

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E PROCEDIMENTOS DE ENSAIO

2.1. Introdução

Este capítulo compreende o estudo e caracterização dos materiais utilizados ao longo deste trabalho, sendo apresentados os aspectos que mais directamente se relacionam com a sua intervenção nas reacções de geo-síntese.

São considerados e caracterizados os seguintes grupos de materiais:

A – Os Caulinos

É feita a apresentação dos caulinos seleccionados, das suas análises de composição química, análises granulométricas e outras características físicas relevantes, fazendo-se depois o estudo da micro-estrutura por difracção de Raios X, Espectroscopia de Infra-Vermelho e Ressonância Magnética Nuclear, onde se procuraram identificar respectivamente o estado cristalino ou semi-cristalino da sua estrutura, as principais ligações existentes e o entorno dos átomos de silício e alumínio, em particular a coordenação deste com o oxigénio.

O conhecimento destas características permitiu perceber as alterações que os materiais experimentaram após o tratamento térmico que os transformou em metacaulino.

B – Areias e Britas

É indicada a origem das areias e das britas usadas neste trabalho e apresentadas as curvas granulométricas, a massa volúmica e absorção de água, propriedades que foram usadas no estudo de composições de argamassas e betões.

C – Produtos de Adição

É feita a indicação dos produtos de adição que foram utilizados no trabalho, nomeadamente a cal (hidróxido de cálcio), o carbonato de sódio, o pó de vidro e as areias siliciosas das escombreyras das Minas de Jales, determinadas a sua composição química, granulometria e outras propriedades necessárias para perceber o comportamento e envolvimento destes produtos na reacção de activação alcalina.

D - Caracterização dos Activadores

São indicados os constituintes básicos dos activadores, a sua composição química e demais propriedades, fazendo-se ainda a determinação da eventual correcção química, ao nível da sílica e do óxido de sódio, para respeitar as razões ideais de combinação que a bibliografia recomenda.

Finalmente, são referidas as composições de argamassas e betões (geopoliméricos e de cimento Portland) que foram utilizadas, bem como os procedimentos de ensaio que a que houve que recorrer para a concretização do trabalho (determinação do comportamento mecânico e das características de durabilidade dos produtos geopoliméricos obtidos).

2.2. Caracterização das Matérias de Partida

A - Os Caulinos

A.1. – Selecção dos Caulinos

Foram seleccionadas três regiões produtoras de caulinos: a região de Barqueiros, no concelho de Barcelos, a região de Campados em Esposende, e a região de Alvarelhos no concelho de Santo Tirso.

Relativamente a Barqueiros, foi objecto de estudo um caulino extraído em jazida natural, possivelmente de natureza sedimentar, com reservas brutas estimadas em vários milhões de toneladas (Caulino Mibal). A jazida encontra-se em franca exploração, fornecendo dois tipos de caulino, que são sujeitos a selecção e lavagem: o caulino Mibal-A, mais puro, de cor branco amarelado, em princípio mais rico em caulinite, e o caulino Mibal-B de cor mais amarelada, com um teor um pouco mais elevado de óxido de ferro. O caulino Mibal-A é um caulino processado industrialmente, de coloração branca a creme, lavado em hidrociclone, seco e depois ensacado. Os caulinos da Mibal destinam-se à produção de cerâmicos, à indústria da borracha e aos agro-químicos.

O caulino Mibal-A foi o seleccionado tendo em vista o seu menor conteúdo de impurezas, particularmente o óxido de ferro.

O caulino de Campados é um caulino bruto, muito fino, proveniente da alteração de leucogranitos, e é extraído de uma jazida que se encontra em início de exploração. Existem também duas variedades de caulino de Campados, que se distinguem pelo teor em ferro, o que se reflecte na sua coloração. Foi escolhido o caulino mais branco, o Campados A, que possui mais caulinite e menor conteúdo de óxido de ferro.

A razão da escolha de dois caulinos de regiões Mibal e Campados, muito próximas (as duas jazidas distam uma da outra cerca de 15 km), prendeu-se com o facto de eles se apresentarem com um grau distinto de processamento já que o de Campados, apesar de possuir, segundo as indicações da empresa exploradora, um teor potencialmente mais elevado em caulinite do que o da Mibal, é um material em bruto, algo heterogéneo e ainda sem qualquer tipo de tratamento para eventual melhoria da sua qualidade. Em contrapartida, o caulino da Mibal é sujeito a selecção, lavagem em hidrociclone e secagem antes de ensacamento e

comercialização. Haverá interesse em comparar os resultados práticos obtidos com a activação de materiais de zonas muito próximas mas com marcada diferenciação ao nível da composição e do tratamento a que são sujeitos.

Finalmente, o caulino de Alvarelhos, da zona de Santo Tirso, é um caulino proveniente da alteração *in-situ* de rochas graníticas, apresentando-se em blocos compactos, com alguma humidade, sendo comercializado também sem tratamento prévio. É um caulino diferente, em termos da composição química (percentagem relativa dos diversos constituintes), dos primeiros caulinos referidos.

A.2. - Análises Químicas e Físicas dos Caulinos Seleccionados

A.2.1. – Caulino Mibal-A

Verificou-se haver entre as várias análises efectuadas sobre o mesmo tipo de caulino alguma diferença de composição percentual, principalmente ao nível da sílica e da alumina, o que pode significar um razoável grau de heterogeneidade resultante de diferentes graus de meteorização na jazida.

Assim, a análise química indicada nos folhetos da empresa apresenta um caulino com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pouco superior a 2 (2.15), enquanto que na obtida na Universidade do Minho o resultado é praticamente 2 (1.98) e na UTAD é mais próxima de 3 (2.87).

i) Análise fornecida pela empresa (por fluorescência de Raios X)

Composição	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
%	47.00	37.10	0.90	0.10	0.15	0.20	2.00	0.10

ii) Análise da Universidade do Minho (por absorção atómica)

Composição	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	TiO₂
%	50.75	43.48	2.45	0.02	0.11	0.04	---	0.57

iii) Análise da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (por absorção atómica)

Composição	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	TiO₂
%	58.50	34.65	1.93	0.05	0.26	1.50	2.07	0.38

Dado que a análise realizada em Vila Real (UTAD) foi a última e diz respeito ao lote com que se fizeram os diversos ensaios ao longo deste trabalho, foi esta a composição que foi considerada.

O caulino é fornecido em sacos de 20 kg e, para reduzir as flutuações resultantes de diferenças entre os vários sacos, o material foi submetido a mistura prolongada, para homogeneização, fazendo rolar durante vários minutos um tambor parcialmente cheio do caulino em questão. Mesmo assim, não é possível garantir em absoluto a homogeneidade do caulino. Como é sabido, as amostras para análise química são de tamanho diminuto (cerca de 5 gr), o que, facilitando a colheita, não favorece a obtenção de uma amostra representativa.

iv) - Análise granulométrica (por difracção de raios laser)

Dimensão das partículas	< 30 μm	< 10 μm	< 5 μm	< 2 μm
% acumuladas	99 $\pm$ 1 %	93 $\pm$ 5 %	82 $\pm$ 5 %	68 $\pm$ 6 %

v) - Outras características e propriedades

O Quadro 2.1. apresenta alguns resultados complementares indicados pela empresa que explora o caulino, apresentando a variação média dos valores das grandezas referidas.

Quadro 2.1. - Caulino Mibal-A

<i>Características</i>	<i>Valores Obtidos</i>	<i>Ensaio e Normas</i>
Grau de Brancura (*)	75 – 85	Colorímetro Dr. Lange
Densidade	2.4 – 2.7	ASTM D 1817 – 96
Absorção de Óleo	34 – 48	ASTM D 281 – 95
PH	6 – 9	ISO 787/9 – 1981
Resíduo crivo de 53 μ	< 0,30%	ASTM D 4315 – 94

(*) – grau de brancura do pó seco a 110°C

A.2.2. - Caulino de Campados-A

O caulino de Campados a que se teve acesso, em virtude de a jazida se encontrar numa fase muito primária de exploração comercial, foi um caulino bruto, não processado e portanto sem qualquer lavagem ou secagem. A sua cor era ligeiramente amarelada e apresentava alguns grumos indicativos de alguma humidade.

i) Análise fornecida pela empresa (fluorescência dos Raios X)

<i>Composição</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>TiO₂</i>
%	48.10	35.50	1.50	0.13	0.30	0.20	2.00	0.10

ii) Análise obtida na UTAD (por absorção atómica)

<i>Composição</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>TiO₂</i>
%	51.05	31.53	1.81	0.18	0.31	0.39	1.99	0.10

iii) - Análise granulométrica (por difracção de raios laser)

<i>Dimensão das partículas</i>	<i>< 30 μm</i>	<i>< 10 μm</i>	<i>< 5 μm</i>	<i>< 2 μm</i>
% acumuladas	98 $\pm$ 1%	73 $\pm$ 3%	50 $\pm$ 4%	30 $\pm$ 4%

iv) – Outras características e propriedades

Quadro 2.2. - Caulino Campados-A

<i>Características</i>	<i>Valores Obtidos</i>	<i>Ensaio e Normas</i>
Grau de Brancura (*)	70 – 80	Colorímetro Dr. Lange
Densidade	2.6 – 2.7	ASTM D 1817 – 96
Absorção de Óleo	25 – 35	ASTM D 281 – 95
PH	5 – 8	ISO 787/9 – 1981
Resíduo crivo de 53µ	< 0,60%	ASTM D 4315 – 94

(*) grau de brancura do pó seco a 110°C

Os procedimentos na recolha e preparação das amostras foram idênticos aos seguidos anteriormente.

A empresa forneceu ainda uma caracterização mineralógica dos dois caulinos (Mibal-A e Campados-A) que, de um ponto de vista meramente indicativo, apresenta a seguinte pontuação:

Quadro 2.3. - Composição Qualitativa

<i>Mibal A</i>	<i>Campados A</i>
Caulinite - ****	Caulinite - *****
Quartzo - **	Quartzo - *
Feldspato - *	Feldspato - Vest.
Mica - *	Mica - **

Esta classificação, pese a sua indefinição, apresenta o caulino de Campados com um teor de caulinite muito mais elevado do que o da Mibal.

A.2.3. - Caulino de Alvarelhos

Trata-se também de um caulino em bruto, que se apresenta ainda em blocos mais ou menos compactos que no entanto se reduzem a pó com relativa facilidade. É um caulino muito macio, amarelado e ainda com algum teor de humidade.

i) Análise do IGM por Fluorescência dos Raios X (fornecida pela empresa)

<i>Composição</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>TiO₂</i>
%	63.42	24.53	1.04	<0.02	0.22	<0.20	2.73	0.19

ii) Análise da UTAD (por absorção atômica)

<i>Composição</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>TiO₂</i>
%	66.51	26.86	1.24	0.17	0.27	0.69	3.03	0.16

Estas duas análises, apesar da diferença temporal e da heterogeneidade admissível entre as amostras, forneceram valores muito próximos. A razão SiO₂/Al₂O₃ é muito semelhante (4.4 e 4.21 respectivamente).

iii) - Análise granulométrica (por difracção dos raios laser)

<i>Dim. partículas</i>	<i>< 30 µm</i>	<i>< 10 µm</i>	<i>< 5 µm</i>	<i>< 2 µm</i>
% acumuladas	89.77%	63.48%	42.39%	25.11%

iv) - Outras Características e Propriedades

Quadro 2.4. - Caulino Alvarelos

<i>Características</i>	<i>Valores Obtidos</i>	<i>Ensaio e Normas</i>
Grau de Brancura (*)	70 – 80	Colorímetro Dr. Lange
Densidade	2.5 – 2.7	ASTM D 1817 – 96
Absorção de Óleo	29 – 38	ASTM D 281 – 95
PH	6 – 8	ISO 787/9 – 1981
Resíduo crivo de 53µ	< 0,65%	ASTM D 4315 – 94

(*) grau de brancura do pó seco a 110°C

Os procedimentos na recolha e preparação das amostras foram idênticos aos seguidos anteriormente, tendo havido necessidade de secar primeiro as amostras e de desfazer os grumos decorrentes do teor de humidade com o que o material foi fornecido.

Como se torna evidente pelas análises, o caulino Mibal-A é o mais fino de todos, com quase 100% abaixo das 30 μ , e 82% abaixo das 5 μ , enquanto o caulino de Campado tem respectivamente 98 e 50%, e o caulino de Alvarelos tem 89.8 e 42.4%.

A.3. – Análises por Difracção dos Raios X (DRX)

As análises de DRX evidenciam os picos característicos da caulinite, em todos os espectros e outros picos indicativos das impurezas que os caulinos contêm.

Apresentam-se (Fig. 2.1.) para cada um dos caulinos os espectros de difracção obtidos em vários tempos de exposição térmica (cru, 15m, 30m e 60m). Os espectros a azul são relativos ao material cru, isto é, sem tratamento térmico, predominando, nos três caulinos analisados, os picos relativos à caulinite (ângulos $2\theta = 12.4, 19.9, 20.4, 23.3, 23.9, 24.9, 26.6, 29.5, 35.0, 35.5$, etc.) [64]. Em contrapartida, os espectros a verde (60 min) mostram já o caulino desidratado (metacaulino) formado, sendo mais evidente nos espectros relativos aos caulinos Mibal-A e Campados-A o halo difuso característico de amorfismo para valores de 2θ entre 15 e 40°, Cu K α (*).

(*) Cu K α - designação indicativa de se ter usado um aparelho produtor de Raios X com anti-cátodo em cobre, e considerado a radiação característica K α , que se produz quando os electrões K (camada $n = 1$) são arrancados do átomo.

São visíveis os picos característicos das impurezas presentes nos caulinos de partida em relação às quais o tratamento térmico não produz qualquer alteração. Os picos mais salientes no espectro do material cru podem atenuar-se ou praticamente manter-se nos espectros seguintes, sendo todavia claro que há um conjunto de materiais cristalinos ou semi-cristalinos que deixam de o ser.

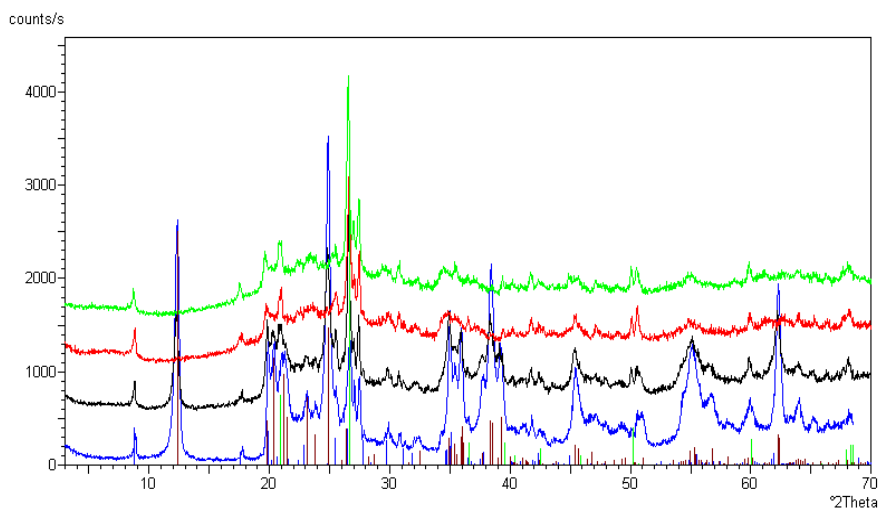


Fig. 2.1. - Difrakção de Raios X - MIBAL-A

Como se pode verificar, o difractograma a azul apresenta vários picos que se vão esbatendo à medida que vai avançando o processo de desidroxilação (aumento do tempo de exposição à temperatura de 750°C). É necessário referir que esse processo se verifica nas espécies químicas que, tendo água na sua constituição, a perdem por efeito da temperatura.

Há alguns picos que se mantêm, por exemplo para $2\theta = 51^\circ$, que é relativo ao feldspato potássico e que, não tendo água, não sofre alteração com o tratamento térmico, mantendo a sua estrutura cristalina

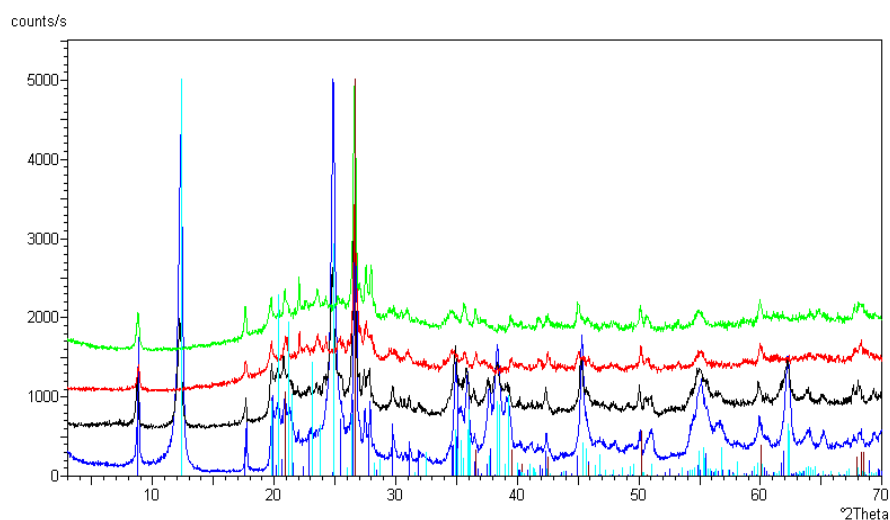


Fig. 2.2. - Difrakção de Raios X - CAMPADOS-A

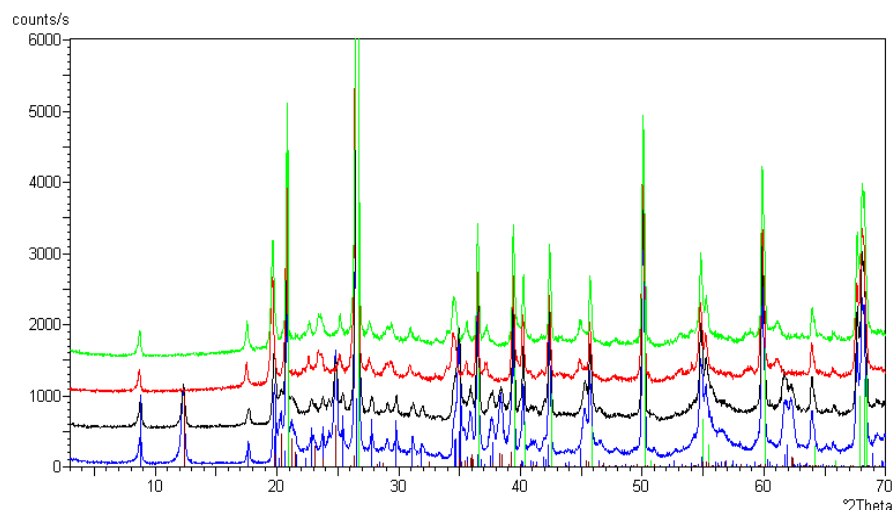


Fig. 2.3. - Difracção de Raios X - ALVARELHOS

Apreciando os gráficos em conjunto, pode verificar-se que o caulino Mibal-A é o que parece possuir melhores características, pois o difractograma final é o que melhor definição apresenta de amorfismo, com um halo típico entre $2\theta = 15$ e 40° menos marcado pela presença de impurezas. Essa característica também se apercebe no caulino de Campados. Já o caulino de Alvarelhos, que em cru apresenta muitos picos indicativos de impurezas (quartzo e microclina, por exemplo) [64], evidencia, após o processo de desidratação, um andamento pouco definido e não muito diferente do inicial, mantendo praticamente todos os sinais indicativos de fases cristalinas.

Como se irá ver, a transformação de um material cristalino ou semi-cristalino num material com estrutura quase amorfa, é fundamental para potenciar as reacções de combinação, pois é sabido que ao elevar-se a entropia, diminui a energia livre de Gibbs e as reacções tornam-se espontâneas, libertando calor [4].

Este processo, que ocorre naturalmente nas cinzas vulcânicas, nas escórias e em certas argilas, deve ser provocado nos caulinos como forma de aumentar a sua reactividade.

A.4. – Análises por Espectroscopia de Infra-Vermelho (EIV)

Os três caulinos foram também submetidos a EIV (Espectroscopia de Infra-Vermelhos), técnica que permite averiguar quais os tipos de ligações predominantes no material. A vibração das moléculas e a capacidade de absorção da radiação infra-vermelha têm aqui um papel central, apresentando também um carácter específico e selectivo, o que permite identificar o tipo de ligações presentes (Si-O, Al-O, Al-OH, etc.) [65].

Os espectros de Infra-Vermelho do caulino Mibal apresentados na Fig. 2.4. foram também obtidos sobre amostras de material submetido sucessivamente a diferentes tempos de exposição à temperatura base de 750°C, para desidroxilação. Como é indicado na figura, foram obtidos espectros em cru (espectro marcado como “ref”) e ao fim de 15, 30, 45, 60, 120 e 300 minutos de exposição à temperatura.

É necessário referir que a Fig. 2.4. apresenta os espectros entre as bandas de 400 a 4000 cm^{-1} , onde se registam claramente duas zonas: a compreendida entre 400 e 1500 cm^{-1} (vibrações típicas das ligações com o silício, o alumínio e o oxigénio) e as bandas compreendidas entre 3000 e 4000 cm^{-1} onde se verificam as ligações do tipo OH.

Naturalmente, este posicionamento diferencial decorre da própria energia de vibração dos grupos químicos constituídos. É nestes intervalos que se verificam as principais modificações estruturais. De resto, no intervalo 1500 a 3000 cm^{-1} as alterações são praticamente insignificantes. A ocorrência das espécies constituintes básicas do caulino e das ligações que formam entre si, ocupam claramente as duas zonas que é possível ver no espectro do material cru (referência), ou seja, as bandas 400 – 1500 cm^{-1} para o silício e o alumínio, e a banda 3000 – 4000 cm^{-1} para a água (ligações O-H).

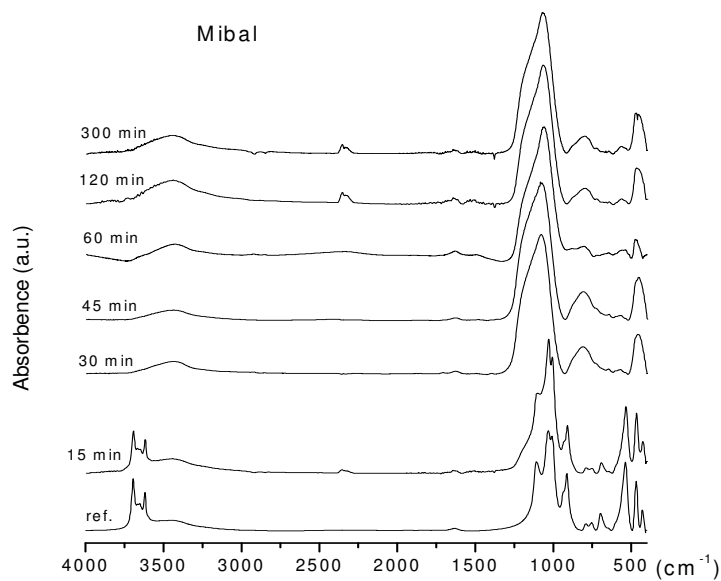


Fig. 2.4. - Espectros de IV-Mibal (bandas de 400 a 4000 cm^{-1})

As Figs. 2.5. e 2.6. mostram os espectros de IV dos caulinos de Campados-A e Alvarelhos.

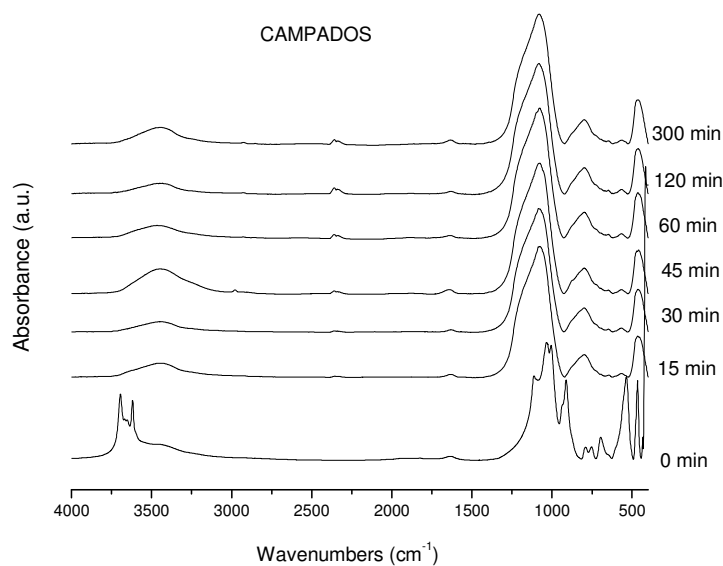


Fig. 2.5. - Espectros de IV-Campados (bandas de 400 a 4000 cm^{-1})

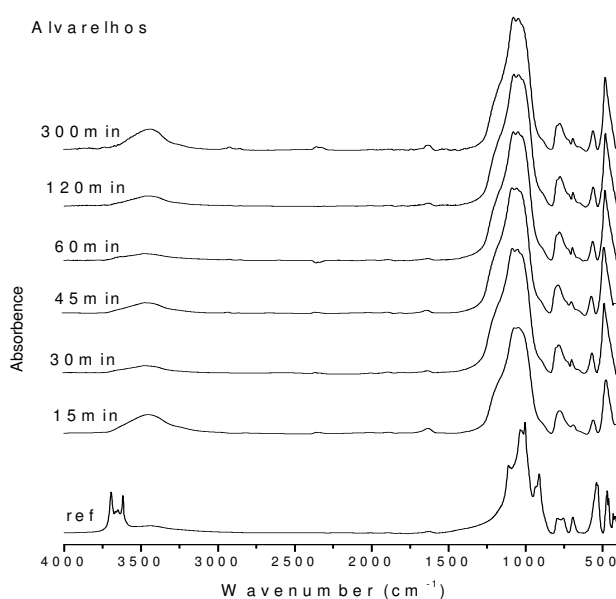


Fig. 2.6. - Espectros de IV-Alvarehos (bandas de 400 a 4000 cm^{-1})

A apresentação conjunta dos diferentes espectros permite acompanhar a evolução das alterações experimentadas pelo material, verificando-se que ao fim de 30 minutos já são pouco sensíveis as modificações da estrutura resultantes da perda de água.

Como se disse, o espectro com a indicação “ref” diz respeito ao material cru, isto é, sem tratamento térmico e os outros são obtidos ao fim dos tempos de tratamento que estão indicados. À medida que o grau de desidroxilação vai aumentando, vão-se pois verificando transformações estruturais que se traduzem na modificação dos espectros. Verifica-se que certas bandas desaparecem quase por completo, dando lugar a outras, enquanto que algumas sofrem um *shift*, ou seja, um deslocamento para a esquerda ou para a direita.

O alargamento sucessivo das bandas de absorbância é característico deste processo, significando o aumento do grau de amorfismo [66]. Pelo contrário, os picos mais nítidos e mais bem definidos são característicos de materiais ordenados, ou seja, de materiais cristalinos.

Os espectros de Infra-Vermelho dos vários caulinos serão comentados mais à frente (Figs. 4.2. a 4.8.) com mais pormenor, quando forem analisadas em detalhe as condições de tratamento térmico.

A.5. – Análises por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Como se referiu, é muito limitada a informação que se pode obter acerca da micro-estrutura dos metacaulinos a partir dos resultados da Difracção dos Raios X. A Espectroscopia de Infra-Vermelhos é uma ferramenta muito útil, pois permite reconhecer as ligações químicas que são dominantes, determinando-se com precisão as alterações químicas que se verificam nos caulinos ao serem transformados por via térmica em metacaulinos, mas em termos de micro-estrutura não permite concretizar qualquer tipo de modelo.

A Ressonância Magnética Nuclear é, finalmente, a ferramenta que permite identificar ao nível de cada um dos principais elementos que constituem a matriz estrutural do material (o silício e o alumínio) quais os ambientes atómicos que os envolvem, isto é, que tipo de ligações formam entre si. É esta a técnica que permite recolher as informações necessárias à formulação de modelos de organização estrutural do tipo que se apresenta na Fig. 1.15. do Cap. 1 deste trabalho.

O espectro da Fig. 2.7. mostra o pico típico do alumínio octaédrico, em volta da posição $0\pm 5\text{ppm}$ [67]. Este espectro foi obtido sobre uma amostra de caulino sem qualquer tratamento térmico. O espectro seguinte (Fig. 2.8.), obtido após 15 min de exposição a 750°C , aparenta um padrão muito semelhante ou mesmo praticamente inalterado, significando que as transformações ainda não começaram a verificar-se.

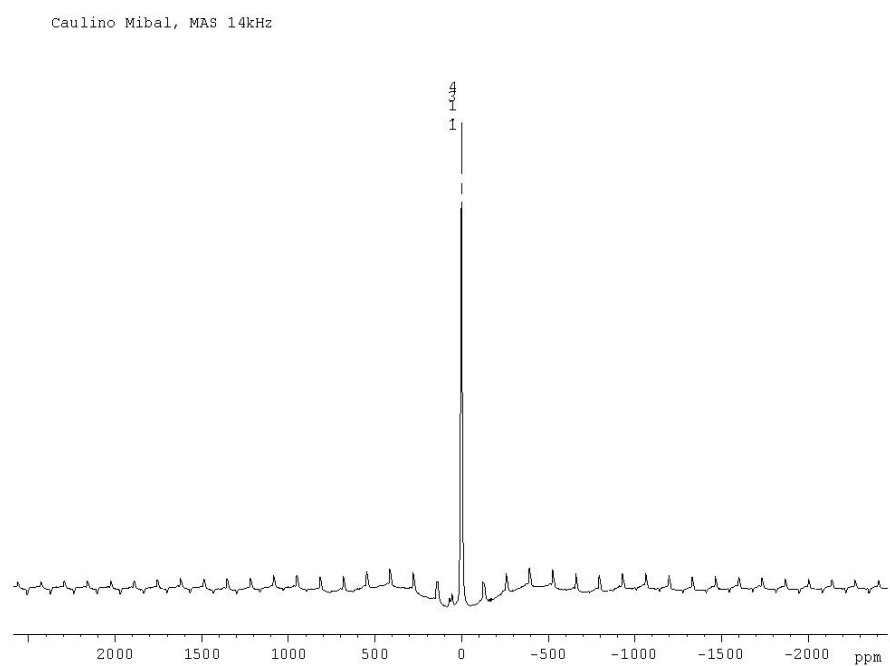


Fig. 2.7. - RMN de ^{27}Al - Mibal (caulino)

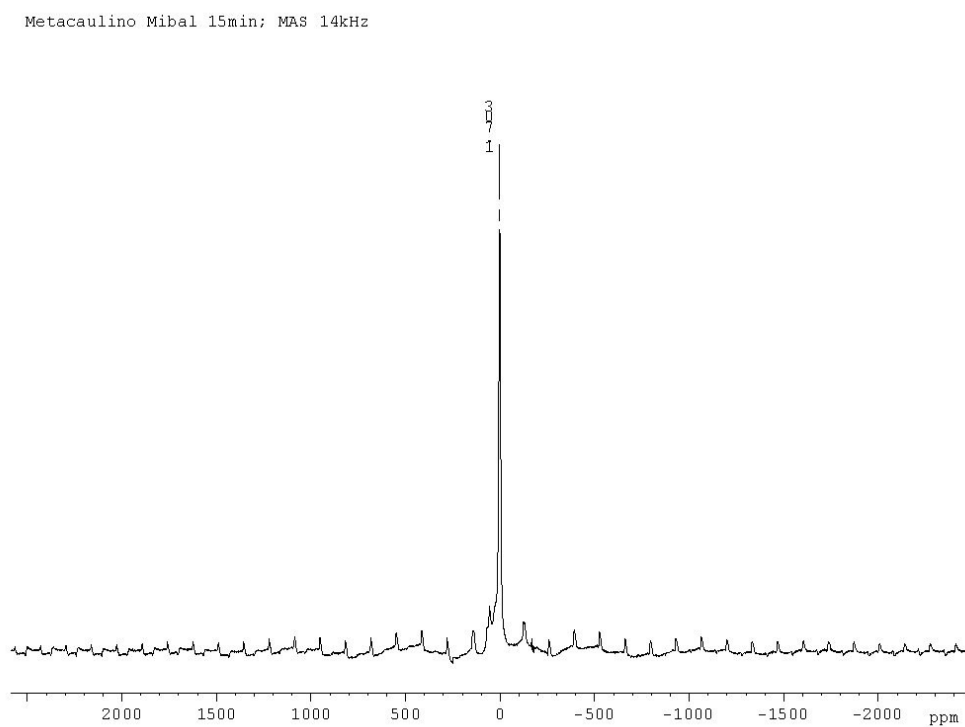


Fig. 2.8. - RMN de ^{27}Al - Mibal (15min)

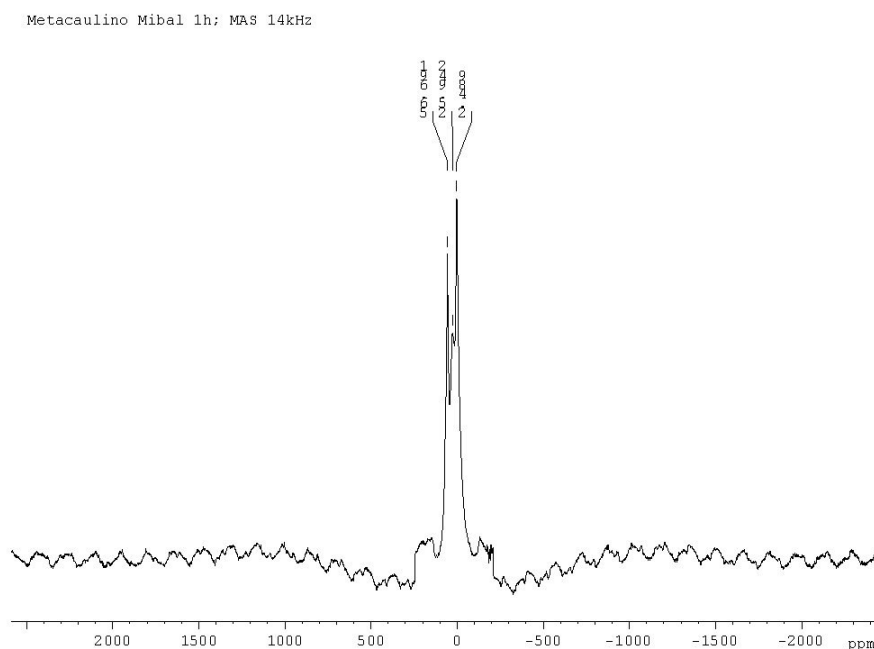


Fig. 2.9. - RMN de ^{27}Al - Mibal (1 hora)

O espectro da Fig. 2.9., obtido ao fim de uma hora de exposição, é já elucidativo das alterações verificadas: bandas de ressonância mais largas, típicas de uma estrutura amorfa e definição de dois picos adicionais (perceptíveis no espectro, para a esquerda da posição do alumínio octaédrico), característicos de uma alteração estrutural. O mesmo espectro é analisado mais à frente, onde é apresentado numa escala horizontal com maior resolução.

Devido à desidroxilação, a estrutura do alumínio sofre alterações irreversíveis, passa a ligar-se a 4 átomos de oxigénio em vez dos 6 iniciais e com isso adquire a capacidade de combinação que qualifica o metacaulino como precursor geopolimérico.

O recurso à Ressonância Magnética Nuclear neste trabalho não teve em vista caracterizar estruturalmente os metacaulinos e servir de base à apresentação de um modelo tri-dimensional de organização dos átomos de silício e alumínio. Em concreto, o interesse da utilização do RMN residiu na determinação objectiva,

na fase de exposição à temperatura, do tempo t de viragem a partir do qual se pudesse considerar o metacaulino como definitivamente formado. O RMN do ^{27}Al foi extremamente útil nessa tarefa, como mais à frente se mostrará.

B – Areias e Britas

B.1. – Origem

As areias e britas usadas como agregados ao longo deste trabalho foram as seguintes: uma areia rolada proveniente do Rio Lima, com um EA = 94% (Espec. LNEC - E199) e um módulo de finura de 3.03, uma areia britada, de origem granítica, proveniente de uma pedreira da zona de Chaves, com um EA = 81% e módulo de 3.06 e uma brita granítica da mesma pedreira, com a dimensão máxima de 9.5mm, com um EA de 87% e módulo de finura de 5.2.

O interesse de recorrer a dois tipos de areia é essencialmente circunstancial. De facto, a quase totalidade dos provetes foi sempre fabricada com a areia rolada do Rio Lima, apenas se usando a areia britada, com maior quantidade de finos (23% passados no peneiro nº 50, contra apenas 14% da areia rolada) para apreciar as alterações verificadas nas resistências mecânicas. É sabido que, de uma forma geral, nos betões convencionais, as areias britadas conduzem a misturas mais ásperas, de mais difícil imbricamento e, pelo maior teor de finos, a menores resistências.

Pelo que fica dito, é de esperar alguma diferença entre a utilização da areia de rio, muito lavada (portanto com um teor em finos abaixo do peneiro de 75 μ muito reduzido) e constituída por grãos de sílica muito dura em resultado da selecção natural a que foi sujeita, e a areia britada com um razoável teor de material mais fino constituído por partículas de sílica não sujeitas à erosão.

É possível admitir que o activador alcalino desenvolva alguma acção de dissolução da sílica na fracção mais fina da areia britada, e que por via disso os resultados que venham a obter-se possam evidenciar o eventual melhor desempenho dos betões em que for usada a areia britada.

B.2. – Granulometrias, Massa Volúmica e Absorção de Água

O Quadro 2.5. apresenta os dados granulométricos relativos às areias do Rio Lima e de Chaves e ainda da brita da mesma pedreira de Chaves.

A peneiração foi feita por via seca, utilizando os peneiros da série ASTM que estão indicados no quadro. A norma seguida no ensaio foi a NP 1379.

Quadro 2.5. - Granulometria de Areias e Brita

Peneiros(ASTM)	Peneiros(mm)	Areia de Rio	Areia Britada	Brita
1/2"	12.7	-	-	100
3/8"	9.5	-	-	99.4
1/4"	6.30	100	100	69.8
Nº4	4.75	98.4	99.0	23.4
Nº8	2.36	86.9	79.0	2.8
Nº16	1.18	60.0	47.0	0.4
Nº30	0.60	34.8	33.0	
Nº50	0.30	14.0	23.0	
Nº100	0.15	3.1	13.0	
Nº200	0.075	0.1	1.8	

Determinou-se a massa volúmica das areias roladas do Rio Lima pelo método do picnómetro e a massa volúmica da brita granítica de Chaves pelo método das pesagens hidrostáticas. A absorção de água foi obtida de acordo com a E-394 do LNEC . Os resultados foram os seguintes:

	G (kN/m ³)	Absorção de Água
Areia do Rio Lima	26.1 kN/m ³	1.10%
Brita de Chaves	26.4 kN/m ³	1.55%

C – Produtos de Adição

C.1. - Adição de Cal (Hidróxido de Cálcio)

Não sendo em si mesma uma adição correctora da composição química de base do metacaulino (que, como se viu atrás, tem um teor muito baixo ou mesmo nulo de CaO), a adição de cal teve como objectivo neste trabalho determinar o comportamento de alumino-silicatos em que o cálcio esteja presente (como por exemplo nas escórias de alto-forno, de que infelizmente não se conseguiu obter qualquer amostra, ou em certos tipos de cinzas volantes), ou verificar de que forma evolui o comportamento dos produtos de activação quando a cal está ou não ausente.

A adição de cal vem também aproximar a activação alcalina do processo de hidratação do cimento Portland, onde a cal é, como se sabe, predominante. É preciso acentuar que o hidróxido de cálcio pode ser considerado em si mesmo um activador básico (alcalino-terroso), sendo de esperar o desencadeamento de reacções complexas de combinação formadas em presença de outro tipo de activador, por exemplo de natureza sódica.

Segundo alguns autores ^[15,36], na reacção do hidróxido de cálcio com o alumino-silicato, independentemente da acção do activador sódico, formam-se geles de C-S-H que são responsáveis por um elevado comportamento mecânico da mesma forma que nos cimentos do tipo Portland (reacção pozolânica). Segundo Palomo ^[49], se a presença de Si e Ca na mistura sólida é dominante, formam-se na reacção em meio moderadamente alcalino fases de C-S-H (silicatos hidratados de

cálcio), em que as razões Ca/Si são mais baixas do que as que se encontram no CPN.

Por outro lado, também há lugar à formação de aluminatos cálcicos que aceleram consideravelmente o tempo de reacção, sendo este um problema que urge controlar (não só por esse facto, mas também pela vulnerabilidade que se pode criar ao ataque pelos sulfatos).

Se a presença de cálcio é nula ou insignificante em termos práticos, ou seja, se predominam o Si e o Al, então é necessário um meio alcalino mais forte (entenda-se, maior concentração de NaOH ou KOH) para garantia de obtenção de uma reacção de geopolimerização.

C.2. - Adição de Carbonato de Sódio (Na_2CO_3)

De acordo com Davidovits ^[68], os resultados finais são optimizados quando as razões molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se situam dentro da gama de valores seguintes:

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \geq 0.2 \dots\dots\dots 0.48$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0.8 \dots\dots\dots 1.60$$

Como os metacaulinos têm geralmente um teor de óxido de sódio muito baixo (<0.2%), será necessário proceder à correcção por adição. Todavia, o óxido de sódio é um material deliquescente e muito instável, não sendo por isso possível uma adição directa, pois entra em combinação imediata com a humidade ambiente.

A via seguida, após o respectivo cálculo estequiométrico, consistiu em juntar carbonato de sódio ao caulino antes de este ser sujeito ao tratamento

térmico (desidroxilação). Desse modo, e à temperatura de 750°C, o carbonato de sódio decompõe-se segundo a equação



Por esta via, e conjuntamente com a transformação do caulino em metacaulino, o carbonato de sódio transforma-se em óxido de sódio que fica disseminado no seio do metacaulino. Então este “metacaulino corrigido” pode ser sujeito à activação alcalina.

Uma outra forma de juntar óxido de sódio aos componentes sólidos seria por via húmida, envolvendo a utilização de um álcool, o etanol, para dissolver o carbonato de sódio. Posteriormente, era necessário fazer evaporar o solvente e proceder à homogeneização antes de se avançar para a activação alcalina. O conjunto de operações foi considerado demasiado elaborado, tendo em atenção a qualidade limitada dos caulinos utilizados (com pouco ou nenhum tratamento ou correcção de impurezas).

C.3. - Adição de Pó de Vidro

Ao referir as razões de óxidos acima indicadas, Davidovits sugere também a correcção da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que deve situar-se entre 3.3 e 4.5 como forma de se obterem os melhores resultados.

Como resulta da composição química dos metacaulinos estudados, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ só é verificada para o metacaulino de Alvarelhos (valor real = 4.32), enquanto que nos metacaulinos da Mibal e de Campados as razões molares em causa são de 2.69 e 2.57 respectivamente. Portanto, há que proceder a uma correcção, que tanto pode ser feita por aumento do teor de sílica, como por diminuição do teor de alumina. Esta última acção, sendo teoricamente possível,

envolve um processamento complexo que lhe retira qualquer utilidade prática no âmbito do presente trabalho.

A correcção do teor de sílica terá então de fazer-se, ou por adição directa de sílica amorfa, ou à custa da adição de um material com uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ superior à que existe nos metacaulinos e confortavelmente acima das razões ideais acima referidas. O pó de vidro vulgar apresenta uma composição química em que a razão em causa tem um valor da ordem dos 97, como se pode avaliar dos resultados do Quadro 2.6.

Quadro 2.6. - Composição Química do Pó de Vidro

Comp.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	BaO
%	70.40	1.23	0.11	5.56	3.79	14.31	1.21	0.15

Curiosamente, o vidro também apresenta um teor elevado em óxido de sódio, o que permitiria, com um cálculo estequiométrico mais cuidado, corrigir as razões referidas em D.2. Pode contudo verificar-se sem dificuldade, que em relação ao metacaulino Mibal, com uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.68$, ou o de Campados, com uma razão 2.57, não é possível conseguir a satisfação conjunta de todas as razões indicadas por Davidovits, só com o recurso à adição de pó de vidro. Mas a correcção adicional que é necessária já é de pequena monta.

O vidro, mau grado exigir um grau de moagem muito elevado para aumentar a superfície específica das partículas e logo a sua reactividade, pode assim ser um óptimo recurso para a correcção do teor de sílica dos materiais precursores geopoliméricos, sendo muito aliciante a utilização de um material que na maioria dos casos se pode apresentar como um resíduo. Porém, convém referir que o vidro residual pode ser reciclado com vantagem e reintegrado novamente na produção de outros vidros, não sendo a solução da sua integração nos

geopolímeros senão um recurso suplementar. De resto, é possível encontrar outras fontes de sílica, mais próximas e mais económicas.

C.4. - Adição de Areia de Jales

Existe na área de influência directa da UTAD um depósito apreciável de material residual resultante da actividade mineira em Jales, no concelho de Vila Pouca de Aguiar.

Tal material, de constituição granular muito fina, resultou da intensa exploração dos recursos mineiros do Couto de Jales, em particular ouro e prata, constituindo actualmente um fardo ambiental considerável devido ao elevado teor em metais pesados.

Os problemas ambientais provocados pelo depósito, que se estende por uma área de cerca de 8 ha, decorrem do arrastamento superficial (por via hidráulica e eólica) das areias finas, e da contaminação em profundidade das águas freáticas, com os ditos metais pesados resultantes da lixiviação provocada pelas águas de infiltração.

As entidades oficiais concluíram recentemente a protecção e confinamento do depósito com um sistema complexo de cobertura à base de materiais geossintéticos seguida de um manto vegetal, obra avaliada em perto de 5 milhões de euros. Mas o risco potencial de contaminação, ainda que mais controlado, existe. Daí que pareça relevante, numa política de reintegração de resíduos problemáticos, encontrar uma forma segura de encaminhar e dar utilização aos depósitos de areias ali existentes.

A composição química das areias de Jales, obtida após moagem do material existente no depósito (que já por si se apresenta num elevado grau de finura, mas

insuficiente para os objectivos em vista), mostra os valores indicados no Quadro 2.7.

Quadro 2.7. – Composição Química das Areias de Jales

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
%	75.95	11.07	1.54	0.46	0.38	2.07	4.76	0.00

Logo à partida se verifica que a razão molar SiO₂/Al₂O₃, não sendo tão elevada como a do pó de vidro, tem todavia um valor superior a 11,6 que é suficientemente adequado para corrigir os teores de sílica do metacaulino.

Compreende-se por aqui, que a utilização das areias de Jales não visa a mera incorporação de um agregado fino em betões ou argamassas, como acontece em qualquer outra areia, mas fundamentalmente, pretende envolver na reacção de activação alcalina um material alumino-silicatado, que vai experimentar alterações em meio alcalino. Por essa razão, apesar de a granulometria natural apresentada no Quadro 2.11. ser já razoavelmente fina, se procurou averiguar das vantagens de proceder ainda a uma moagem adicional das mesmas areias (ver Cap. 5).

As areias correntes, de origem fluvial ou marítima, dada a forma como se apresentam, bastante lavadas e com tendência monogranular, ainda que constituídas essencialmente por sílica, não parecem contribuir directamente para a modificação da razão SiO₂/Al₂O₃ dado que a sílica cristalina é muito pouco reactiva. A sua moagem, para aumentar a superfície específica, não se justifica por razões de ordem prática. Admite-se, porém, que a fracção mais fina é mais reactiva e pode incorporar a reacção de activação alcalina.

Já as areias britadas, cuja utilização começa a ser crescente em Portugal, contêm uma percentagem elevada de material mais fino, cuja reactividade pode ser significativa para uma eventual intervenção na reacção de geopolimerização.

Apresenta-se no quadro seguinte a análise granulométrica de acordo com NP-1379, do material de Jales natural, por onde se verifica que se trata, de facto, de uma areia muito fina (quase 80% do material tem dimensão inferior a 0.30 mm). Ainda assim, e como forma de aumentar a reactividade, a areia de Jales foi moída no moinho de bolas para que fosse possível averiguar posteriormente a eventual obtenção de resultados mais rápidos e com melhores níveis de resistência, em virtude de a reacção se alargar a uma maior quantidade de alumino-silicatos (os presentes na areia) e não apenas ao metacaulino.

Quadro 2.8. - Granulometria da Areia de Jales

<i>Peneiro (ASTM)</i>	<i>Peneiro(mm)</i>	<i>Areia natural JALES</i>	<i>Areia moída JALES</i>
Nº4	4.75	100	100
Nº8	2.36	100	100
Nº16	1.18	99.80	100
Nº30	0.60	99.10	99.80
Nº50	0.30	78.90	90.40
Nº100	0.15	28.10	47.00
Nº200	0.075	6.30	26.00

Após moagem a areia de Jales apresenta uma alteração apreciável do módulo de finura (de 0.94 para 0.63). O padrão que foi adoptado para configurar os parâmetros de moagem foi a percentagem mínima de material fino passado no peneiro 200 da série ASTM, que foi fixada em 25%.

De facto, não é tarefa fácil quantificar a reactividade da fracção fina siliciosa, senão pelos resultados *a posteriori*. Não existe um parâmetro definido que permita antecipadamente indicar o potencial reactivo de um qualquer

material. Medidas indirectas, como por exemplo o índice de pozolanicidade, se indicam a propensão de um determinado material para a reacção pozolânica, não quantificam de um modo claro esse potencial. No caso particular dos geopolímeros, o problema complica-se pela dificuldade, já referida, de se poder acompanhar a evolução da reacção de activação alcalina em estádios diferentes.

Neste trabalho, e à falta de um melhor indicador, considerou-se que a percentagem de material com $\phi < 75\mu$ dá uma indicação da capacidade reactiva do material, a exemplo do que é comum adoptar como medida da reactividade das cinzas volantes ($\phi < 45\mu$). A diferença de granulometria, mais liberal quanto à fracção siliciosa, tem a ver com o carácter mais intenso da activação alcalina.

No que se segue, admite-se que a fracção de material passado no peneiro 200 da ASTM é susceptível (e só ela) de ser activada alcalinamente.

D – Caracterização dos Activadores

D.1. – Activadores Simples

Dentro da panóplia relativamente vasta de activadores alcalinos deu-se preferência àqueles que por razões de abundância e de custo mais baixo pudessem ser considerados mais interessantes. A maioria dos investigadores tem dado preferência aos activadores à base de sódio e ou potássio sob a forma de hidróxidos ou silicatos. Determinados autores como C. Kaps e Barrer [69,70] estudaram as condições de activação com hidróxido de lítio, metal alcalino do mesmo grupo do sódio e potássio, mas relativamente muito menos abundante. Os resultados apontam para a obtenção de geopolímeros estáveis mas com propriedades e características menos relevantes do que as que aqueles dois outros metais alcalinos permitem.

O recurso a activadores como o carbonato de sódio ou de potássio implica, após o primeiro contacto com a água, a produção de hidróxido de sódio ou de

potássio e por isso não constituem um vector diferente de potenciação da reacção de activação.

Por questões de ordem económica e por forma a apreciar qual o nível de resultados obtidos com materiais correntes e sem um grau de pureza adequado para análise laboratorial, os reagentes alcalinos usados neste trabalho como activadores da reacção de geopolimerização foram sempre os que se encontraram comercialmente disponíveis: os hidróxidos de sódio e de potássio foram adquiridos em palhetas, o silicato de sódio, fabricado pela Solvay Portugal, foi fornecido por uma empresa comercial de Sintra e o silicato de potássio teve de ser encomendado na Alemanha dado não ser vendido correntemente em Portugal.

Ao longo deste trabalho foram usados dois tipos básicos de activadores: os simples e os compostos. Por activador simples considera-se, como o nome indica, um activador constituído por apenas uma entidade química – o hidróxido de sódio, ou o hidróxido de potássio. Os activadores compostos resultam da combinação em proporções adequadas de hidróxido e silicato dos referidos metais alcalinos, sendo possível combinar o hidróxido de potássio com silicato de sódio e vice-versa. Não tendo sido detectada nenhuma razão especial para misturar compostos de sódio e de potássio, neste trabalho foram usados os seguintes activadores:

- (a) Activadores Simples: -Hidróxido de Sódio em diversas concentrações
-Hidróxidos de Potássio em diversas concentrações
- (b) Activadores compostos: -Misturas adequadas de Hidróxido de Sódio e Silicato de Sódio

Os activadores de hidróxido de sódio e de potássio foram utilizados em três concentrações básicas: 12M, 15M e 18M. Segundo Granizo ^[17], que também realizou a sua investigação sobre metacaulinos, a concentração 12M é a menor concentração capaz de promover a dissolução da sílica e da alumina. Já Davidovits sugere ^[32] que 20M é a concentração máxima a partir da qual não se registam mais efeitos nos produtos obtidos. Por estas razões, as concentrações apontadas, situando-se dentro dos limites aconselhados por esses investigadores, parecem constituir uma boa base de partida para este trabalho.

De acordo com os pesos moleculares respectivos, e utilizando, como se disse, apenas produtos comerciais, foram usadas as seguintes concentrações, por litro de soluto

Quadro 2.9. - Concentração do Activador

	12M	15M	18M
NaOH	480 gr/l	600 gr/l	720 gr/l
KOH	673.2 gr/l	841.5 gr/l	1009.8 gr/l

As reacções de combinação dos hidróxidos em palhetas com a água são fortemente exotérmicas, sendo necessário proceder à mistura em *banho-maria* de água arrefecida. As soluções de hidróxidos devem ser sempre fabricadas com antecedência para evitar o efeito da temperatura no tempo de presa das pastas geopoliméricas.

De um modo geral, as pastas activadas com activadores simples são muito plásticas mas pouco trabalháveis devido à elevada viscosidade do activador. Em termos práticos, verifica-se um aumento considerável da viscosidade quando se

aumenta a concentração do hidróxido. Esta circunstância faz com que seja por vezes difícil proceder à mistura dos materiais com suficiente garantia de homogeneidade. Este facto tem reflexos ao nível do equipamento de mistura e nas condições de compactação, pois torna-se muito difícil expulsar as bolhas de ar. No Cap. 5 é abordada esta questão em mais pormenor.

D.2. – Activadores Compostos

Davidovits sugere ^[32] a mistura de hidróxido e silicato (de sódio ou de potássio) em proporções que satisfaçam a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.85$ apoiando-se na química dos zeólitos, mas não vai além disso nas explicações que fornece. Nesse sentido, foi necessário tentar encontrar uma justificação para essa razão de combinação, realizando provetes com várias razões e comparando com os resultados obtidos só com activador simples.

No Cap. 5 será dada informação mais detalhada relativamente à investigação realizada sobre a composição mais adequada para o activador composto.

Os activadores compostos são ligeiramente menos viscosos e consequentemente será de esperar que se obtenha uma melhoria nas condições operativas. Por essa mesma razão, é possível que as pastas activadas possam atingir um melhor grau de compacidade, já que será mais fácil, em princípio, a expulsão da fase gasosa. Uma forma de averiguar as diferenças de comportamento dos materiais obtidos com activador simples ou composto poderá ser, além da resistência mecânica, a determinação da absorção de água, pois é de esperar que se verifique uma diminuição da porosidade ao usar-se um activador composto, mantendo todos os outros parâmetros inalterados.

D.3. – Composição Química do Silicato de Sódio e Razões Ideais

A composição química do Silicato de Sódio (Na_2SiO_3) segundo o fornecedor é apresentada no Quadro 2.10. Os valores mostram que não se trata de uma composição rigorosa, evidenciando a flutuação que é normal nos processos industriais.

Quadro 2.10. - Composição Química do Silicato de Sódio

Dióxido de Silício (SiO_2)	273 – 283 gr/kg
Óxido de Sódio (Na_2O)	82 – 86 gr/kg
Óxido de Alumínio (Al_2O_3)	< 4 gr/kg
Razão ponderal ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)	3.25 – 3.37

A razão ponderal que é indicada é obtida entre as massas relativas, não sendo considerada a massa molar de cada uma das substâncias. Bastará então multiplicar essa razão pelo quociente inverso das massas molares.

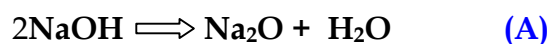
Nos cálculos efectuados utilizou-se a composição média do silicato: 278gr (de SiO_2)/kg e 84gr (de Na_2O)/kg, o que dá lugar a uma razão ponderal de 3.31; então, virá a

$$\begin{aligned}\text{razão molar } (\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) &= 3.31 \times (62/60.1) \\ &= 3.41\end{aligned}$$

onde 60.1gr é o peso molar do SiO_2 e 62gr o peso molar do Na_2O .

Portanto, no silicato de sódio comercial que se utilizou, a razão molar existente tem de ser reduzida de 3.41 para o valor óptimo de 1.85 (sugerido por Davidovits) por mistura com hidróxido de sódio, que vai fazer aumentar a quantidade de Na_2O .

Para expressar o conteúdo de Na₂O no hidróxido de sódio, usou-se a seguinte equação



o que permite concluir que numa molécula grama de NaOH (40gr) existem 31gr de óxido de sódio (Na₂O). Então é possível escrever como se segue,

$$\text{SiO}_2 / [(\text{Na}_2\text{O})_s + (\text{Na}_2\text{O})_h] = 1.85$$

onde o símbolos _s e _h dizem respeito ao silicato e ao hidróxido. No caso presente sabe-se que (Na₂O)_s = 84 gr. Da expressão obtém-se a quantidade de óxido de sódio que será preciso juntar a um litro de silicato de sódio e que será dada pela equação

$$278 / (84 + X) = 1.85 \times (60.1 / 62)$$

$$X = 71.02 \text{ gr}$$

(60.1/62 é a razão de massas molares da sílica e do óxido de sódio)

Esta quantidade X pode ser satisfeita com diferentes concentrações de hidróxido de sódio do seguinte modo:

(1) Em sólido, 91.63 gr de hidróxido de sódio (pela equação A, acima)

(2) Em solução

5M	(5x31= 155 gr de Na ₂ O/l)	juntar 458 cm ³ de água	(B)
12M	(12x31= 372 gr de Na ₂ O/l)	juntar 191 cm ³ de água	
15M	(15x31= 465 gr de Na ₂ O/l)	juntar 153 cm ³ de água	
18M	(18x31= 558 gr de Na ₂ O/l)	juntar 127 cm ³ de água	

No Cap. 5 são apresentados os estudos desenvolvidos com várias composições de activador tendo em vista a determinação da formulação que permite otimizar os resultados.

2.3. Composições de Betões e Argamassas

Ao longo deste trabalho foram usadas várias composições de argamassas e betões. Enquanto as argamassas obedeceram a uma formulação muito simples sem obediência a nenhum procedimento granulométrico, a composição dos betões geopoliméricos e de Cimento Portland foi estudada com base no Método de Faury como abaixo se refere. Na maior parte dos estudos realizados nesta pesquisa foi usada a composição CB, pelas seguintes razões:

- Maior facilidade de composição
- Melhor garantia de homogeneidade
- Menor dificuldade de mistura
- Maior economia

Nas situações em que a composição não é explicitamente referida deve considerar-se que foi utilizada a composição CB.

2.3.1. Argamassas

A composição básica da argamassa, designada como CB é baseada, como se disse, num conceito muito simples. A composição é doseada ao traço 1:2 (metacaulino:areia) sendo a quantidade de activador variável de acordo com a plasticidade pretendida.

Quadro 2.11. – Composição CB

<i>Metacaulino</i>	<i>Areia</i>	<i>Activador</i>
450 gr	900 gr	Variável

No Cap. 5, a propósito do estudo sobre a utilização de activadores simples ou compostos e da própria constituição destes últimos, são feitas algumas alterações específicas à composição base, envolvendo a correcção química do metacaulino, a modificação da formulação do activador composto e outras que serão aí apresentadas e justificadas. A sua enunciação aqui retiraria clareza à exposição e abordagem do tema em análise. De todos os modos, a estrutura da composição base (CB) mantém-se inalterada.

Nos estudos de determinação da evolução das resistências mecânicas no tempo, variando a concentração de activador simples e variando também a razão ACT/MC, foram usadas as composições indicadas nos Quadros 2.12. e 2.13., consoante se considera ou não a inclusão de cal apagada (hidróxido de cálcio).

Quadro 2.12. – Composições de Argamassa (sem cal)

	<i>Comp. 0</i>	<i>Comp.1</i>	<i>Comp.2</i>	<i>Comp.3</i>	<i>Comp.4</i>
Metacaulino	450 gr	450 gr	450 gr	450 gr	450 gr
Areia	900 gr	900 gr	900 gr	900 gr	900 gr
Activador	450 gr	405 gr	382.5 gr	360 gr	337.5 gr

Quadro 2.13. – Composições de Argamassa (com cal)

	<i>Comp.0</i>	<i>Comp.1</i>	<i>Comp.2</i>	<i>Comp.3</i>	<i>Comp.4</i>
Metacaulino	360 gr	360 gr	360 gr	360 gr	360 gr
Cal apag.	90 gr	90 gr	90 gr	90 gr	90 gr
Areia	900 gr	900 gr	900 gr	900 gr	900 gr
Activador	450 gr	405 gr	382.5 gr	360 gr	337.5 gr

Nas composições do Quadro 2.13. em que se faz a introdução de cal, considera-se que esta substitui parcialmente o metacaulino e portanto também é

um ligante. Daí que a dosagem de areia se tenha mantido inalterada e a percentagem de activador tenha também sido determinada em relação à soma “metacaulino+cal”.

2.3.2. Betões

No domínio dos betões geopoliméricos (para os quais se propõe o termo genérico “geobetão”) não foram estudadas composições com activador simples. O activador composto utilizado nas composições foi o activador S, cujo estudo é apresentado no Cap. 5. As composições constantes do quadro 2.14. foram utilizadas sempre que a elas se faz referência no texto.

Quadro 2.14. – Composições de Geobetão (por m³)

	<i>Comp.GA</i>	<i>Comp.GB</i>	<i>Comp.GC</i>	<i>Comp.GD</i>	<i>Comp.GE</i>
Metacaulino	300 kg	350 kg	400 kg	450 kg	545 kg
Granul.Extensa	-	-	-	-	1090 kg
Areia Jales	-	-	-	-	230 kg
Areia britada	792 kg	706 kg	620 kg	533 kg	-
Brita granítica	930 kg	959 kg	989 kg	1019 kg	-
Activador S	300 kg	350 kg	400 kg	450 kg	495 kg

As composições granulométricas do geobetão foram estudadas pelo Método de Faury, para se ter uma base de comparação com o betão de CPN também estudado por esse método (Quadro 2.15.).

Quadro 2.15. – Composição de Betão CPN

<i>Cimento</i>	<i>Brita</i>	<i>Areia</i>	<i>Água</i>
350kg	1000kg	773kg	175kg

Sempre que for feito recurso a uma ou outra composição, as mesmas serão referidas pelas designações aqui estabelecidas. Ressalvam-se situações pontuais onde pode eventualmente introduzir-se alguma modificação na composição que será então devidamente explicada.

2.4. Procedimentos de Ensaio

São agora referidos os principais procedimentos de ensaio que foram utilizados ao longo do presente trabalho.

2.4.1. Ensaio de Flexão e Compressão Simples

De acordo com a norma ASTM C-348-97 os provetes de 4x4x16 cm³, os provetes uma vez moldados e curados de acordo com as exigências específicas do material, foram ensaiados à flexão numa prensa hidráulica equipada com anel dinamométrico com uma carga centrada (ensaio por três pontos). O dispositivo está equipado com um deflectómetro de precisão que permite medir as deformações progressivas do anel. Atingida a ruptura, foi registada a leitura do deflectómetro e, através de uma tabela de conversão, obtido o valor da carga que provocou a ruptura. Utilizou-se então a seguinte expressão para determinar o valor da resistência à tracção por flexão, em MPa:

$$S_f = 0.0028 \cdot P$$

onde P vem dado em Newtons.

Seguidamente, de acordo com a norma ASTM C 349-97, foram submetidos a ensaio de compressão simples as duas metades do prisma ensaiado em flexão, registando-se então a média dos dois ensaios.

2.4.2. Ensaio de Retracção

No ensaio de retracção foi utilizado o procedimento a seguir referido, adaptado da especificação LNEC 398-1993.

Foram elaborados provetes de 4X4X16 cm³ de argamassa geopolimérica (composição CBD) e geobetão (composição GB) que foram conservados durante 24 horas nos moldes cobertos com filme de polietileno e após desmoldagem imediatamente envolvidos no mesmo filme e colocados num dispositivo de controlo dimensional equipado com deflectómetro de elevada sensibilidade (Fig. 2.10). A retracção foi medida ao longo do tempo pela leitura do deflectómetro, cuja ponta se apoiou na cabeça de um cravo metálico de pequena dimensão deixado ficar no topo do provete, em posição centrada, durante a operação de colocação da pasta fresca nos moldes.

Para situar os valores da retracção obtidos no ensaio, foram também fabricados provetes de iguais dimensões em betão CPN e sujeitos ao mesmo procedimento de cura e de ensaio.



Fig. 2.10. – Ensaio de Retracção

Os dispositivos de controlo da retracção foram instalados numa sala reservada do laboratório, mantida a temperatura e grau de humidade constante, sendo as leituras feitas de hora a hora nas primeiras 10 horas, depois de 3 em 3 horas nos 6 dias seguintes e finalmente duas vezes por dia durante o tempo restante.

2.4.3. Determinação do Tempo de Presa

Neste ensaio, pelas razões explicadas mais à frente no Cap. 5, usou-se um equipamento para determinar a viscosidade das misturas betuminosas, adaptando-se as prescrições indicadas na norma ASTM C403/C403M-97.

O equipamento vem apresentado na Fig. 2.11. e apenas difere da Agulha de Vicat tradicional pelo facto de a agulha ser um pouco mais pesada e o tempo de penetração estar limitado a 5 seg. A agulha cai de uma altura sempre constante, o aparelho deixa a agulha livre durante 5 seg. para que penetre, e fixa-a decorrido esse tempo, isto é, não permite que penetre mais. É então feita a medição da penetração.



Fig. 2.11. – Determinação do Tempo de Presa

De um modo eficaz mediu-se a resistência à penetração da agulha oferecida pela progressiva perda de plasticidade do material.

2.4.4. Determinação do Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade à compressão da argamassas geopolimérica e geobetão foi determinado de acordo com o procedimento referido na Especificação LNEC E 397-1993 e executado de acordo com a norma DIN 1048 Teil 5.

Foram montados dois extensómetros ao longo do eixo principal dos provetes (usaram-se os provetes habituais de 4x4x16 cm³ - Fig. 2.12.), que foram rectificados de modo a ter as faces de topo planas e rigorosamente paralelas. Realizaram-se então 10 ciclos de carga/descarga em fase elástica, aplicando ao provete em ensaio uma carga mínima de 8 kN (convencional) e a máxima de 35 kN correspondente a cerca de um terço da carga de ruptura do provete. Esta foi previamente determinada em dois provetes feitos da mesma amassadura, curados do mesmo modo e com a mesma idade.

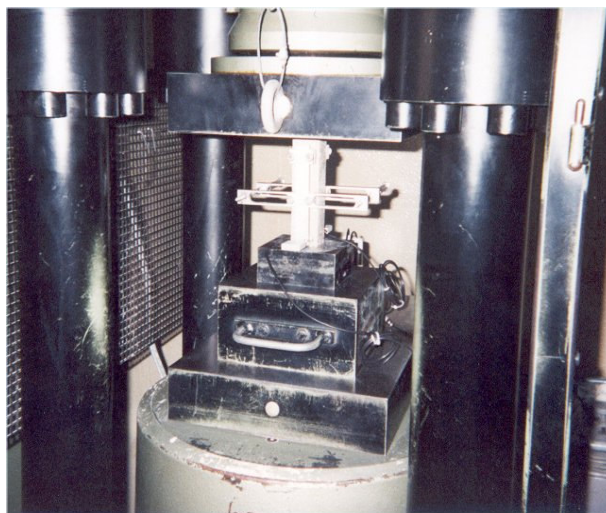


Fig. 2.12. – Determinação do Módulo de Young

O módulo de elasticidade é obtido pela expressão seguinte:

$$E_c = (\sigma_a - \sigma_b) / (\epsilon_{a,n} - \epsilon_{b,n}) \cdot 10^{-3}$$

onde σ_a e σ_b são respectivamente as tensões máximas e mínimas aplicadas em MPa, $\epsilon_{a,n}$ e $\epsilon_{b,n}$ são as extensões correspondentes ao fim do ciclo n , o último.

2.4.5. Ensaio de Absorção de Água e Permeabilidade

Os ensaios de absorção de água realizados neste trabalho basearam-se nos procedimentos a seguir descritos.

■ ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO (Vácuo)

A determinação da absorção de água por imersão sob vácuo assenta na Especificação LNEC E 395.

O equipamento necessário à realização deste ensaio é constituído por um excicador (capaz de conter pelo menos três provetes com 100 mm de diâmetro por 50 mm de espessura), bem como uma bomba de vácuo com capacidade para manter uma pressão inferior a 10 mmHg (1.33 KPa) no excicador.



Fig. 2.13. – Bomba e Excicador

Procedimento

Foram usados provetes cilíndricos com cerca de 50 mm de diâmetro e 40mm de espessura, obtidos por carotagem a partir de uma pequena lajeta de geobetão. Os provetes foram colocados dentro do excicador e submetidos a vácuo (aproximadamente 0.7 mbar) durante três horas. Ao fim deste tempo, foi colocada água destilada dentro do aparelho, de uma forma bastante lenta (cerca de 15 minutos), até que os provetes ficassem completamente cobertos. Ligou-se de novo a bomba de vácuo, submetendo os provetes a mais 3 horas de tratamento. No final deste tempo, desligou-se a bomba e abriram-se as torneiras de forma a restabelecer a pressão atmosférica.

A porosidade aberta, que em estado de saturação corresponde à absorção de água, foi determinada em percentagem, pela seguinte expressão:

$$A_{vc} = \frac{m_1 - m_3}{m_1 - m_2} \times 100$$

em que:

m_1 – massa do provete saturado no vácuo, em gramas

m_2 – massa hidrostática do provete depois de saturado no vácuo, em gramas

m_3 – massa do provete seco em gramas

■ ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO (Pressão Atmosférica)

O ensaio de absorção por imersão em água foi conduzido de acordo com a E-394 do LNEC, sem envolvimento de qualquer pressão para além da pressão atmosférica.

Os provetes inicialmente secos em estufa, foram mergulhados completamente em água de acordo com as indicações da Especificação, de maneira a obter-se a saturação. Periodicamente os provetes foram retirados da água, limpos com um pano seco e pesados até que entre duas pesagens consecutivas, intervaladas pelo menos 24 horas, a diferença de massa não excedesse 0.1%. Alcançada deste modo a massa constante, é registada a massa de saturação m_1 .

Então, os provetes foram pesados dentro de água com a balança hidrostática e determinada a massa m_2 . Finalmente, os provetes foram secos na estufa a 105°C e pesados periodicamente até se alcançar a massa seca constante, m_3 .

A expressão que dá a absorção de água é formalmente idêntica à do ensaio anterior

$$A_{vc} = \frac{m_1 - m_3}{m_1 - m_2} \times 100$$

■ ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE

Finalmente, foram realizados ensaios de capilaridade sobre provetes de betão e geobetão, tendo sido adoptada a Especificação E 393 do LNEC.

Procedimento

Os provetes foram secos em estufa durante 7 dias à temperatura de 40±3°C, por forma a garantir que a diferença de massa entre duas pesagens consecutivas fosse inferior a 0.1%. Ao fim desse tempo foi determinada a massa inicial m_o de cada provete.

Em seguida, os provetes foram pintados na superfície lateral com um material impermeabilizante, por forma a garantir que a absorção de água se verificasse unicamente pela face inferior do provete.

Os provetes foram colocados num tabuleiro com água, mantendo a face inferior em contacto com esta numa altura de 5 ± 1 mm (Fig. 2.14.).

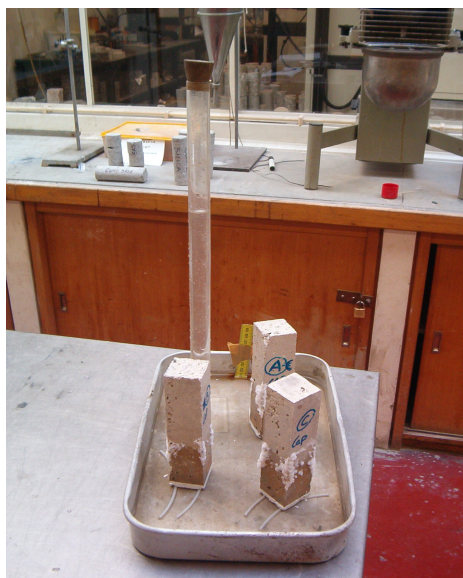


Fig. 2.14. – Ensaio de Capilaridade

Após os intervalos especificados na norma (3, 6, 24, 48, 72, 96 e 120 h) fizeram-se pesagens de controlo, em balança com aproximação de 0.01 gr. Durante a duração do ensaio (120 h), dentro do mesmo tabuleiro foi colocado um dispositivo para garantir a manutenção de um nível de água constante, o que foi feito, como se vê na figura, com uma pipeta cheia de água, tapada superiormente e cortada na parte inferior (a uma altura da base de 5 ± 1 mm).

Para efectuar as medições, os provetes foram retirados do tabuleiro, permitindo que a água escorresse numa superfície não absorvente, durante 60 ± 5 segundos. De seguida foram pesados, obtendo-se então as diferentes m_i (massas do provete nos tempos t_i).

O cálculo da absorção por capilaridade no tempo t_i , foi feito dividindo o aumento de massa, $m_i - m_o$, pela área da face inferior do provete que esteve em contacto com a água. Determina-se assim a quantidade de água que entrou por unidade de área, sendo este valor medido em gr./cm².

Pode representar-se em gráfico os pares de valores (absorção/raiz do tempo) pois, segundo Hall (1977), a absorção varia com a raiz do tempo em que se verifica essa entrada de água de uma forma aproximadamente linear. As curvas dos gráficos poderão então ser ajustadas por uma recta segundo o método dos menores quadrados.

■ ENSAIO DE PERMEABILIDADE À ÁGUA

Para a realização deste ensaio teve-se como base o procedimento descrito na Especificação do LNEC E 392. A determinação da permeabilidade foi feita com o auxílio da célula de permeabilidade de Leeds, inicialmente desenvolvida para medir a permeabilidade aos gases, mas adaptada para também medir a permeabilidade à água. O equipamento é apresentado na Fig. 2.15.

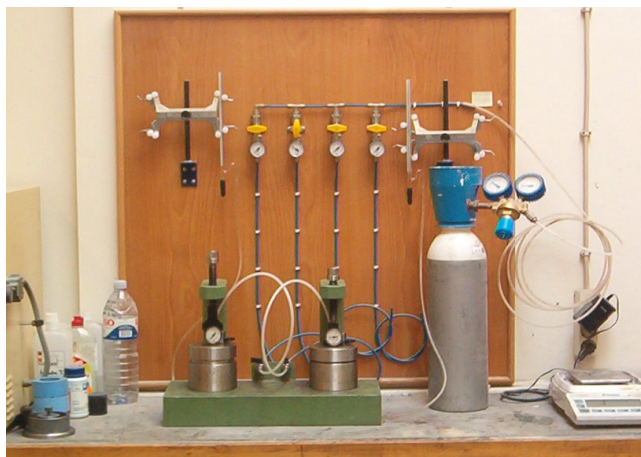


Fig. 2.15. – Ensaio de Permeabilidade

Procedimento

Os corpos de prova usados neste ensaio foram extraídos por carotagem, a partir de uma pequena lajeta de geobetão. Foi usada uma broca de precisão de diâmetro 57/59 mm, o que equivale a um diâmetro interior de 50 ± 0.5 mm. A altura destes pequenos cilindros foi aproximadamente de 40 mm.



Fig. 2.16. – Lajetas de Geobetão e Betão

Os provetes foram secos em estufa a 110°C durante 24 horas e seguidamente, para garantir um percurso uni-direccional do fluido (neste caso da água), aplicou-se silicone para impermeabilizar as faces laterais. Os topos dos corpos de prova foram bem limpos e após este procedimento, os provetes permaneceram no excicador com sílica granulada devidamente vedados de qualquer humidade, durante 24 h, para permitir que o silicone endurecesse.

A colocação do provete num cilindro de borracha foi precedida pela lubrificação dessa mesma borracha e das peças metálicas que constituem a célula. Posteriormente o provete foi introduzido numa manga de PVC, introdução que é feita com alguma pressão para forçar o cilindro de borracha para o interior, contra o provete, o que torna o sistema estanque, devido à interface criada pela fina camada de silicone colocada na borracha.

De acordo com a especificação foi introduzida uma solução na válvula da célula composta por 500 ml de álcool com 5 ml de fenolftaleína e 500 ml de água. A duração do ensaio varia em função da pressão (normalmente 2 a 3 bar) e da porosidade do provete a ensaiar, podendo demorar desde 30 minutos a 3 horas.

No ensaio realizado a pressão aplicada foi de 3 bar (sendo a leitura correcta em cada caso lida no manómetro e registada no quadro de resultados) e o tempo de ensaio foi de três horas, por ser o normal para um betão. No entanto, quando se dividiu axialmente o primeiro corpo de prova, para se efectuar a leitura da profundidade de penetração da água, constatou-se que, devido à elevada porosidade do material geopolimérico, todo o provete se apresentava cor de rosa, ou seja, todo o interior do provete fora percorrido pela solução. A cor rosa advém do carácter básico dos geopolímeros, circunstância que também se verifica nos betões de CPN devido ao seu ambiente fortemente alcalino. A fenolftaleína é o indicador típico das bases e a solução líquida que penetra no provete torna-se rosa à medida que contacta com o ambiente alcalino.

Uma vez que o primeiro provete a ensaiar se encontrava completamente saturado, optou-se por diminuir o tempo de ensaio, passando de três horas para apenas 30 minutos, mantendo no entanto a mesma pressão de 3 bar. No betão de CPN manteve-se a leitura ao fim de 180 minutos, porque aos 30 min era difícil definir com clareza os níveis de penetração. Após efectuadas as medições da profundidade de penetração da solução, a permeabilidade à água foi determinada através da equação de D'Arcy:

$$k_w = \frac{d^2 \times \delta}{2 \times T \times h}$$

em que:

k_w - permeabilidade do betão à água (m/s)

d - profundidade de penetração da água (m)

T – tempo de penetração até à profundidade d

h – pressão aplicada (m)

δ - porosidade do material

A permeabilidade intrínseca, que é uma característica da estrutura do meio poroso em si, não dependendo da pressão exterior, da velocidade de circulação da água ou da viscosidade desta, relaciona-se com o coeficiente de permeabilidade através da expressão seguinte:

$$K = (k_w \cdot \eta) / \gamma$$

onde η é a viscosidade dinâmica do fluido em kN.s.m^{-2} e γ a massa volúmica do mesmo fluido, em kN.m^{-3} . Vê-se por aqui que a unidade de K é em $[\text{L}^2]$, sabendo-se que k_w tem as dimensões de uma velocidade.

■ ENSAIO DE PERMEABILIDADE AO OXIGÉNIO

A permeabilidade ao oxigénio foi realizada sobre os mesmos provetes usados no ensaio anterior, após prévia secagem na estufa e usando a mesma célula de permeabilidade de Leeds, equipamento aliás concebido para ensaiar exactamente a absorção aos gases.

O procedimento de ensaio segue também o especificado na E-392, não se introduzindo agora a solução líquida de álcool e fenolftaleína na válvula da célula.

Após a introdução do provete na célula, o topo desta foi apertado com chave dinamométrica (normalmente regulada para 40 N.m). Todas as válvulas foram fechadas, abrindo-se depois a válvula da garrafa de oxigénio e a seguir a válvula intermédia.

É sugerida a aplicação de uma pressão de 2 a 3 bar. Nos ensaios realizados neste trabalho a pressão usada foi aproximadamente de 3 bar. Com recurso a um cronómetro de precisão foi feita a estabilização durante 30 minutos por forma a permitir que o fluxo estabilizasse, ou seja, que se atingisse um fluxo constante. Por fim registou-se o tempo de percurso de uma bolha de sabão. Este procedimento foi repetido fazendo-se depois uma média dos valores registados.

A permeabilidade ao oxigénio foi calculada com base na equação:

$$k = \frac{4.04vL \times 10^{-16}}{A(P_1^2 - 1)}$$

em que:

A – área da secção do corpo de prova, em m²

v – fluxo determinado (leituras da pipeta), em cm³/s

L – altura do corpo de prova, em cm

P₁ – pressão de ensaio, em bar

2.4.6. Ataques Químicos e de Desgaste

■ ATAQUE PELOS ÁCIDOS

Este ensaio foi executado com base na norma C-267 da ASTM. O método serve para avaliar a resistência química do provete sob o efeito de condições agressivas. A avaliação das suas propriedades é feita com base nos seguintes parâmetros:

- perda de peso do provete;
- perda de resistência mecânica do provete;
- aspecto visual do provete.

Para realização deste ensaio, utilizaram-se provetes de dimensões paralelepípedicas, $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$, com um tempo mínimo de cura de 28 dias. Antes da realização do ensaio, determinaram-se os seus pesos iniciais, bem como uma análise de carácter visual.

O ensaio propriamente dito consiste na colocação dos provetes dentro de um recipiente cheio de solução agressiva, tendo o cuidado de evitar que as faces destes não estejam em contacto nem entre si, nem tão pouco com o recipiente contendor. É um ensaio que requer bastante cuidado, visto tratar-se de uma solução de ácido sulfúrico a 5%.

MIGRAÇÃO DO IÃO CLORO

Para a determinação da resistência à penetração de cloretos, foram usados, como base, os procedimentos do ensaio rápido CTH e da norma ASTM – C 1202. Trata-se de ensaios em regime não estacionário.

O equipamento utilizado no ensaio rápido é do tipo AASHTO T 288-83 e é semelhante ao descrito na norma americana, sendo constituído por duas partes: um equipamento de saturação por vácuo e uma fonte de tensão para aplicação de um diferencial de potencial (d.d.p.).

O dispositivo de saturação por vácuo compreende um excicador com capacidade para conter 3 provetes e uma bomba de vácuo capaz de manter no excicador uma pressão inferior a 1.33 KPa correspondente a 10 mm de coluna de mercúrio. Os provetes ficam normalmente no excicador durante 24 horas.

O equipamento usado para aplicação da d.d.p. é uma fonte de alimentação com capacidade para garantir 60V de corrente contínua (DC) e capacidade de

corrente até 3.0A. Esta unidade está associada a duas células acrílicas, munidas de vedantes de fixação e vedação em borracha, capazes de prender os provetes e de tornar as células estanques.



Fig. 2.17. – Migração dos Cloretos

Os provetes de forma cilíndrica, com diâmetro aproximado de 100mm e altura de 50mm, são previamente impermeabilizados com fita adesiva em toda a superfície lateral, enquanto secos, por forma a garantir assim a sua adesão à superfície dos provetes e a conveniente impermeabilização.

Em seguida, estes são colocados no excicador e imersos na chamada *solução do ânodo* e que é constituída por 10% de NaCl numa solução de 0.1M de NaOH, ou seja, 4 g de NaOH + 100 g de NaCl por cada litro de água destilada. É então aplicado vácuo parcial (10 mmHg) através da respectiva bomba, durante 6 horas. Após este período, deixa-se entrar o ar no excicador e mantém-se os provetes na solução durante mais 18 horas.

Para dar início ao ensaio, coloca-se o provete entre cada duas células acrílicas, vedando-o convenientemente com a ajuda das anilhas de borracha. Enche-se uma das células com solução para o cátodo, sendo esta 0.3M NaOH, ou

seja, 12 g de NaOH por cada litro de água destilada, e liga-se ao polo positivo. Quanto à outra célula, é preenchida pela solução do ânodo e ligada ao polo negativo da fonte de alimentação.



Fig. 2.18. – Ensaio dos Cloretos – Pormenor

Aplica-se de seguida, uma d.d.p. de $30 \pm 0.2V$ e com a ajuda de um multímetro regista-se a corrente inicial, sendo em função desta que é determinado o tempo de ensaio, conforme os elementos constantes do Quadro 2.16.

Quadro 2.16. – Condições do Ensaio

Corrente inicial, I_0 (mA)	Duração do ensaio, t_{CTH} (horas)
$I_0 < 5$	168
$5 \leq I_0 < 10$	96
$10 \leq I_0 < 30$	48
$30 \leq I_0 < 60$	24
$60 \leq I_0 < 120$	8
$120 \leq I_0 < 240$	4
$I_0 > 240$	2

■ DESGASTE NA CÂMARA DE LOS ANGELES

Os ensaios de abrasão têm importância para avaliar a resistência que os materiais apresentam a acções de desgaste perante fenómenos físicos continuados.

Nesse sentido foram executados ensaios na Câmara de Los Angeles, de acordo com a adaptação da especificação corrente (E- 237) do ensaio que de seguida se refere, uma vez que não tem aqui sentido avaliar o desgaste de vários tipos de granulometrias como é previsto na especificação.

Na Câmara de Los Angeles foram introduzidos cubos de 4x4x4 cm³ de geobetão, de argamassa geopolimérica ou de betão, conforme o caso. Os provetes foram fabricados e curados nas mesmas condições, tendo à data do ensaio a mesma idade (no mínimo 28 dias). Os cubos introduzidos foram pesados com a aproximação de 0,1 g, e por cada cubo de material foi introduzida uma bola de aço das que são usadas no ensaio. Nos ensaios efectuados foram introduzidos 8 cubos e 8 bolas de aço.

O ensaio foi feito em fases, começando nas 100 revoluções e aumentando o número destas por incremento de 100 até às 1000 rotações. Em cada paragem os cubos (ou o que restava deles) eram retirados e pesados com a mesma precisão inicial, posto o que voltavam a ser introduzidos na câmara para nova fase de ensaio.

■ ENSAIO DE GELO-DESGELO

Um dos factores mais determinantes na durabilidade dos materiais particularmente porosos, como é o caso dos geopolímeros, é a sua resistência a acções alternadas de gelo-desgelo, simulando um conjunto de situações que numa parte importante do ano podem ocorrer com alguma regularidade na eventualidade de emprego de argamassas e geobetões em elementos estruturais com franca exposição aos agentes climatéricos.

A flutuação das temperaturas em volta dos 0°C, temperatura de mudança de estado da água, associada a condições de saturação dos provetes na fase em

que a água se encontra ainda na fase líquida, podem originar perdas de capacidade mecânica na sequência das micro-rupturas internas que decorrem da congelação da água. Em boa verdade, a água congela nos poros do betão a uma temperatura inferior aos 0°C que depende das condições envolventes e da dimensão das peças. Em materiais com alguma porosidade, como é o caso dos geopolímeros, é importante averiguar quais os efeitos que a acção de congelamento da água existente nos poros pode ter na integridade estrutural do material, nomeadamente na redução significativa das resistências à tracção.

A norma ASTM C88 - 99a permite simular, com o auxílio de soluções saturadas de sulfato de magnésio ou de sódio, o efeito do gelo-desgelo nos agregados utilizados no betão em apenas 5 ciclos. Por este motivo, e dado que o princípio pode perfeitamente ser aplicado aos produtos geopoliméricos onde o risco de formação de etringite é praticamente nulo, devido à quase inexistência de aluminato tri- ou tetra-cálcico, este ensaio afigura-se mais vantajoso (porque mais rápido) que o ensaio previsto na norma ASTM 666. De facto, este envolve um número mínimo de 300 ciclos (o que implica uma duração contínua do ensaio de quase 30 dias), sendo também indispensável dispor de equipamento automático.

Porém, é importante reter que este ensaio, embora envolva mecanismos fortemente expansivos devido à cristalização dos sais depositados nos poros do material na sequência da evaporação da água da solução, apenas dá indicações preliminares quanto ao comportamento do material, devendo a sua precisão ser considerada apenas média.

Procedimento

A norma ASTM C88-99 indica que os testes são mais severos quando levados a cabo com sulfato de magnésio. Por essa razão, foi usado o sulfato de magnésio nos ensaios realizados no âmbito deste trabalho. Para efeitos de comparação, o ensaio foi também aplicado a provetes de betão de CPN, não para

avaliar o comportamento deste a situações hipotéticas de gelo-desgelo, mas tão somente para apreciar o comportamento conjunto dos dois tipos de materiais.

Foram fabricados provetes de argamassa geopolimérica, geobetão e betão de CPN (cimento da classe 42,5) nas condições já referidas em ensaios anteriores. De cada um dos materiais foi guardado um provete (não sujeito a ensaio) como referência para ensaio mecânico posterior.

Foi preparada uma solução de sulfato de magnésio de acordo com o prescrito na norma americana. O sulfato de magnésio pode apresentar-se na forma anidra (MgSO_4) ou como um heptahidrato ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Nesta forma, mais comercial e mais acessível em termos de preço, a norma recomenda a utilização de 1400 g por litro de água para obter saturação à temperatura ambiente de 23°C. Devido à instabilidade do sal, que precipita e cristaliza muito rapidamente, é necessário manter a solução sempre sob agitação, pelo que se recorreu a um agitador magnético. Quando pronta a utilizar, a solução deve ter, como controlo, uma massa volúmica entre 1,295 e 1,308.

Os provetes foram secos inicialmente na estufa a 105°C durante o tempo suficiente para obter massa constante (diferença entre duas pesagens consecutivas inferior a 0,1%) preparando-se assim os provetes para a saturação com o sulfato. Seguidamente os provetes foram mergulhados na solução de sulfato de magnésio durante o mínimo de 16 e o máximo de 18 horas, tendo de garantir-se que a solução recobre totalmente os provetes com o mínimo de 13 mm (meia polegada).

Após imersão, os provetes foram removidos deixando-os escorrer durante cerca de 15 min e colocando-os depois na estufa previamente aquecida à temperatura de 105°C. Mantiveram-se aqui até se obter a massa constante entre duas pesagens consecutivas. Seguidamente as amostras foram retiradas da estufa, deixadas arrefecer até à temperatura ambiente e de novo mergulhadas na solução

de sulfato de magnésio. O número de ciclos não está claramente especificado na norma, embora seja corrente repetir 5 vezes o ciclo de saturação-secagem (conforme recomendações da AASHTO ou da Singapore State Officials).

Após o ciclo final, as amostras foram lavadas com cloreto de bário e água quente (37 a 49°C) e secas na estufa uma vez mais. Foram depois pesadas com a mesma precisão inicial e determinada a perda de massa.

■ ENSAIO DE MOLHAGEM-SECAGEM

É importante poder avaliar também como se comportam estes materiais quando submetidos a ciclos de molhagem-secagem, pois esta é uma condição a que a generalidade das situações onde os geopolímeros podem ter aplicação está sujeita. A questão reveste-se de particular interesse perante a maior porosidade que as argamassas e geobetões apresentam em relação aos betões correntes.

Procedimento

Foi também aqui adoptado um procedimento de ensaio que procura simular de muito perto as condições reais a que o material pode estar sujeito. O ensaio incidiu sobre 2 provetes de betão CPN, 2 de argamassa geopolimérica e 2 de geobetão. De todos os provetes foi guardado um testemunho de referência, que não foi sujeito ao ensaio.

Inicialmente, os provetes foram secos na estufa a 105°C durante o tempo necessário para obter massa constante (a diferença entre duas pesagens sucessivas e intervaladas de 24 horas não deve exceder 0,1%) e pesados depois com a aproximação de 0,1 g. Após a pesagem foram imediatamente mergulhados em água, à temperatura ambiente, durante o tempo necessário para se obter de novo

massa constante, sendo registado esse valor final. Este tempo foi registado para servir de orientação à repetição dos ciclos.

Após a fase de imersão, os provetes foram levados novamente à estufa a 105°C, durante o tempo necessário para obtenção de massa constante. Este novo tempo foi também registado para servir de referência na repetição dos ciclos. Realizados 20 ciclos de molhagem-secagem de acordo com o procedimento aqui descrito, os provetes, uma vez secos na estufa pela última vez, foram pesados com a mesma aproximação inicial e ensaiados mecanicamente.

ENSAIO DE CHOQUE TÉRMICO

Os provetes, preparados inicialmente da mesma maneira e sujeitos ao mesmo tipo de operações (pesagem e secagem demorada em estufa até massa constante) como nos ensaios anteriores, foram submetidos ao procedimento a seguir descrito.

Procedimento

Após a preparação inicial, os provetes foram introduzidos numa câmara frigorífica à temperatura de -7° C durante 3 horas, sendo depois transferidos para a mufla previamente aquecida até os 150° C. Os provetes foram mantidos na mufla durante 3 horas, após o que voltaram de novo para a câmara climática à temperatura de -7° C.

Os provetes foram sujeitos a 20 ciclos de ensaio, sendo depois pesados e ensaiados após arrefecimento.

Deve referir-se que o que se pretendeu sobretudo foi apreciar o comportamento dos materiais a cambiantes sucessivas e bruscas de temperatura, e não provocar efeitos de expansão volumétrica que estão normalmente associados

à presença de água. Por essa razão não foi envolvida no procedimento uma fase de saturação em água.

■ ENSAIOS DE RESISTÊNCIA ÀS ALTAS TEMPERATURAS

A capacidade de resistência a altas temperaturas por parte dos geopolímeros (ensaiada conjuntamente com provetes de betão de CPN), foi testada de acordo com o procedimento que mais abaixo se descreve, pois é reconhecida a importância que pode ter a manutenção da integridade estrutural dos materiais que incorporam a maioria das construções, quando submetidos à acção de um sinistro, que se manifesta pela acção conjugada de dois factores decisivos: temperatura e duração do foco de incêndio.

Para os ensaios de comportamento à alta temperatura de provetes de betão de CPN e geobetão, fabricados exactamente da mesma forma e com os mesmos agregados, foram usados agregados de granito, de calcário e de materiais cerâmicos (agregados feitos de tijolos) ou porcelânicos (agregados obtidos de bocados de azulejo e de louça sanitária), pois é sabido que os agregados desempenham um papel primordial no comportamento a alta temperatura.

Se os agregados incorporam água na sua constituição, é óbvio que a vão perder no ensaio, implicando alterações estruturais nefastas. Se na sua composição entra o quartzo ou elementos calcários, podem verificar-se expansões resultantes da passagem do quartzo α de baixa temperatura ao seu polimorfo de alta temperatura o quartzo β [22,71], ou retracções de volume resultantes da transformação parcial do CaCO_3 em CO_2 que é um gás e se liberta naturalmente.

Procedimento

Na fabricação dos provetes geopoliméricos submetidos a ensaio, o primeiro passo consistiu na correcção do teor de alumina no metacaulino. De facto,

segundo as indicações bibliográficas [32], a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ deve ser corrigida para o valor 1, o que implicou aumentar o teor em alumina do metacaulino. São conhecidas, de resto, as propriedades refractárias da alumina. Esta correcção prévia do metacaulino não alterou a dosagem e composição do geobetão.

Sendo sempre mantidos provetes de referência não submetidos a ensaio, os provetes foram sujeitos à temperatura de 900°C durante 2 horas. Deve referir-se que a fornalha foi sempre aquecida previamente, isto é, quando os provetes foram nela introduzidos a temperatura já era de 900°C. (Na realidade, a temperatura de pré-aquecimento foi um pouco superior, para compensar a quebra decorrente da abertura da câmara, após o que se regulou o termostato para a temperatura de 900°C depois do fecho da mufla).

Os ensaios foram conduzidos após uma cura de 7 dias, com excepção dos provetes de betão, cuja idade à data do ensaio era de 28 dias. Todos os provetes foram previamente secos na estufa a 105°C, até massa constante, para garantia de não haver interferência da presença de água livre.

De todos os provetes foi guardado um exemplar, não sujeito a ensaio ao fogo, e que foi usado como referência.