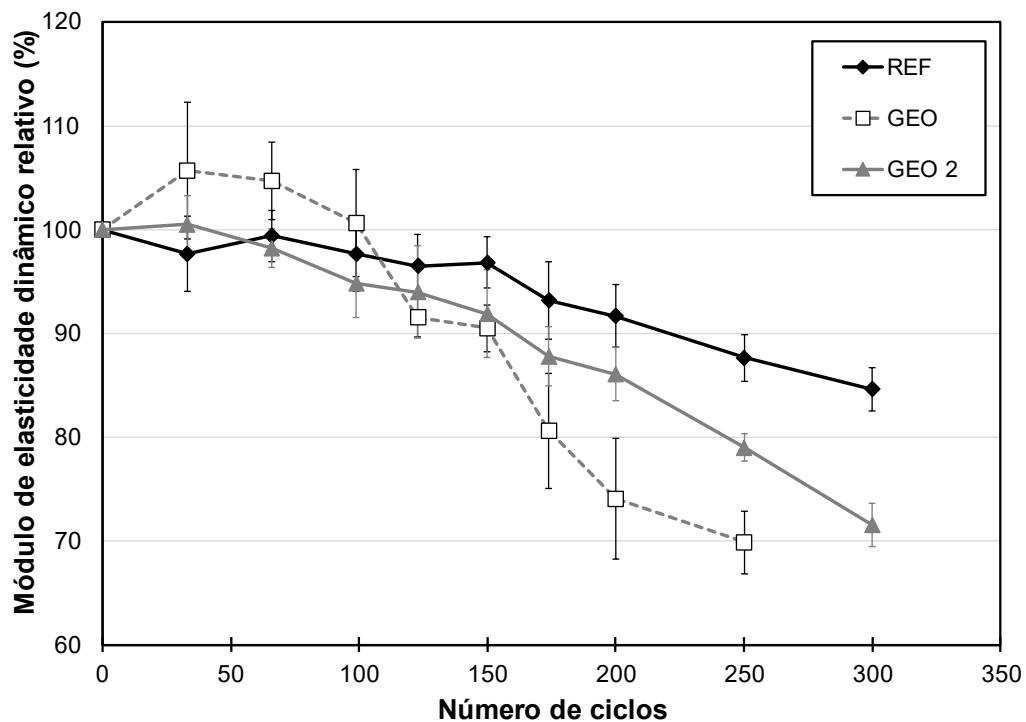
Figura 67. Porcentagem de perda de massa dos concretos estudados, após 150 e 300 ciclos de congelamento e descongelamento.



Fonte: (O autor).

A Figura 68 mostra a evolução do módulo de elasticidade dinâmico relativo ao longo da ciclagem térmica de congelamento e descongelamento para os concretos estudados.

Figura 68. Módulo de elasticidade dinâmico relativo para os concretos convencional e geopoliméricos, ao longo dos ciclos de gelo-degelo.



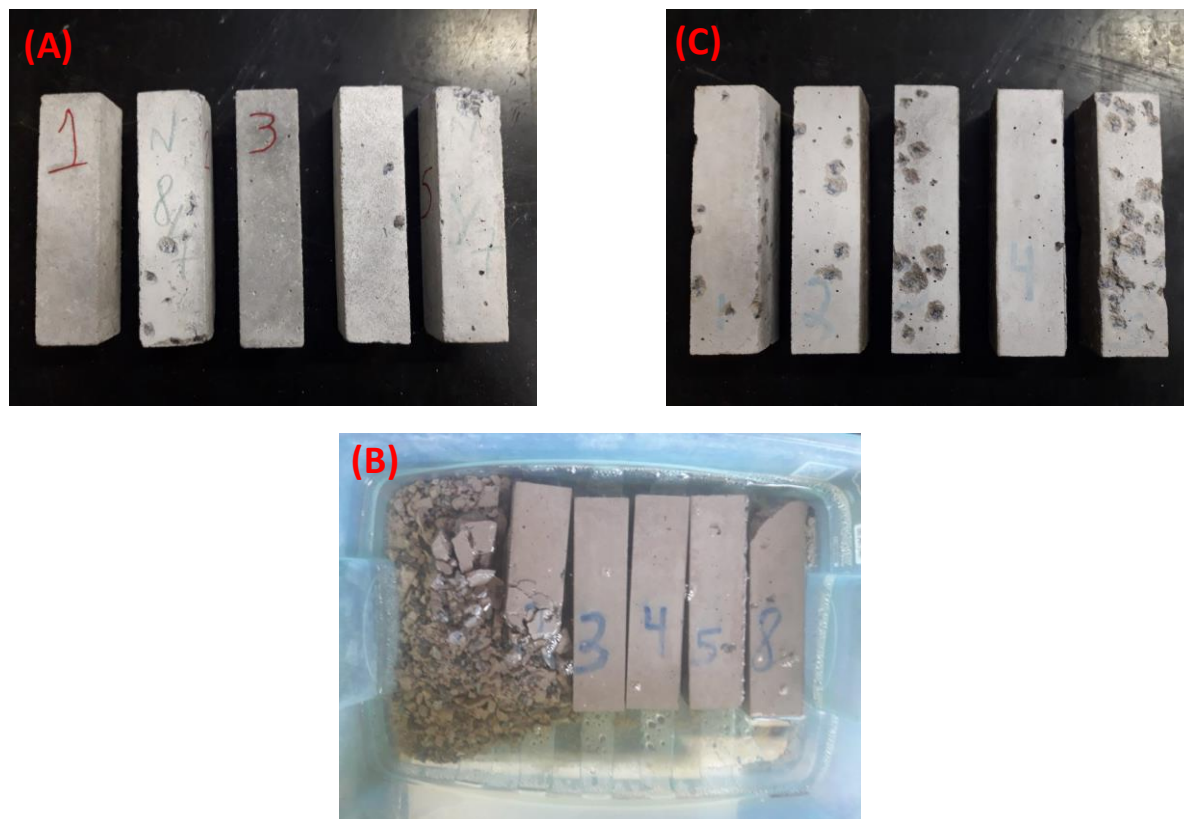
Fonte: (O autor).

Pode-se observar que a mistura de referência apresenta perda de desempenho menos intensa ao longo dos ciclos, com uma redução quase constante do módulo de elasticidade dinâmico relativo, corroborando os resultados anteriores, de resistência mecânica e perda de massa, que demonstraram uma perda menos acentuada das propriedades do concreto de referência.

Quanto às misturas geopoliméricas, o concreto geopolimérico C30 (GEO) apresentou, inicialmente, um ganho de rigidez, demonstrando que sua porosidade poderia estar funcionando como válvula de escape para a pressão de congelamento. No entanto, a partir do centésimo ciclo, os corpos de prova começaram a perder sua rigidez significativamente. Após 250 ciclos alguns corpos de prova do concreto GEO colapsaram (Figura 69), interrompendo o ensaio para esta mistura.



Figura 69. Aspecto visual dos corpos de prova de concreto (A) convencional (B) GEO e (C) GEO 2, após ciclagem.



Fonte: (O autor).

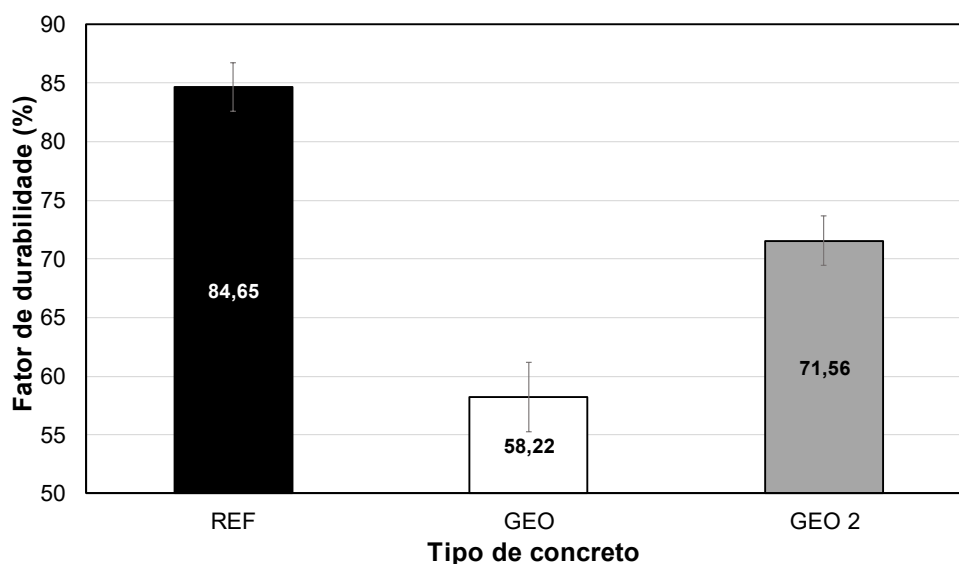
Era de se esperar que o concreto geopolimérico C30 (GEO), por possuir maior porosidade, apresentasse um melhor desempenho quanto à durabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento. Todavia, os benefícios da porosidade só ocorrem até certo limite e alguns estudos mostram que uma incorporação de ar em teores elevados (superior a 10%) vem a ser prejudicial à durabilidade do concreto submetido à ciclagem gelo-degelo (DONALD e MARK, 1994; AMORIM JR., SILVA e RIBEIRO, 2018; ZHAO *et al.*, 2019).

O concreto GEO 2 apresentou um desempenho intermediário. A menor durabilidade dos concretos geopoliméricos em relação ao concreto convencional pode estar associada ao maior teor de poros capilares dos mesmos, uma vez que, são esses os principais poros que possuem água suscetível ao congelamento (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

A Figura 70 apresenta os valores do fator de durabilidade obtidos para cada mistura. Como pode ser verificado, os corpos de prova do concreto convencional

mostraram melhor desempenho quanto aos ciclos de congelamento e descongelamento, em comparação aos observados para os concretos geopoliméricos. Somente o concreto Portland convencional (REF) apresentou fator de durabilidade superior a 80%, ao final dos ciclos, indicando um comportamento satisfatório quanto à resistência aos ciclos de congelamento e descongelamento, de acordo com a ASTM C 666/15 (*Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing*).

Figura 70. Fator de Durabilidade dos concretos submetidos a ciclos de congelamento e descongelamento.



Fonte: (O autor).

## 4.5. PARÂMETROS DE DURABILIDADE E VIDA ÚTIL

### 4.5.1. Parâmetros de Durabilidade

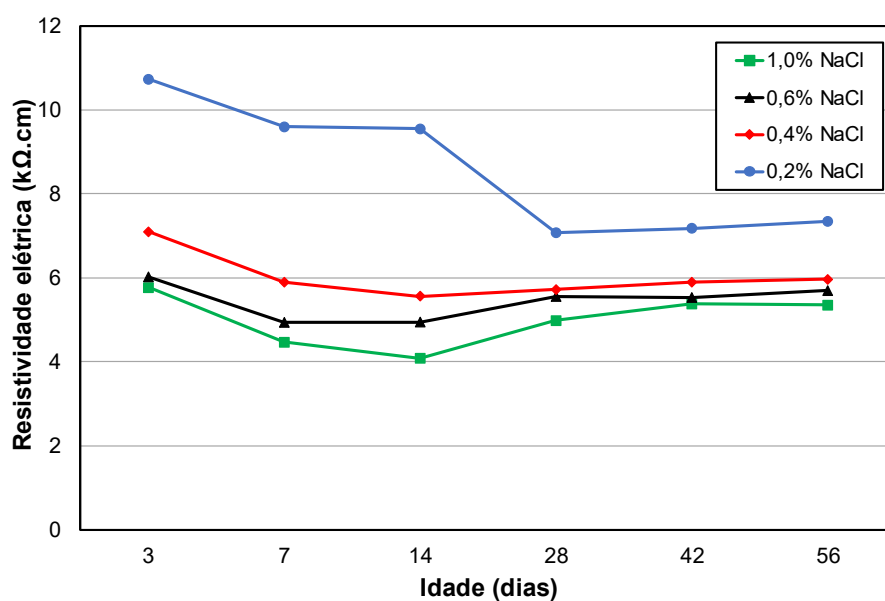
Conforme abordado ao longo do texto, há uma grande deficiência na análise da durabilidade dos concretos geopoliméricos, o que acaba por restringir seu uso. Assim, foram moldados corpos de prova para o ensaio de potencial de corrosão e resistividade elétrica com a adição de cloreto de sódio (NaCl) na água de mistura, nos teores de 0,2%; 0,4%; 0,6% e 1,0%, em relação à massa do aglomerante (cimento ou metacaulim).

A Figura 71 exibe os resultados de resistividade elétrica obtidos para os diferentes concretos com adições de NaCl, ao longo do tempo. Observa-se que, como

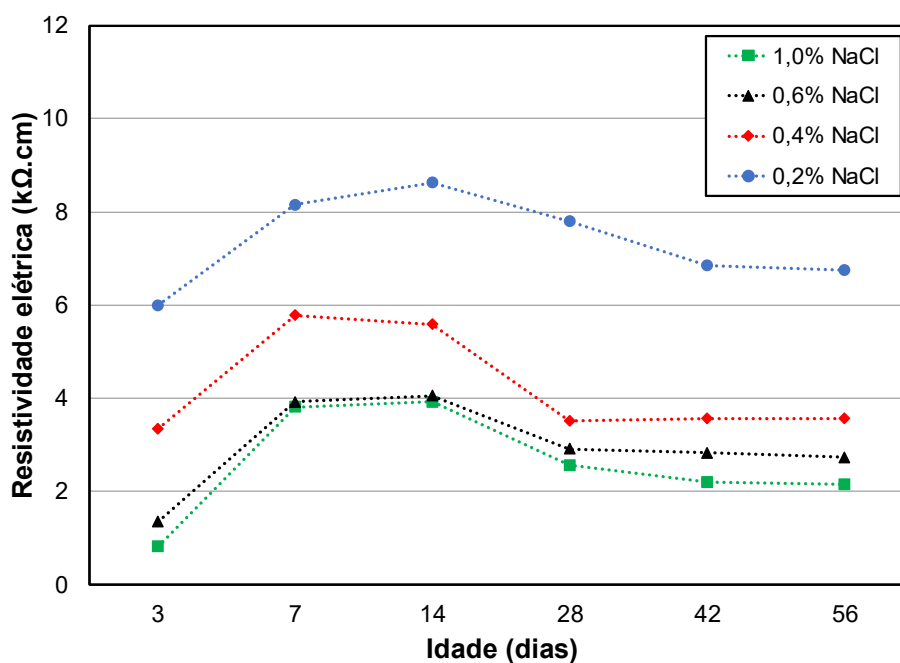
esperado, há uma tendência em diminuir os valores da resistividade para os concretos ao longo do tempo e com o aumento do teor de NaCl adicionado.

Esse comportamento pode ser explicado pela presença do NaCl que é altamente condutor, facilitando, assim, a condução da corrente elétrica e diminuindo a resistividade dos concretos.

Figura 71. Resistividade elétrica para os concretos (A) Portland C30 (REF), (B) geopolimérico C30 (GEO) e (C) GEO 2, com diferentes teores de NaCl adicionados à água de mistura.

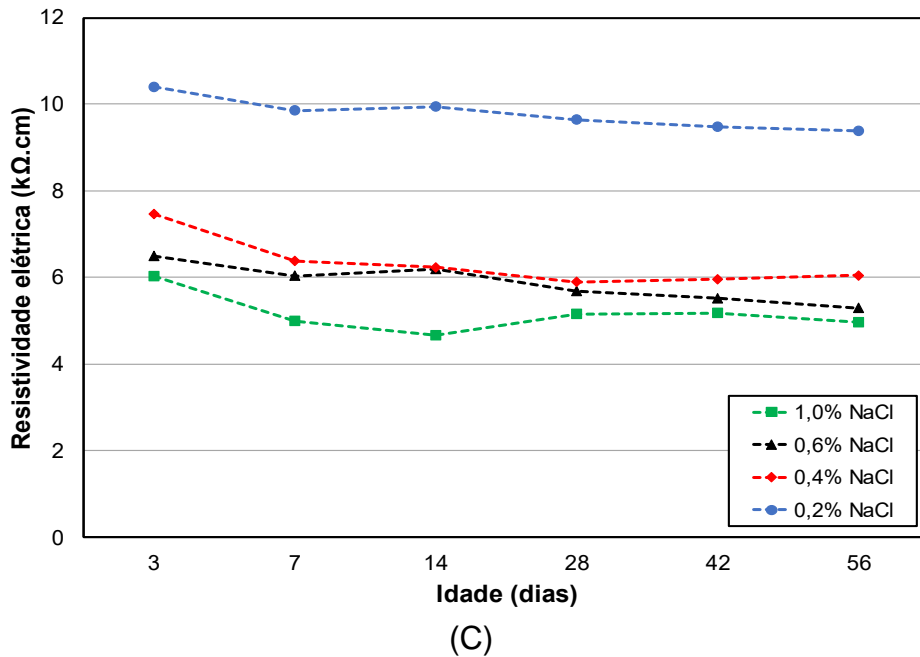


(A)



(B)

Figura 71 (cont.). Resistividade elétrica para os concretos (A) Portland C30 (REF), (B) geopolimérico C30 (GEO) e (C) GEO 2, com diferentes teores de NaCl adicionados à água de mistura.



Fonte: (O autor).

Nota-se que, a partir dos 28 dias, a resistividade estabilizou. A Tabela 13 apresenta os valores obtidos após a estabilização, em comparação com os valores exibidos pelos concretos sem adição de NaCl.

Tabela 13. Resistividade elétrica dos concretos Portland C30 (REF), geopolimérico C30 (GEO) e GEO 2, com diferentes teores de NaCl adicionados à água de mistura.

Concreto	Teor de NaCl (%)	Resistividade elétrica (kΩ.cm)	Perda percentual (%)
REF	0,0	15,20	-
	0,2	7,47	51
	0,4	6,30	59
	0,6	5,88	61
	1,0	5,58	63
GEO	0,0	11,1	-
	0,2	6,75	39
	0,4	3,90	65
	0,6	2,73	75
	1,0	1,65	85
GEO 2	0,0	13,3	-
	0,2	9,02	32
	0,4	6,04	55
	0,6	5,30	60
	1,0	4,97	63

Fonte: (O autor).

De acordo com a tabela anterior, o concreto GEO apresentou as maiores reduções percentuais de resistividade, enquanto os concretos REF e GEO 2 apresentaram reduções percentuais muito próximas, o que indica que a porosidade é um dos principais fatores que afetam a resistividade.

A Tabela 14 traz os valores mínimos de potencial de corrosão obtidos para as armaduras inseridas nos concretos com diferentes teores de adição de cloreto de sódio à água de mistura, bem como os valores críticos do potencial de corrosão (potencial de despassivação) obtidos pelo ensaio de EIE e o estado da armadura.

Tabela 14. Potencial de corrosão dos aços inseridos nos concretos Portland C30 (REF), geopolimérico C30 (GEO) e GEO 2, com diferentes teores de NaCl adicionados à água de mistura.

Concreto	Teor de NaCl (%)	Potencial de corrosão crítico (mV)	Potencial apresentado (mV)	Estado do aço
REF	0,2	-480 (5º ciclo)	-263,2	Passivo
	0,4		-299,8	Passivo
	0,6		-484,6	Ativo
	1,0		-503,7	Ativo
GEO	0,2	-460 (3º ciclo)	-416,4	Passivo
	0,4		-463,5	Ativo
	0,6		-491,6	Ativo
	1,0		-495,7	Ativo
GEO 2	0,2	-470 (5º ciclo)	-433,5	Passivo
	0,4		-490,0	Ativo
	0,6		-492,3	Ativo
	1,0		-508,1	Ativo

Fonte: (O autor).

Os resultados apresentados na Tabela 14 anterior corroboram com os resultados de potencial de corrosão, pois, se observou que as armaduras inseridas nos concretos geopoliméricos despassivaram antes das barras inseridas no concreto convencional.

Conforme sugerido na literatura (ANGST *et al.*, 2009; MORRIS, VICO e VÁZQUEZ 2004; ANDRADE *et al.*, 2000), um teor de 0,6% de cloretos no concreto Portland, em relação à massa de cimento, é suficiente para desencadear o processo corrosivo em larga escala. Para os concretos geopoliméricos, observou-se que esse teor crítico de cloretos é de cerca de 0,4% em relação à massa de ligante (neste caso, o metacaulim).

A partir de resultados apresentados na presente pesquisa e de resultados observados na literatura (CAI *et al.*, 2020; AMERI *et al.*, 2019; NOUSHINI *et al.*, 2020), foi sugerida uma classificação para os concretos geopoliméricos quanto ao risco de corrosão, a partir de resultados de resistividade elétrica, conforme Tabela 15.

Tabela 15. Proposta de classificação do concreto geopolimérico quanto ao risco de corrosão.

Resistividade superficial (kΩ.cm)	Risco de corrosão
> 30	Desprezível
15 a 30	Baixo
6 a 15	Alto
< 6	Muito Alto

Fonte: (O autor).

#### 4.5.2. Determinação da Vida Útil

Baseando-se no Código FIP-CEB:1989 (Comitê Euro-international du Béton) e na NBR 6118:2014 (“Projeto de estruturas de concreto - Procedimento”), define-se como vida útil, o tempo em que os cloretos alcançam a armadura, em concentração suficiente para iniciar a corrosão. A NBR 6118:2014 subdivide a agressividade ambiental em quatro classes, conforme Tabela 16.

A NBR 6118:2014 não correlaciona estas classes de agressividade com o teor de cloretos atmosférico, entretanto, Vilasboas (2013) classificou as classes de agressividade em relação às concentrações de cloretos no ar, conforme Tabela 17.

Tabela 16. Classes de agressividade ambiental, conforme NBR 6118:2014.

Classes de Agressividade ambiental	Agressividade	Ambiente	Cobrimento mínimo para vigas e pilares (mm)
I	Fraca	comum a ambientes rurais ou estruturas submersas	25
II	Moderada	comum a áreas urbanas	30
III	Forte	comum a ambientes marinhos e industriais	40
IV	Muito Forte	comum a zonas de respingos de maré e industriais	50

Fonte: (NBR ABNT, 2014).

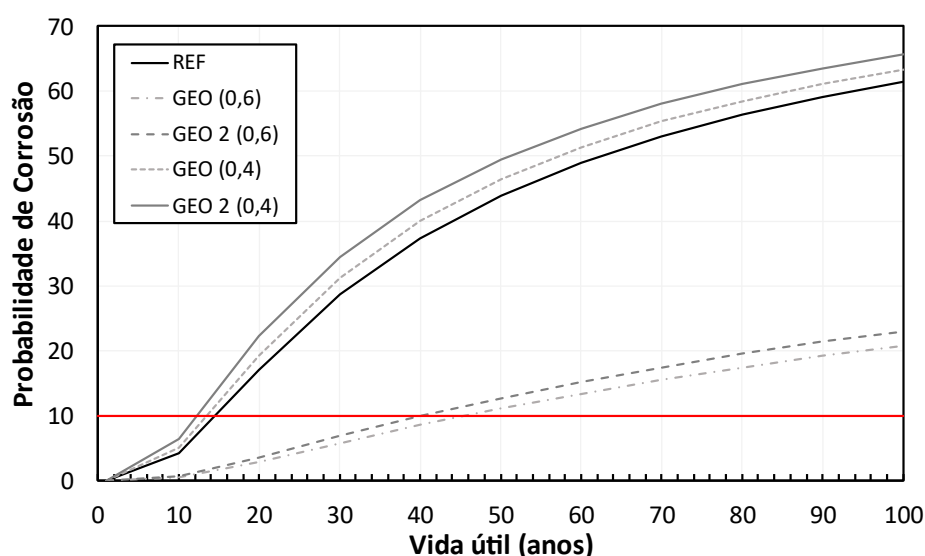
Tabela 17. Correlação entre o teor de cloretos atmosférico e as classes de agressividade ambiental, proposta por Vilasboas (2013).

<b>Classes de Agressividade</b>	Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV
<b>Teor de cloretos no ar (mg/(m<sup>2</sup>.d))</b>	0 a 60	60 a 300	300 a 1500	> 1500

Fonte: (VILASBOAS, 2013).

A Figura 72 apresenta as estimativas de vida útil para os concretos estudados, em função da probabilidade de corrosão para um ambiente classificado como zona marinha, com concentração de cloretos de, aproximadamente, 2,0%.

Figura 72. Estimativa da vida útil dos concretos avaliados em função da probabilidade de corrosão.



Fonte: (O autor).

As estimativas de vida útil foram feitas a partir dos coeficientes de difusão no estado não estacionário obtidos nos ensaios de migração de cloreto. Alterações da microestrutura do concreto ao longo do tempo e a sinergia entre a migração de cloretos e outros mecanismos de degradação não foram considerados nesta estimativa. Ademais, a vida útil foi definida como o tempo necessário para que o concreto atinja a probabilidade de corrosão de 10% (designado como vida útil de projeto), conforme recomendação de GjØrv (2017).

Tendo-se como exemplo a exposição em um ambiente marinho, classe de agressividade III da NBR 6118:2014, e cobrimento de 40 mm, ou seja, o mínimo

exigido por esta Norma, constata-se que o concreto Portland (REF) apresentou vida útil próxima a 15 anos.

Com relação aos concretos geopoliméricos, ao se usar o coeficiente de influência da idade " $\alpha$ " igual ao do concreto de referência ( $\alpha = 0,4$ ), GEO e GEO 2 apresentam vidas úteis de 13 anos e 12 anos, respectivamente. Como esperado, estes resultados foram inferiores ao do concreto convencional, uma vez que apresentaram coeficientes de difusão no estado não estacionário inferiores.

Porém, ao se considerar o coeficiente " $\alpha$ " igual a 0,6, os concretos GEO e GEO 2 apresentam vidas úteis de 45 anos e 40 anos, respectivamente. Com isso, o concreto GEO pode ter sua vida útil variando de 13 anos para 45 anos e o concreto GEO 2 de 12 para 40 anos. Vale destacar que estas estimativas foram obtidas por meio da adaptação do coeficiente  $\alpha$ , tendo, portanto, a necessidade de serem desenvolvidos mais estudos para sua comprovação e maior confiabilidade.



## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou os resultados de um estudo experimental realizado para investigar a durabilidade de concretos geopoliméricos frente à ação de cloretos, CO<sub>2</sub>, RAA, e ciclos de gelo-degelo. As seguintes conclusões podem ser tiradas com base nos resultados e discussões relatados neste documento:

- Os diferentes procedimentos de mistura não influenciaram significativamente na resistência à compressão dos geopolímeros, devido às fissuras originadas na matriz, consequentes da elevada retração por secagem apresentada pelos corpos de prova;
- O concreto geopolimérico (GEO) apresentou maior porosidade que o concreto de cimento Portland, conseqüentemente, maior sucção capilar e menor velocidade de propagação de onda ultrassônica, em relação ao concreto com cimento Portland, interferindo de maneira significativa em sua durabilidade;
- A relação água/materiais secos é um fator mais significativo para a durabilidade do concreto geopolimérico do que sua classe de resistência, sobretudo em razão da porosidade formada e conseqüente sucção capilar;
- A resistividade elétrica dos concretos geopoliméricos (GEO e GEO 2) apresentou-se menor, em comparação ao concreto de referência, durante o período de cura, porém, após os ciclos de envelhecimento, todos os concretos estabilizaram em valores semelhantes;
- Os concretos geopoliméricos (GEO e GEO 2) apresentam o mesmo padrão de resultado do concreto convencional no ensaio de migração de cloretos, com um período de iniciação seguido do período de propagação;
- O concreto geopolimérico (GEO) apresentou menor fluxo de íons cloro no estado estacionário e maior poder de fixação de cloretos em relação ao concreto convencional, apesar da maior porosidade, devido, possivelmente a seu elevado teor de aluminatos;
- Os artefatos geopoliméricos não sofreram reação álcali-agregado, devido ao baixo teor de cálcio (elemento catalisador das reações) e possivelmente a sua maior rede porosa, capaz de acomodar os géis expansíveis advindos da RAA;
- O concreto geopolimérico, de maneira geral, apresentou produtos de reação com maior resistência mecânica em relação aos produtos de hidratação do cimento

Portland, possivelmente devido ao caráter covalente e estrutura de “gaiola” das ligações formadas no processo de geopolimerização;

- O concreto geopolimérico de mesma relação água/materiais secos (GEO 2) apresentou melhor desempenho mecânico e uma porosidade semelhante ao concreto Portland, entretanto, possivelmente o mecanismo de saída de água da reação interferiu em sua maior sucção capilar;
- Os concretos geopoliméricos (GEO e GEO 2) apresentam um tempo de despassivação inferior ao concreto convencional, todavia, manifestam uma perda de massa e, por conseguinte, taxa de corrosão substancialmente inferior à apresentada pelo concreto de cimento Portland, sobretudo devido ao maior poder de fixação de cloretos dos geopolímeros;
- O concreto convencional mostrou-se mais resistente aos ciclos de gelo-degelo do que os concretos geopoliméricos (GEO e GEO 2), devido à menor quantidade de poros com água susceptível ao congelamento;
- Os concretos geopoliméricos (GEO e GEO 2) exibiram durabilidade e vida útil comparável ou até mesmo superior ao concreto de cimento Portland, tornando confiável sua utilização em larga escala e contribuindo para a diminuição dos impactos ambientais associadas à produção do cimento e sua utilização na construção civil;
- Os concretos geopoliméricos (GEO e GEO 2) apresentaram maior difusão de  $\text{CO}_2$  e, conseqüentemente, maior profundidade carbonatada em relação ao concreto convencional. Todavia, devido ao maior pH dos produtos da reação, a cinética de despassivação do aço se apresentou mais lenta, quando comparada à despassivação do aço presente no concreto com cimento Portland;
- De acordo com os resultados de EIE, o processo corrosivo é mais pronunciado nas amostras do concreto convencional, muito embora, o processo corrosivo se inicie no concreto geopolimérico (GEO). Além disso, o teor crítico de cloretos em relação à massa do ligante para os concretos geopoliméricos (GEO e GEO 2), é inferior ao teor crítico de cloretos apresentado pelo concreto convencional, 0,4% contra 0,6%, respectivamente;
- Por fim, por meio de ensaios de potencial de corrosão, EIE e resistividade elétrica, pode-se criar uma tabela de classificação de resistência à corrosão de acordo com a resistividade elétrica apresentada pelo concreto geopolimérico.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Comparar a durabilidade de concretos geopoliméricos com diferentes precursores;
- b) Estudar a durabilidade de concretos geopoliméricos com diferentes módulos químicos e classes de resistência;
- c) Estudar o impacto do rápido ganho de resistência mecânica dos geopolímeros na gestão e gerenciamento de obras;
- d) Verificação da reatividade dos geopolímeros quanto à reação álcali-carbonato;
- e) Avaliar a durabilidade de concretos geopoliméricos quanto à ciclagem gelo-degelo com a adição de aditivo incorporador de ar;
- f) Avaliar a durabilidade de concretos compostos por matrizes mistas (geopolímero + cimento Portland).
- g) Determinar a classe de resistência do concreto geopolimérico que se equipara à classe do concreto convencional.



## 7 REFERÊNCIAS

- AGUILAR, A.; SAGUÉS, A.; POWERS, R. Corrosion rates of steel in Concrete. ASTM-STP 1065, **American Society for Testing and Materials**, p. 66-85, 1990.
- ALMEIDA, F. C. R.; SALES, A. Ação do meio ambiente sobre as estruturas de concreto: efeitos e considerações para projeto. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão e Degradação em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Técnicas de Análise e Intervenção**, Cap. 5, p. 97-124, 2ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.
- ALONSO, M. M.; GISMERA, S.; BLANCO, M. T.; LANZÓN, M.; PUERTAS, F. Alkali-activated mortars - Workability and rheological behavior. **Construction and Building Materials**, v. 145, p. 576-587, 2017.
- AMERI, F.; SHOAEEI, P.; ZAREEI, S. A.; BEHFOROUIZ, B. Geopolymers vs. alkali-activated materials (AAMs): A comparative study on durability, microstructure, and resistance to elevated temperatures of lightweight mortars. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 49-63, 2019.
- AMORIM JR, N. S.; SILVA, G. A. O.; RIBEIRO, D. V. Effects of the incorporation of recycled aggregate in the durability of the concrete submitted to freeze-thaw cycles. **Construction and Building Materials**, v. 161, p. 723-730, 2018.
- AMRAN, Y. H. M.; ALYOUSEF, R.; ALABDULJABBAR, H.; EL-ZEADANI, M. Clean production and properties of geopolymer concrete; A review. **J. Cleaner Production**, v. 251, 119679, 2020.
- ANDRADE, C. Calculation of diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. **Cement and Concrete Research**, v.23, n. 3, p. 724-742, 1993.
- ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M.; ALONSO, C.; GONZÁLEZ, C. Non-steadystate chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests - Part I: Comparison between several methods of calculation. **Materials and Structures**, v. 33, p. 21-28, 2000.

ANGST, U.; ELSENER, B.; LARSEN, C. K.; VENNESLAND, Ø. Critical chloride content in reinforced concrete — A review. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 1122-1138, 2009.

BARIN, D. S. Carbonatação e absorção capilar em concretos de cimento Portland branco com altos teores de adição de escória de alto forno e ativador químico. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)**. Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

BAROGHEL-BOUNY, V.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobertura. **Durabilidade do Concreto – Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. 1ª Edição – Editora IBRACON. São Paulo, 2014.

BASHEER, L.; CLELAND, D. J. Freeze–thaw resistance of concretes treated with pore liners. **Construction and Building Materials**, v. 20, p. 990-998, 2006.

BERNAL, S. A., PROVIS, J. L. Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspective. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97 p. 997–1008, 2014.

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 underestimate the real service life: The role of the pore solution. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1317–1326, 2012.

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; WALKLEY, B.; SAN NICOLAS, R.; GEHMAN, J. D.; BRICE, D. G.; KILCULLEN, A.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J. S. J. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 127–144, 2013.

BERTOLINI, L. **Materiais de construção: Patologia, reabilitação e prevenção**. Leda M. M. D. Beck (tradução). São Paulo: Oficina de Textos, 414 p. 2010.

BOCA SANTA, R. A. A.; BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. Geopolymer synthesized from bottom coal ash and calcined paper sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, p. 302-307, 2013.

BORGES, P. H. R.; LOURENÇO, T. M. F.; FOUREAUX, A. F. S.; PACHECO, L. S. Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). **Ambiente Construído**, v. 14, n. 2, p. 153-168, 2014.

CAI, J.; PAN, J.; LI, X.; TAN, J.; LI, J. Electrical resistivity of fly ash and metakaolin based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 234, 117868, 2020.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering an introduction**. 9 ed. United States of America: 885 p. 2016.

CAMPOS, R.N. Avaliação da durabilidade em concretos com adição de cinza de biomassa com elevado teor de álcalis. **Dissertação (Mestrado)**, Universidade Estadual de Feira de Santana. Feira de Santana, 114p, 2015.

CASCUDO, O.; CARASEK, H. Ação da carbonatação no concreto. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: [s.n.], v. 1, 2011.

CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Measurement of the steady and non-steady-state chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber Comparison with natural diffusion tests. **Cement and Concrete Research**, p. 1411 –1420, 2001.

CHRISTENSEN, B. J.; COVERDALE, T.; OLSON, R. A.; FORD, S. J.; GARBOCZI, E. J.; JENNINGS, H. M.; MASON, T. O. Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, interpretation, and application. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 77, v. 11, p. 2789-2804, 1994.

CHRISTENSEN, B. J.; MASON, T. O.; JENNINGS, H. M. Influence of silica fume on the early hydration of Portland cements using impedance spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 75, v. 4, p. 939-945, 1992.

CILLA, M. S.; COLOMBO, P.; MORELLI, M. R. Geopolymer foams by gelcasting. **Ceramics International**, V. 40, P. 5723-5730, 2014.

CIUCCI, F. Modeling electrochemical impedance spectroscopy. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 13, p. 132-139, 2019.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMENÉZ, 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.

CYR, M.; POUHET, R. Resistance to alkali-aggregate reaction (AAR) of alkali-activated cement-based binders, in **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**, Woodhead Publishing Limited, 2015.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and applications**. Institut Géopolymère, p. 632, 2011.

DHOUIBI-HACHANI, L.; TRIKI, E.; GRANDET, J.; RAHARINAIVO, A. Comparing the steel-concrete interface state and its electrochemical impedance. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 253-266, 1996.

DONALD, J. J.; MARK, B. S. Resistance of Concrete to Freezing and Thawing. **strategic Highway Research Program**, National Academy of Science, Washington, DC, 1994.

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 Materials Science**, v. 42, p. 2917-2933, 2006.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; MALLICOAT, A. W.; KRIVEN, W. M.; VAN DEVENTER, J. S. J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, p. 47–58, 2005.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete”. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1590-1597, 2007.

EROSHKINA, N.; KOROVKIN, M. The Effect of the Mixture Composition and Curing Conditions on the Properties of the Geopolymer Binder Based on Dust Crushing of the Granite. **Procedia Engineering**, v. 150, p. 1605-1609, 2016.



FIGUEIREDO, E. **Efeitos da carbonatação e de cloretos no concreto.** In: **ISAIA, G. Concreto: ensino, pesquisa e realizações.** São Paulo: Ibracon, v. 2, p. 829-855, 2005.

FREIRE, K. R. R. Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto. **Dissertação (Mestrado em estruturas)** UFPR, Paraná, 192 p., 2005.

GARCIA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A.; PENA, P.; PALOMO, A. Alkaline activation of synthetic aluminosilicate glass. **Ceramics International**, v. 40, p. 5547-5558, 2014.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. N. Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes, **Woodhead Publishing Limited**, 2015.

GARTNER, E. M.; MACPHEE, D. E. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 736-749, 2011.

GJØRV, O. E. Durability Design of Concrete Structures in Severe Environments. Second Edition, CRC Press, 270 p. 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.

HAJIMOHAMMADI, A.; NGO, T.; KASHANI, A. Sustainable one-part geopolymer foams with glass fines versus sand as aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 223-231, 2018.

HAUSMANN, D. A. Steel corrosion in concrete: how does it occur? **Materials Protection**, v. 6, p. 16-28, 1967.

HE, P.; CUI, J.; WANG, M.; FU, S.; YANG, H.; SUN, C.; DUAN, X.; YANG, Z.; JIA, D.; ZHOU, Y. Interplay between storage temperature, medium and leaching kinetics of hazardous wastes in Metakaolin-based geopolymer. **J. Hazardous Materials**, v. 384, 121377, 2020.

HELENE, P. R. L. **Corrosão de armaduras para concreto armado**. 4. ed. São Paulo: PINI, 1999.

HELENE, P. R. L. Introdução. In: Ribeiro, D. V. **Corrosão e Degradação em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Técnicas de Análise e Intervenção**, cap. 1, p. 1-10, 2ª Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

HORNBOSTEL, K.; LARSEN, C. K.; GEIKER, M. R. Relationship between concrete resistivity and corrosion rate – A literature review. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 60-72, 2013.

HUANG, Q.; JIANG, Z.; GU, X.; ZHANG, W.; GUO, B. Numerical simulation of moisture transport in concrete based on a poresize distribution model. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 31-43, 2015.

HYODO, H.; TANIMURA, M.; SATO, R.; KAWAI, K. Evaluation of Effect of Aggregate Properties on Drying Shrinkage of Concrete. **Proceedings of Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies**, Kyoto, Japan, 2013.

IBRAHIM, M.; JOHARI, M. A. M.; RAHMAN, M. K.; MASLEHUDDIN, M. Effect of alkaline activators and binder content on the properties of natural pozzolan-based alkali activated concrete. **Construction and Building Materials**, v. 147, p. 648-660, 2017.

ISMAIL, I.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; NICOLAS, R. S.; BRICE, D. G.; KILCULLEN, A. R.; HAMDAN, S.; VAN DEVENTER, J. S. J. Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 1187-1201, 2013.

JOHN, D. G.; SEARSON, P. C.; DAWSON, J. L. *British Corrosion Journal*; v.16, p. 102, 1981.

JUENGER, M. C. G.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J. L.; IDEKER, J. H. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1232-1243, 2011.

KOGA, G. Y.; ALBERT, B.; ROCHE, V.; NOGUEIRA, R. P. On the intrinsic passivating ability of Belite-Ye'elinite-Ferrite towards carbon steel: A straightforward comparison with ordinary Portland cement. **Corrosion Science**, v. 147, p. 141-151, 2019.

LAHOTI, M.; WONG, K. K.; TAN, K. H.; YANG, E.-H. Effect of alkali cation type on strength endurance of fly ash geopolymers subject to high temperature exposure. **Materials & Design**, v. 154, p. 8-19, 2018.

LANCELLOTTI, I.; KAMSEU, E.; MICHELAZZI, M.; BARBIERI, L.; CORRADI, A.; LEONELLI, C. Chemical stability of geopolymers containing municipal solid waste incinerator fly ash. **Waste Management**, v. 30, p. 673-679, 2010.

LANGFORD, P.; BROOMFIELD, J. Monitoring the corrosion of reinforcing steel. **Construction Repair**, v. 1, n. 2, p. 32-36, 1987.

LATELLA, B. A.; PERERA, D. S.; DURCE, D.; MEHRTENS, E. G.; DAVIS, J. Mechanical properties of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al = 2 and Na/Al = 1. **Journal Materials Science**, v. 43, p. 2693-2699, 2008.

LEEMANN, A.; SAOUT, G. L.; WINNEFELD, F.; RENTSCH, D.; LOTHENBACH, B. Alkali-Silica Reaction: the Influence of Calcium on Silica Dissolution and the Formation of Reaction Products. **J. American Ceramic Society**, v. 94, p. 1243-1249, 2011.

LI K.L.; HUANG, G.H.; CHEN, J.; WANG, D.; NANJING, X.T.; CO, H.T. Early mechanical property and durability of geopolymer, in Davidovits J (ed.) **Geopolymer: Green Chemistry and Sustainable Development Solutions**, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, 117-120, 2005.

LIMA, S. M. Concreto de alto desempenho aplicado a sistemas de processamento e armazenagem de alimentos em baixas temperaturas. 2008. 155 f. + anexos. **Tese (Doutorado)**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

LIMA, S. M.; LIBORIO, J. B. L. Concreto de alto desempenho aplicado a sistemas de processamento e armazenagem de alimentos em baixas temperaturas. **Cadernos de Engenharia de Estruturas**, São Carlos, v. 11, n. 49, p. 91-107, 2009.

LIZCANO, M.; KIM, H. S.; BASU, S.; RADOVIC, M. Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers. **Journal Materials Science**, v. 47, p. 2607-2616, 2012.

LONGHI, M. A. Álcali-ativação de lodo de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo. **Dissertação de mestrado** – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 149p. 2015.

LUHAR, S.; CHENG, T.-W.; NICOLAIDES, D.; LUHAR, I.; PANIAS, D.; SAKKAS, K. Valorisation of glass wastes for the development of geopolymer composites – Durability, thermal and microstructural properties: A review. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 673-687, 2019.

MACDONALD D.D., URQUIDI-MACDONALD M. e LENHART, S.J. Recent Developments in the Point Defect Model for the Growth and Breakdown of Passive Films on Metal Surfaces. **Electrochemical Society** v.86-7, p. 402-420, 1986.

MACHADO, M.A.G.T.C. Inibidores de corrosão em concreto armado contra o ataque de agentes da chuva ácida. 2004. 161p. **Tese (Doutorado em construção civil)**, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

MARTINS, I. M. C. L. B. Estudo das propriedades de união de um polímero inorgânico à dentina pelo teste de push-out. **Tese Doutorado** – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 80p. 2013.

MASON, B. **Principles of geochemistry**. 3. Ed. New York: Wiley, 1966.

MATALKAH, F.; SALEM, T.; SOROUSHIAN, P. Acid resistance and corrosion protection potential of concrete prepared with alkali aluminosilicate cement. **J. Building Engineering**, v. 20, p. 705-711, 2018.

MEDEIROS, M. H. F. Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção superficial frente à ação de íons cloretos. **Tese (Doutorado)** - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 218. 2008.

MEDEIROS, M. H. F.; BORBA, A. Y.; HOPPE FILHO, J.; HELENE, P. R. L. Ensaio de migração de cloretos para concreto: influência do número de fatias extraídas. **REM: R. Esc. Minas**, Ouro Preto, p. 475-481, 2012.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. 1 ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MONTEMOR, M. E.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 491-502, 2003.

MONTEMOR, M. E.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, p. 45-53, 2002.

MORRIS, W.; VICO, A.; VÁZQUEZ, M. Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4447-4453, 2004.

MOTA, D.A. Influência da adição de materiais pozolânicos na corrosibilidade do concreto armado, analisada por meio do potencial de corrosão e resistividade elétrica. **Dissertação de Mestrado** - Programa de Pós-graduação em engenharia civil (PPEC), Universidade Federal da Bahia. Salvador. 2016.

NOUSHINI, A.; CASTEL, A.; ALDRED, J.; RAWAL, A. Chloride diffusion resistance and chloride binding capacity of fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 105, 103290, 2020.

ONUAGULUCHI, O.; BORGES, P. H. R.; BHUTTA, A.; BANTHIA, N. Performance of scrap tire steel fibers in OPC and alkali-activated mortars. **Materials and Structures**, v. 50, p. 157, 2017.

- PASSUELO, A.; RODRÍGUEZ, E. D.; HIRT, E.; LONGHI, M.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; KIRCHHEIM, A. P. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. **J. Cleaner Production**, v. 166, p. 680-689, 2017.
- PATIL, K. K.; ALLOUCHE, E. N. Examination of Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Geopolymer Concretes. **J. Mater. Civ. Eng.** V, 25, p. 1465-1476, 2013.
- PAULETTI, C. Estimativa da carbonatação natural de materiais cimentícios a partir de ensaios acelerados e de modelos de predição. **Tese (Doutorado)** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 285. 2009.
- PELLENQ, R. J.-M.; LEQUEUX, N.; VAN DAMME, H. Engineering the bonding scheme in C–S–H: The iono-covalent framework. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 159-174, 2008.
- PILEHVAR, S.; SZCZOTOK, A. M.; RODRÍGUEZ, J. F.; VALENTINI, L.; LANZÓN, M.; PAMIES, R.; KJØNIKSEN, A.-L. Effect of freeze-thaw cycles on the mechanical behavior of geopolymer concrete and Portland cement concrete containing micro-encapsulated phase change materials. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 94-103, 2019.
- PINTO, S. A. Correlações entre ensaios de penetração de cloretos e análise da influência do uso da sílica ativa na durabilidade do concreto armado. **Dissertação de mestrado** – Universidade Federal da Bahia, Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana, Salvador, 2016.
- POUHET, R.; CYR, M. Alkali–silica reaction in metakaolin-based geopolymer mortar. **Materials and Structures**, v. 48, p. 571-583, 2015.
- POUHET, R.; CYR, M. Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer. **Cement and Concrete Research**. 88, 227–235, 2016.
- PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40-48, 2017.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. **Materials and Structures, RILEM**, v. 47, p. 11-25, 2014.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, p. 299-327, 2014.

RAMEZANIANPOUR, A. A.; PILVAR, A.; MAHDIKHANI, M.; MOODI, F. Practical evaluation of relationship between concrete resistivity, water penetration, rapid chloride penetration and compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 2472–2479, 2011.

REIS, M. O. B; SILVA, A. M. S. **Reacções Álcis-sílica recomendações gerais para prevenir a deterioração do betão**. Lisboa. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1997.

RIBEIRO, D. V. (b) Deterioração das estruturas de concreto. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão e Degradação em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Técnicas de Análise e Intervenção**, Cap. 7, p.159-190, 2ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

RIBEIRO, D. V. (c) Estrutura dos poros e mecanismos de transporte no concreto. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão e Degradação em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Técnicas de Análise e Intervenção**, Cap. 7, p.159-190, 2ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

RIBEIRO, D. V. Corrosão em estruturas de concreto armado como consequência da carbonatação e da ação dos cloretos. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão e Degradação em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Técnicas de Análise e Intervenção**, Cap. 6, p.125-158, 2ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

RIBEIRO, D. V. Influência da adição da lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado. **Tese (Doutorado)** Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos, p. 224, 2010.

RIBEIRO, D. V.; ABRANTES, J. C. C. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 98-104, 2016.

RIBEIRO, D. V.; CUNHA, M. P. T. Uso de técnicas de avaliação e monitoramento da corrosão em estruturas de concreto armado. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão e Degradação em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Técnicas de Análise e Intervenção**, Cap. 10, p.291-350, 2ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

RICHARDSON, A.; COVENTRY, K.; BACON, J. Freeze/thaw durability of concrete with recycled demolition aggregate compared to virgin aggregate concrete. **J. Cleaner Production**, v. 19, p. 272-277, 2011.

RODRÍGUEZ, E. D. Efecto de la incorporacion de materiales basados en silice sobre las propiedades de matrices de cemento Portland e activadas alcalinamente. **Doctoral Thesis** -Universitat Politècnica de València, 2012.

ROVNANÍK, P.; KUSÁK, I.; BAYER, P.; SCHMID, P.; FIALA, L. Comparison of electrical and self-sensing properties of Portland cement and alkali-activated slag mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 118, p. 84-91, 2019.

RUPP, G. M.; OPITZ, A. K.; NENNING, A.; LIMBECK, A.; FLEIG, J. Real-time impedance monitoring of oxygen reduction during surface modification of thin film cathodes. **Nature Materials**, v. 16, p. 640-646, 2017.

RYU, G. S.; LEE, Y. B.; KOH, K. T.; CHUNG, Y. S. The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 409-418, 2013.

SALEEM, M.; SHAMEEM, M. S. E.; MASLEHUDDIN, M. Effect of moisture, chloride and sulphate contamination on the electrical resistivity Portland cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 10, p. 209-214, 1996.

SANTOS, L. Avaliação da resistividade elétrica do concreto como parâmetro para a previsão da iniciação da corrosão induzida por cloretos em estruturas de concreto. **Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil)** - Universidade de Brasília. Brasília, p. 161. 2006.

SATISH, C.; LEIF B. Lightweight Aggregate Concrete. Gotemburgo: **Elsevier Science** p. 321-368, 2001.



SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 651-665, 2011.

SENGUL, O. Use of electrical resistivity as an indicator for durability. **Construction and Building Materials**, p. 434–441, 2014.

SEVERO, C. G. S.; COSTA, D. L.; BEZERRA, I. M. T.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.8.2, p. 55-67, 2013.

SHANG, H. Triaxial T–C–C behavior of air-entrained concrete after freeze–thaw cycles. **Cold Regions Science and Technology**, v. 89, p. 1-6, 2013.

SHANG, H.; SONG, Y.; OU, J. Behavior of Air-Entrained Concrete After Freeze-Thaw Cycles. Wuhan: **Acta Mechanica Solida Sinica**, v. 22, n. 3, p. 261-266, 2009.

SHARP, J. H.; MACPHEE, D. E.; GARTNER, E. M. Novel cement systems (sustainability). Session 2 of the Fred Glasser Cement Science Symposium. **Advances in Cement Research**, v. 22, n. 4, p. 195–202, 2010.

SHI, C. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars, **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 1789–1799, 1996.

SILVA, G. A. O. Avaliação da durabilidade de concretos contendo agregados reciclados de resíduos de construção civil (RCC). **Dissertação de mestrado - Programa de Pós-graduação em engenharia civil (PPEC)**, Universidade Federal da bahia, Salvador, 185 p., 2017.

Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC). **Relatório anual da produção de cimento, 2018**. Disponível em: < <http://www.snic.org.br/>>. Acesso em: 20 de dezembro de 2019.

SINGH, B.; ISHWARYA, G.; GUPTA, M.; BHATTACHARYYA, S. K. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 78-90, 2015.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, 117455, 2020.

SINGH, N.; SINGH, S. P. Carbonation and electrical resistance of self compacting concrete made with recycled concrete aggregates and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 400-409, 2016.

SKRIPKIUNAS, G.; NAGROCKIENE, D.; GIRSKAS, G.; VAICIENE, M.; BARANAUSKAITE, E. The Cement Type Effect on Freeze – Thaw and Deicing Salt Resistance of Concrete. **Procedia Engineering**, v. 57, p. 1045-1051, 2013.

ŠKVÁRA, F. V.; ŠMILAUER, P.; HLAVÁČEK, L.; KOPECKÝ, Z.; CILOVA, A.; weak alkali bond in (N, K)–A–S–H gels: evidence from leaching and modeling, **Ceramics-Silikáty** 56 (4) 374–382, 2012.

TALERO, R.; TRUSILEWICZ, L.; DELGADO, A.; PEDRAJAS, C.; LANNEGRAND, R.; RAHHAL, V.; MEJÍA, R.; DELVASTO, S.; RAMÍREZ, F. A. Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel's salt originating from pozzolan and Portland cement. **Const. Build. Mat.** V. 25, p. 2370-2380, 2011.

TASCA, M. Estudo da carbonatação natural de concretos com pozolanas: monitoramento em longo prazo e análise da microestrutura. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)**. Programa Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2012.

THOMAS, M. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1224–1231, 2011.

TONG, L.; GJØRV, O. E. Chloride diffusivity based on migration testing. **Cement and Concrete Research**, v. 31, 973–982, 2001.

VAN DEVENTER, J.; PROVIS, J.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymers. **Minerals Engineering**, v. 29, pg. 89-104, 2012.

VILASBOAS, J. M. L. Estudo dos mecanismos de transporte de cloretos no concreto, suas inter-relações e influência na durabilidade de edificações na cidade do Salvador-BA. 2013. 323 pg. **Tese (Doutorado em Energia e Ambiente)** – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, 2013.

WARDHONO, A.; LAW, D. W.; MOLYNEAUX, T. C. K. Long term performance of alkali activated slag concrete. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 13, p. 187-192, 2015.

WHITING, D. A.; NAGI, M. A. Electrical resistivity of concrete - a literature review. **Portland Cement Association**, Skokie, 2003.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo, EDUSP, 166 p. 2003.

XING, Y.; GUO, F.; XU, M.; GUI, X.; LI, H.; LI, G.; XIA, Y.; HAN, H. Separation of unburned carbon from coal fly ash: A review. **Powder Technology**, v. 353, p. 372-384, 2019.

YILDIRIM, H.; ILICA, T.; SENGUL, O. Effect of cement type on the resistance of concrete against chloride penetration. **Construction and Building Materials**, p. 1282–1288, 2011.

YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; AL BAKRI, M. M.; HUSSIN, K. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595-629, 2016.

ZENG, Q.; LE, L.; PANG, X.; GUI, Q.; LI, K. Freeze-thaw behavior of air entrained cement paste saturated with 10 wt.% NaCl solution. Beijing: **Elsevier: Cold Regions Science and Technology**, v. 102, p. 21-31, 2014.

ZHAO, R.; YUAN, Y.; CHENG, Z.; WEN, T.; LI, J.; LI, F.; MA, Z. J. Freeze-thaw resistance of Class F fly ash-based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 474-483, 2019.



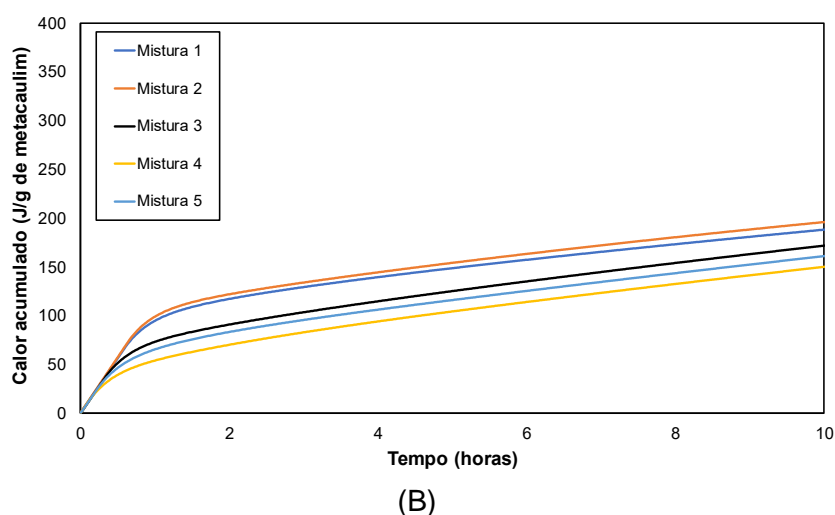
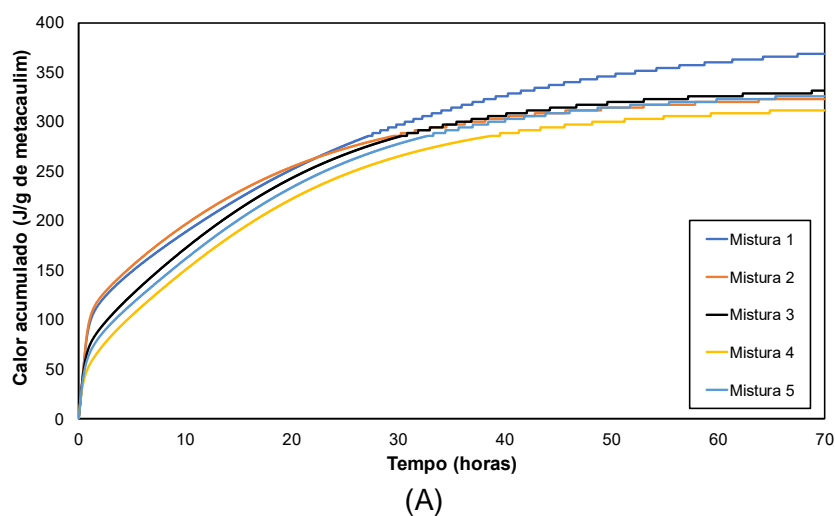
## ANEXO A. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PROCEDIMENTOS DE MISTURA DOS GEOPOLÍMEROS

A seguir serão descritos os resultados dos ensaios utilizados para avaliar o melhor procedimento de mistura para os concretos geopoliméricos, conforme as cinco formas de misturas (M1 a M5) mostradas no item 3.2.2.

### Calorimetria isotérmica

A Figura A1A apresenta o resultado de calor acumulado, obtido por calorimetria isotérmica, para as pastas produzidas com diferentes procedimentos de mistura. Já a Figura A1B traz uma ampliação do mesmo resultado para as primeiras 10 horas de ensaio.

Figura A1. (A) Comparativo de calor acumulado para as pastas produzidas com diferentes procedimentos de mistura e (B) destaque para as primeiras 10 horas de ensaio.



Fonte: (O autor).

Observa-se que nas primeiras horas a mistura 2 (M2) apresentou maior liberação de calor, comportamento possivelmente associado ao fato de que nessa mistura a solução de hidróxido de sódio, cuja dissolução é altamente exotérmica, foi preparada no momento da mistura. A mistura 1 (M1), que também teve o preparo da solução de hidróxido de sódio no momento da mistura, apresentou liberação de calor inferior à mistura M2, todavia, a parte sólida do hidróxido de sódio estava dispersa no metacaulim, o que interferiu na cinética de dissolução do mesmo, uma vez que as partículas do metacaulim impediram que toda a água fosse disponibilizada para as partículas do NaOH, fazendo com que nos primeiros momentos o calor acumulado da mistura 1 fosse menor em relação à mistura 2. As misturas 3, 4 e 5 (M3, M4 e M5) tiveram comportamento semelhante, uma vez que, no momento da mistura, as soluções estavam frias.

Após aproximadamente 24 horas de ensaio, a mistura 1 passou a liberar mais calor que a mistura 2, evidenciando que a reação para este procedimento teve uma duração maior, fenômeno que pode ser explicado pela menor cinética de dissolução da reação, ou seja, a água foi aos poucos sendo disponibilizada para as partículas de NaOH devido à interferência das partículas de metacaulim.

A mistura 3 apresentou liberação de calor superior às misturas 4 e 5 possivelmente pelo fato da mistura do silicato de sódio com o hidróxido de sódio, ambos frios no momento da mistura, desencadear uma reação exotérmica, que também ocorreu nas misturas 4 e 5, porém, estas misturas se deram com 3 horas e 24 horas de antecedência à moldagem, respectivamente. Deste modo, no momento das moldagens das misturas 4 e 5, a única solução composta por silicato de sódio e hidróxido de sódio, já estava fria. Por fim, observa-se, também, uma tendência de estabilização no calor liberado pelas misturas 2, 3, 4 e 5, que apresentaram valores muito semelhantes de calor acumulado total.

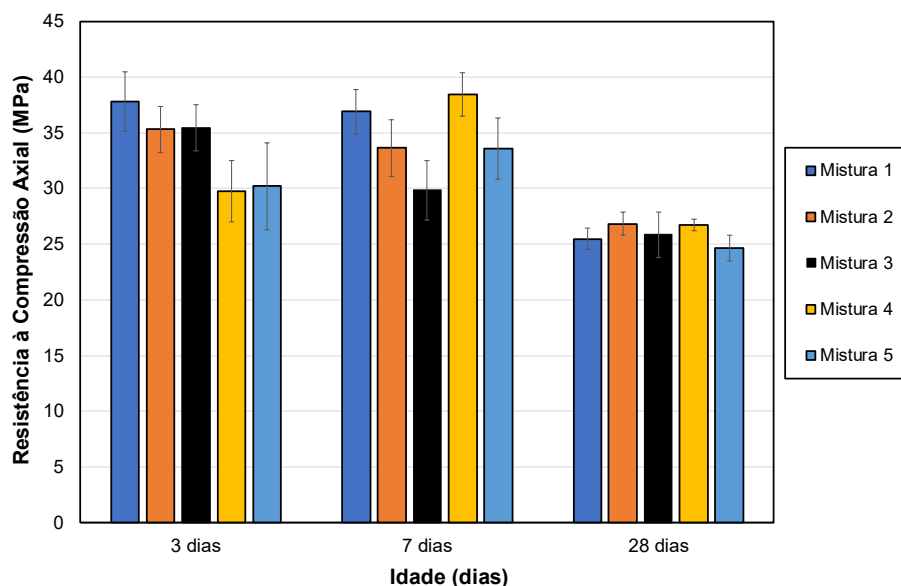
### **Resistência mecânica**

A Figura A2 apresenta os resultados de compressão axial para as amostras obtidas a partir dos cinco procedimentos de mistura adotados.

Observa-se que nas idades iniciais, a mistura 1 apresentou melhor desempenho mecânico, fenômeno possivelmente associado ao maior calor liberado observado nos resultados de calorimetria. Conforme observado por Eroshkina e Korovkin (2016), a

temperatura é um catalisador para as reações geopoliméricas, influenciando na maior dissolução dos componentes reativos e formação dos produtos da reação.

Figura A2. Evolução da resistência à compressão axial das argamassas geopoliméricas para os cinco procedimentos de mistura nas idades de 3, 7 e 28 dias.



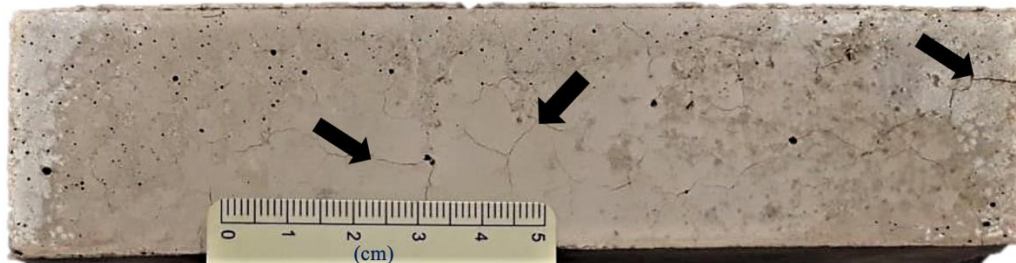
Fonte: (O autor).

Observa-se, ainda, uma perda de resistência mecânica após os 28 dias de moldagem, observada em todas as misturas. A causa deste fenômeno pode ser atribuída ao desenvolvimento de fissuras no gel polimérico (Figura A3), ocasionadas por retração devido à perda de água, ou à ocorrência de eflorescência (IBRAHIM *et al.*, 2017; WARDHONO *et al.*, 2015). Nos artefatos estudados não foram identificadas nenhuma formação de eflorescência apreciável, desta maneira, ensaios para a verificação da retração foram realizados.

Com a evolução de 3 dias para 7 dias nota-se que as misturas M1, M2 e M3 apresentaram perda de desempenho, diferentemente das Misturas M4 e M5, que exibiram incremento no comportamento mecânico. Este comportamento pode estar associado a maior solubilização da sílica presente no silicato alternativo, devido à mistura prévia do mesmo ao hidróxido de sódio, fazendo com que, até os 7 dias, o desenvolvimento dos compostos geopoliméricos se sobressaíssem à retração por secagem. No entanto, a redução da resistência mecânica foi observada entre os 7 e 28 dias, conforme normalmente ocorre para matrizes geopoliméricas que sofrem retração excessiva (IBRAHIM *et al.*, 2017; WARDHONO *et al.*, 2015). Os efeitos da

retração, com conseqüente surgimento de fissuras, podem ser visualizados na Figura A3.

Figura A3. Fissuras ocorridas no corpo de prova da mistura M3, após 7 dias de idade.



Fonte: (O autor).

Apesar da evolução diferente, os resultados de resistência mecânica, aos 28 dias, para corpos de prova obtidos pelos diferentes métodos de mistura não apresentam evidências de diferenças significativas, conforme pode ser observado na análise ANOVA (Tabela A1).

Tabela A1. Confiança estatística para o ensaio de resistência à compressão aos 28 dias, por meio de análise de variância (ANOVA).

Idade: 28 dias	SQ	GL	MQ	F	Valor p	F <sub>c</sub>	Efeito Significativo
Entre Grupos	12,03	4,00	3,01	2,78	0,07	3,11	Não
Dentro dos grupos	15,28	14,00	1,09				

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F<sub>c</sub> – F crítico; Se  $p < 5\%$  e  $F_c < F$  o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: (O autor).

### Absorção de água por capilaridade

A Figura A4 traz o resultado do coeficiente de absorção de água por capilaridade, aos 28 dias, para as diversas misturas estudadas. Observa-se que há uma clara distinção entre os resultados das misturas 1 e 2 e das misturas 3, 4 e 5.

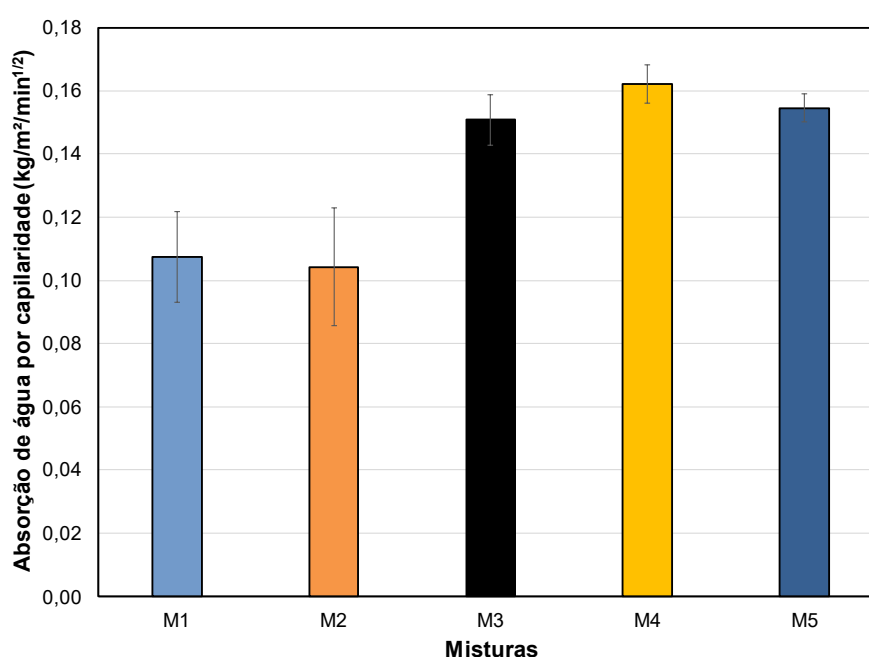
As misturas 1 e 2 possivelmente apresentaram menores quantidades de vazios capilares pelo fato de terem se desenvolvido a uma temperatura superior às demais, havendo maior evaporação de água e, conseqüentemente, diminuindo a quantidade



de água presente nas argamassas. Uma vez que a água nos geopolímeros tem como principal função ser um veículo de aglutinação, sendo evaporada após as reações de geopolimerização (DUXSON *et al.*, 2005), uma menor quantidade de água presente na argamassa implica em menor quantidade de vazios e, por conseguinte, menor absorção capilar.

Com relação às misturas 3, 4 e 5 não houve diferença significativa na absorção de água observada, conforme pode ser observado na análise ANOVA (Tabela A2).

Figura A4. Coeficiente de absorção capilar para as diversas misturas de argamassas.



Fonte: (O autor).

Tabela A2. Confiância estatística para o ensaio de absorção de água capilar aos 28 dias, por meio de análise de variância (ANOVA), para as misturas M3 a M5.

Capilaridade	SQ	GL	MQ	F	Valor p	Fc	Efeito Significativo
Entre Grupos	$7,1 \times 10^{-5}$	2,00	$3,54 \times 10^{-5}$	0,15	0,86	5,14	Não
Dentro dos grupos	$1,4 \times 10^{-3}$	6,00	$2,32 \times 10^{-4}$				

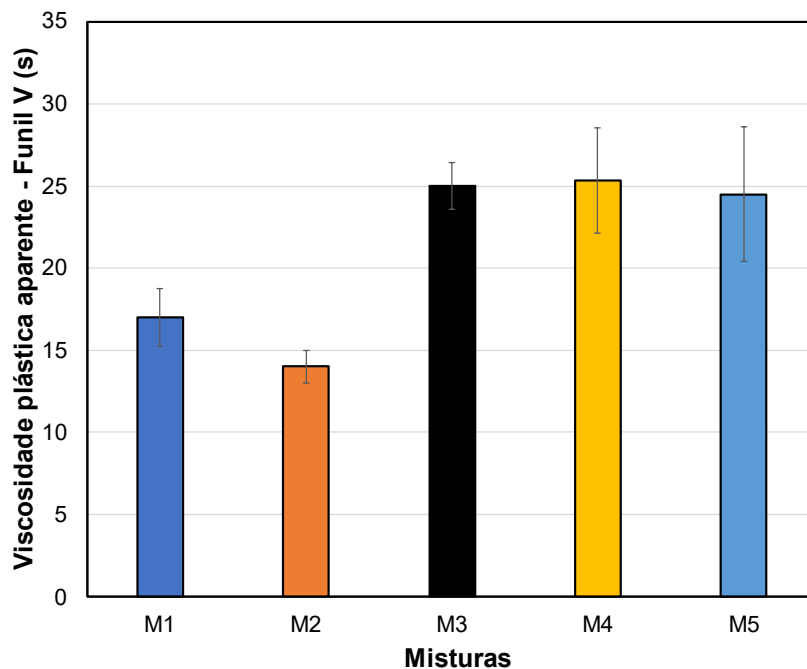
Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F<sub>c</sub> – F crítico; Se  $p < 5\%$  e  $F_c < F$  o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: (O autor).

## Reologia (Funil V e Mini-slump)

A Figura A5 representa os valores do tempo de escoamento das argamassas no ensaio funil V para as cinco argamassas analisadas. Observa-se que as misturas 1 e 2 apresentaram menor tempo de escoamento, possivelmente devido à maior liberação de calor, fazendo com que a dissolução do metacaulim fosse mais acelerada e, conseqüentemente, estas argamassas apresentassem menor viscosidade. Vale ressaltar que a realização deste ensaio se deu imediatamente após a mistura das argamassas (aproximadamente 3 minutos), deste modo, o efeito da temperatura liberada na mistura pouco contribuiu para a evaporação de água.

Figura A5. Viscosidade plástica aparente das argamassas após ensaio de funil V, em segundos.



Fonte: (O autor).

Conforme resultado de calorimetria isotérmica, nas primeiras horas, a mistura 2 (M2) foi a que liberou maior quantidade de calor, logo, nota-se que a mesma apresentou menor viscosidade, corroborando com a teoria de dissolução do metacaulim.

As demais misturas não apresentaram diferenças significativas, conforme pode ser observado na análise ANOVA (Tabela A3).

Tabela A3. - Confiança estatística para o ensaio de funil V, por meio de análise de variância (ANOVA), para as misturas M3 a M5.

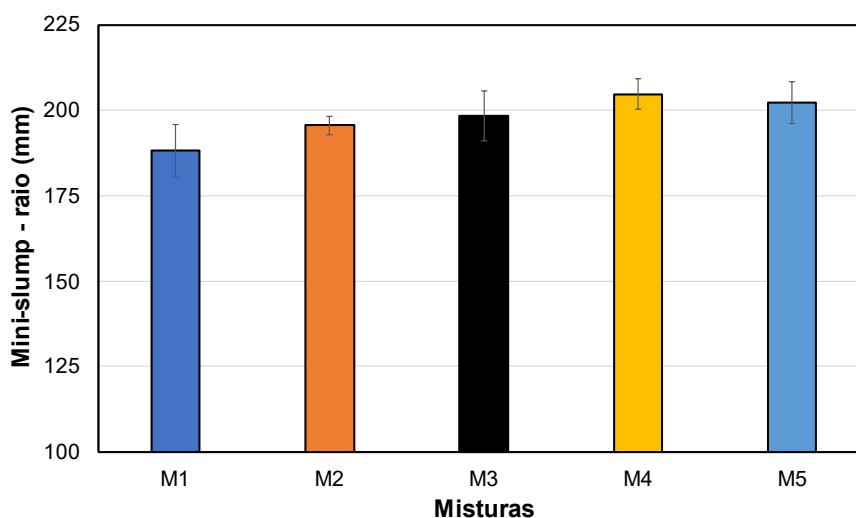
Funil V	SQ	GL	MQ	F	Valor p	Fc	Efeito Significativo
Entre Grupos	105,50	2,00	52,75	1,61	0,25	4,26	Não
Dentro dos grupos	294,75	9,00	32,75				

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F<sub>c</sub> – F crítico; Se  $p < 5\%$  e  $F_c < F$  o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: (O autor).

A Figura A6 apresenta os valores do raio de abertura do disco formado no ensaio de *mini-slump* para as cinco argamassas analisadas.

Figura A6. Espalhamento (raio de abertura) das argamassas após ensaio de mini-slump, em mm.



Fonte: (O autor).

Observa-se que as misturas 1 e 2 apresentaram as menores aberturas de espalhamento, possivelmente pela perda de água por evaporação, uma vez que o ensaio foi realizado após a execução do ensaio em funil V, possibilitando maior tempo para que maior quantidade de água de mistura se evaporasse. Assim sendo, estas misturas foram as que mais liberaram calor, corroborando com os resultados e análises feitos anteriormente.

Após realização de análise estatística ANOVA (Tabela A4), nota-se que houve uma diferença significativa em relação às 5 misturas, entretanto, ao se analisar somente as misturas que foram feitas com as soluções em estado frio, não houve efeito significativo.

Tabela A4. Confiança estatística para o ensaio de mini-slump, por meio de análise de variância (ANOVA).

Mini-Slump	SQ	GL	MQ	F	Valor p	F <sub>c</sub>	Efeito Significativo
M1-M5 <sup>1</sup>	1121,80	4,00	280,45	3,93	0,04	3,63	Sim
M1-M5 <sup>2</sup>	641,63	9,00	71,29				
M3-M5 <sup>1</sup>	94,17	2,00	47,09	0,67	0,55	5,14	não
M3-M5 <sup>2</sup>	420,96	6,00	70,16				

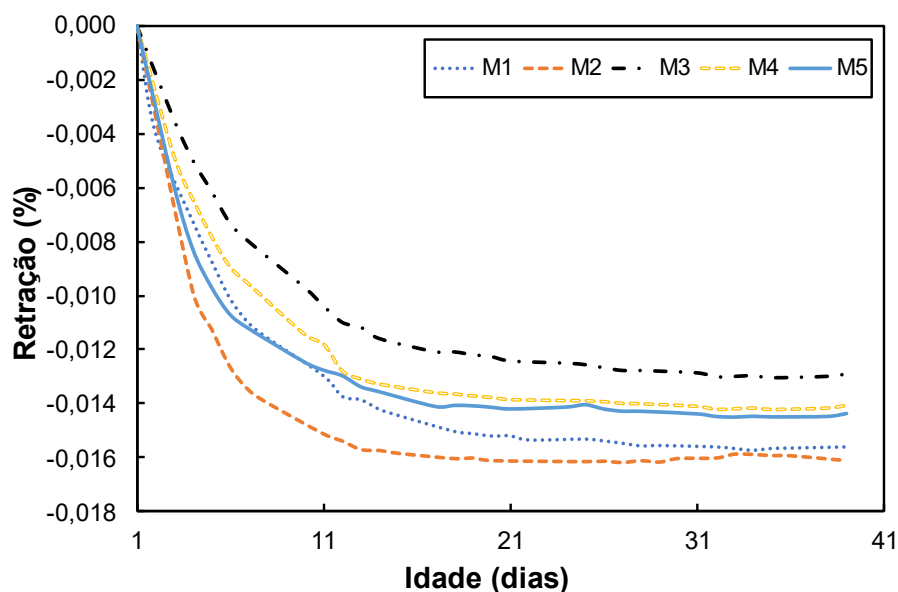
Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F<sub>c</sub> – F crítico; Se  $P < 5\%$  e  $F_c < F$  o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.  
<sup>1</sup>Entre grupos; <sup>2</sup>Dentro dos grupos.

Fonte: (O autor).

## Retração

A Figura A7 apresenta os resultados de retração para as amostras obtidas a partir dos cinco procedimentos de mistura adotados.

Figura A7. Retração por secagem das argamassas ao longo do tempo.



Fonte: (O autor).

Nota-se que todas as argamassas apresentaram valores elevados de retração, se estabilizando somente a partir dos 21 dias de idade. Além disso, as argamassas obtidas pelos procedimentos de mistura M1 e M2 exibiram maiores valores de retração, podendo ser associado ao fato destas apresentarem elevada liberação de calor durante a mistura. A argamassa M3 exibiu os menores valores de retração, todavia, a diferença observada para a retração apresentada pelos outros tipos de procedimento de mistura não foi elevada.

### **Escolha dos Procedimentos de Mistura**

De acordo com os resultados obtidos para os diferentes procedimentos de mistura, apresentados nos tópicos anteriores, nota-se que, com relação à resistência à compressão, as argamassas não apresentaram diferença significativa. No entanto, para as demais propriedades, devido ao fato das moldagens dos concretos serem mais volumosas, descartou-se a utilização dos procedimentos 1 e 2, uma vez que, os mesmos elevariam a temperatura, prejudicariam a trabalhabilidade e poderiam levar ao *flash-set* (pega rápida).

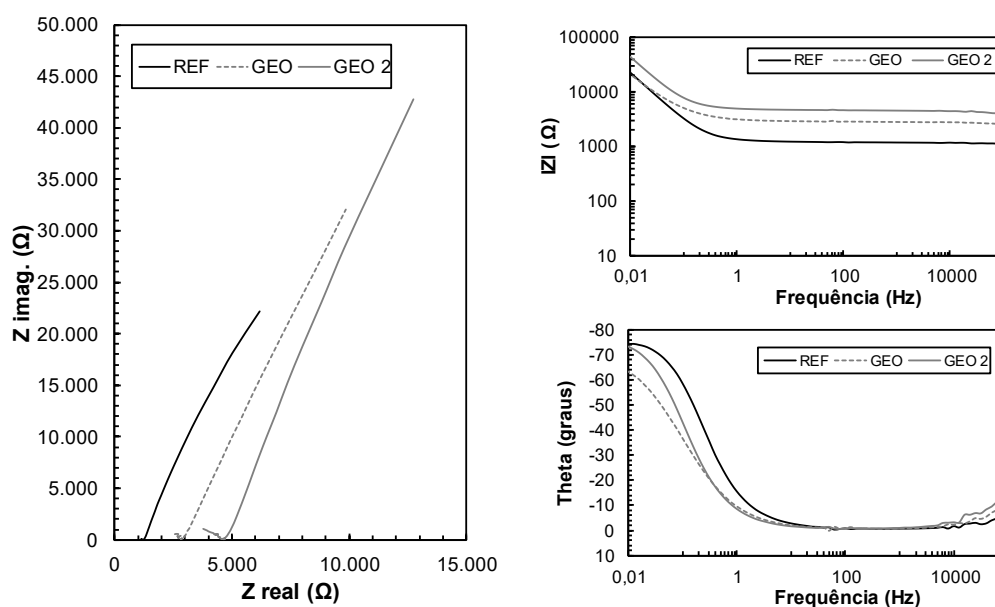
Assim sendo, optou-se pela utilização do procedimento que obteve resultados intermediários em relação aos demais, sendo escolhido o procedimento de mistura número 3 (M3), isto é, soluções de hidróxido de sódio e de silicato de sódio preparadas com 24 horas de antecedência e misturadas na hora da moldagem.



## ANEXO B. RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

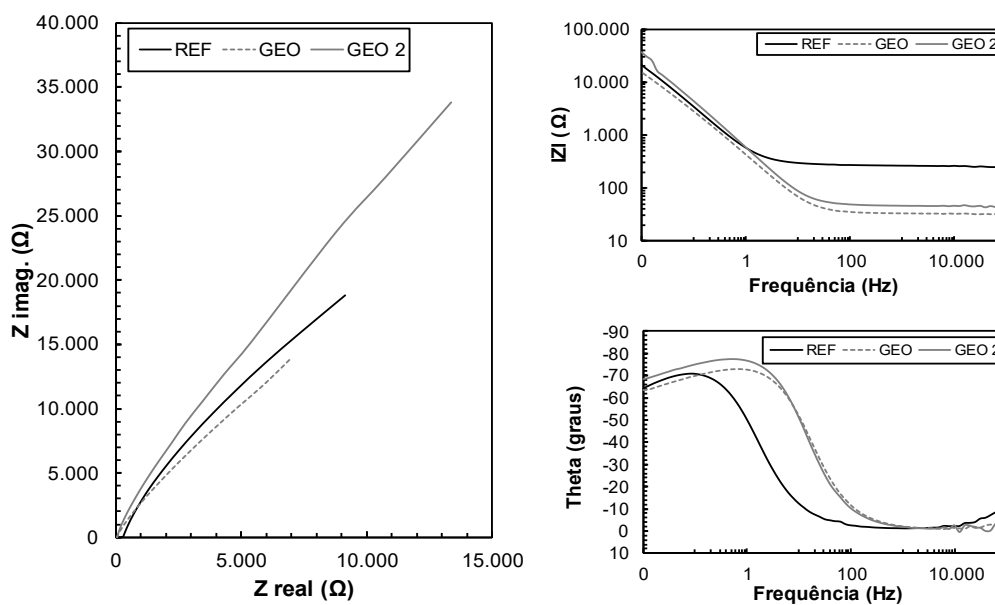
As Figuras B1 a B8 apresentam a evolução dos resultados de EIE ao longo do tempo, conforme discutido no tópico 4.4.4.

Figura B1. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 1 mês.



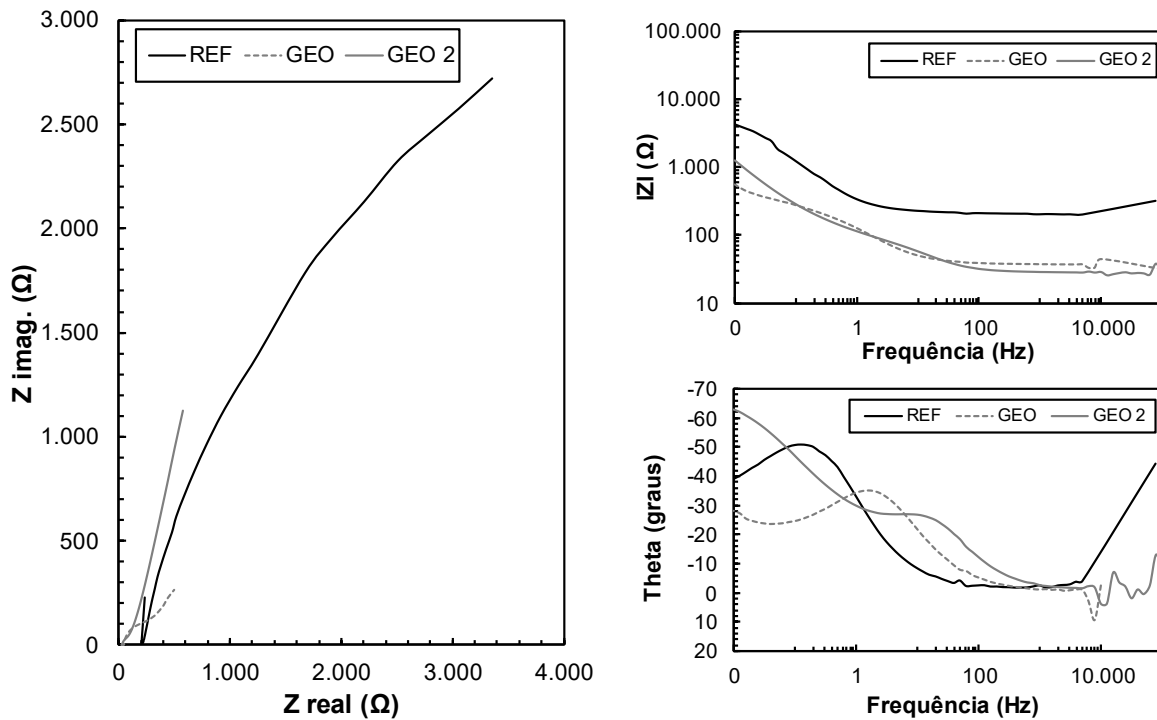
Fonte: (O autor).

Figura B2. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 2 meses.



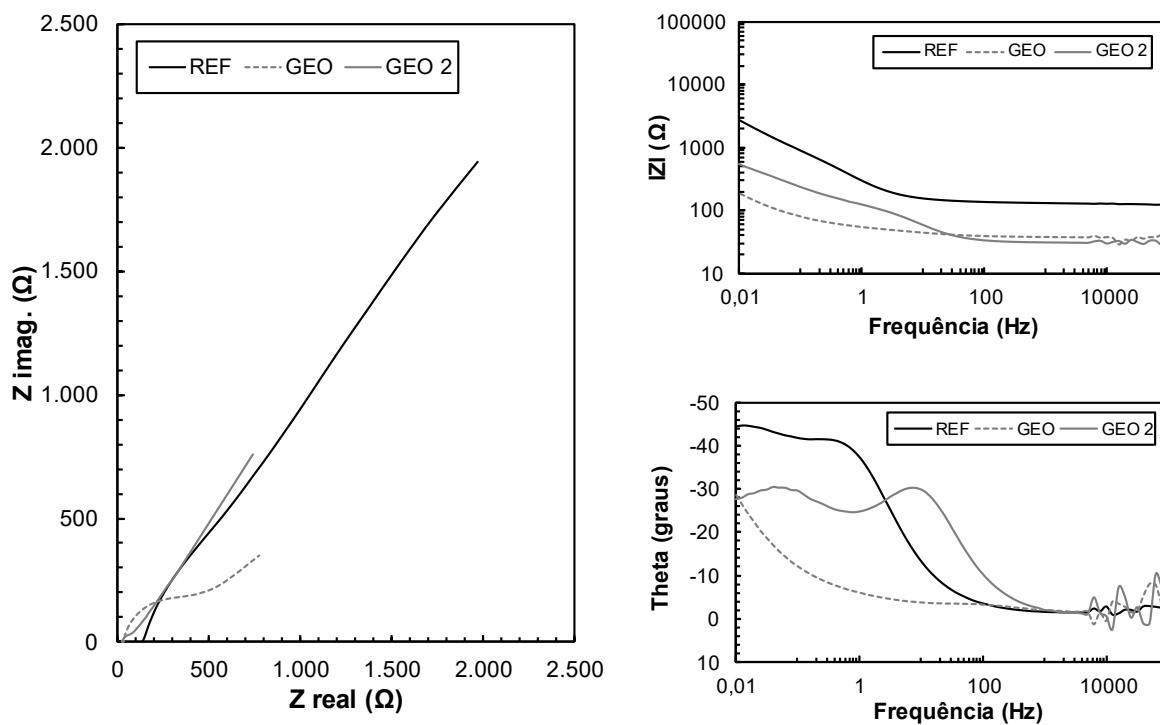
Fonte: (O autor).

Figura B3. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 3 meses.



Fonte: (O autor).

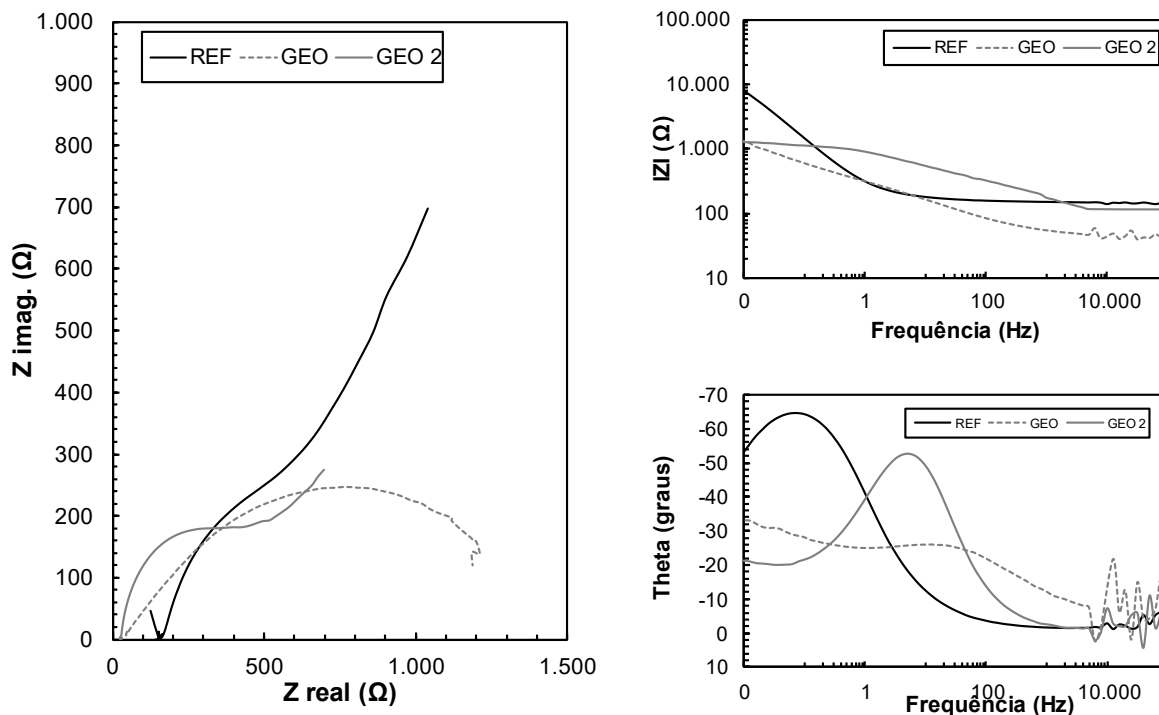
Figura B4. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 4 meses.



Fonte: (O autor).

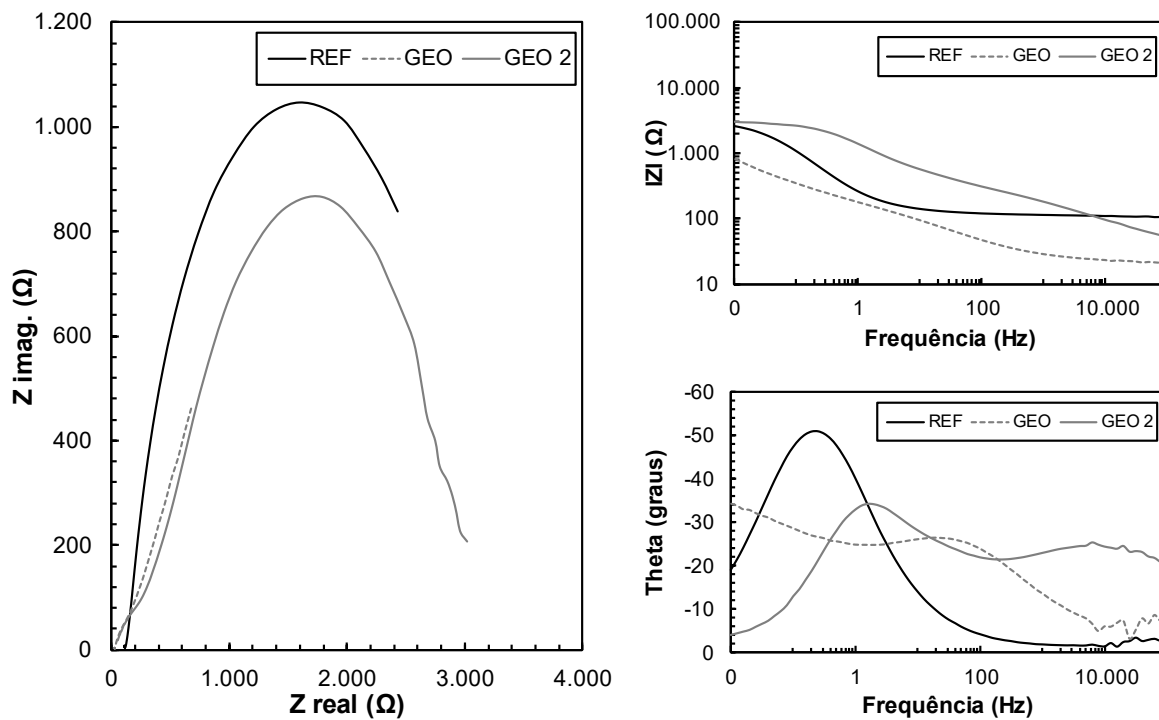


Figura B5. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 5 meses.



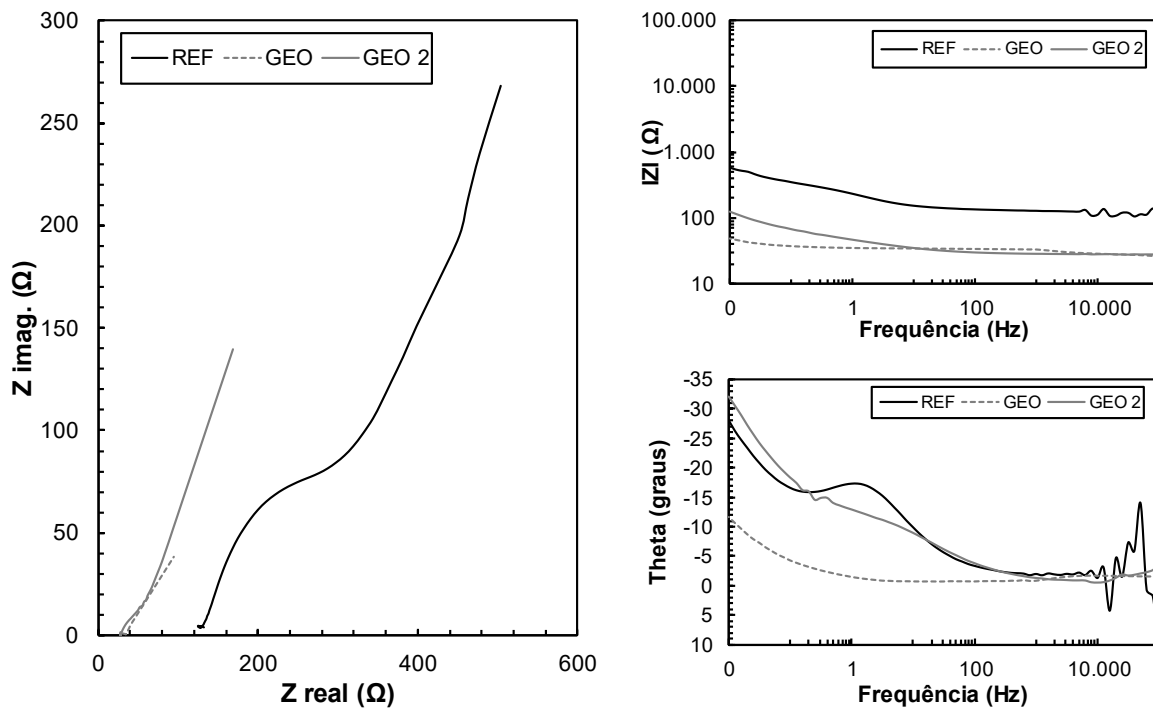
Fonte: (O autor).

Figura B6. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 6 meses.



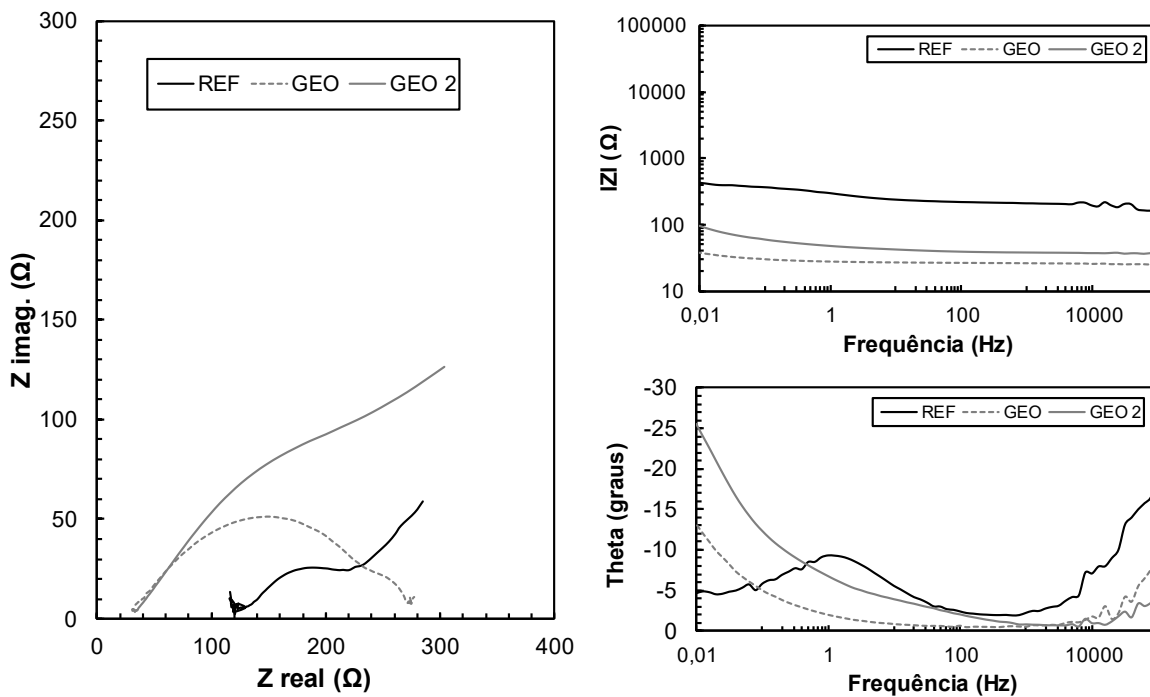
Fonte: (O autor).

Figura B7. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 7 meses.



Fonte: (O autor).

Figura B8. Evolução dos espectros de impedância (diagrama de Nyquist e Bode) obtidos para os concretos convencional e geopoliméricos, com idade de 8 meses.



Fonte: (O autor).