



FCTUC DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Caracterização do Comportamento Mecânico de Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina; Evolução Temporal e Composição de Activador

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil na
Especialidade de Estruturas

Autor

Mário José de Jesus Couto Oliveira

Orientadores

Adelino Vasconcelos Lopes

Maria Isabel Moita Pinto

Esta dissertação é da exclusiva responsabilidade do seu autor, não tendo sofrido correcções após a defesa em provas públicas. O Departamento de Engenharia Civil da FCTUC declina qualquer responsabilidade pelo uso da informação apresentada

Dissertação escrita segundo o antigo acordo ortográfico

Coimbra, Julho, 2014

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e que sempre me apoiaram no meu percurso académico, em particular:

Ao Professor Adelino Lopes pelo constante apoio, disponibilidade e interesse que sempre demonstrou ao longo de todo este trabalho, destacando-se a preciosa ajuda prestada na componente laboratorial, sem o qual não seria possível a realização da mesma;

À Professora Isabel Pinto pela disponibilidade, interesse e apoio prestado, em especial ajudando na caracterização dos materiais utilizados ao longo deste trabalho;

Ao Professor Sérgio Lopes pela disponibilidade, interesse e apoio prestado ao longo deste trabalho. Agradeço também a disponibilização de materiais como os extensómetros, sem os quais não seria possível realizar os ensaios laboratoriais;

À professora Lídia Catarino pela disponibilidade e apoio na realização da análise elementar e microscópica dos vários materiais;

Aos técnicos dos Laboratórios de Estruturas e Geotecnia do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Sr. Edmundo e Sr. José António, por todo o apoio prestado na preparação e realização dos diversos ensaios;

Ao Carlos Martins pela disponibilidade e ajuda prestada na realização dos ensaios laboratoriais;

Ao Francisco Guerra pela ajuda prestada na realização dos ensaios;

À minha família, em particular aos meus pais, irmãs e avós, que sempre me apoiarem incondicionalmente durante todo este percurso académico, em especial nos momentos mais difíceis que foram sendo ultrapassados;

A todos os meus colegas e amigos que de uma forma ou de outra sempre me acompanharam neste percurso, ajudando-me e motivando-me nas etapas mais difíceis mas também por todos os bons momentos que me proporcionaram.

A todos um muito obrigado por estarem sempre comigo.

RESUMO

A construção e a deterioração precoce de estruturas de betão armado à base de cimento Portland Normal é um fenómeno actual com consequências significativas, quer ao nível dos custos económicos associados a essas operações, quer mesmo em termos dos impactos ambientais. Este material possui ainda a agravante de poder ser considerado um material pouco sustentável pelo facto de na sua produção se gerarem significativas quantidades de CO₂. Os processos de obtenção dos agregados para o betão também representam um grande impacto ambiental.

A presente dissertação de mestrado aborda o desenvolvimento de uma nova família de materiais, obtidos por activação alcalina de um ligante, que se caracteriza por uma elevada durabilidade e menores emissões de dióxido de carbono, constituindo-se por isso num sério contributo para uma construção mais sustentável.

Neste contexto, o objectivo desta dissertação consiste na caracterização do comportamento mecânico de materiais obtidos com a activação do metacaulino, utilizando para isso um activador composto, resultante da combinação de Hidróxido de Sódio com Silicato de Sódio. Pretende-se caracterizar a evolução temporal destas características, bem como estudar a influência da composição do activador composto. Para a análise das propriedades mecânicas das misturas foram realizados diversos ensaios tipo sobre provetes previamente elaborados.

Os resultados mostram a viabilidade da utilização dos geopolímeros como material de construção na edificação e que a sua capacidade resistente pode ser controlada a partir da composição do activador. Em relação à evolução temporal, verifica-se que quase não existem alterações nas propriedades mecânicas do material a partir do 14^o dia de vida. Ao 7^o dia, os ganhos diários dos geopolímeros são equivalentes aos de um betão normal ao 28^o dia. Interessa referir que, à medida que a quantidade de Hidróxido de Sódio diminui, o processo de desenvolvimento das características do material torna-se mais lento.

ABSTRACT

Construction and premature deterioration of the reinforced concrete structures with Ordinary Portland Cement has nowadays significant consequences, not just because of the economic costs associated with these operations but also because of the environmental impacts. Furthermore, this material can be considered poor in terms of sustainability, because a significant amount of CO₂ is generated during production. The process for obtaining the aggregates for concrete represents also an important environmental impact.

This dissertation addresses the development of a new family of materials, obtained by alkaline activation of a binder, which are characterized by high durability and lower emissions of carbon dioxide, becoming therefore a serious contribution to improve construction sustainability.

In this perspective, the objective of this work consists on the mechanical characterization of the materials obtained by the activation of metakaolin. A composite activator that combines sodium hydroxide with sodium silicate was used. The intention is the characterization of the temporal evolution of these mechanical characteristics as well as the study of the influence of the components of the composite activator. For the analysis of these characteristics different type tests were performed on prepared specimens.

The results show the viability of the use of polymers as a construction material in the building industry and that the load capacity can be controlled from the composition of the activator. As far as temporal evolution is concerned, it appears that there are almost no changes in the mechanical properties of the material from the 14th day of life. At the 7th day, the daily gain of geopolymers is equivalent to a ordinary concrete at 28th day. Another important finding is that, as the amount of sodium hydroxide decreases, the process of developing the characteristics of the material becomes slower.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
Índice	iv
SIMBOLOGIA	vi
ABREVIATURAS	vii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Enquadramento e Contexto Histórico.....	1
1.2 Objectivos	1
1.3 Estrutura da Dissertação	2
2 CONCEITOS BÁSICOS.....	3
2.1 Evolução Histórica dos Cimentos Antigos aos Geopolímeros	3
2.2 Caracterização Estrutural dos Geopolímeros e Composição Química	6
2.2.1 Escórias e Substâncias Activadoras.....	9
2.2.2 Activação Alcalina dos Metacaulinos	10
2.2.3 Química dos Sistemas Geopoliméricos	11
2.2.4 Importância da Incorporação de Alumínio nas Misturas.....	14
2.2.5 Importância do Módulo de Finura dos Materiais nas Misturas	15
2.2.6 Ordem dos Constituintes da Mistura, Cura e Retracção.....	15
2.3 Impactes Ambientais e Durabilidade dos Materiais Geopoliméricos.....	16
2.3.1 Emissões de Carbono dos Ligantes Obtidos por Activação Alcalina	17
2.3.2 Resistência ao Ataque de Ácidos.....	18
2.3.3 Resistência a Altas Temperaturas e ao Fogo	19
2.3.4 Resistência ao Gelo-Degelo.....	20
2.3.5 Possibilidade de Ocorrência de Reacções Alcalis-Agregado	20
2.3.6 Reaproveitamento de Subprodutos Industriais e de Resíduos de Minas	21
2.3.7 Aspectos Económicos Destes Materiais	21
2.4 Durabilidade das Estruturas de Betão/de Geopolímeros	22
3 Materiais e Procedimentos de Ensaio	24
3.1 Caracterização dos Materiais	24
3.1.1 Metacaulino	24
3.1.2 Areia	26
3.1.3 Activador	27
3.2 Composição das Argamassas	28

3.3	Procedimentos de Ensaio	30
3.3.1	Preparação dos Provetes	31
3.3.2	Ensaio de Tracção por Flexão em Fase Elástica.....	33
3.3.3	Ensaio de Rotura à Tracção por Flexão.....	35
3.3.4	Ensaio de Rotura à Compressão	36
3.4	Aspectos que Influenciam a Qualidade dos Resultados	38
3.5	Calendarização das Tarefas a Efectuar	40
4	Resultados.....	41
4.1	Parâmetro Tempo.....	41
4.2	Parâmetro Percentagem de Activador.....	46
4.2.1	Resistência à Tracção	46
4.2.2	Extensão de Tracção	49
4.2.3	Módulo de Elasticidade SemiEstático	50
4.2.4	Resistência à Compressão	55
4.3	Análise Comparativa dos Vários Traços e da Argamassa de Cimento.....	59
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	64
5.1	Trabalhos Futuros	65
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
	Anexo a.....	71

SIMBOLOGIA

Alfabeto Latino:

d - Deformação

E_0 - Módulo de elasticidade inicial

E_1 - Módulo de elasticidade semiestático

F_t - Força de tracção

F_c - Força de compressão

Alfabeto Grego:

ε_t - Extensão de tracção

σ_t - Valor médio da tensão de rotura à tracção

σ_c - Valor médio da tensão de rotura à compressão

Δ - Ganho diário de rigidez

$\gamma_{arg.}$ - Peso volúmico das argamassas

Notação Química:

Al_2O_3 - Alumina (ou óxido de alumínio)

$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ - Caulinite

$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + 2H_2O$ - Megacaulinite

CO_2 - Dióxido de carbono

$NaOH$ - Hidróxido de sódio

$NaSiO_4$ - Silicato de sódio

Ca - Cálcio

$CaCO_3$ - Calcite (calcário)

CaO - Óxido de cálcio

$Ca(OH)_2$ - Portlandite

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

KOH - Hidróxido de Potássio
MgO - Óxido de magnésio
 $\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Analcite
 Na_2CO_3 - Carbonato de sódio
 Na_2O - Óxido de sódio
Si - Silício
 SiO_2 - Dióxido de silício
 SiO_4 - Sílica

ABREVIATURAS

Arg. C. - Argamassa de Cimento
C.A - Composições de activador
CPN - Cimento Portland Normal
EC - Eurocódigo
EIV - Espectroscopia de Infravermelhos
EN - Norma Europeia (European Standard)
FCTUC - Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra
GP - Geopolímero
M.A e M.B - Misturas Tipo A e Misturas Tipo B
MEE - Módulo de elasticidade estático
MESE - Módulo de elasticidade semiestático
NP - Norma Portuguesa
RMN - Ressonância Magnética Nuclear
T - tempo
Tr - Traço a que corresponde cada composição de Geopolímeros
UC - Universidade de Coimbra

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e Contexto Histórico

Muito provavelmente, a activação alcalina de aluminossilicatos vem promover o desenvolvimento de técnicas já usadas anteriormente pelo Homem as quais, a despeito de terem ficado perdidas nos labirintos da História, deixaram marcas e realizações notáveis que ainda hoje se admiram (Pinto, 2004). Em concreto, são conhecidas obras da Antiguidade Clássica, como por exemplo as pirâmides egípcias e os templos romanos, onde foram utilizados materiais do tipo aluminossilicatos cálcicos hidratados (betões e argamassas) e fases cristalinas do tipo analcite, uma rocha natural existente na crosta terrestre, os quais patenteiam um comportamento notável, não só mecânico mas também em termos de durabilidade e da resistência à meteorização (Glukhovsky, 1959).

A (re)descoberta destes materiais com propriedades cimentícias pode implicar uma mais valia assinalável, pois tudo indica que as conhecidas limitações do cimento Portland parecem ser em grande parte ultrapassadas com estes ligantes. Tais limitações manifestam-se não só quanto aos problemas ambientais, com a libertação de CO₂ para o meio ambiente aquando da produção destes materiais, mas também do ponto de vista do seu comportamento mecânico e desempenho face às agressões ambientais (Pinto, 2004).

Assim, parece ser importante, e mesmo evidente, a necessidade de se promover a procura de materiais ligantes alternativos ao Cimento Portland Normal (CPN), os quais se pretende que sejam estruturalmente competitivos e que apresentem melhor desempenho ambiental. Uma solução parece ser a utilização de ligantes obtidos por activação alcalina (Torgal e Jalali, 2010a). No geral estes materiais são mais resistentes mecanicamente, apresentam maior durabilidade e estabilidade e atingem estes graus de comportamento muito mais rapidamente que os materiais fabricados com a utilização de CPN. Contudo, as características apresentadas por estes materiais dependem dos materiais de partida que lhes dão origem (Pinto, 2004).

1.2 Objectivos

Os objectivos da presente dissertação consistem num estudo paramétrico de misturas geopoliméricas, nomeadamente compostas por areia (agregado), metacaulino (ligante) e

activador. Assim, após a construção de diversos provetes, leva-se a cabo um conjunto de ensaios laboratoriais com o propósito de avaliar as suas características mecânicas, nomeadamente: a resistência à tracção, a resistência à compressão, a extensão de tracção e o módulo de elasticidade. Pretende-se estudar a possibilidade da introdução destes materiais no sector da construção. Interessa por isso caracterizar a evolução temporal destas propriedades, bem como considerar diferentes composições de activador. São também alvo de investigação as propriedades mecânicas de cubos e provetes construídos com argamassa de Cimento Portland com o objectivo de avaliar a melhoria de desempenho conseguida através da incorporação de materiais geopoliméricos. Poucos estudos foram até agora desenvolvidos nesta temática, pelo que o estudo aqui apresentado pretende contribuir para uma possível linha de investigação.

1.3 Estrutura da Dissertação

A presente dissertação é composta por duas partes distintas. A primeira, de revisão bibliográfica, onde é apresentada, de forma resumida, o estado actual do conhecimento referente ao tema em questão. A segunda corresponde ao estudo laboratorial, onde é apresentado o procedimento laboratorial e os correspondentes resultados e discussão. Termina com a apresentação das principais conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Mais detalhadamente, a dissertação apresentada está subdividida em 5 capítulos. No Capítulo 1 apresenta-se uma introdução geral, onde se enquadra o tema e os objectivos pretendidos. No Capítulo 2 é apresentada uma evolução temporal dos materiais de construção desde os cimentos antigos até se chegar aos geopolímeros, seguida da caracterização e da composição química destes materiais, além da apresentação dos impactes ambientais e da durabilidade que estes materiais podem oferecer. Além disso é feita referência aos aspectos económicos dos geopolímeros e respectiva comparação com os betões tradicionais. Por fim é feita referência à degradação das estruturas de betão e melhoria com o uso de geopolímeros. No Capítulo 3 é apresentado o programa experimental. Começa-se por caracterizar os materiais utilizados e por descrever as suas propriedades mais relevantes. É também descrito o procedimento de preparação das misturas em laboratório e os respectivos ensaios laboratoriais, bem como as dificuldades encontradas na sua realização. No Capítulo 4 é feita uma análise e discussão dos resultados obtidos nos ensaios. É também apresentada uma comparação destes resultados relativamente a uma classe de betão usualmente utilizada em aplicações estruturais. Por último, no Capítulo 5 apresentam-se as conclusões mais relevantes do trabalho realizado e fazem-se algumas propostas para trabalhos futuros.

2 CONCEITOS BÁSICOS

Neste capítulo apresenta-se a situação actual do conhecimento referente à activação alcalina de sistemas ligantes. Mais concretamente são abordados os seguintes aspectos: primeiro, apresenta-se uma evolução histórica dos materiais utilizados ao longo dos tempos pelo Homem, nomeadamente desde os tempos antigos até aos geopolímeros; seguidamente faz-se uma caracterização estrutural dos geopolímeros nomeadamente das escórias e dos metacaulinos, que podem ser activados alcalinamente. São apresentados estudos efectuados por diversos investigadores acerca destes materiais. Além disso faz-se uma caracterização química destes sistemas, bem como se fala da importância da incorporação de alumínio, do módulo de finura dos materiais, a ordem dos constituintes, a cura e a retracção das misturas. Depois disto apresentam-se os impactos ambientais e os aspectos de durabilidade dos materiais geopoliméricos, além dos aspectos económicos. Por fim faz-se referência a certas obras de betão degradadas e das vantagens da utilização de geopolímeros na sua reparação.

2.1 Evolução Histórica dos Cimentos Antigos aos Geopolímeros

É um facto concebido que na Natureza todos os componentes da Litosfera estão submetidos a um potencial de transformação que se exerce de maneira permanente e que visa sempre a obtenção de condições de maior estabilidade (Pinto, 2004, 2006).

Nem todos os fenómenos de alteração decorrentes na terra acontecem apenas por via química, sendo que se consideram igualmente importantes as acções físicas de desgaste e erosão por agentes meteóricos e geofísicos e também pela acção dos seres vivos. É muito importante conhecer e identificar o conjunto de transformações a que estão sujeitos os vários materiais que correntemente são utilizados pelo Homem, principalmente na indústria. Mais, é essencial garantir-se a conservação das diversas propriedades ou comportamentos presentes nesses materiais e nos seus derivados durante a sua vida útil, ainda que expostos à acção de diversas condições de agressividade que os possam deteriorar. Certas reacções químicas podem dar origem a que a estrutura do material sofra rotura total ou parcial ou simplesmente devido às acções físicas e químicas a que o mesmo está submetido podem torná-lo mais facilmente erodível (Pinto, 2004, 2006).

Uma vez que os materiais que são mais utilizados nas construções que o Homem concebe, constrói e utiliza são o betão e as argamassas, torna-se extremamente importante a sua

conservação e protecção. Tem-se procurado conhecer com maior detalhe as reacções de alteração/combinacão a que os betões e as argamassas estão sujeitos ao longo do tempo, uma vez que estes materiais beneficiam de grande abundância de obras com várias décadas de existência e nas mais variadas condições de exposicão. Tem-se assim tentado avaliar de que modo se pode melhorar o desempenho destes de forma a garantir os níveis de comportamento que deles se espera (Pinto, 2004, 2006).

A porosidade do betão representa uma porta aberta para a entrada dos agentes líquidos e gasosos capazes de beneficiar e/ou promover alteraçoes químicas no interior do betão, podendo afectar a durabilidade e a estabilidade do cimento. Por isso, tem-se proposto alteraçoes relevantes na composicão dos cimentos e dos betões, através de reacções de carácter pozolânico, já conhecidas e utilizadas empiricamente na Antiguidade, que só aconteceram depois da hidrataçao do cimento, ou seja, após a formaçao de hidróxido de cálcio. Isto é conseguido através da adiçao de materiais muito finos e reactivos que em simultâneo exercem acções químicas de combinacão e físicas de ocupaçao dos vazios (cinzas volantes, sílica de fumo, alumina finamente dividida, metacaulino, etc.) (Pinto, 2004, 2006). Assim, promovendo a formaçao de geles de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) poder-se-á obter um material de resistência e durabilidade mais elevadas (Benal et al, 2011). Este mecanismo de adiçao torna a pasta mais densa e homogénea, e vai promover posteriormente a reacção pozolânica entre a sílica amorfa da adiçao e o hidróxido de cálcio resultante da hidrataçao do cimento Portland. (Pinto, 2004, 2006).

Apesar das argamassas antigas mais resistentes utilizarem materiais pozolânicos (areia vulcânica-harena fossica, telhas ou tijolos de barro moídos-testa, argila caolinitica calcinada-carbunculus), a verdade é que nem todos os autores acreditam ser este o motivo fundamental para a durabilidade dos ligantes milenares. Por um lado, a razao principal deve-se ao simples facto de as argamassas antigas apresentarem uma grande quantidade de metais alcalinos e por outro, porque em termos químicos a razao Ca/Si desses ligantes é consideravelmente mais baixa do que a razao observada em ligantes correntes à base de cimento Portland. Glukhovsky (1959) foi o primeiro investigador a analisar os ligantes utilizados em construcões históricas, como as pirâmides egípcias e os templos romanos, tendo chegado à conclusao que estes eram compostos por aluminossilicatos cálcicos hidratados, à semelhança dos que ocorrem no cimento Portland, e fases cristalinas do tipo analcite, uma rocha natural existente na crosta terrestre e que explicaria a durabilidade daquele tipo de ligantes. Outros investigadores, ao observarem argamassas descobertas em Jericó no vale do rio Jordão e em Tel-Ramad, na Síria, datadas de 7000 A.C. verificaram a existência de quase 40% de zeólitos do tipo analcite na sua composicão. Langton e Roy (1984, 1989) também analisaram argamassas romanas tendo descoberto na composicão desses ligantes a presença de analcite. Campbell e Folk (1991) mostraram que a durabilidade dos ligantes antigos se ficava a dever ao alto nível de compostos zeolíticos e amorfos na sua composicão. Também para Granizo (1998) a presença

de zeólitos em diversos cimentos antigos sugere que aqueles são a fase estável de uma conversão a longo prazo, reunindo determinadas condições hidrotermais, desde as fases iniciais até à formação de materiais do tipo zeolítico (Torgal, 2007).

É necessário remontar à década de 40, com os trabalhos de Purdon (1940) na Bélgica, para se ter uma noção dos trabalhos iniciais acerca dos ligantes obtidos por activação alcalina. Este autor utilizou escórias activadas alcalinamente com hidróxido de sódio, tendo sugerido que o processo se desenvolvia basicamente em duas etapas: uma primeira, em que haveria libertação de sílica, alumina e hidróxido de cálcio e uma segunda em que haveria formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados assim como regeneração da solução caústica. A partir dos resultados obtidos, este investigador concluiu que os hidróxidos de metais alcalinos actuam como catalisadores. Através da lixiviação desse metal alcalino a partir do ligante endurecido em quantidades semelhantes às presentes na mistura inicial foi possível comprovar esta teoria. Baseando-se nas suas investigações sobre construções antigas, Glukhovsky desenvolveu um novo tipo de ligantes denominando-os de “solo-cimento”. A designação “solo” advém do facto de se assemelhar a uma rocha natural e “cimento” pela sua capacidade ligante. Estes ligantes eram obtidos a partir de aluminossilicatos minerais moídos, misturados com resíduos industriais ricos em alcalis (Torgal, 2007).

Foi apenas a partir das investigações efectuadas pelo investigador francês Joseph Davidovits (1982), que as pesquisas neste domínio sofreram um incremento exponencial. Este autor desenvolveu e patenteou os ligantes obtidos por activação alcalina de caulino e metacaulino, tendo criado em 1978 o termo “geopolímero” para designar este tipo de ligantes. Para Davidovits os geopolímeros são polímeros pelo facto de terem a capacidade de se transformarem, policondensarem, ganharem forma e endurecerem rapidamente a baixa temperatura. Além disso também são inorgânicos, duros, estáveis até temperaturas de 1250°C e não inflamáveis, ou seja, são Geo-polímeros. Em termos de ligantes estruturais este investigador considera tratar-se de uma adaptação moderna de processos utilizados por Romanos e Egípcios, chegando mesmo a pôr a hipótese, após estudos sobre as pirâmides do Egipto, de aquelas construções utilizarem ligantes produzidos pelos Humanos em vez da tradicional pedra natural. Averiguou a partir de estudos químicos e mineralógicos que os blocos não são de pedra calcária natural mas sim de um ligante feito à base da mistura de calcário oriundo de Gizé com NaOH, produzido no local pela mistura de cal, carbonato de sódio e água. Segundo as análises efectuadas as pedras naturais são compostas por folhas fossilizadas dispostas paralelamente entre si em camadas sedimentares. Contudo, nos blocos das pirâmides, essas camadas são orientadas aleatoriamente, como aconteceria num ligante tradicional. Estudos de raios-X de amostras das várias pirâmides indicam que a calcite (CaCO_3) é a fase cristalina predominante. Para além disso, detecta-se também, na microestrutura, um material amorfo composto por aluminossilicatos e um zeólito do tipo analcite ($\text{Na}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Torgal, 2007).

Mais recentemente, em 2004, o investigador belga G. Demortier publicou um estudo no qual são avançados argumentos bastante sólidos em defesa da tese do professor Davidovits. Comparou os espectros de ressonância para a sílica e a alumina, de uma amostra da pirâmide de Kéops e outra de ligante geopolimérico, revelando que a primeira contém cerca de 15% de ligante geopolimérico (Torgal e Jalali, 2009).

Alguns investigadores confirmam a existência de dois modelos distintos de activação alcalina: no primeiro modelo, os produtos de reacção são do tipo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), sendo um bom exemplo disso a activação de escórias de alto forno, um material com elevada percentagem de óxido de cálcio que pode ser activado com soluções alcalinas de baixa ou média concentração; no segundo modelo, desencadeia-se uma reacção de polimerização a partir do material composto essencialmente por sílica e alumina quando activado na presença de soluções alcalinas bastante concentradas (Torgal, 2007).

Recentemente, investigações efectuadas permitiram concluir que é possível induzir acréscimos de resistência nos geopolímeros quando na presença de uma certa quantidade de cálcio, a partir da formação de estruturas amorfas de Ca-Al-Si. Estes autores detectaram a coexistência de gel geopolimérico e C-S-H, sugerindo que a durabilidade dos ligantes utilizados na antiguidade pode ser explicada pela formação destas duas fases. Em suma, constata-se que os ligantes das construções antigas chegaram até aos nossos dias devido à grande durabilidade que apresentam. Dificilmente explicações clássicas que se baseiam somente na utilização de ligantes à base de cal e pozolanas poderão servir para justificar a durabilidade apresentada por esses ligantes e também o elevado teor de compostos zeolíticos que eles apresentam. Segundo a teoria da activação alcalina, as argamassas antigas são constituídas por um novo tipo de ligante, onde coexistem fases de silicato de cálcio com fases de aluminossilicatos alcalinos (Torgal, 2007).

2.2 Caracterização Estrutural dos Geopolímeros e Composição Química

Genericamente, a activação alcalina é uma reacção de hidratação de aluminossilicatos com substâncias do tipo alcalino ou alcalino-terroso, nomeadamente: hidróxidos (ROH , $\text{R}(\text{OH})_2$), sais de ácidos fracos (R_2CO_3 , R_2S , RF), sais de ácidos fortes (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou sais silicatos do tipo $\text{R}_2 \cdot (n)\text{SiO}_2$, onde R é um ião alcalino do tipo Na, K ou Li, ou alcalino-terroso como o Ca (Pinto, 2004, 2006).

Primeiramente, os aluminossilicatos devem sofrer um tratamento térmico, envolvendo a perda de água e a alteração da coordenação do ião alumínio com o oxigénio. Este procedimento ajuda a potenciar os melhores resultados já que o material demonstra assim grande apetência para combinar-se quimicamente. Como efeito destas modificações ressalta-se que o material

perde grande parte da sua estrutura cristalina, ficando num estado praticamente amorfo, de elevada entropia (Chang, 1994).

Assim, como potenciais materiais de partida para a activação alcalina, encontram-se os aluminossilicatos, já que estes dispõem de uma reconhecida história térmica. Entre eles destacam-se as escórias, que podem ser obtidas nos altos fornos, as cinzas volantes, obtidas na queima de carvão nas centrais termo-eléctricas, as cinzas vulcânicas, com tratamento térmico natural e o pó de telha ou tijolo, com passagem nos fornos industriais de cozedura. A obtenção de matrizes amorfas é reforçada pela fase de arrefecimento, já que normalmente é muito rápida e crítica (Pinto, 2004, 2006).

O metacaulino, que também pode ser activado alcalinamente, é obtido a partir dos caulinos, aluminossilicatos naturais, resultantes de alterações químicas das rochas feldspáticas (meteorização). Para tal é necessário que os caulinos sofram um tratamento térmico com vista à desidroxilação e à alteração da já referida coordenação do alumínio. De salientar que os caulinos, bem como as cinzas vulcânicas e certas cinzas volantes, não se inserem na linha tradicional dos ligantes minerais em que o cálcio, à semelhança do sucedido no cimento Portland, tem um papel preponderante, uma vez que apresentam geralmente um baixo teor de cálcio ou praticamente nulo (Pinto, 2004, 2006).

No processo de activação alcalina a partir de precursores caulíníticos (metacaulino) observa-se a libertação de elementos de Al e Si enquanto que a partir de precursores provenientes de escórias de alto forno se libertam Ca e Si (Severo et al, 2013).

Estudos efectuados comprovam que o grau de reacção nas soluções de metacaulino activadas com silicato de sódio (NaSiO_4) e hidróxido de sódio (NaOH) é maior do que se o metacaulino for activado apenas com NaOH. O facto de a sílica presente no silicato de sódio reagir mais rapidamente do que a sílica do metacaulino, pode servir para comprovar esta conclusão, uma vez que uma maior proporção de composto fica por reagir (Severo et al, 2013).

Ao estudar a activação alcalina do metacaulino utilizando uma solução alcalina com silicato de sódio, Pinto (2004) mencionou um aumento de resistência mecânica, quer à compressão obtendo valores de *30 a 60 MPa*, quer à tracção por flexão, obtendo entre *5 e 7 MPa*. Fernandez-Gimenez e Palomo (2003) referiram que a utilização de uma solução composta por NaOH e silicato de sódio como activador alcalino, em vez de apenas NaOH provoca um aumento de *40-90 MPa* apenas após um dia de cura (Severo et al, 2013).

Para além disso, estudos efectuados demonstram que geopolímeros produzidos com metacaulino e activados com NaOH e silicato de sódio apresentam um aumento de resistência mecânica quando a relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ diminui (Severo et al, 2013).

Também a aderência dos betões geopoliméricos ao aço foi estudada por Pinto (2002), através de ensaios de arranque por tracção tal como é ilustrado na Figura 2.1. Para isso, usou provetes de betão de cimento Portland CP e provetes geopoliméricos com as seguintes razões: 1:2 (metacaulino : agregado) e 1:1,1 (activador : agregado). As dimensões dos provetes eram de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ e o tipo de aço utilizado foi o mesmo. Em todos os provetes, 3 de cada material, a ruptura deu-se por tracção do provete não se tendo verificado em nenhum caso arranque da armadura. A média de resultados obtidos foi de $3,25 \text{ MPa}$ para os provetes CP e de $6,28 \text{ MPa}$ para os provetes geopoliméricos, tendo-se verificado um aumento de 93%.



Figura 2.1 – Ensaio de arranque por tracção (Pinto, 2002).

Em relação à activação alcalina, a partir de precursores provenientes de escórias de alto forno, vários autores têm efectuado investigações que vale a pena destacar. Vargas (2007) analisou a resistência à compressão, ao longo do tempo, em amostras de argamassas à base de cinzas volantes utilizando um activador alcalino composto por NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. No entanto, verificou-se um decréscimo da resistência à compressão ao longo do tempo uma vez que se desencadearam reacções deletérias na matriz endurecida da cinza volante (Severo et al, 2013).

Altan e Erdogan (2012) estudaram o efeito da temperatura, ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, no desenvolvimento da resistência de argamassas de escória activada alcalinamente, com hidróxido de Na^+ e K^+ e silicato de sódio. Para a obtenção de uma resistência elevada, estes autores verificaram que ambos os activadores são necessários para cura a temperatura ambiente. Para 80°C o silicato de sódio é essencial e mesmo suficiente, pois a solução de NaOH não é necessária para ganho de resistência, uma vez que a esta temperatura a dissolução da escória é suficientemente elevada. Verifica-se que para a cura a temperatura ambiente, a concentração de NaOH influencia directamente a velocidade de ganho de resistência, uma vez que afecta a taxa e a quantidade de dissolução da escória. Para 80°C , a quantidade de KOH mostra-se mais eficaz do que a de NaOH (Severo et al, 2013).

Wang (1994) afirma que a resistência mecânica de argamassas à base de escória de alto forno activada alcalinamente é influenciada pela natureza do activador e que a quantidade óptima de Na_2O varia de 3 a 5,5% na massa de escória. Estes autores referiram também que são obtidas resistências mecânicas mais elevadas quando se utiliza um activador alcalino com um módulo de sílica de 1-1,5. Assim observaram que o uso de silicato de sódio em fase líquida leva a um maior desempenho quando comparado com o mesmo em pó (Severo et al, 2013).

O papel de cada componente de um activador composto ainda não está completamente esclarecido. Segundo Cheng et al (2003) afirma que, no processo de activação alcalina, o silicato de sódio desempenha o papel de ligante enquanto que o hidróxido de sódio actua mais no processo de dissolução das matérias primas. Sendo esta proposta interessante, no entanto não contempla a possibilidade de o hidróxido de sódio desempenhar os dois papéis, promovendo num primeiro instante a dissolução do alumino-silicato (destruição das ligações siloxano) e depois funcionando como ligante, reformando a estrutura (Pinto, 2004, 2006).

Segundo constatou Provis (2013) ao estudar um modelo conceptual para a activação alcalina, durante a reacção de metacaulino com uma solução de silicato de sódio (razão molar $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 1:2), a esmagadora maioria das reacções (superior a 90%) neste tipo de material ocorrem nas suas primeiras 48 horas de vida. A abordagem deste modelo oferece uma visão mais detalhada sobre a influência de vários parâmetros químicos (teor de água, razão Si/Al, temperatura) e físicos (superfície específica das partículas), sobre os processos de reacção que ocorrem durante a reacção entre silicato de alumínio e uma solução alcalina.

2.2.1 Escórias e Substâncias Activadoras

Na obtenção de materiais cimentícios por activação alcalina têm sido utilizadas escórias de várias origens, nomeadamente escórias granuladas de alto forno, escórias da indústria metalúrgica ou escórias electro-fosforosas, sendo as primeiras as mais utilizadas. Pertencendo ao grupo de aluminossilicatos, as escórias, além da sílica e da alumina, são ricas em óxidos de metais alcalino-terrosos (cálcio e magnésio). As escórias que apresentam maior potencial de reacção são as básicas (cuja razão $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ é superior a 1). Caso a razão referida atinja 1:1,38 obtêm-se resistências mecânicas três vezes superiores das que se atingem com a razão de 1:1. Este aspecto foi demonstrado por Narang e Chopra (1983). E mostra a importância da presença de cálcio (e em geral dos óxidos alcalino-terrosos) nestes materiais (Pinto, 2004, 2006).

O principal produto de hidratação da escória activada é um silicato cálcico hidratado do tipo C-S-H, em que a razão Ca/Si é consideravelmente menor da que se obtém no cimento Portland Normal CPN (Pinto, 2004, 2006).

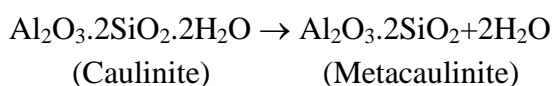
As principais substâncias ativadoras das escórias são o hidróxido de potássio, o carbonato de sódio, e especialmente o silicato de potássio, muito embora se possam usar misturas de ativadores como por exemplo NaOH, Na₂CO₃ e Ca(OH)₂ que apresentam igualmente bons resultados. Apesar da dissolução das escórias ser possível com substâncias ácidas (pH<2), pode afirmar-se que, a formação de hidratos estáveis, por activação alcalina das escórias, só é possível quando o pH das soluções ativadoras é superior a 12 (Pinto, 2004, 2006).

A partir dos trabalhos desenvolvidos pelos investigadores Pavel Krivenko, Tsou Huang Hai e outros, depreende-se que o mecanismo de activação engloba três fases: uma primeira fase de dissolução do sólido inicial em que ocorre a destruição das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Si, na qual se segue uma fase em que as espécies dissolvidas formam uma estrutura de coagulação a partir da qual se verifica finalmente a ocorrência de uma reacção de condensação da estrutura e se observa a polimerização (Pinto, 2004, 2006). Este mecanismo geral de activação alcalina de materiais constituídos essencialmente por sílica e alumina já tinha sido proposto anteriormente por Glukhovsky (Severo et al, 2013).

O processo pode ser acelerado na fase de indução aumentando o pH (com NaOH ou Na₂CO₃) ou retardado pela presença de boratos, hidróxido de cálcio ou gesso. É de notar que, se por um lado se verifica que inicialmente os iões metálicos alcalinos funcionam como elementos destruidores das ligações intermoleculares, mais tarde actuarão como agentes formadores da estrutura. Numa fase posterior mais avançada, os catiões alcalinos participam activamente na construção de matrizes zeolíticas. Alguns autores, como Narang (1983), contrariam esta teoria pois acreditam que os iões alcalinos têm apenas o papel de anular os défices de cargas presentes nos aniões, em particular nos hidroxilos (Pinto, 2004, 2006).

2.2.2 Activação Alcalina dos Metacaulinos

Como se referiu anteriormente, o metacaulino é obtido a partir dos caulinos. O principal constituinte do caulino é a caulinite, mineral de argila que é caracterizado estruturalmente pela justaposição de duas lâminas T-O (tetraédrica de silício e octaédrica de alumínio e/ou magnésio). Verifica-se um comportamento estável nas lâminas octaédricas, em que o alumínio está em coordenação com 2 átomos de oxigénio e 4 hidroxilos OH. A desidroxilação (processo que consiste na perda dos hidroxilos OH, que se agrupam dois a dois, libertando uma molécula de água e deixando no seu lugar um oxigénio) e a concomitante alteração da coordenação do alumínio que passa a tetraédrica (maioria) e pentaédrica (principal) ocorrem ao aquecer o caulino entre 500 e 900 °C durante um período de tempo suficientemente longo. A reacção básica é a seguinte (Pinto, 2004, 2006):



Podem ser obtidos metacaulinos de diversas características, consoante a composição química e mineralógica do caulino que lhe dá origem. Destas características destacam-se o grau de finura, maior ou menor, superfície específica, que também pode ser maior ou menor, e a cor que apresenta, que pode ser branca, creme ou levemente rosada (Pinto, 2004, 2006).

Segundo Davidovits (1999a), a desidroxilação do caulino tem de ser promovida acima dos 600 e abaixo dos 950 °C. De facto, até aos 450-500 °C a reacção é reversível, ou seja, se se adicionar água ao produto formado a hidratação do caulino é obtida novamente. Ao invés, para valores superiores de temperatura, verifica-se a irreversibilidade da reacção pois o metacaulino já é um produto perfeitamente definido (Pinto, 2004, 2006).

Para temperaturas inferiores a 600 °C a geopolimerização não é conseguida de modo satisfatório, uma vez que existe um défice de coordenação do alumínio. Para altas temperaturas, nas proximidades dos 950 °C, começam a gerar-se fases de cristalização (com a formação de γ -alumina, mulite e cristobalite) que alteram de modo significativo o carácter amorfo do material, e logo a sua capacidade de combinação química. Sendo que a temperatura ideal se situa nos 750 °C, torna-se importante determinar experimentalmente o tempo mínimo de tratamento que é necessário para garantir a desidroxilação e a alteração da coordenação do alumínio. Para tal há que recorrer a diversas técnicas de pesquisa estrutural mais adaptadas a estes materiais, nomeadamente a Espectroscopia de Infravermelhos (EIV) e a Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Após a desidroxilação o metacaulino adquire, assim, uma estrutura marcadamente amorfa e um potencial de reactividade muito pronunciado (Pinto, 2004, 2006).

Pode afirmar-se, de um modo necessariamente simples mas esclarecedor, que em termos práticos a reacção de activação alcalina se traduz por um processo de policondensação (síntese polimérica) em que os tetraedros de SiO_4 e AlO_4 se ligam alternadamente entre si, compartilhando todos os oxigénios. O excesso de cargas negativas decorrente da alteração da coordenação do alumínio com o oxigénio é compensado pelos iões alcalinos (K^+ e Na^+) que actuam como agentes formadores da estrutura. Além disso estes iões também são os componentes que determinam as propriedades ligantes (Pinto, 2004, 2006).

2.2.3 Química dos Sistemas Geopoliméricos

Tal como referido anteriormente, em 1978 Davidovits apercebeu-se das semelhanças das condições hidrotérmicas que governam a síntese dos plásticos fenólicos (orgânicos) por um lado, e dos minerais feldspatóides e zeólitos, por outro. Ambos os processos requerem valores altos de pH, elevada concentração alcalina, pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 150 °C. Partindo destas semelhanças, Davidovits desenvolveu um programa experimental de investigação que levou à formulação de compostos inorgânicos de base polimérica, obtendo

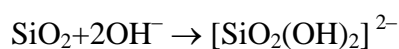
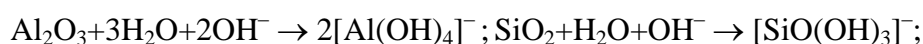
produtos com assinaláveis propriedades cimentícias e elevadas condições de estabilidade. Designou esses produtos como “geopolímeros” e postulou uma nomenclatura para os classificar e justificar do ponto de vista da sua estrutura química. Assim, produzindo a baixa temperatura materiais dotados de características similares a outros que existem na natureza, em particular os materiais zeolíticos e feldspatóides, Davidovits procurou mostrar como foi possível transferir para o domínio dos materiais inorgânicos, como as argilas, caulinites, escórias e aluminossilicatos em geral, os processos tecnológicos da polimerização orgânica: rigidez, resistência mecânica, inércia química e estabilidade (Pinto, 2004, 2006).

Davidovits sugeriu para a designação química dos geopolímeros o termo poli-sialatos, uma vez que os materiais de partida são aluminossilicatos. Sialato é uma abreviação para óxido aluminossilicato (Si-O-Al-O). A rede de sialatos é composta por aniões tetraédricos de sílica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligados alternadamente e compartilhando todos os oxigénios dos vértices, tal como ilustrado na Figura 2.2. Para equilibrar a carga eléctrica negativa do Al^{3+} existe a necessidade dos iões positivos estarem presentes na estrutura (nomeadamente Li^+ , K^+ , Na^+ , H_3O^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+). O Al^{3+} presente na mistura encontra-se em coordenação tetraédrica; após desidroxilação o alumínio passa de coordenação 6 (octaédrica) para 4 (tetraédrica). Assim, a estrutura torna-se electricamente neutra. A fórmula empírica dos poli-sialatos é a seguinte (Torgal, 2007):



na qual M é um catião de potássio, ou de sódio ou de cálcio, n é o grau de policondensação, z um número inteiro (1, 2, 3 ou maior), originando diferentes tipos de poli-sialatos e w o grau de hidratação – ver Figura 2.3.

A dissolução de partículas sólidas de aluminossilicatos em solução alcalina orienta o processo inicial da reacção de activação alcalina. Nas reacções que se seguem, demonstra-se a dissolução e hidrólise de aluminossilicatos, após condições alcalinas. Para tal é tido em conta apenas o equilíbrio entre a carga e a massa (Severo et al, 2013):



Os geopolímeros transformam-se, policondensam e adoptam forma, endurecendo rapidamente a baixa temperatura (algumas horas a 30 °C, pouco minutos a 85 °C e apenas uns escassos segundos sob a acção de um micro-ondas) (Pinto, 2004, 2006).

A reacção baseada na capacidade de o alumínio induzir, por activação alcalina, alterações químicas e cristalográficas numa estrutura de matriz silicosa denomina-se de geo-síntese, manifestando-se em abundância na natureza. Consiste na transformação, num tempo muito

curto, de uma estrutura plana como é a da caulinite (um filo-silicato constituído por camadas tetra e octaédricas), numa estrutura reticulada espacial característica dos tecto-silicatos, em que os tetraedros de Si e Al se ligam alternadamente, partilhando todos os oxigénios. Este processo reverte as transformações estruturais experimentadas pelos feldspatos quando se degradam em argilas no conhecido processo da “caulinização” (Pinto, 2004, 2006).

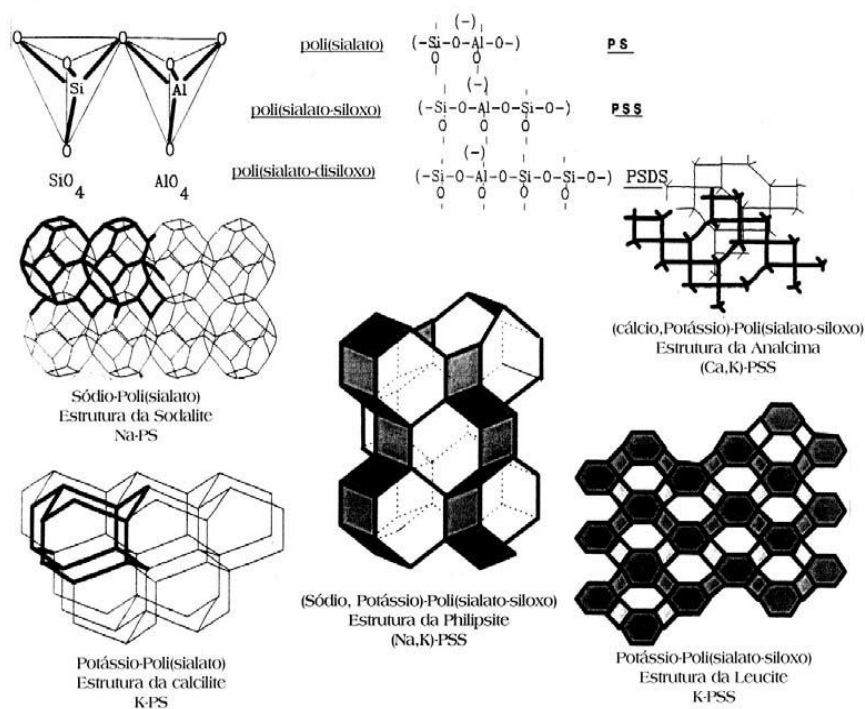


Figura 2.2 – Aspectos gerais e nomenclatura dos geopolímeros (Pinto, 2004, 2006).

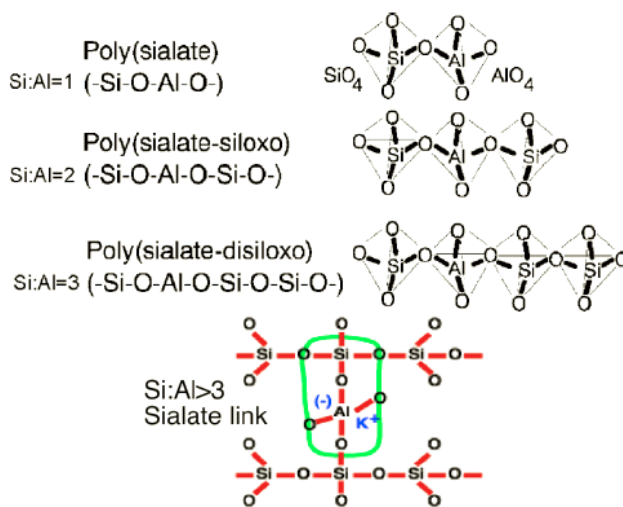


Figura 2.3 – Tipos de poli-sialatos (Torgal, 2007).

A geopolimerização é um fenómeno exotérmico que pode ser esquematizado como o resultado da policondensação de monómeros, ainda hipotéticos, designados por orto-sialatos. Actualmente apenas alguns orto-sialatos são utilizados na fabricação de materiais geopoliméricos, nomeadamente o sódio-poli-sialato (NA-PS), o potássio-polisialato (K-PS), o (sódio, potássio)-polisialato-silixo [(Na,K)-PSS] e o potássio-polisialato-silixo (K-PSS) são usados na fabricação de materiais geopoliméricos (Pinto, 2004, 2006).

Em apenas 20 segundos é possível produzir um sódio-poli-sialato cristalino, com a estrutura da sodalite, a partir da activação da caulinite (precursor geopolimérico) por uma solução alcalina de soda cáustica. Para tal é necessário garantir condições específicas de temperatura (100-150 °C) e de pressão (1-2 MPa) – ver Figura 2.4 (Pinto, 2004, 2006).

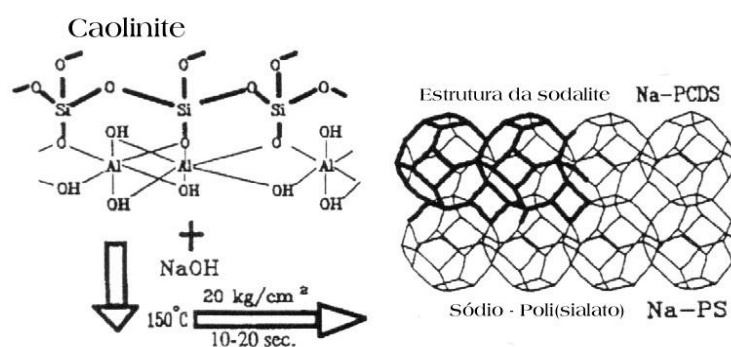


Figura 2.4 – Activação da caulinite (Pinto, 2004, 2006).

2.2.4 Importância da Incorporação de Alumínio nas Misturas

Na geopolimerização, um dos aspectos a ter em conta tem a ver com o mecanismo de endurecimento das pastas durante a geopolimerização. A solubilidade do silicato presente nas misturas por si só não é suficiente para criar um material endurecido. Por exemplo, quando as soluções de silicatos e aluminatos estáveis são postas em contacto, o gel da mistura resultante dos aluminossilicatos precipita para formar geopolímeros. Portanto, para pastas de aluminossilicatos de metais alcalinos puros, é importante a presença de alumínio que vai permitir que o processo químico de endurecimento se desenvolva. Apesar da ausência de estudos definitivos sobre como aumentar ou reduzir a disponibilidade de alumínio durante a geopolimerização, por exemplo, a partir de resíduos industriais, é importante saber seleccionar o activador e as matérias-primas que controlam a libertação de alumínio. Perante isto, os efeitos da selecção das matérias-primas, a temperatura de reacção, a fase de solução transitória, a razão Si/Al e a taxa de diluição podem ser incorporadas no silicato, no aluminato e nas espécies de aluminossilicatos na sua fase de solução. Assim, a quantidade de alumínio nos geopolímeros à base de cinzas volantes é importante (Duxson et al, 2006).

De facto, o desafio de produzir produtos geopoliméricos consistentes a partir de fontes de resíduos industriais, tais como cinzas volantes exige maior grau de caracterização do que é fornecido numa análise da composição elementar. Isto pode requerer pré-tratamento de matérias-primas (por exemplo, moagem fina, etc) e/ou utilização de combinações de matérias-primas de reactividade num sistema polimérico (Duxson et al, 2006).

2.2.5 Importância do Módulo de Finura dos Materiais nas Misturas

Alguns autores descobriram que a resistência mecânica de espécies activadas alcalinamente não aumenta muito quando o módulo de finura da escória de alto forno aumenta de 5300 para 6700 cm^2/g . Talling e Brandstetr (1989) concluíram que a resistência ideal ocorre para uma escória de módulo de finura 4000 cm^2/g . Para Wang et al (1994) o módulo de finura óptimo depende do tipo de escória e varia entre 4000 e 5500 cm^2/g . Granizo (1998) concluiu que o módulo de finura é o parâmetro mais importante ao estudar misturas de metacaulino activadas alcalinamente. Outros autores relataram um abaixamento de resistência mecânica quando o módulo de finura aumenta de 4500 para 9000 cm^2/g ao estudarem argamassas de escória activada alcalinamente. Também concluíram que entre os parâmetros em estudo, o módulo de finura é o menos relevante. Porém, estes resultados opõem-se aos obtidos por Brough e Atkinson (2002) que ao estudarem o mesmo tipo de misturas obtiveram um aumento de resistência mecânica de 65 para 100 *MPa* quando o módulo de finura aumenta de 3320 para 5500 cm^2/g . Outros autores obtiveram um aumento de resistência mecânica de 55 para 64 *MPa* quando o módulo de finura do metacaulino aumenta de 15,7 para 25,6 m^2/kg . Tal deve-se ao aumento do alumínio livre para reagir com o activador (Torgal et al, 2007).

Os resultados mostram comportamentos diferentes face ao módulo de finura dos materiais activados alcalinamente. Contudo, os materiais obtidos a partir dos aluminossilicatos são mais influenciados pelo aumento do módulo de finura (Torgal et al, 2007).

2.2.6 Ordem dos Constituintes da Mistura, Cura e Retracção

Alguns autores acreditam que a ordem ideal da mistura para pastas activadas alcalinamente é a que mistura primeiro os sólidos, e depois o activador que é previamente preparado e colocado em repouso por algum tempo. Pinto et al (2002) estudaram a activação alcalina de metacaulino confirmando que esta ordem de mistura leva a melhores resultados. Chang e Chiu (2003) referiram que a melhor mistura é a seguinte: primeiro mistura-se o metacaulino com o hidróxido de potássio, durante 10 minutos; em seguida adiciona-se o silicato de sódio e a escória e mistura-se durante 5 minutos; finalmente colocam-se as misturas em moldes e vibram-se durante 5 minutos (Torgal et al, 2007). A “quantidade” de vibração indicia que a

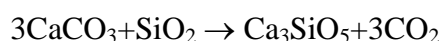
pasta é suficientemente viscosa para dificultar a extracção das bolhas de ar encerradas no seu interior.

Uma vez que os materiais obtidos por activação alcalina são muito sensíveis às condições de cura, que não sendo estas severas ou difíceis de garantir, devem assim ser respeitadas com muito rigor. Principalmente pelo facto de se dever tentar evitar a possibilidade de ocorrência de retracção que se constata estar associada à perda de água de hidratação. Mostra-se assim ser conveniente envolver os provetes num filme plástico do tipo polietileno aquando da amassadura e da respectiva colocação nos moldes, com o objectivo de eliminar qualquer hipótese de trocas de água com o meio envolvente (Pinto, 2004, 2006).

O processo de cura poderá ser acelerado com a temperatura, assim como o correspondente ganho de resistência. Facilmente se obtêm ao fim de 1 hora a 85 °C resistências superiores a 40 MPa, verificando-se com isso um aumento da retracção do material. Como forma de reduzir a retracção, é indispensável a utilização de areia na mistura, uma vez que a constituição de um esqueleto sólido permite encaixar parte das tensões devidas à contracção volumétrica, aumentando em consequência a coesão e a resistência mecânica do produto final. Em princípio, a utilização de materiais mais grosseiros, como sejam as britas, permitem obter resultados ainda melhores (Pinto, 2004, 2006).

2.3 Impactes Ambientais e Durabilidade dos Materiais Geopoliméricos

Na procura de materiais ligantes alternativos ao Cimento Portland Normal CPN, os quais se pretende que sejam estruturalmente competitivos e que apresentem melhor desempenho ambiental, encontram-se os ligantes obtidos por activação alcalina. Isto deve-se ao facto de o cimento Portland apresentar um baixo desempenho ambiental uma vez que no seu processo de produção ocorrem emissões de dióxido de carbono, CO₂, durante a descarbonização do calcário (CaCO₃), quando em contacto com materiais siliciosos a uma temperatura de aproximadamente 1450°C, de acordo com a seguinte reacção (Gartner, 2004):



Da equação advém que ao produzir-se 1 tonelada de CPN se liberta igualmente 1 tonelada de CO₂, de origem química, à qual se deve acrescentar ainda 0,39 toneladas de CO₂ devido ao consumo de combustíveis fósseis durante a sua produção. De forma simplista se pode constatar que durante a produção de 1 tonelada de cimento se liberta para a atmosfera mais do que 1 tonelada de CO₂ (Torgal e Jalali, 2010a).

No início do século XX, a nível mundial apenas se produziam 1200 milhões de toneladas por ano de CPN. Actualmente este valor aumentou para 2600 milhões de toneladas anuais, sendo

que se supõe que esse valor possa duplicar em apenas 40 anos, facto que agravará substancialmente os efeitos negativos das referidas emissões (Torgal e Jalali, 2009).

Com o objectivo de reduzir os níveis de emissões de CO₂ e o custo de produção de cimentos, actualmente são produzidos cimentos aditivados com subprodutos de características cimentícias, como as escórias e as cinzas volantes. Gielen (1997) refere que os cimentos com 25% de cinzas volantes na sua constituição emitem 0,67 toneladas de CO₂ por tonelada de cimento produzido. Sendo este valor ainda um pouco elevado, parece evidente não ser este o caminho mais indicado para a obtenção de reduções mais substanciais nas emissões de carbono geradas pela indústria do cimento. O desenvolvimento de materiais “mais amigos do ambiente” como os ligantes obtidos por activação alcalina parece ser uma solução mais eficaz na procura de reduções mais significativas (Torgal e Jalali, 2010).

2.3.1 Emissões de Carbono dos Ligantes Obtidos por Activação Alcalina

O primeiro investigador a pronunciar-se sobre as baixas emissões de CO₂ dos ligantes obtidos por activação alcalina foi Davidovits (1990, 1999b), referindo que por tonelada de ligante apenas se libertam 0,184 toneladas de CO₂ – (Tabela 2.2). Comparativamente ao CPN obtêm-se melhorias na ordem dos 370%. Deve-se encarar este valor com algumas reticências, uma vez que as emissões devidas ao activador silicato de potássio parecem ser muitíssimo baixas (Torgal, 2010a).

Tabela 2.1 – Emissões de CO₂ na produção de uma tonelada de cimento activado alcalinamente (Torgal e Jalali, 2010a).

Ingrediente	Tratamento térmico	Ton. CO ₂ /ton. Ingr.	CO ₂ por tonelada de ligante
SA07	800°C	0,17	0,095
Metacaulino	750°C	0,15	0,035
Escórias	-	-	-
Silicato de Potássio	1200°C	0,30	0,034
Energia de moagem	-	-	0,020
Total de emissões por tonelada de ligante activado alc.			0,184

Duxon et al (2007) refere que muito embora as emissões de CO₂ geradas durante a produção de Na₂O ascendem a 1 tonelada por tonelada, ainda assim a síntese dos ligantes obtidos por activação alcalina parecem implicar reduções substanciais relativamente ao CPN. Segundo aquele investigador podem ser obtidas reduções de 50 a 100%, sendo menores para os ligantes à base de metacaulino e maiores para as cinzas volantes, ou seja, para as matérias-primas que não necessitam de tratamento térmico. Ainda assim estes valores são bastante diferentes dos referidos por Davidovits (1999b) (Torgal e Jalali, 2010a).

Duxon e Van Deventer (2009) referem uma auditoria independente na Austrália, com o objectivo de comparar as emissões de CO₂ em ligantes activados alcalinamente, com as emissões de CPN. Apesar de este cimento ser composto de baixas emissões (0,67 ton./ton.), ainda assim foi possível obter reduções de CO₂ à volta dos 80%.

Efectuou-se uma análise do ciclo de vida dos ligantes obtidos por activação alcalina, levada a cabo por Weil et al (2009) referindo que são, essencialmente, o silicato de sódio e o hidróxido de sódio os responsáveis pela quase totalidade das libertações de CO₂ (Torgal, 2010a).

Estes autores verificaram uma redução de 70% nas emissões ao compararem betões de CPN e betões à base de ligantes activados alcalinamente, se projectados para a mesma classe de exposição ambiental, ou seja, para a mesma durabilidade. Esta redução confirma os valores apresentados por outros investigadores (Torgal, 2010a).

2.3.2 Resistência ao Ataque de Ácidos

Uma grande vantagem dos ligantes geopoliméricos (GP) sobre o CPN, e que tem sido referida por diversos investigadores é a resistência ao ataque por ácidos (Torgal e Jalali, 2010b).

Davidovits et al (1990) mencionam que ligantes activados alcalinamente imersos em soluções de 5% de ácido clorídrico e sulfúrico, durante 4 semanas, apresentam perdas de massa de 6 a 7%, enquanto que para betões à base de cimento Portland, imersos na mesma solução, essa perda é de 78 a 95% (Torgal e Jalali, 2010b).

Pinto (2004) utilizando uma solução de 5% de ácido sulfúrico e um tempo de imersão de 30 dias, refere que betões GP, à base de metacaulino perdem 13% da sua resistência, enquanto que os betões correntes à base de cimento Portland apresentam uma perda de 80%. A perda de massa é respectivamente de 3,32% e 20,7% (Torgal e Jalali, 2010b).

Gourley e Johnson (2005) mostram o desempenho de dois betões num ensaio cíclico de emersão em ácido sulfúrico, com pH de 1, conhecido como ensaio de Mississipi. Observa-se serem necessários apenas 80 ciclos, para que um betão corrente de CPN, com uma vida útil de 50 anos, perca 25% da sua massa. Para um betão GP, à base de escórias, o número equivalente de ciclos sobe para 1400, o que permite prever uma vida útil de 900 anos (Torgal e Jalali, 2010b).

Fernandez-Jimenez et al (2007) em estudos efectuados mais recentemente comparam o desempenho de ligantes GP com o de betões correntes de CPN quando imersos em ácido clorídrico de pH de 1, observando que mesmo após 90 dias de imersão os primeiros mantinham a sua integridade enquanto que os segundos logo após 56 dias de imersão se encontravam já bastante deteriorados (Torgal e Jalali, 2010b).

Torgal et al (2007) também observaram que ligantes GP quase não perdem massa quando imersos em ácidos. Já para betões correntes da classe C30/37 constataram que estes perdem grande parte da sua massa em apenas 24 horas de imersão – ver Figura 2.5 (Torgal e Jalali, 2010b).

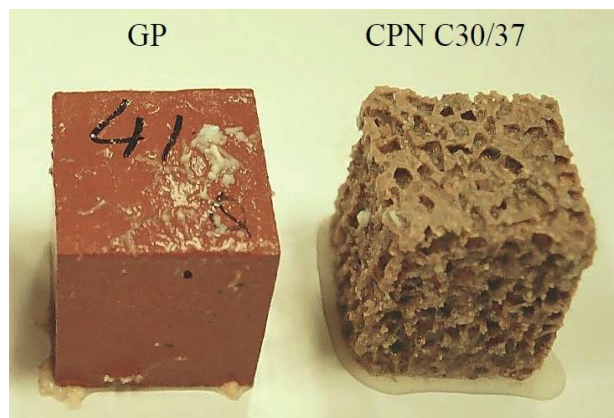


Figura 2.5 – Provetes após 24 horas de imersão em ácido nítrico (Torgal e Jalali, 2010b).

2.3.3 Resistência a Altas Temperaturas e ao Fogo

Os betões à base de CPN têm um fraco desempenho quando sujeitos a temperaturas médias, iniciando-se a sua desintegração para temperaturas pouco acima dos 300 °C. Os ligantes GP são termicamente mais estáveis. Alguns investigadores confirmam mesmo a estabilidade de ligantes à base de cinzas volantes, sob temperaturas de 1000 °C (Torgal e Jalali, 2010b).

Bortnovsky et al (2007) observaram um bom desempenho mecânico dos novos ligantes quando sujeitos a altas temperaturas. Para tal investigaram o desenvolvimento de ligantes à base de metacaulinos e resíduos de xisto. Verificam-se nalguns casos ganhos de resistência nos provetes GP para temperaturas de 1200 °C. No entanto, para os mesmos provetes, entre os 600 e os 1000 °C, observam-se ligeiras perdas de resistência (Torgal e Jalali, 2010b).

Kong et al (2008) concluíram que a razão Al : Si influencia directamente a resistência residual dos provetes GP de metacaulino e se esta se situar entre 1:1,5 e 1:1,7, estes provetes apresentam uma maior resistência residual sob temperaturas até aos 800°C (Torgal e Jalali, 2010b).

Krivenko e Guziy (2009) descobriram que ligantes activados alcalinamente apresentam um elevado desempenho na resistência ao fogo, sugerindo que este material é adequado para uso em obras com elevado risco de incêndio, como túneis e edifícios altos. Perná et al (2007), em conformidade com as normas da República Checa, concluíram que ligantes activados

alcalinamente podem ser utilizados como material anti-fogo durante um tempo de exposição de 120 minutos (Torgal et al, 2011).

2.3.4 Resistência ao Gelo-Degelo

Alguns autores analisaram a resistência de ligantes GP à base de escórias e resíduos de xisto, quando submetidos a ciclos de gelo-degelo, tendo chegado a bons resultados em termos de desempenho mecânico, mesmo após 100 ciclos (Torgal e Jalali, 2010b).

Dolezal et al (2007), após 150 ciclos de gelo-degelo observaram a perda de 30% de resistência em ligantes GP à base de cinzas volantes. Contudo, Fernandez-Jimenez e Palomo (2009), salientam que este desempenho não é linear, referindo que há casos na literatura de ligantes activados alcalinamente que apresentam um baixo desempenho quando submetidos a ciclos de gelo-degelo provavelmente devido à porosidade e à microestrutura do ligante. (Torgal e Jalali, 2010b).

2.3.5 Possibilidade de Ocorrência de Reacções Alcalis-Agregado

A reacção alcali-agregado é um processo químico que ocorre entre alguns minerais dos agregados, com os iões alcalinos (Na^+ e K^+) e hidroxilos (OH^-) que estão dissolvidos na solução dos poros do betão devido ao cimento, à água de amassadura, aos próprios agregados e aos materiais pozolânicos, entre outros (Torgal e Jalali, 2010b).

Alguns autores defendem que a reacção em causa não se deve apenas da reacção entre os alcalis e os agregados mas necessita também que iões Ca^{2+} estejam presentes, que são obtidos através dos compostos da pasta de cimento, a Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Torgal e Jalali, 2010b e Benal et al, 2011).

Ao estudar ligantes GP e de CPN, no ensaio de variação dimensional de barra de argamassa (ASTM 227), contendo agregados cuja reactividade se pretende avaliar, Davidovits (1991) refere reacções no primeiro caso e expansões muito significativas no segundo. Fernandez-Jimenez e Puertas (2002) observaram expansões em ligantes GP às obtidas com ligantes à base de CPN. Mais tarde Fernandez-Jimenez e Palomo (2009) explicaram que a baixa expansão deve ser devida à falta de cálcio nos ligantes GP. (Torgal e Jalali, 2010b).

Mais recentemente, outros autores ao efectuarem o ensaio de expansão acelerado previsto na ASTM C1260-94, analisaram a expansão de provetes de ligantes GP obtendo valores de expansão inferiores a 0,1% (Torgal e Jalali, 2010b).

2.3.6 Reaproveitamento de Subprodutos Industriais e de Resíduos de Minas

Enquanto que a produção de CPN implica forçosamente a extracção de matérias-primas não renováveis (argilas e calcários), sendo que a incorporação de subprodutos industriais como as cinzas volantes e escórias no seu fabrico se processa a níveis pouco significativos, já os ligantes obtidos por activação alcalina podem ser sintetizados unicamente a partir da mistura dos activadores com subprodutos industriais (cinzas e escórias) ou mesmo resíduos minerais aluminossilicatados. (Torgal e Jalali, 2010b).

No caso de Portugal, 57% dos 30 milhões de toneladas de resíduos industriais produzidos anualmente advém de minas e pedreiras. Perante isto, Torgal (2007) estudou o reaproveitamento de lamas residuais das Minas da Panasqueira em ligantes activados alcalinamente. No decorrer destas investigações, Torgal conseguiu sintetizar um ligante activado alcalinamente cujas propriedades apresentadas tinham as vantagens de permitir obter elevadas resistências iniciais, baixa absorção e elevada durabilidade (Torgal e Jalali, 2010b).

2.3.7 Aspectos Económicos Destes Materiais

Aponta-se como sendo uma das maiores desvantagens dos betões à base de ligantes geopoliméricos o facto de apresentarem um custo superior aos betões à base de CPN. No entanto, não existem estudos que expliquem as diferenças entre aqueles dois tipos de ligantes e como em futuras investigações, se possam alcançar reduções de preço significativas. Uma nova forma de contabilização do custo dos materiais teve início com a entrada em vigor do comércio de emissões de carbono, em Janeiro de 2005, no qual se passou a embutir o seu custo ambiental, beneficiando os materiais menos poluentes e prejudicando os mais emissivos (Torgal, 2005).

Torgal et al (2005) estudaram alguns cenários, em que estimaram a viabilidade económica de betões à base de ligantes geopoliméricos face aos betões correntes. Para isso, analisaram 4 tipos de betão. Dois deles são, geopoliméricos: GA – constituído por agregados, areia, metacaulino e activador composto por hidróxido de sódio e silicato de sódio; e M9 – constituído por agregados, cinzas volantes e activador composto por hidróxido de sódio e silicato de sódio. Os restantes 2 são betões à base de CPN: um é composto por cimento do tipo I da classe 42,5, com substituição de 60% de cimento por cinzas volantes CV60; e o outro é um betão corrente da classe C20/25, à base de cimento do tipo II da classe 32,5 PPC (Torgal, 2005).

Fazendo uma análise comparativa, a partir do custo de todos os materiais que constituem estes betões, constata-se que, por m³, os betões de base geopolimérica são bastante mais caros que os de CPN. Esta conclusão reside fundamentalmente no custo dos activadores alcalinos, sendo

por isso óbvio que a tentativa de baixar o custo destes betões passe por uma redução do custo destes activadores (quantidade de activador e/ou da concentração da molaridade do hidróxido de sódio a usar nas misturas. No domínio dos ligantes geopoliméricos, as investigações actuais incidem bastante sobre a questão dos activadores, procurando melhorar o desempenho dos existentes, quer em termos das suas propriedades quer em termos do seu custo, através de melhorias em termos de economia da sua produção. Já em termos de custos por MPa, o estudo com base na resistência à compressão aos 28 dias mostrou que os cimentos à base de CPN apenas são ligeiramente mais baratos do que os betões de base geopolimérica. Por outro lado, a utilização de betões com resistências superiores às resistências tradicionais, permitem reduções consideráveis do consumo de material. Hegger et al (1997) referem que se a capacidade resistente aumentar 3 vezes se conseguem obter reduções de 50% no consumo de aço em pilares e de 33% no consumo de betão, por redução da secção (Torgal, 2005).

Em suma, devido ao baixo custo do cimento Portland, os betões correntes são materiais com custos extremamente competitivos. O facto de recentemente ter entrado em vigor o mercado de emissões de carbono, aliado ao alto nível de emissões de CO₂ do cimento Portland durante a sua produção, levará a que a médio prazo o seu custo venha a aumentar, reduzindo a sua competitividade em relação ao aparecimento de ligantes geopoliméricos, mais amigos do ambiente. Importante é também o factor escala na produção de cimento, que constitui ainda um parâmetro não explorado ao nível dos betões GP (Torgal, 2005).

2.4 Durabilidade das Estruturas de Betão/de Geopolímeros

Um material de construção, e em particular os ligantes, só pode ser considerado durável, quando tiver a capacidade de manter, ao longo da sua vida útil, a resistência às acções previstas e a sua integridade estrutural, mesmo após ter sido sujeito a fenómenos de degradação mecânicos, físicos e químicos quer por acção ambiental, quer por intervenção humana. Tem-se hoje em dia o conhecimento de que bastantes estruturas executadas com betões à base de cimento Portland apresentam uma vida útil consideravelmente curta, condicionando o seu uso (Torgal e Jalali, 2010c).

São muitos os casos de deteriorização precoce de estruturas de betão armado. Face a este problema, vários autores têm estudado a durabilidade destas estruturas. Gjorv (1994) faz referência a um estudo sobre pontes construídas na Noruega após 1970 em que 25% apresentavam deterioração por corrosão das armaduras (Torgal e Jalali, 2010c). Mehta (1991) indica um caso de deterioração de estacas, apenas 12 anos após a sua construção. Faz também referência a um caso de um túnel no Dubai que, concluído em 1975, teve de ser completamente reparado em 1986. Já na União Europeia, cerca de 84 mil pontes de betão armado necessitam de manutenção, reparação e fortalecimento. Muitas das estruturas

degradadas foram construídas décadas atrás, quando era dada pouca importância aos problemas da durabilidade. A importância da durabilidade, no contexto da experiência da construção e dos materiais de construção, foi justamente colocada por Mora (2007), quando afirmou que o aumento da durabilidade do betão de 50 para 500 anos significaria uma redução do seu impacto ambiental por um factor de 10. Materiais com baixa durabilidade requerem manutenção frequente e operações de conservação, ou mesmo a sua substituição integral, tendo associado o consumo de matérias-primas e energia. Neste contexto, também é deveras importante avaliar se os materiais de reparação actuais são eficazes na resposta às necessidades concretas de reabilitação das infra-estruturas. Posto isto, e após os resultados de pesquisa de Davidovits, as investigações no campo dos geopolímeros tiveram um aumento exponencial.

São poucos os estudos no campo dos geopolímeros que abordam a reabilitação de estruturas de betão deterioradas. Balaguru (2002) estudou o uso de geopolímeros como material de revestimento de protecção para as infra-estruturas de transporte. Outras investigações mostraram que os revestimentos geopoliméricos são duráveis, mesmo em condições adversas, dando um exemplo de aplicação de revestimento geopolimérico sob condições de exposição de água salgada, em Rhode Island, com 9 anos de idade – ver Figura 2.6. Mais recentemente, Zhang et al (2010) referiram que o uso de geopolímeros para revestir a superfície do betão pode ser uma técnica mais eficaz do que os polímeros orgânicos utilizados até então. Ao contrário de revestimentos orgânicos, os revestimentos geopoliméricos são permeáveis à pressão da água e portanto não descascam a partir da superfície principal (Torgal et al, 2012).

Em suma, apesar de ser necessário desenvolver novas investigações relacionadas com o uso de geopolímeros no campo da reabilitação de infra-estruturas de betão, verificam-se contudo diversas potencialidades: capacidades estruturais; elevadas capacidades protectoras; estabilidade a altas temperaturas, etc (Torgal et al, 2012).



Figura 2.6 – Betão revestido com GP após exposição à água salgada (Torgal et al, 2012).

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS DE ENSAIO

Este capítulo compreende o estudo e a 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 e no comportamento mecânico dos geopolímeros.

São considerados e caracterizados os seguintes materiais: metacaulino, areia e activadores alcalinos.

Relativamente ao metacaulino é apresentada a sua composição química, análise granulométrica e outras características físicas relevantes; Para a areia é indicada a sua composição química, a sua curva granulométrica e a densidade das suas partículas sólidas; No que diz respeito aos activadores alcalinos são apresentados os seus constituintes básicos, a sua composição química e demais propriedades relevantes.

Por fim são referidas as composições das argamassas (geopoliméricos e de cimento Portland) que serão utilizadas, bem como os procedimentos de ensaio a que se vai recorrer para a concretização do trabalho, o qual consiste na determinação do comportamento mecânico dos produtos geopoliméricos obtidos. Tal como foi dito anteriormente, interessa caracterizar a evolução temporal destas características, bem como considerar diferentes composições de activador.

3.1 Caracterização dos Materiais

3.1.1 Metacaulino

O metacaulino utilizado neste trabalho, denominado por “MetaMAx® HRM” (Engelhard, 2002), foi fornecido pela empresa americana “Engelhard”. Trata-se de um metacaulino de alta reactividade. Face a outros metacaulinos comercializados, o metacaulino de alta reactividade é mais fino, apresenta maior densidade e contém um teor mais elevado de aluminossilicatos.

O metacaulino é um pó branco, tal como se pode visualizar na Figura 3.1, que não escurece numa mistura de agregados, ao contrário da maioria dos materiais pozolânicos altamente reactivos, tal como acontece por exemplo no betão de cimento. Esta característica faz com

que este material seja ideal para ser utilizado em locais onde o aspecto visual seja determinante. Prevê-se que a cor possa ser ainda alterada recorrendo a corantes. Além disso, este produto pode ser utilizado como alternativa à sílica de fumos em betões de alto desempenho uma vez que permite obter misturas mais fáceis de manusear e de melhor acabamento. O metacaulino pode ainda ser adicionado a misturas que contêm cinzas volantes e assim melhorar o desempenho de sistemas à base de cimento (Engelhard, 2002).

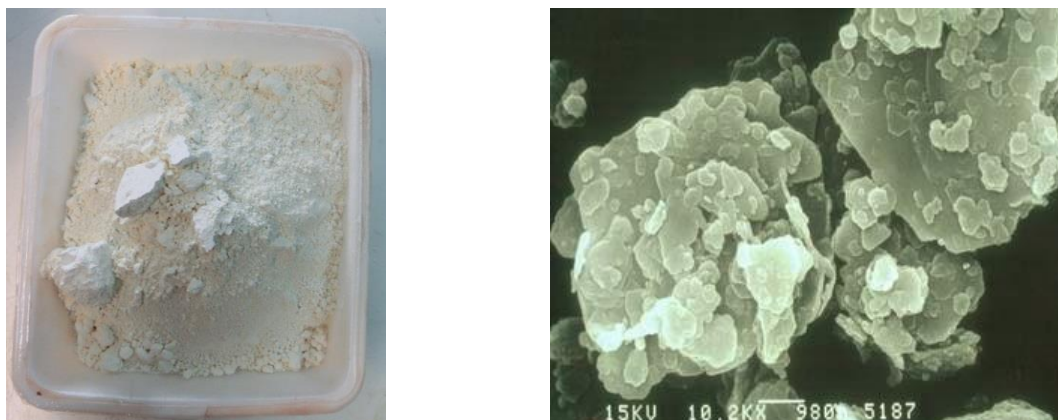


Figura 3.1 – Metacaulino tipo utilizado nas misturas (esquerda) e morfologia das partículas de metacaulino (direita) (Engelhard, 2012).

Outro aspecto importante a ter em conta consiste no facto de o fabrico deste material envolver cerca de 90% a menos de emissões de dióxido de carbono quando comparado com o cimento Portland, contribuindo assim para uma melhoria do meio ambiente desde que seja garantida qualidades mecânicas equivalentes (Engelhard, 2002).

Neste trabalho, a escolha deste material permitiu a obtenção de geopolímeros com características mecânicas e de resistência apropriadas.

Com o objectivo de avaliar a constituição química deste material, foi realizada uma análise elementar que indicou como principais constituintes deste composto a sílica e a alumina. Na Tabela 3.1 apresentam-se os principais elementos do metacaulino. Na Tabela 3.2 indica-se a granulometria.

Tabela 3.1 – Composição química do metacaulino.

Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	FeO
Percentagem	57	36,97	0,15	2,73	0,40	1,26	0,42	0,54	0,36

Tabela 3.2 – Granulometria do metacaulino (Engelhard, 2012).

Diâmetro [μm]	10	8	6	5	4	3	2	1.5	1	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2
[% de passado]	99	97	93	89	84	77	66	57	43	34	21	14	7	3	0

A massa volúmica do metacaulino é $\gamma_{met} = 0,32 \text{ kN/m}^3$, a dimensão média das partículas $D = 1,2 \mu\text{m}$ e a superfície específica $A = 13 \text{ m}^2/\text{g}$. Na Figura 3.1 apresenta-se uma foto ampliada, onde se pode visualizar a morfologia em lascas das partículas do metacaulino.

3.1.2 Areia

Neste trabalho foi usada uma areia recolhida na cidade de Coimbra, junto ao nó da auto-estrada da Figueira-da-Foz, aquando de umas obras realizadas na zona – Figura 3.2.



Figura 3.2 – Imagens macro (esquerda) e micro (direita) da areia usada nas misturas.

De forma a caracterizar e a classificar esta areia, foram realizados ensaios com procedimentos normalizados. De seguida apresentam-se as características da areia.

Na Tabela 3.3 apresenta-se a composição elementar da areia. Acredita-se que o óxido de silício (SiO_2) e o óxido de alumínio (Al_2O_3) não interfiram nas misturas realizadas. Da análise granulométrica, realizada de acordo com a Especificação do LNEC E 196 – 1966, a partir de uma pequena amostra de agregado, na qual se realizou um ensaio de peneiração seguido de sedimentação, foram retirados os resultados indicados na Tabela 3.4 e Figura 3.3. A densidade das partículas da areia é de $\gamma_{areia} = 2,64 \text{ kN/m}^3$.

Tabela 3.3 – Composição elementar da areia.

Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	Cl
Percentagem	85,16	6,67	4,79	1,51	0,46	0,37	0,33	0,31	0,26	0,06

Tabela 3.4 – Granulometria da areia.

Diâmetro [mm]	19	9.51	4.75	2	0.85	0.425	0.25	0.106	0.075
Acumulado de material que passa [%]	100	100	100	100	64,17	32,13	11,99	4,70	3,81
Diâmetro [mm]	0.059	0.042	0.027	0.015	0.011	0.008	0.003	0.002	0.001
Acumulado de material que passa [%]	3,07	2,37	1,68	1,68	1,68	1,68	1,89	1,61	1,40

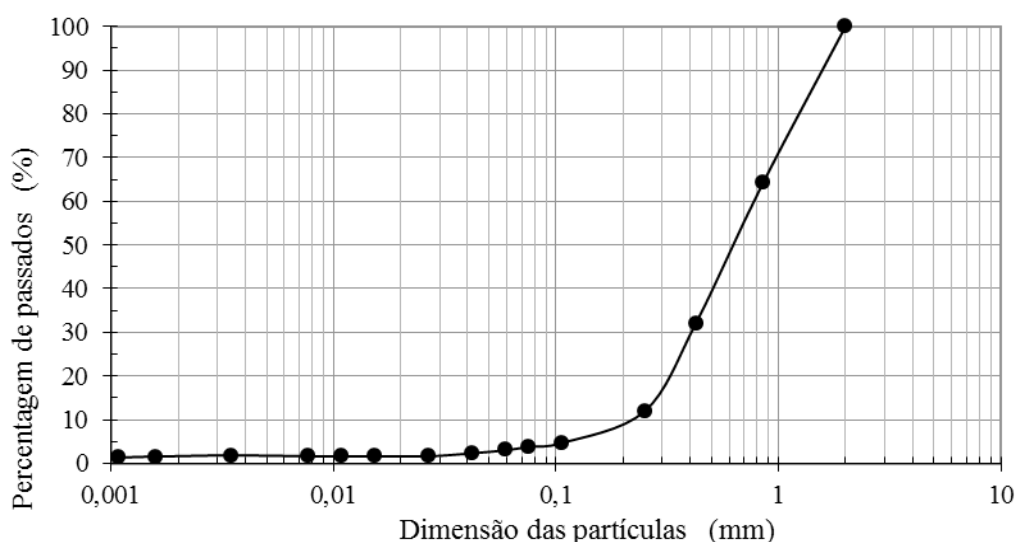


Figura 3.3 – Granulometria da areia.

3.1.3 Activador

Tal como o nome indica, os activadores alcalinos são obtidos através da utilização de metais alcalinos, como sejam o sódio e o potássio. Dentro de um conjunto relativamente vasto de activadores alcalinos, podem destacar-se dois tipos básicos de activadores: os simples e os compostos. Por activador simples considera-se um activador constituído por apenas uma entidade química; por exemplo, 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.

Ao longo deste trabalho foi usado um activador composto resultante da combinação, em proporções adequadas, do activador composto Hidróxido de Sódio (NaOH) com Silicato de Sódio (NaSiO₄). Segundo A. Pinto (2004), as pastas activadas com activadores simples são muito plásticas mas pouco trabalháveis devido à elevada viscosidade do activador, verificando-se um aumento considerável da viscosidade quando se aumenta a concentração de hidróxido. Os activadores compostos são ligeiramente menos viscosos e consequentemente será de esperar uma melhor trabalhabilidade do geopolímero. Poder-se-ia alternativamente ter utilizado um activador composto por Hidróxido de Potássio (KOH) com Silicato de Sódio (NaSiO₄), que permitiria, em princípio, obter resultados da mesma ordem de grandeza, tal como foi descrito no Capítulo 2 e estudado por Alton e Erdogan (2012). Ou simplesmente, o Silicato de Sódio poderia ser suficiente, dependendo da temperatura de cura a que os provetes estivessem sujeitos.

O activador simples Hidróxido de Sódio é preparado a partir da Soda Cáustica, misturando-se com água. Segundo Granizo (1998), a concentração molal 12M de Hidróxido de Sódio é a menor concentração capaz de promover a reacção alcalina. Já Davidovits (1999) sugere que 20M é a concentração máxima a partir da qual se deixa de registar a reacção alcalina. Neste trabalho, a Soda Cáustica foi misturada na proporção adequada para se garantir uma concentração molal de 12,5M. Pretendeu-se desta forma, assegurar a ocorrência da reacção alcalina com a menor concentração de Hidróxido, com vista a obter uma pasta o mais trabalhável possível. Cumprindo-se com os limites aconselhados pelos investigadores, a concentração utilizada parece constituir uma boa base de partida para este trabalho.

De forma a apreciar o nível de resultados obtidos com materiais correntes e sem um grau de pureza muito elevado, os reagentes alcalinos usados na reacção de geopolimerização foram os que se encontram comercialmente: Soda Cáustica, em palhetas e Silicato de Sódio D40 fornecidos pela empresa “Sociedade Portuense de Drogas, S.A – S.P.D” (Gondomar).

3.2 Composição das Argamassas

Tal como referido anteriormente, pretende-se neste trabalho avaliar a influência de diversos parâmetros em algumas características mecânicas das misturas geopoliméricas. Neste contexto, serão estudadas várias composições de argamassas geopoliméricas e de cimento Portland.

As argamassas de geopolímeros obedecerão a uma formulação muito simples, sem obediência a nenhum procedimento granulométrico. A composição das argamassas é doseada consoante a proporção em que os activadores se misturam, sendo a composição básica das argamassas doseada ao traço 1:2 (hidróxido:silicato). De composição para composição a quantidade de ligante (metacaulino) e de agregado (areia) é mantida. Na Tabela 3.5 apresenta-se a

composição base destas argamassas. Esta composição permitia a construção de 6 provetes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$.

Tabela 3.5 – Composição base das argamassas geopoliméricas.

Traço mistura	Metacaulino	Areia	Activador	Hidróxido	Silicato
1:2	750 g	1875 g	900 g	300 g	600 g

Nas 8 composições em que se variou a concentração relativa dos activadores, Hidróxido de Sódio e Silicato de Sódio, foram usados os componentes que se apresentam na Tabela 3.6.

De referir que face à mistura base das argamassas geopoliméricas, pensou-se inicialmente em definir o traço das misturas mantendo a quantidade de Hidróxido de Sódio, alterando portanto a quantidade de Silicato de Sódio, ou seja, alterando a quantidade global do activador composto. Tendo-se percebido que esta lógica não é adequada, tanto mais que se constatou que a quantidade de activador composto seria suficiente para garantir a trabalhabilidade mínima de todas as misturas, considerou-se, numa segunda fase, outras misturas nas quais foi-se alterando as quantidades relativas dos dois activadores, mantendo a quantidade global do activador composto. Assim as primeiras misturas, as Misturas A, terão quantidades globais de activador diferentes de 900 g, enquanto que para as restantes, Misturas B, essa quantidade é mantida.

Tabela 3.6 – Composições alternativas das argamassas geopoliméricas.

Misturas	Traço mistura	Metacaulino	Areia	Activador	Hidróxido	Silicato
A	1:1,5	750 g	1875 g	750 g	300 g	450 g
A	1:2,5	750 g	1875 g	1050 g	300 g	750 g
B	1:1	750 g	1875 g	900 g	450 g	450 g
B	1:1,5	750 g	1875 g	900 g	360 g	540 g
B	1:1,75	750 g	1875 g	900 g	327 g	573 g
B	1:2,25	750 g	1875 g	900 g	277 g	623 g
B	1:2,5	750 g	1875 g	900 g	257 g	643 g
B	1:4	750 g	1875 g	900 g	180 g	720 g

Com o intuito de comparar as propriedades mecânicas obtidas para os produtos geopoliméricos procedeu-se também à realização de provetes e cubos à base de Cimento Portland.

Pretendia-se obter uma argamassa com características resistentes semelhantes a um C30/37. Para isso utilizou-se cimento da classe 42,5R, fornecido pela fabricante “Secil”, e utilizou-se a mesma areia dos provetes geopoliméricos. Na Tabela 3.7 apresenta-se a composição da argamassa de Cimento Portland. Importa salientar que não foi utilizado qualquer aditivo; plastificante ou superplastificante.

Tabela 3.7 – Composição da argamassa de Cimento Portland.

Cimento	Areia	Água
9 kg	39,9 kg	6 kg

3.3 Procedimentos de Ensaio

A análise da influência de alguns parâmetros das misturas será realizada com base nos resultados obtidos em ensaios, cujo propósito consiste em avaliar as características mecânicas. Assim serão calculados: o módulo de elasticidade E ; a extensão de tracção ε_t e a tensão de rotura à tracção σ_t ; e a tensão de rotura à compressão σ_c .

Os ensaios que permitem obter estes parâmetros são respectivamente o ensaio de tracção por flexão em fase elástica, o ensaio de rotura à tracção por flexão e o ensaio de rotura à compressão.

O estudo a efectuar seguirá, sempre que possível, a norma NP EN 196-1. Esta norma descreve um método de determinação das resistências à flexão e à compressão de argamassas de cimento e estipula a utilização de provetes prismáticos $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$. Primeiramente efectua-se o ensaio de tracção por flexão em fase elástica que visa avaliar o módulo de elasticidade em fase elástica, ou seja, trata-se de um ensaio não destrutivo que não inutiliza os provetes para os ensaios subsequentes. De seguida os provetes deverão ser submetidos a dois ensaios, um de rotura por flexão e, com os dois prismas resultantes, um de rotura por compressão. Este modo de procedimento permite a utilização de provetes mais pequenos, o que na prática se pode traduzir numa alternativa mais eficaz, já que permite que os mesmos provetes sejam utilizados em 2 ensaios distintos.

Além desta norma também será seguida a norma NP EN 12390 que regulamenta os ensaios de resistência de provetes de betão. Com base nesta norma serão feitos ensaios de rotura à compressão em provetes cúbicos com $15 \times 15 \times 15 \text{ cm}^3$ de argamassa de cimento com a finalidade de confrontar os resultados determinados pela metodologia descrita na norma NP EN 196-1.

3.3.1 Preparação dos Provetes

Definida a composição das argamassas e reunidos os materiais e equipamentos necessários à preparação dos provetes, dar-se-á início ao processo de amassadura. A amassadura é um processo que é realizado mecanicamente, utilizando-se para o efeito a misturadora da Figura 3.5, com as dimensões e características especificadas na norma NP EN 196-1. Assim, mistura-se parte do metacaulino com o agregado, e à medida que se adiciona o activador composto, acrescenta-se o restante metacaulino. Após estar concluído este processo de amassadura, a argamassa resultante será colocada em moldes metálicos de prismas $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$, tal como indicado na Figura 3.4, onde é compactada, tal como sugere a mesma norma. O processo de compactação foi efectuado dando pequenas pancadas nos moldes com o auxílio de um martelo. Na Figura 3.5 mostra-se a relativa viscosidade da pasta na betonagem e a compactação dos provetes. Por fim efectua-se o alisamento da superfície superior das argamassas que são tapadas com película aderente. Tal como exposto no Capítulo 2, constata-se que este procedimento vai ao encontro de Pinto et al (2002), o qual referiu ser adequada esta ordem de mistura. No entanto mistura primeiro todo o metacaulino com o agregado e por fim é que acrescenta o activador. Por outro lado, contraria Chang e Chui (2003), os quais mencionaram ser preferível misturar inicialmente o metacaulino com o hidróxido de sódio, e por fim adicionar o silicato de sódio. De acordo com o referido por Pinto (2004, 2006), mostra-se conveniente envolver os provetes com plástico para tentar evitar a ocorrência de retracção do material associada à perda de água por hidratação, tal como se procedeu.

A desmoldagem dos provetes é efectuada de acordo com o tipo de argamassa, garantindo-se presa suficiente para ser desmoldada. Este processo é efectuado cerca de 2 a 7 dias após a sua preparação. Na Figura 3.6 mostram-se duas fases do processo de desmoldagem.



Figura 3.4 – Misturadora da amassadura (esquerda) e moldes (direita).



Figura 3.5 – Betonagem e compactação dos provetes.

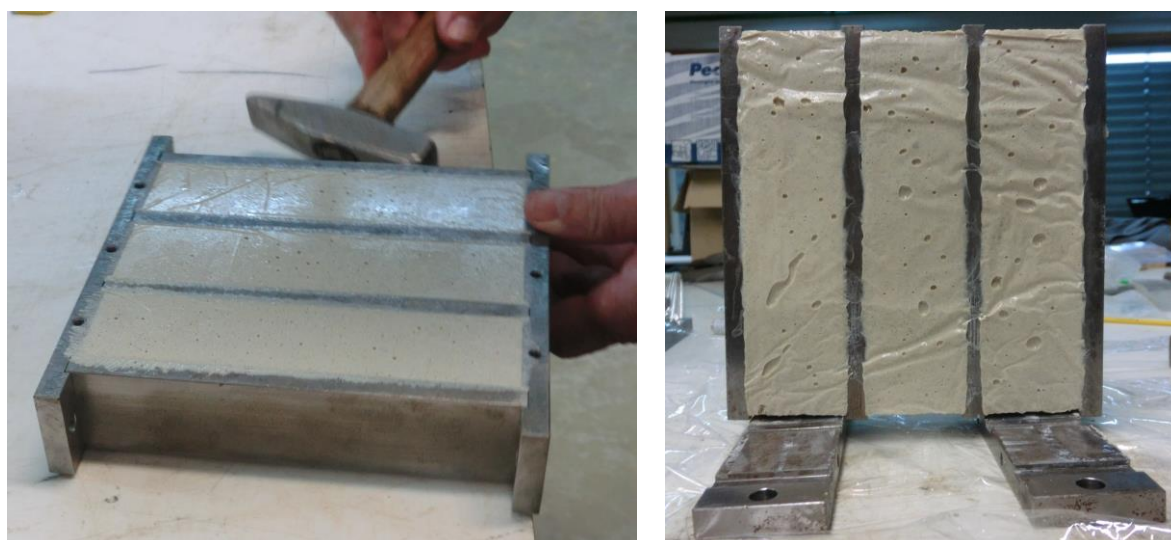


Figura 3.6 – Desmoldagem dos provetes.

Apresenta-se em anexo uma Tabela com as características geométricas, os pesos e a massa volúmica dos provetes. Relativamente à densidade fez-se o cálculo da média e do desvio padrão, os quais permitem avaliar a qualidade dos provetes e o seu impacto nos resultados. Por exemplo, para as Misturas B a média foi de $2,0 \text{ g/cm}^3$ e o desvio de $0,2 \text{ g/cm}^3$. Já em relação à argamassa de cimento Portland, a média foi de $2,1 \text{ g/cm}^3$ e o desvio de $0,1 \text{ g/cm}^3$. Estes valores evidenciam uma boa qualidade dos provetes e a possibilidade de se compararem os resultados directamente. Por fim resta referir que, de todos os provetes ensaiados, 12 foram ignorados por deficiências, todos das Misturas B, (do M25 ao M36 correspondentes aos traços 1:1,5 e 1:2,5).

3.3.2 Ensaio de Tracção por Flexão em Fase Elástica

O ensaio de tracção por flexão em fase elástica é realizado com o intuito de determinar o módulo de elasticidade inicial E_0 dos provetes. Para a sua determinação, e uma vez que o ensaio é realizado em fase elástica, recorre-se à Lei de Hooke ($\sigma = \varepsilon.E$). A tensão σ está relacionada com a carga aplicada no provete, enquanto que a extensão ε é avaliada recorrendo a um extensómetro previamente colado no centro da faceta inferior dos provetes, tal como é ilustrado na Figura 3.7.



Figura 3.7 – Provete instrumentado com extensómetro (esquerda) e DataLogger (direita).

Uma vez que a determinação do módulo de elasticidade não é prevista pela NP EN 196-1, o procedimento geral sugerido pela norma terá de ser adaptado.

Adoptar-se-á o modelo de carga apresentado na norma NP EN 12390-5, indicado na Figura 3.8, no qual os provetes são submetidos a um momento flector por aplicação de duas cargas $F/2$ colocadas a terços do vão. A Norma NP EN 196-1, que considera um modelo de carregamento com carga única no ponto central do provete, não garante uma zona de extensões aproximadamente constantes onde seja possível instalar o extensómetro integralmente, pelo que não permite a medição da extensão.

O ensaio consiste na aplicação, de forma manual, de cargas verticais, com incrementos de 20 N , com recurso a pesos normalizados, registando-se a extensão para cada carregamento aplicado. A medição das extensões na faceta inferior dos provetes é realizada no DataLogger – Figura 3.7. Na Figura 3.9 pode visualizar-se o esquema de ensaio.

São efectuados 4 ciclos de carga/descarga em fase elástica, aplicando-se aos provetes uma carga máxima de 80 N . O ciclo de carga/descarga permite verificar se o ensaio está a ser realizado em fase elástica, isto é, se existiram plastificações. Os 4 ciclos permitem eliminar eventuais desvios nas leituras. A carga máxima aplicada deve estar no domínio do regime elástico do provete. Para o efeito considerou-se um limite não superior a 10% da carga máxima previsível.

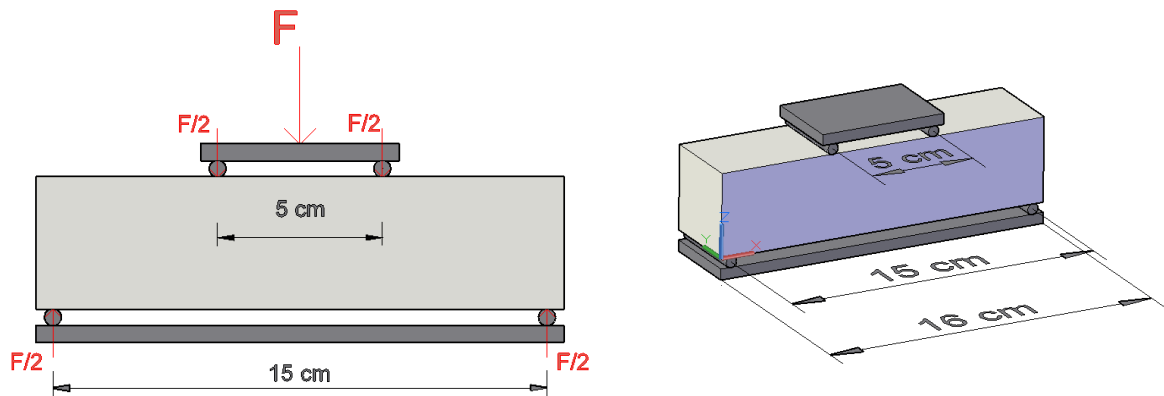


Figura 3.8 – Modelo de carga apresentado na norma NP EN 12390-5.



Figura 3.9 – Esquema do ensaio de tracção por flexão em fase elástica.

Neste ensaio, a tensão à tracção σ_t é determinada pela seguinte expressão:

$$\sigma_t = \frac{6M}{b \cdot h^2} = F \cdot \frac{L}{2} \cdot \frac{6}{b \cdot h^2} = 3 \cdot \frac{F \cdot L}{b \cdot h^2} \quad (3.1)$$

Em que: M (N.m) designa o momento aplicado sobre o provete; b (m) e h (m) correspondem às propriedades geométricas dos provetes na qual a carga F é aplicada (N); F designa a carga de tracção aplicada sobre o provete e L (m) designa a distância horizontal entre o ponto de aplicação da carga $F/2$ e o apoio mais próximo.

A equação (3.1) foi determinada considerando o equilíbrio estático do provete e uma distribuição linear das tensões ao longo da altura da secção transversal. Caso se considerasse um modelo de elementos finitos planos de 4 nós, em estado plano de tensão, o factor 3,0 resultante estaria entre 3,11 ou 1,52, consoante se admitisse, ou não, a liberdade horizontal

dos apoios. Estes valores foram obtidos recorrendo ao programa de cálculo SAP2000 onde se modelou uma viga simplesmente apoiada com 160 mm de comprimento e secção transversal $40 \times 40 \text{ mm}^2$, usando uma malha regular de elementos finitos com 2,5 mm de lado. Na Figura 3.10 apresenta-se a viga modelada e os respectivos valores de tensão, para o caso em que se considera apenas a liberdade horizontal de um dos apoios e uma carga total de $F=2\text{kN}$. Pela equação (3.1) o valor obtido seria de $\sigma_t = 4687,5 \text{ kPa}$, ou seja, uma diferença de 3%. Para o que se segue neste trabalho, irá considerar-se a expressão (3.1).

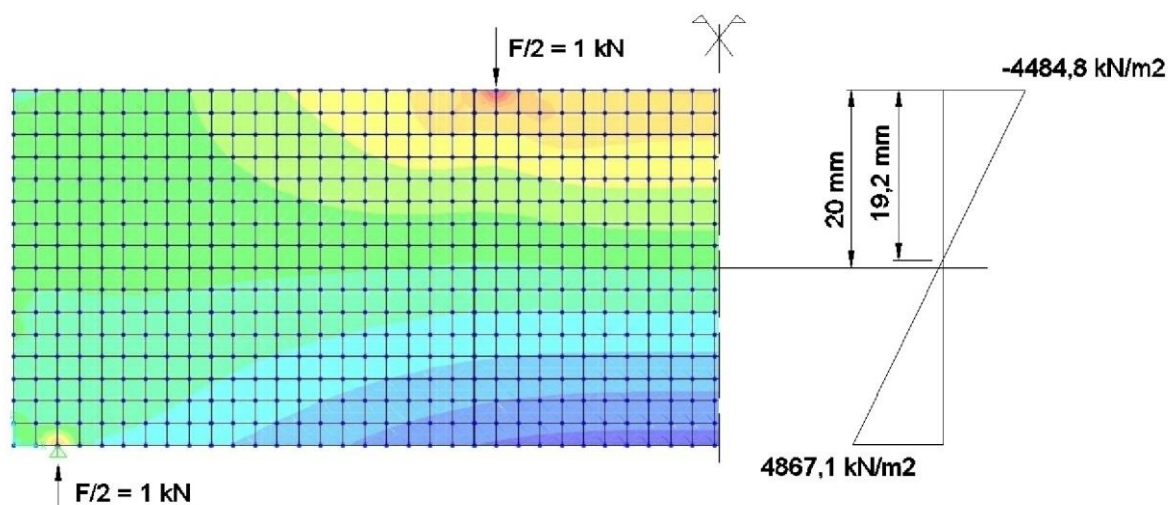


Figura 3.10 – Modelação da viga e tensões resultantes.

3.3.3 Ensaio de Rotura à Tracção por Flexão

O ensaio de rotura à tracção por flexão é realizado recorrendo ao mesmo modelo de carga idealizado para o cálculo do módulo de elasticidade inicial, tal como se pode visualizar na Figura 3.12.

Recorrendo à utilização de uma prensa, este ensaio consiste na aplicação de uma deformação vertical, realizada de em 2 fases: primeiro, sob a forma de uma pré-carga até $F \approx 0,2 \text{ kN}$ (cerca de um décimo da carga de rotura). Depois disso, uma velocidade de $0,003 \text{ mm/s}$ até à rotura do provete. Nestas condições, o ensaio decorre com controlo das deformações.

Recorrendo a uma célula de carga, e utilizando o DataLogger, registam-se as evoluções da carga aplicada e da respectiva extensão, em intervalos pré-definidos de 1 segundo. Desta forma, pode avaliar-se a tensão de rotura à tracção do provete, bem como o seu módulo de elasticidade SemiEstático E_1 . O ensaio deve ter uma duração não inferior a 3 minutos para que se possa considerar como estático. Importa referir que apenas 2 provetes em cada mistura

dispunham de extensómetro colado. Nos restantes casos, regista-se apenas a evolução das cargas aplicadas.

Deste ensaio resultam dois prismas que serão utilizados no ensaio de rotura à compressão, tal como se pode visualizar na Figura 3.11.

Neste ensaio a resistência à tracção da argamassa é obtida pela mesma expressão indicada para o ensaio de tracção por flexão em fase elástica, isto é, recorre-se à Expressão (3.1). Importa referir que neste caso interessa o valor da carga máxima registada de rotura à tracção que o provete suporta para se obter assim a tensão máxima de rotura à tracção.



Figura 3.11 – Esquema do ensaio de rotura à tracção.

3.3.4 Ensaio de Rotura à Compressão

Este ensaio é realizado imediatamente a seguir ao ensaio de tracção por flexão, sobre os prismas resultantes, como está estipulado na norma NP EN 196-1.

Desta forma, os prismas são ensaiados à compressão em equipamento apropriado e normalizado, tal como se ilustra no esquema da Figura 3.12. À semelhança do anterior, o ensaio é realizado em 2 fases: primeiro aplica-se uma pequena pré-carga de até 5 kN sobre o provete e depois controla-se a velocidade da deformação aplicada até à rotura do provete em valores de 0,01 mm/s. Regista-se a força aplicada no momento da rotura por compressão do

provete F_c , a qual permite avaliar a resistência à compressão σ_c (MPa) da argamassa através da seguinte expressão:

$$\sigma_c = \frac{F}{A_{\text{provetes}}} = \frac{F}{b \cdot h} \quad (3.2)$$

Em que: F (N) designa a carga máxima de rotura à compressão que o provete suporta e A_{provetes} (mm) designa a secção transversal dos provetes na qual a carga de compressão é aplicada.



Figura 3.12 – Esquema do ensaio de rotura à compressão.

Segundo a norma NP EN 12390-3, o tipo de rotura dos provetes que resulta deste ensaio deve ser classificada como satisfatória ou não satisfatória, consoante seja semelhante ou não com os tipos de rotura indicados. Na Figura 3.13 mostram-se os tipos de roturas satisfatórias.



Figura 3.13 – Tipos de roturas satisfatórias segundo a norma NP EN 12390-3.

3.4 Aspectos que Influenciam a Qualidade dos Resultados

Aquando da realização dos ensaios foi necessário ter em conta alguns aspectos que poderiam influenciar a qualidade dos resultados obtidos. Por exemplo, as dificuldades encontradas na desmoldagem dos provetes, na colagem dos extensómetros, a existência de vazios e bolhas superficiais em alguns provetes, a velocidade a que decorrem os ensaios, ou a temperatura a que os ensaios são realizados, constituem alguns dos parâmetros que deveriam ser considerados, mas que o não foram por incapacidade prática.

Em relação à desmoldagem dos provetes, verificou-se que este material adere significativa e sistematicamente ao metal dos moldes, o que dificulta a sua desmoldagem. Inicialmente, para tentar ultrapassar este problema, começou-se por usar o habitual óleo descofrante utilizado no caso dos betões de cimento Portland. Não resultou. Assim, os provetes iniciais foram desmoldados com auxílio de um martelo. Tendo existido todo o cuidado para preservar a integridade dos provetes, não se consegue avaliar até que ponto a superfície dos provetes foram danificadas. Numa segunda alternativa, utilizou-se, fita-cola, tendo-se verificado uma melhoria aquando da desmoldagem dos provetes. Embora a espessura desta fita-cola seja da ordem das décimas de milímetro, a verdade é que produziu secções cujas dimensões são inferiores a 40mm. Para além disso, a não uniformidade ao longo das faces, tal como se pode observar na Figura 3.14 poderá ter influenciado os resultados, principalmente no ensaio de compressão. Finalmente recorreu-se a um spray utilizado em electrónica como isolante de materiais, no sentido de colmatar os vazios superficiais do metal dos moldes. Verificou-se que deste modo, não só a desmoldagem dos provetes era conseguida sem grandes dificuldades, como também não produzia qualquer alteração na sua configuração geométrica.



Figura 3.14 – Provetes com as faces visíveis da fita-cola.

Quanto à colagem dos extensómetros, verificou-se que quanto menor fosse a temperatura ambiente em que se encontravam os provetes, maior a dificuldade de colagem encontrada. Alguns dos extensómetros foram inutilizados por estarem a apresentar resultados não credíveis. Para ultrapassar este problema, guardaram-se os provetes em locais aquecidos, de

modo a que a cola especial utilizada na colagem aderisse melhor ao material e facilitasse o processo.

Um outro problema encontrado prendeu-se com a existência de vazios e bolhas em alguns provetes, que influenciavam as características mecânicas obtidas aquando da execução dos ensaios. Um dos aspectos que levou à ocorrência destes vazios poderá ter sido causado por compactação insuficiente dos provetes. De facto, embora a amassadura seja de molde a não produzir inicialmente muitos vazios, por outro lado, a sua reduzida viscosidade dificulta a expulsão do ar residual. Para ultrapassar isto, passou-se a utilizar uma mesa vibratória na compactação dos moldes, tal como ilustrado na Figura 3.15. De qualquer modo, a compactação demorou sempre mais tempo do que o necessário para as argamassas de cimento Portland.



Figura 3.15 – Mesa vibratória utilizada na compactação do material.

Relativamente aos efeitos provocados pela velocidade de deformação imposta nos ensaios de rotura à tracção por flexão e de compressão, importa referir o seguinte. Em primeiro lugar, importa que o ensaio demore pelo menos três minutos de modo a poder considerar-se como um ensaio estático, ou seja, os efeitos dinâmicos possam ser desprezáveis. Por outro lado, a velocidade mínima possível da prensa não permitia que tal fosse possível. A solução passou por utilizar borrachas com o intuito de absorver parte dos efeitos provocados pela deformação aplicada sobre os provetes.

Relativamente à temperatura aquando da realização dos ensaios, esta deve rondar os 20 °C. No entanto, nem sempre foi possível garantir estas condições, uma vez que a temperatura do laboratório se encontra muitas das vezes abaixo deste valor, principalmente no Inverno. Para além disso, existiu a necessidade em retirar os provetes com alguma antecedência da sala

onde eram guardados para o local onde foram ensaiados, de modo a permitir a que se ambientassem à temperatura existente. A variação repentina da temperatura dos provetes influencia directamente os resultados dos ensaios dos provetes montados com extensómetros.

Para além destes aspectos, existiu ainda outra dificuldade que foi sendo resolvida. Tem haver com a constatação de alguma oscilação dos valores das extensões. Acredita-se que dependam fundamentalmente dos campos electro-magnéticos produzidos na área de influência do laboratório. A solução passou por adiar os ensaios, até que as condições fossem propícias.

3.5 Calendarização das Tarefas a Efectuar

A execução de todo o processo experimental baseou-se numa calendarização das actividades a realizar, de modo a organizar de forma simples as tarefas necessárias.

De seguida apresenta-se na Tabela 3.8 essa calendarização.

Tabela 3.8 – Calendarização das tarefas a efectuar.

Tempo (dias)	Actividade a realizar
0	-Preparação dos provetes.
3 a 7	-Desmoldagem dos provetes; -Medição das dimensões dos provetes e respectiva pesagem; -Colagem dos extensómetros (1 dia antes dos ensaios).
6 a 7	-Ensaio de tracção por flexão em fase elástica para determinar E_0 .
14	-Ensaio de tracção por flexão em fase elástica para determinar E_0 .
20 a 21	-Ensaio de tracção por flexão em fase elástica para determinar E_0 .
21 a 28	-Ensaio de rotura à tracção por flexão para determinar ε_t , E_I e σ_t ; -Ensaio de rotura à compressão para determinar σ_c .

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos nos diversos ensaios efectuados. Face aos objectivos traçados inicialmente será apresentada a evolução temporal do módulo de elasticidade dos provetes, enquanto que para as restantes características, designadamente a extensão de tracção, o módulo de elasticidade semiestático, as tensões de tracção e de compressão, se apresentará o seu valor no instante da rotura dos provetes. Tal como foi descrito no Capítulo 3 estes parâmetros são estudados considerando diferentes composições de activador.

Relativamente ao primeiro objectivo, o módulo de elasticidade foi estudado recorrendo ao ensaio de tracção por flexão em fase elástica e sempre que possível tentou-se obter valores aos 7, 14 e 21 dias, com excepção do caso correspondente ao traço 1:4 das Misturas do Tipo B em que se mediram valores também aos 28 dias. Serão ainda apresentados diagramas tensão-extensão referentes às várias composições em estudo.

De forma a comparar as propriedades mecânicas obtidas para os provetes geopoliméricos, realizaram-se ensaios em cubos e provetes construídos com argamassa de Cimento Portland. Esta comparação poderá ter um papel importante no estudo realizado, uma vez que permite identificar algumas vantagens e desvantagens relativas ao uso deste tipo de material e aferir das suas potencialidades no futuro da construção.

4.1 Parâmetro Tempo

Tal como referido anteriormente, a variável tempo é um dos parâmetros a analisar neste trabalho no sentido de caracterizar mecanicamente a maturidade do material. Concretamente, considera-se a evolução temporal do módulo de elasticidade.

O módulo de elasticidade de um material está relacionado com a rigidez do mesmo, podendo dizer-se que quanto maior for o módulo de elasticidade maior será a resistência do material a deformar-se quando sujeito a tensões impostas.

Este parâmetro foi estudado recorrendo ao ensaio de flexão em fase elástica, ensaio este descrito no Capítulo 3. Os ensaios são não destrutivos e os provetes ficam em condições de serem utilizados para outros tipos de ensaios.

Na Figura 4.1 apresentam-se os módulos de elasticidade E_0 apurados nos ensaios realizados sobre os 10 tipos distintos de provetes e ao longo do tempo T . Na Figura 4.2 apresentam-se os ganhos médios diários destes valores, nos intervalos de tempo medidos. Sendo Tr o traço a que corresponde cada composição de geopolímeros, M. A e M. B as Misturas A e Misturas B efectuadas, Arg. C. a argamassa de cimento e Δ o ganho diário de rigidez. O módulo de elasticidade da argamassa de cimento apresentado no gráfico da Figura 4.1 corresponde à sua terça parte de E_0 . Uma vez que o ganho de E_0 da argamassa é significativamente superior ao valor de E_0 dos geopolímeros, optou-se por esta solução para se visualizar todos os E_0 numa escala de fácil leitura.

Para cada valor de módulo de elasticidade apresentado na Figura 4.1 foram considerado-se pelo menos 2 provetes e sobre cada um deles foram efectuados 4 ciclos de carga/descarga (ver Capítulo 3 – descrição do ensaio), permitindo assim obter 4 valores de E_0 . A média corresponde ao valor exposto, e o desvio padrão permite avaliar a dispersão dos resultados.

Por exemplo, para cada um dos provetes das Misturas B, o valor de desvio padrão obtido foi sempre inferior a $0,4 \text{ GPa}$. Já em relação ao desvio padrão entre provetes do mesmo traço, obteve-se um valor máximo de $2,2 \text{ GPa}$. Poder-se-á constatar que os valores obtidos para cada ciclo tendem a estar próximos da respectiva média e que entre provetes esses valores variam um pouco. Já em relação à argamassa de Cimento Portland, os valores máximos obtidos para o desvio padrão são superiores, sendo de $1,2 \text{ GPa}$ para o ciclo mais desfavorável dos provetes e de $3,3 \text{ GPa}$ entre provetes.

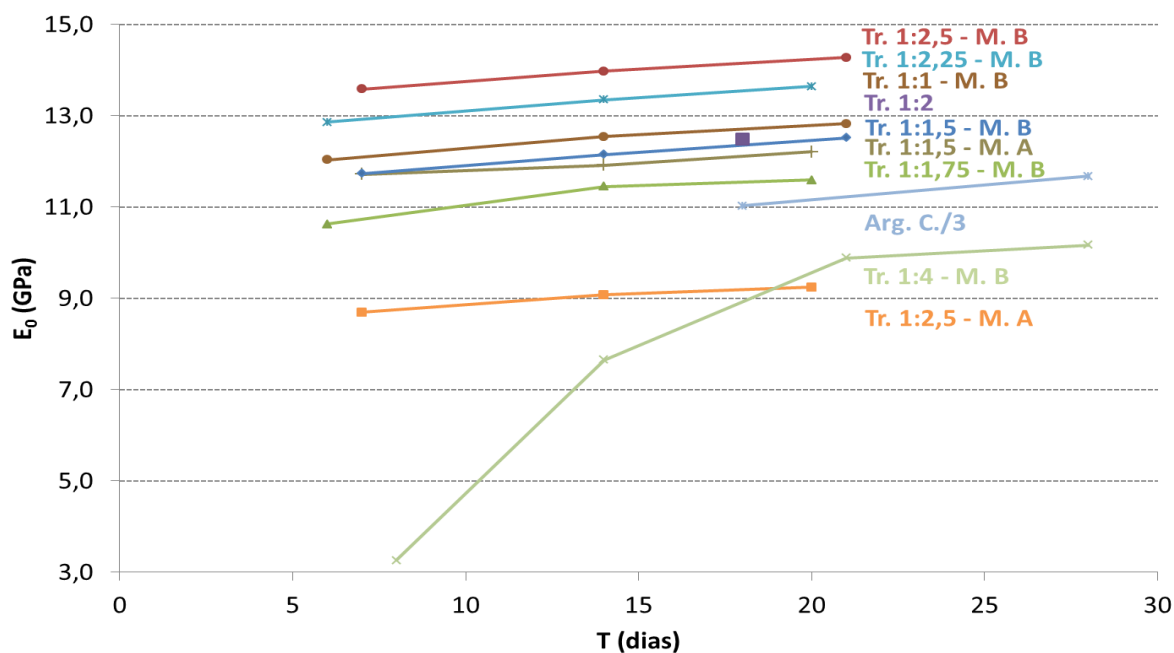


Figura 4.1 – Módulos de elasticidade das diferentes composições.

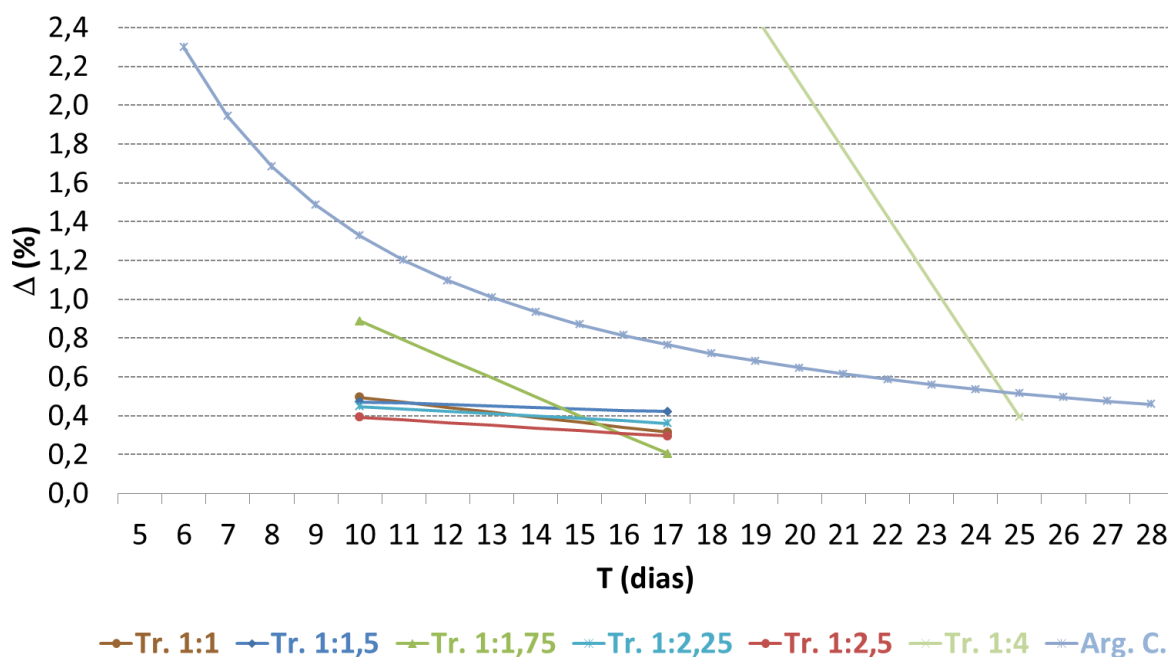


Figura 4.2 – Variações diárias do E_0 para a argamassa de cimento e para as Misturas B.

Na Figura 4.1 é perceptível uma pequena variação de E_0 ao longo dos intervalos de tempo considerados. De facto, para as Misturas B, em torno do 10º dia de maturidade, o módulo de elasticidade cresce diariamente cerca de 0,5%. Em torno do 17º dia, este ganho reduz-se para apenas 0,3% fazendo pressupor que no período seguinte os ganhos poderão ser considerados desprezáveis. Isto é perceptível na Figura 4.2. Tal como referido no Capítulo 2, segundo constatou John L. Provis (2013) ao estudar um conceptual modelo para a activação alcalina, durante a reacção de metacaulino com uma solução de silicato de sódio (razão molar $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 2,0), a esmagadora maioria das reacções (superior a 90%) neste tipo de material ocorrem nas suas primeiras 48 horas de vida. De facto, à excepção do traço 1:4 das misturas do tipo B, os resultados obtidos vão ao encontro deste pressuposto visto que a partir do 10º dia de vida o ganho quase que não altera as propriedades mecânicas do material.

No que diz respeito ao traço 1:4, verifica-se um ganho de resistência inicial mais lento relativamente aos outros traços. Face a isso opou-se por prolongar a medição do módulo de elasticidade E_0 até aos 28 dias de maturidade. De acordo com o descrito no Capítulo 2, segundo T. W., Cheng et al (2003), no processo de activação alcalina, o silicato de sódio desempenha o papel de ligante enquanto que o hidróxido de sódio actua mais no processo de dissolução das matérias-primas. Poderá ser esta a causa para o facto de este traço apresentar fraca rigidez uma vez que é o que, entre todos, apresenta menos quantidade de hidróxido de sódio. Face a isto, em torno do 10º dia, o módulo de elasticidade cresce diariamente cerca de

7%, para o 17º dia cresce cerca de 3% enquanto que por volta do 25º dia cresce cerca de 0,4% podendo ser desprezado a partir daí.

O facto de em alguns provetes se ter verificado o aparecimento em excesso de bolhas superficiais, e também de vazios no seu interior, os quais poderão ter sido causados por problemas na compactação dos provetes, e/ou dificuldades em saírem do provete levou a que houvesse a necessidade de repetir as misturas do Tipo B para os traços 1:1,5 e 1:2,5. Na Figura 4.3 é visível a grande quantidade de bolhas. Os valores apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2 dizem respeito aos novos provetes destas composições.



Figura 4.3 – Vazios encontrados no interior de alguns provetes (esquerda) e bolhas superficiais (direita).

Em relação à argamassa de cimento, os módulos de elasticidade E_0 obtidos foram de 33,1 GPa para o 18º dia e de 35,0 GPa para o 28º dia. O ganho diário de módulo de elasticidade das argamassas de cimento, descrito na Figura 4.2, foi deduzido a partir da metodologia descrita por Neville (2002). Este varia de forma logarítmica e o seu cálculo depende dos módulos de elasticidade medidos ao 18º e ao 28º dia, de parâmetros A e B (para o ajustamento da curva) e da maturidade do betão. A maturidade é expressa em Graus Celsius Hora (°C.h) e é medida diariamente. Considerou-se a temperatura de 20 °C para o seu cálculo. Face aos valores obtidos, em torno do 10º dia de maturidade observa-se um crescimento de 1,3% enquanto que à volta do 17º dia esse crescimento é de 0,8%.

Constata-se assim que o ganho diário de módulo de elasticidade E_0 das argamassas de cimento é superior aos dos geopolímeros para o intervalo de tempo considerado, mais uma vez exceptuando o traço 1:4. Isto evidencia o facto de o ganho ser bastante elevado nos primeiros dias de vida dos geopolímeros. Convém ter presente que o E_0 dos geopolímeros é cerca de um terço do das argamassas de cimento com resistência comparável, como se verá adiante.

Relativamente aos módulos de elasticidade das Misturas A verifica-se desde logo que os valores são inferiores aos obtidos para a composição base, quer para os provetes de traço $1:1,5$ (hidróxido:silicato) quer para os de traço $1:2,5$. Isto poderá dever-se ao facto de a quantidade de activador variar face à composição base, uma vez que para o traço $1:1,5$ a amostra fica menos trabalhável e para o traço $1:2,5$ fica mais fluida. A segunda apresenta fase líquida em excesso, enquanto que a primeira mistura apresenta falta de fase líquida, motivo pelo qual houve a necessidade de adicionar 50 ml de água a esta mistura aquando da sua realização. Poder-se-à pressupor que uma amostra com liquidez superior à necessária, isto é, com água extra, é sinónimo de enfraquecimento da rigidez do material.

Na Figura 4.4 é perceptível a diferente viscosidade destas misturas.



Figura 4.4 – Mistura ao traço $1:1,5$ (esquerda) e ao traço $1:2,5$ (direita) para as Misturas A.

Devido ao exposto, este processo de obtenção do traço das misturas foi abandonado, tendo-se passado a definir as composições de tal modo que o peso total de activador fosse constante independentemente do traço – Misturas B.

Comparando agora os resultados obtidos em termos de Misturas B realizadas, verifica-se que a composição que apresenta o valor de módulo de elasticidade mais elevado, ao 20° dia, corresponde ao traço $1:2,5$. Ao invés, a que apresenta o valor mais baixo, é a composição ao traço $1:4$, por insuficiente quantidade de hidróxido. No entanto não se verifica uma relação directa entre o traço das misturas e o valor do módulo de elasticidade, uma vez que o valor de traço $1:2,5$ apresenta o valor mais elevado. Mas, por exemplo, o traço $1:1$ não apresenta módulo de elasticidade inferior ao traço $1:1,5$. Em suma, caso se esqueçam os resultados

obtidos para o traço 1:4, poder-se-á constatar que as proporções em que os activadores se misturam não influenciam os resultados obtidos, visto estes serem muito próximos uns dos outros, estando concentrados entre 10 GPa e 14 GPa.

4.2 Parâmetro Percentagem de Activador

No sentido de se caracterizar mecanicamente a maturidade de um dado material, a percentagem de activador é um dos parâmetros a estudar neste trabalho tal como referido anteriormente. Para isso, serão consideradas as mesmas composições de activador como se descreveu anteriormente e à semelhança do parâmetro tempo. Interessa estudar a resistência à tracção, a extensão de tracção, o módulo de elasticidade semiestático e a resistência à compressão das várias composições. Trata-se portanto de resultados obtidos através de 2 tipos de ensaios destrutivos: o primeiro em flexão e o segundo em compressão pura.

Para o ensaio de rotura à tracção por flexão foram ensaiados 6 provetes por composição, à excepção da composição base em que só se ensaiaram 4. Assim fez-se um total de 52 provetes ensaiados, para além de 12 provetes cujos resultados foram ignorados por deficiências dos provetes (traço 1:1,5 e 1:2,5, Misturas B). Os meios prismas resultantes deste ensaio foram utilizados para efectuar o ensaio de rotura à compressão, tendo sido ensaiados um total de 128 provetes.

4.2.1 Resistência à Tracção

Todos os provetes foram sujeitos ao ensaio de rotura à tracção por flexão, utilizando-se o mesmo modelo de carga idealizado para o cálculo do módulo de elasticidade ao longo do tempo. Todo o procedimento referente a este ensaio encontra-se descrito no Capítulo 3.

Neste caso, foi possível registar-se a evolução da carga à medida que a deformação foi imposta. Para o que se segue, interessa apenas o registo da força máxima a que os provetes resistiram até atingirem a rotura. No caso dos provetes instrumentados com extensómetros, procedeu-se igualmente ao registo da extensão, também com o intuito de avaliar a evolução do módulo de elasticidade. Como seria espectável, a rotura ocorreu quase sempre na zona central dos provetes, à excepção de alguns casos em que se verificou uma rotura algo desviada do centro de gravidade. Cada provete ficou assim subdividido em dois meios prismas, aproximadamente.

Na Figura 4.5 apresentam-se as resistências à tracção apuradas nos ensaios realizados sobre os 9 tipos distintos de composições de activador (C.A) onde σ_t indica o valor médio da tensão de tracção dos 6 provetes ensaiados para cada mistura e C. A a respectiva composição de

activador. Na Figura 4.6 apresentam-se superfícies de rotura atingidas pelos provetes submetidos ao ensaio.

Para cada composição das Misturas B, o desvio padrão calculado foi sempre inferior a $0,7$ MPa. Para os provetes de argamassa de Cimento Portland, o valor máximo obtido para o desvio padrão constata-se ser igual, sendo de $0,7$ MPa. Estes valores indicam alguma variabilidade dos resultados individuais.

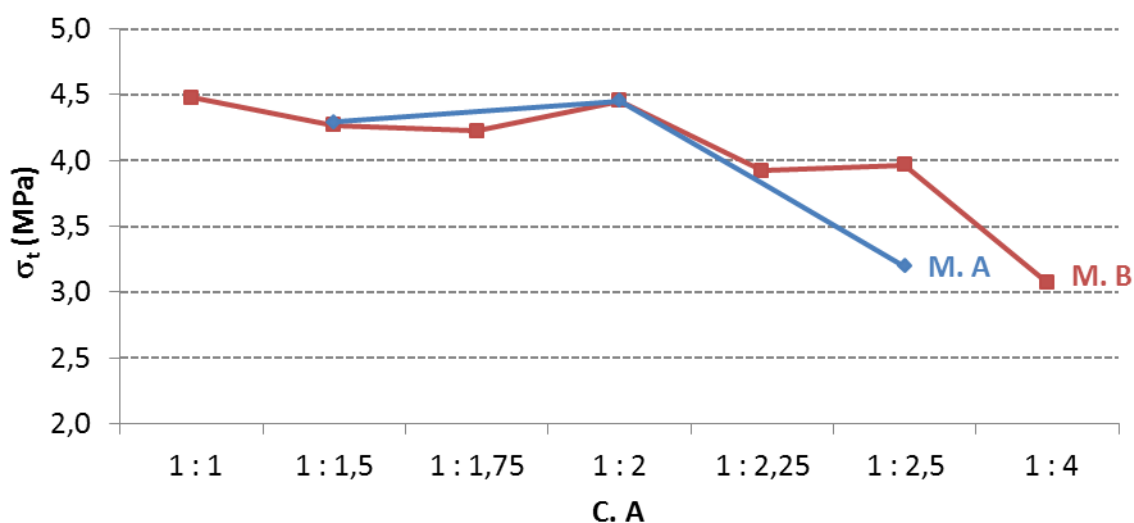


Figura 4.5 – Resistência média à tracção dos provetes compostos por Misturas do Tipo A e do tipo B.

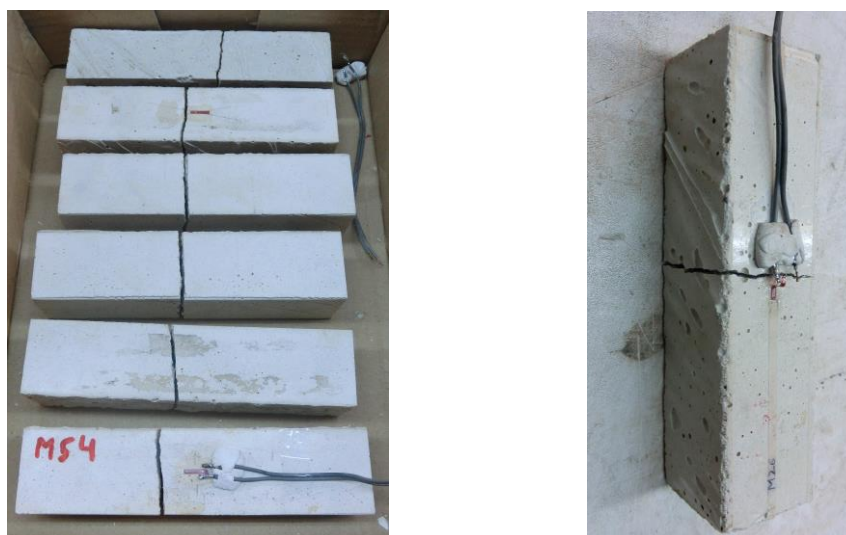


Figura 4.6 – Rotura atingida pelos provetes submetidos ao ensaio de rotura à tracção.

Como se pode observar na Figura 4.5, as Misturas do Tipo A apresentam valores de resistência à tracção inferiores à resistência da composição base. Mais uma vez, e à semelhança do verificado no estudo do parâmetro tempo, se constata que o facto de estas misturas apresentarem fase líquida a mais ou a menos influencia directamente as características resistentes do material.

Em relação às Misturas do Tipo B verifica-se que a composição que apresentou o valor de resistência à tracção mais elevado corresponde ao traço 1:1 (4,48 MPa). Ao invés, a que apresenta o valor inferior corresponde ao traço 1:4 (3,07 MPa), isto é, cerca de 2/3 daquele valor. Aliás, exceptuando esta última mistura, os valores de resistência à tracção das Misturas B oscilam entre cerca de 4,0 e 4,5 MPa, não sendo possível descortinar uma relação directa entre σ_t e a composição de activador. No entanto, praticamente todas as composições apresentam valor inferior em relação à resistência da composição base, com excepção do caso correspondente ao traço 1:1.

Estes resultados são ligeiramente inferiores aos obtidos por Pinto (2004), o qual determinou valores de resistência à tracção por flexão entre 5 e 7 MPa. No entanto, o seu estudo compreendeu a activação alcalina do metacaulino apenas com silicato de sódio, fazendo pressupor que as Misturas do Tipo B ao traço 1:4 deveriam ter apresentado melhores resultados, relativamente aos restantes traços. Tal não se sucedeu.

Para as argamassas de cimento obteve-se o valor de 3,64 MPa para a tensão de rotura à tracção aos 28 dias e de 3,66 MPa aos 60 dias, valores semelhantes portanto. Tendo em conta o ganho usual da resistência à compressão, seria espectável que a resistência à tracção acompanhasse essa evolução como está expresso no EC2 (2010). Fenómenos tais como a retracção das argamassas poderão ser a causa do não aumento desta resistência. Apesar destes valores serem inferiores à generalidade dos obtidos para as diferentes composições dos provetes geopoliméricos, cerca de 15%, poderão no entanto ser ainda considerados semelhantes a estes. A retracção, tal como descrito no Capítulo 2 (Pinto, 2004, 2006), pode ser reduzida utilizando agregados nas misturas, sendo que em princípio, a utilização de agregados mais grossos, como sejam as britas, previnem ainda mais a retracção. De referir nunca ter sido detectada macroscopicamente a retracção nos provetes construídos.

Em suma, poder-se-á concluir que a resistência à tracção dos geopolímeros não é grandemente influenciada pelas composições das misturas. De facto, apesar de os ter valores variarem em relação à composição base, os seus valores são próximos uns dos outros, com excepção do caso do traço 1:2,5 das misturas do Tipo A e 1:4 das misturas do Tipo B. Também se concluiu que a resistência à tracção dos geopolímeros, apesar de não apresentarem valores significativamente superiores aos das argamassas de cimento, ainda assim pode oferecer um ganho moderado no que diz respeito à tensão de resistência à tracção. Este aspecto, conjugado com a extensão do betão, pode alterar significativamente o

comportamento das peças relativamente a fenómenos tais como a fendilhação ou a aderência das armaduras.

4.2.2 Extensão de Tracção

Alguns provetes foram instrumentados com extensómetros o que permitiu o registo da extensão máxima na rotura, através do ensaio de rotura à tracção por flexão. Os resultados obtidos estão representados na Figura 4.7.

Para cada composição das Misturas B, o desvio padrão calculado assume sempre valor inferior a $108 \mu\epsilon$, relevando uma acentuada variabilidade em relação à média. Já em relação à argamassa de Cimento Portland, o valor máximo obtido para o desvio padrão foi de $21 \mu\epsilon$.

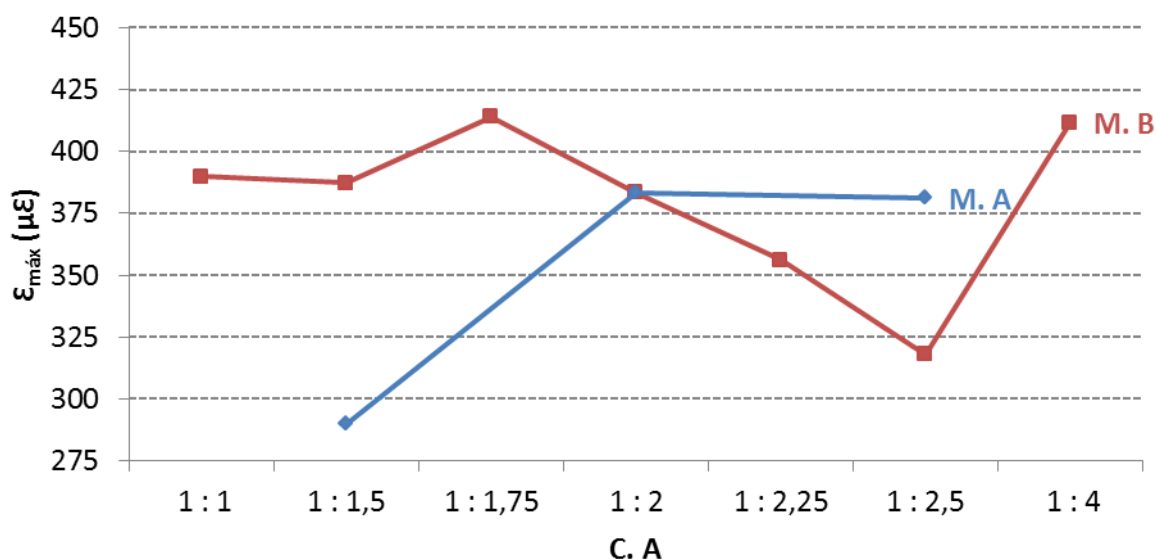


Figura 4.7 – Extensões máximas na rotura dos provetes compostos por Misturas do tipo A e do tipo B.

Analisando a Figura 4.7, verifica-se que os provetes compostos por Misturas do tipo A apresentam, em média, valores de extensões ligeiramente mais baixos quando comparados com os das Misturas do Tipo B, exceptuando-se o caso correspondente ao traço $1:2,5$. Para o traço $1:1,5$ dos provetes compostos por Misturas do Tipo A obtiveram-se valores muito abaixo dos restantes ($290 \mu\epsilon$). A razão já enumerada para os baixos valores de módulo de elasticidade e da resistência à tracção também poderão ter influenciado os resultados obtidos para a extensão máxima na rotura à tracção.

Em relação aos provetes compostos por Misturas do tipo B verifica-se que a composição que apresenta maior valor de extensão corresponde ao traço 1:1,75 (414 $\mu\epsilon$) enquanto que o menor valor se verifica no traço 1:2,5 (318 $\mu\epsilon$). Também se verifica que a maior parte das composições apresentam extensões superiores à obtida para a composição base, exceptuando-se os casos correspondentes aos traços 1:2,25 e 1:2,5. No entanto os valores obtidos não manifestam nenhuma relação directa com a composição de activador.

Também se pode constatar que globalmente os valores obtidos estão muito próximos uns dos outros, para todos os traços. O intervalo de variação tem uma amplitude de cerca de 30% em torno do valor médio. Ainda assim, pode-se constatar que as Misturas do tipo B melhoram ligeiramente os resultados obtidos face às Misturas do tipo A.

Para as argamassas de cimento obteve-se o valor de 118 $\mu\epsilon$ para a extensão de tracção. Este valor mostra-se claramente inferior aos obtidos para as diferentes composições dos provetes geopoliméricos, valendo em média apenas 1/3 destes. Conclui-se assim que os geopolímeros são significativamente mais deformáveis na rotura à tracção do material e que se adaptam melhor às tensões impostas sobre o material.

4.2.3 Módulo de Elasticidade SemiEstático

Em relação ao módulo de elasticidade dos provetes ME, também foi possível obter os valores nos ensaios de rotura à tracção por flexão dos provetes com extensómetro colado, e confrontá-los com os valores obtidos no ensaio de tracção por flexão em fase elástica. Este módulo de elasticidade será denominado por módulo de elasticidade semiestático MESE dos provetes. O valor anterior será designado por módulo de elasticidade estático MEE.

Importa recordar neste ponto as metodologias de ensaio. Assim, no primeiro ensaio, os valores de MEE medidos ao longo do tempo, eram registados após estabilização das leituras em cada carga. As extensões máximas atingidas nunca excederam os 100 $\mu\epsilon$ e as leituras na parte descendente do ciclo de carregamento deveriam coincidir com as leituras na parte ascendente, até ao zero inicial. Só assim se poderia garantir que o ensaio estaria a decorrer em fase elástica. Tipicamente, a leitura estabilizava entre 2 a 4 segundos. No segundo ensaio, para avaliação dos valores de MESE, a velocidade de deformação do provete era tal que a rotura nunca ocorresse em menos de 120 segundos, para que o ensaio se pudesse considerar semiestático, isto é, com efeitos dinâmicos desprezáveis. De qualquer modo, a comparação de resultados é efectuada considerando a mesma maturidade dos provetes.

De seguida apresentam-se nas Figuras 4.8 e 4.9 os resultados para as Misturas A e B.

O desvio padrão calculado para cada composição das Misturas B é sempre inferior a 4,0 GPa. Esta variabilidade é da mesma ordem da avaliada para a extensão máxima. Já em relação à argamassa de Cimento Portland, o valor máximo obtido para o desvio padrão é inferior a 2,3 GPa.

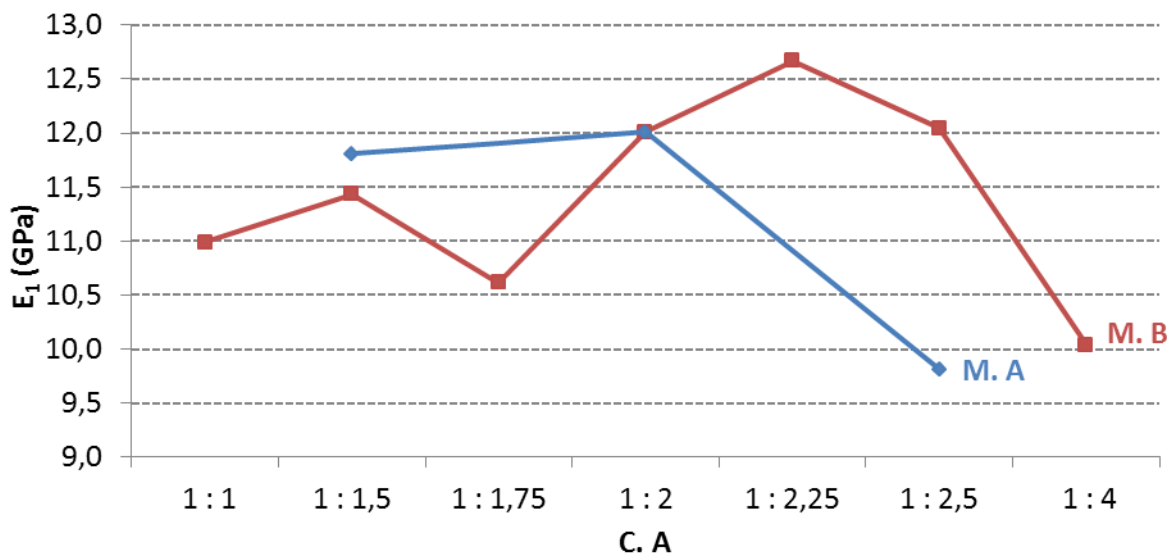


Figura 4.8 – Valores de MESE dos provetes das Misturas A e Misturas B.

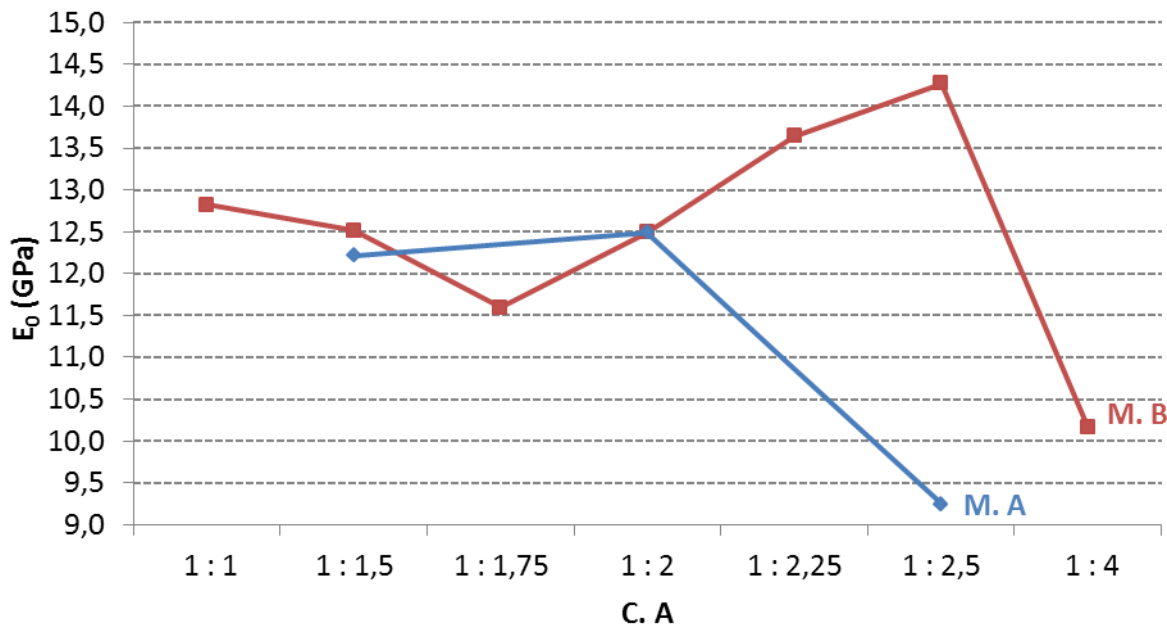


Figura 4.9 – Valores de MEE dos provetes das Misturas A e Misturas B.

Tendo em consideração os resultados obtidos, é possível concluir que os valores de MESE obtidos para as Misturas do tipo A são em média equivalentes aos resultados obtidos para as

Misturas do tipo B com excepção da composição ao traço 1:2,5 das Misturas do tipo A onde se verifica o inverso em relação a alguns traços da B. Mais uma vez se constata que a falta de fase líquida, ou fase líquida a mais, influenciam os resultados das Misturas do tipo A, especialmente para o traço 1:2,5 em que os valores obtidos são inferiores a 10 GPa.

Em relação ao valor de MESE das Misturas do tipo B, constata-se que o maior valor é obtido para o traço 1:2,25 (12,7 GPa) enquanto que o menor valor se apresenta para o traço 1:1,4 (10 GPa). Apesar deste último valor ser ligeiramente superior a 10 GPa, é ainda assim bastante baixo quando comparado com os restantes valores das Misturas do tipo B. Isto evidencia a fraca rigidez que este traço pode oferecer às misturas.

À excepção dos traços 1:1,75 e 1:4 das Misturas do tipo B, poder-se-á constatar igualmente que a proporção em que os activadores se misturam não influenciam significativamente os resultados obtidos, visto estes serem muito próximos, estando concentrados entre os 11 GPa e os 13 GPa.

Comparando os valores de MEE com os resultados de MESE, constata-se que os primeiros valores são ligeiramente superiores aos obtidos para os segundos. De referir que esta comparação é efectuada para os 21 dias. No entanto, mais uma vez as Misturas do tipo A não seguem esta lógica, uma vez que no traço 1:2,5 se verifica o inverso. Tendo em consideração os ensaios realizados, os valores de MESE deveriam ser ligeiramente superiores relativamente aos valores de MEE. No limite, e caso sejam nulos os efeitos dinâmicos, os valores deveriam coincidir. No entanto, os resultados de MEE apurados são ligeiramente superiores aos valores de MESE obtidos. A única razão que se poderia apontar poderia ter a haver com o domínio do carregamento, isto é, no caso dos valores de MEE a carga máxima aplicada não excede os 100 N, enquanto que no ensaio de semiestático esta carga excedeu sempre 1 kN. Portanto, caso existisse alguma plastificação, tal como acontece no caso dos betões, o módulo de elasticidade “semiestático” tenderia a diminuir relativamente aos valores iniciais da deformação. Não foi o caso nestes provetes de geopolímeros.

No caso das argamassas de cimento, o valor de MESE obtido foi de 28,3 GPa. Neste caso o valor é cerca de 19% inferior ao de MEE. Relativamente às várias composições de provetes com geopolímeros, também aqui se constata que a rigidez é cerca de 1/3 do valor obtido para as argamassas de cimento. Assim, Confirma-se que os geopolímeros são menos rígidos em relação a tensões impostas do que as argamassas de cimento.

Tal como referido anteriormente, relativamente aos provetes instrumentados com extensómetros, para além da carga máxima de rotura de cada provete, foi possível obter a evolução da extensão de tracção ao longo do carregamento, isto é, foi possível assim obter os diagramas tensão-extensão referentes à tracção por flexão de cada provete instrumentado. Consequentemente, o MESE de cada mistura foi determinado pela tangente à curva.

Relativamente aos provetes não instrumentados, sabendo o MESE de cada composição, bem como a tensão actuante em cada instante, é possível estimar o diagrama tensão-extensão dos restantes provetes. Este processo é descrito de seguida.

De facto, para além do registo da carga a que o provete está sujeito, no DataLogger é também registada a extensão sofrida por este, se for o caso (ver Figuras 3.8 e 3.12). Estes registos permitem obter o diagrama tensão-extensão, de forma simples, transformando previamente a força em tensão, recorrendo para o efeito à expressão 3.1. Para além disso, na máquina de ensaio são registadas a força e a deformação. De seguida apresenta-se na Figura 4.10 três diagramas força-deformação tipo referentes à composição base (traço 1:2), às Misturas B, traço 1:4 e à argamassa de cimento Portland. Exceptuando algumas diferenças insignificantes, esta força coincide com a registada no DataLogger. A deformação imposta pelo equipamento é absorvida pelo provete e pelo equipamento de ensaio, principalmente as borrachas colocadas para absorverem possíveis impactos (ver Figura 3.12). Portanto, a curva tensão-deformação final, determinada a partir do registo do equipamento, é avaliada seguindo três passos: no primeiro, transforma-se a força em tensão pelo mesmo processo referido atrás; no segundo passo, elimina-se a parte inicial da curva de tal modo que a curvatura nunca seja negativa; no terceiro passo transformam-se as deformações em extensões, de tal modo que o MESE coincida com o pretendido. Na Figura 4.11 apresentam-se três diagramas obtidos para provetes das misturas B, correspondentes ao traço 1:1,75, calculados a partir dos diagramas força-deformação tipo registados na máquina de ensaio admitindo o mesmo MESE. Assim o desvio padrão obtido vale $18 \mu\epsilon$ para a extensão e vale $0,3 \text{ MPa}$ para tensão máxima.

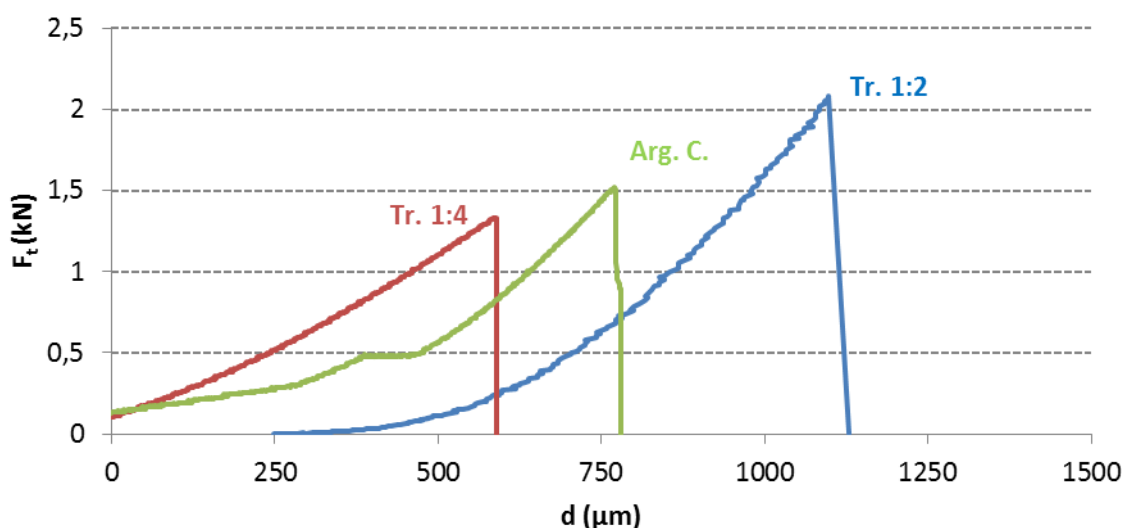


Figura 4.10 – Diagramas carga-deformação tipo referentes a várias composições.

Apresentam-se na Figura 4.12 três diagramas tensão-extensão finais referentes a provetes com extensómetros, submetidos à tracção por flexão. Estes provetes correspondem a algumas

composições das Misturas B e da argamassa de Cimento Portland. A curva de cor clara foi determinada a partir do registo do DataLogger, enquanto que a curva a cor escura foi estimada pelo processo descrito anteriormente. Recorde-se que a metodologia adaptada para o tratamento do registo dos resultados da máquina carece do conhecimento do MESE, que nestes casos se fez coincidir com o valor determinado pelos resultados registados no DataLogger. A aproximação das curvas demonstra a aplicabilidade da metodologia desenvolvida para a análise de resultados.

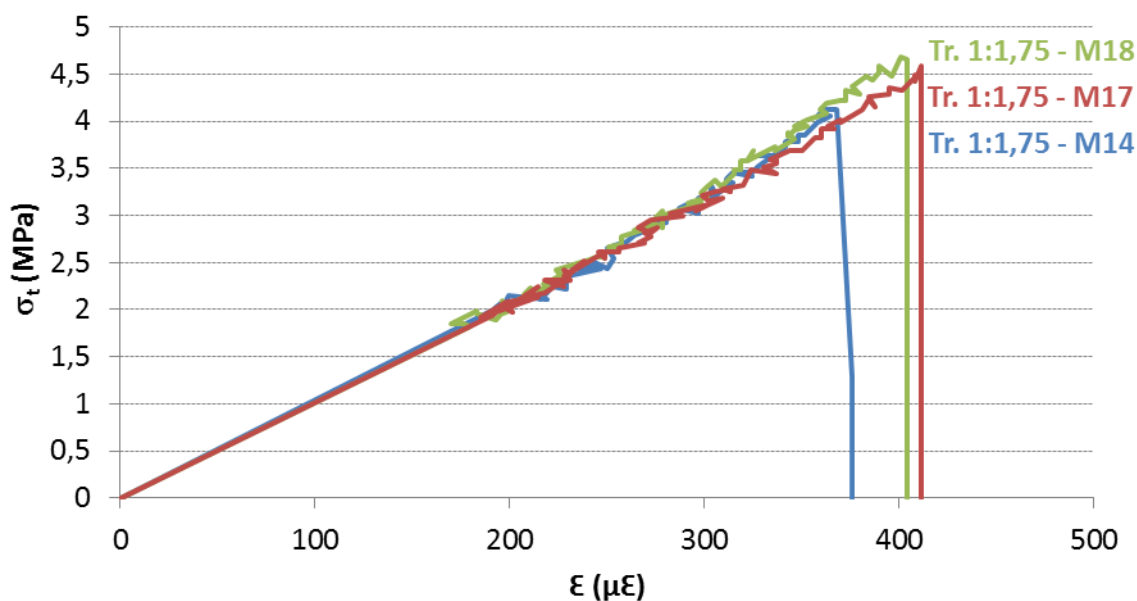


Figura 4.11 – Diagramas tensão-extensão referentes a provetes da composição 1;1,75.

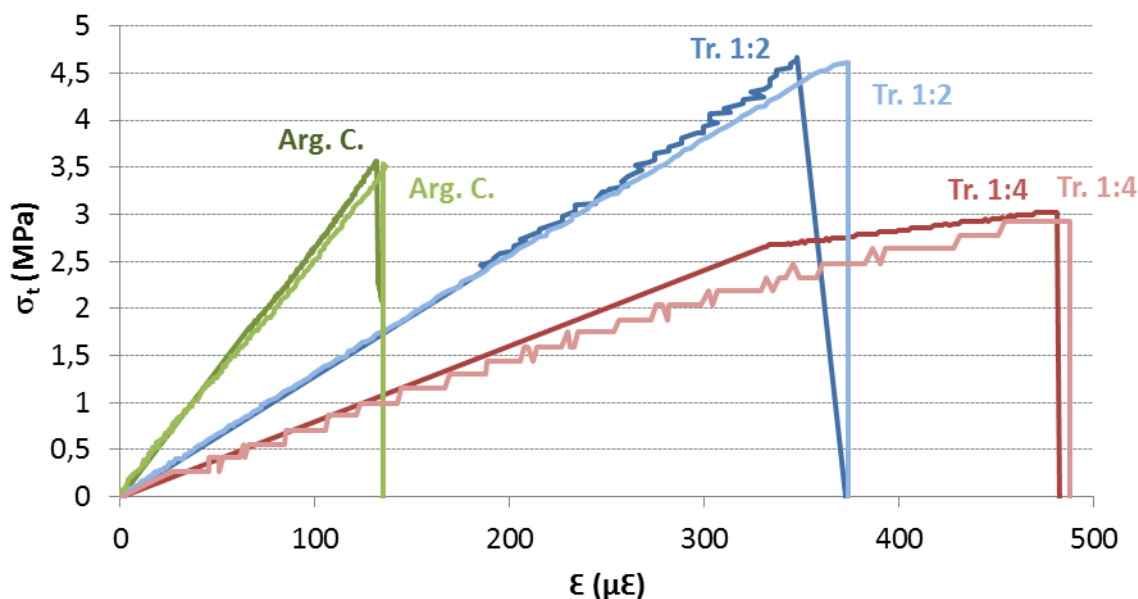


Figura 4.12 – Diagramas tensão-extensão finais referentes à tracção por flexão.

4.2.4 Resistência à Compressão

Após rotura de cada provete no ensaio de rotura à tracção por flexão, foram obtidos 2 provetes de menores dimensões aproveitando zonas mais afectadas pelo ensaio anterior. Estes provetes serviram para o ensaio de rotura à compressão pura através do qual se registou a força máxima a que os provetes foram sujeitos imediatamente antes de atingirem a rotura.

Na Figura 4.13 apresentam-se as resistências à compressão σ_c apuradas nos ensaios realizados sobre os 9 tipos distintos de composições de activador C.A na rotura por compressão dos provetes. Na Figura 4.14 apresentam-se os tipos de rotura atingidos pelos provetes submetidos ao ensaio.

Para cada composição das Misturas B, o desvio padrão obtido é sempre inferiores a $3,1 MPa$, ou seja a variabilidade dos resultados não é significativa. Em relação à argamassa de Cimento Portland, o valor máximo obtido para o desvio padrão vale $2,6 MPa$.

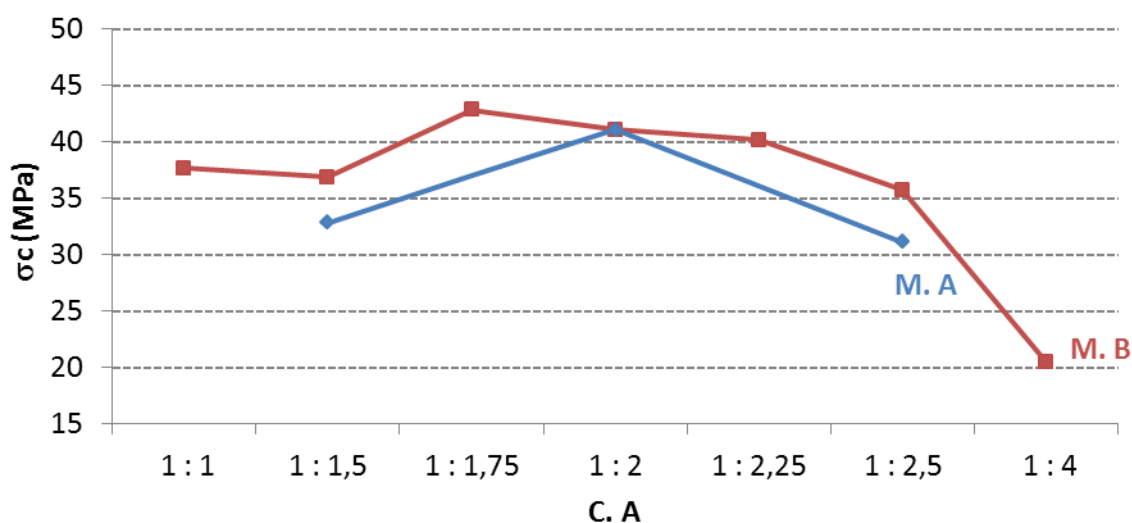


Figura 4.13 – Resistência média à compressão dos provetes compostos por Misturas do tipo A e do tipo B.

Como se pode observar na Figura 4.13, as Misturas do tipo A apresentam valores de resistência à compressão inferiores à resistência da composição base. Mais uma vez as razões mencionadas como enfraquecedoras das restantes características mecânicas também enfraquecem a resistência à compressão dos provetes geopoliméricos das Misturas A. Também por esta razão se abandonou este processo de obtenção das misturas, tendo-se

passado a definir as composições mantendo constante o peso de activador, o que sucedeu nas Misturas B.



Figura 4.14 – Roturas tipo atingidas pelos provetes submetidos ao ensaio de rotura à compressão.

Em relação às Misturas do tipo B verifica-se que a composição que apresenta o valor de resistência à compressão mais elevado corresponde ao traço $1:1,75$ ($42,8 MPa$). Ao invés, a que apresenta o valor mais baixo corresponde à composição ao traço $1:4$ ($20,5 MPa$). Mais uma vez, o facto de esta composição possuir pouca quantidade de hidróxido de sódio ou seja, pouca capacidade para dissolver os seus materiais constituintes, poderá ser a causa para a fraca resistência à compressão obtida.

Importa recordar os resultados atingidos por Pinto (2004), situados no intervalo 30 a $60 MPa$, utilizando um activador simples, baseado em silicato de sódio. O extremo superior deste intervalo nunca foi alcançado.

Também Fernandez-Gimenez e Palomo referiram ter alcançado resistências na ordem de 40 a $90 MPa$, utilizando um activador composto, equivalente ao seguido neste trabalho. Mais uma vez, os resultados do extremo superior do intervalo nunca foram atingidos.

Outro aspecto a realçar corresponde ao facto de quase todas as composições apresentarem resistência à compressão inferior à composição base, exceptuando-se o traço $1:1,75$. Não se consegue definir uma lógica em relação aos resultados de cada traço visto haver um abaixamento de resistência quer quando se aumenta quer quando se diminui o traço das Misturas B em relação à composição base.

Na Figura 4.14 é visível o formato de dupla pirâmide atingido pelos provetes na rotura. Segundo a norma NP EN 12390-3, o tipo de rotura dos provetes que resulta deste ensaio deve consequentemente ser classificada como satisfatória tal como mencionado no Capítulo 3.

Em relação às argamassas de cimento obteve-se o valor de $21,7 \text{ MPa}$ para a tensão de rotura à compressão aos 28 dias e de $23,5 \text{ MPa}$ aos 60 dias ou seja, verificando-se um aumento de resistência tal como seria expectável. Claramente se constata que a argamassa de cimento produzida oferece valores inferiores de compressão. Para a comparação integral do conjunto de resultados, seria necessário construir argamassas de cimento com resistência equivalente.

Com a finalidade de validar a metodologia descrita na norma NP EN 196-1, que descreve um método de determinação das resistências à flexão e à compressão de argamassas de cimento e estipula a utilização de provetes prismáticos $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$, foram efectuados ensaios de rotura à compressão em provetes cúbicos $15 \times 15 \times 15 \text{ cm}^3$. Estes ensaios estão regulamentados na norma NP EN 12390. Foram obtidos valores médios de $24,1 \text{ MPa}$ para a compressão dos cubos aos 28 dias e de $29,2 \text{ MPa}$ (24% superior) aos 60 dias tendo-se verificado igualmente um aumento de resistência. Os valores obtidos validam a compressão dos provetes de cimento e geopoliméricos, uma vez que se atingiram valores aproximados.

Do estudo efectuado pode concluir-se que os geopolímeros produzidos conduziram a alguma melhoria no campo da compressão, apesar dessa melhoria depender da classe de cimento utilizado nas misturas, bem como do traço em que se misturam os activadores dos geopolímeros.

À semelhança do ensaio de rotura à tracção por flexão, também a partir do ensaio de rotura à compressão pura foi possível estimar os diagramas tensão-extensão referentes aos vários provetes ensaiados. Este processo carece do conhecimento do módulo de elasticidade à compressão, o qual foi suposto ser igual ao registado para a tracção ou seja, que o declive da recta que define o diagrama tensão-extensão dos provetes é igual para tensões iniciais. Assim, conhecendo a força de compressão e a deformação imposta nos provetes pelo ensaio, as extensões de compressão dos provetes são estimadas corrigindo as deformações em função do módulo de elasticidade assumido. Como referido anteriormente, esta correcção resulta das deformações não avaliadas no sistema de ensaio, por exemplo a utilização de borrachas para amortecimento de eventuais impactos. Previamente, a força é transformada em tensão, recorrendo para o efeito à expressão 3.2. Apresentam-se na Figura 4.15 três diagramas força-deformação tipo referentes à composição base (traço 1:2), às Misturas B, traço 1:4 e à argamassa de cimento Portland. Na Figura 4.16 apresentam-se os correspondentes três diagramas tensão-extensão finais estimados seguindo a metodologia indicada.

Na Figura 4.17 apresenta-se três diagramas tensão-extensão finais, referentes à compressão de algumas composições das Misturas B e da argamassa de Cimento Portland. Através da análise dos diagramas é possível constatar que todas as misturas se comportam quase que elasticamente até cerca de 90% da tensão máxima. Para além disso, verifica-se a superior capacidade resistente à compressão da composição de referência, e também a maior extensão de compressão dos geopolímeros face à argamassa de cimento utilizada, cerca de 4 a 5 vezes

mais, tal como aconteceu no caso da tracção. Verifica-se também que a máxima extensão de compressão é bastante superior à máxima extensão de tracção avaliada anteriormente. De realçar que o comportamento estimado para a argamassa em compressão é significativamente distinto do indicado no EC2 (2010), o qual está próximo de uma curva parabólica com curvatura acentuada a partir de 40% da tensão máxima. Também as extensões de compressão, quer no pico das tensões, quer a extensão última, são significativamente inferiores aos valores sugeridos pelo EC2 (2010), 2 ‰ e 3,5 ‰ respectivamente.

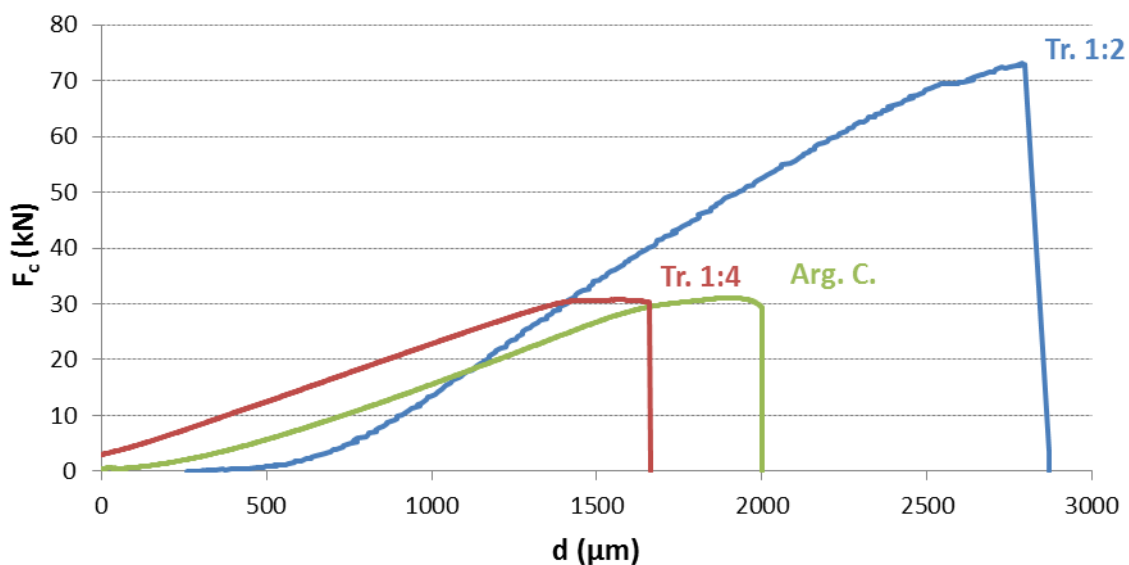


Figura 4.15 – Diagramas carga-deformação tipo em ensaio de compressão.

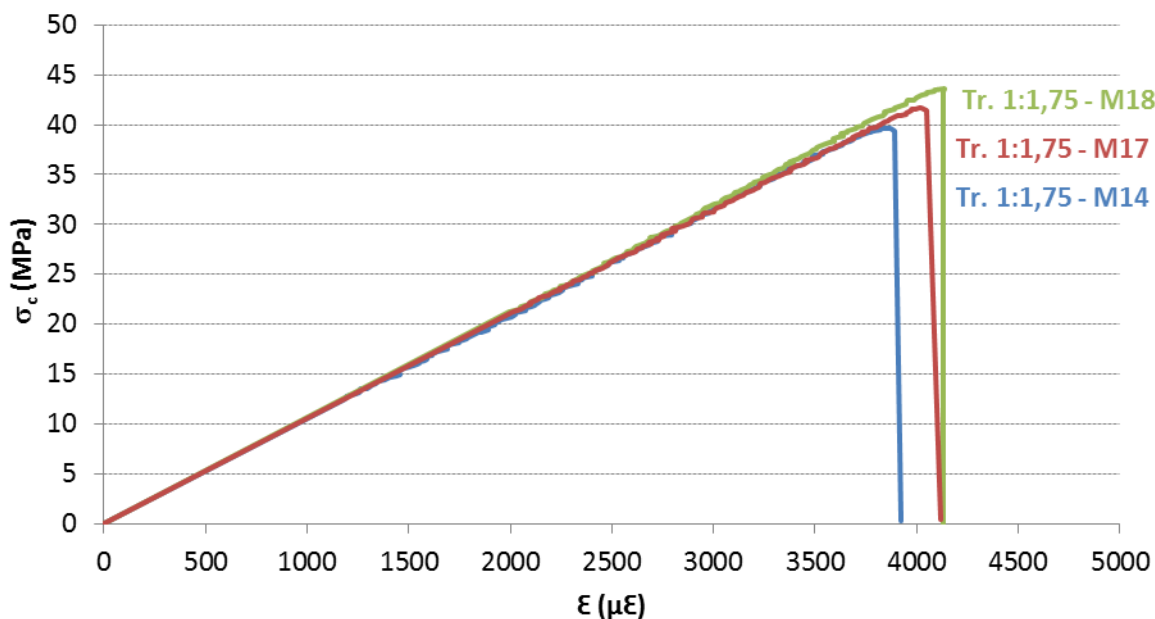


Figura 4.16 – Diagramas tensão-extensão referentes a provetes da composição 1:1,75.

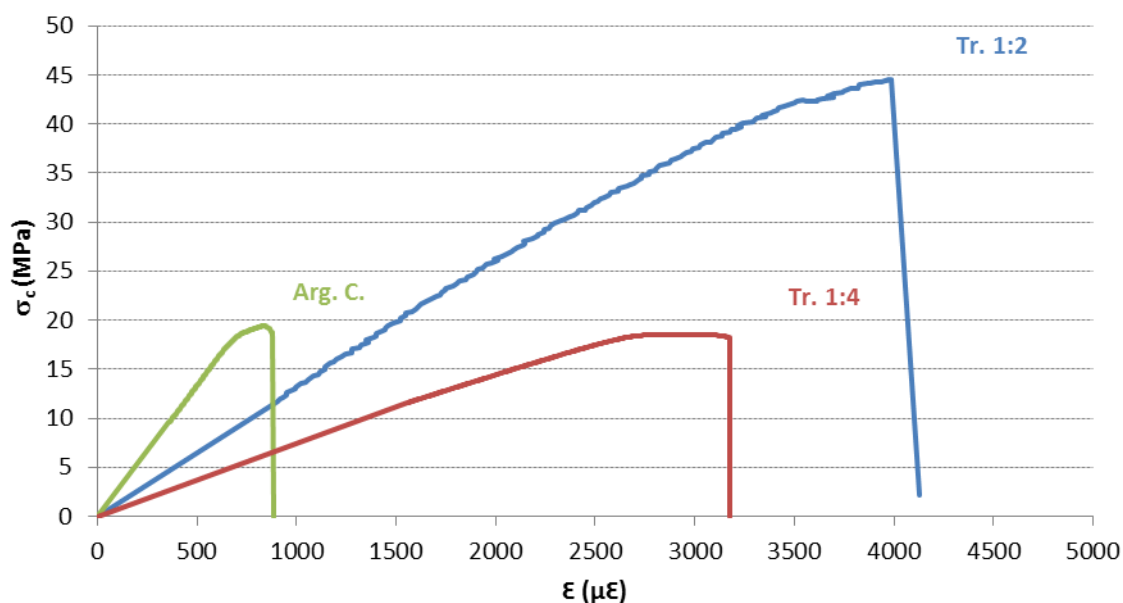


Figura 4.17 – Diagramas tensão-extensão finais referentes à compressão.

4.3 Análise Comparativa dos Vários Traços e da Argamassa de Cimento

Na grande maioria, os provetes em que se utilizaram misturas do Tipo B foram os que mostraram melhores resultados em todas as propriedades mecânicas analisadas. Pelo contrário, claramente se constata que, de entre as composições estudadas, a que apresenta piores resultados é a correspondente ao traço 1:4. Não apenas a reduzida capacidade resistente, quer à compressão, quer à tracção, mas principalmente o módulo de elasticidade justificam esta conclusão.

A melhor eficácia deste material parece situar-se entre o traço 1:1,75 e 1:2 uma vez que é neste domínio que se verificam as melhores capacidades resistentes, à compressão e à tracção. Também se obteve neste intervalo a maior extensão de tracção. Em relação ao módulo de elasticidade, apesar do valor máximo obtido não se situar nesta zona, ainda assim é bastante aceitável.

No que respeita à comparação de resultados obtidos para os geopolímeros relativamente à argamassa de cimento, constata-se que os geopolímeros constituem uma alternativa válida no que diz respeito às resistências à tracção e à compressão. Para além disso, os valores de extensão à tracção dos geopolímeros são significativamente superiores aos da argamassa de cimento, cerca do triplo, o que poderá permitir eventualmente a realização de estruturas não fissuradas aquando em serviço, o que seria uma mais-valia muito importante. Os piores desempenhos deste material registam-se ao nível do módulo de elasticidade, cerca de um terço da argamassa de cimento, ou seja, deforma-se muito mais para o mesmo nível de carga.

Tendo em consideração o limite regulamentarmente definido para as deformações, esta particularidade poderá penalizar a utilização deste material.

Neste ponto, importa recordar que um dos objectivos do presente trabalho consistia no apuramento da “melhor” composição do activador. De facto, os resultados apurados não permitem concluir categoricamente acerca desta perspectiva. Ainda assim, a composição 1:2 parece ser uma boa solução, mas composições entre 1:1,5 e 1:2,5 estão dentro de um intervalo aceitável. No início, aquando do planeamento deste trabalho esta conclusão não estaria de todo prevista.

Por outro lado, sabe-se que a quantidade de Hidróxido de Sódio NaOH é responsável por quebrar, numa primeira fase, as ligações internas do ligante. Numa segunda fase, o Silicato de Sódio NaSiO₄ activará as ligações necessárias entre o ligante e os inertes. Portanto, face à quantidade de metacaulino utilizado, existirá em princípio uma quantidade óptima de NaOH e uma quantidade óptima de NaSiO₄ necessários para desenvolver estas tarefas. Esta era, de facto, a ideia original que esteve na base deste trabalho.

De seguida apresenta-se uma análise efectuada isoladamente para cada activador simples utilizado nas misturas efectuadas. Nos gráficos das Figuras 4.18 e 4.19 a evolução da resistência média à tracção σ_t , em função da quantidade de NaOH e de NaSiO₄ respectivamente.

No caso da Figura 4.18, o primeiro valor corresponde à composição do activador 1:4, enquanto que o último valor corresponde à composição 1:1. Neste caso, importa considerar apenas as Misturas B, uma vez que as Misturas A conduzem a resultados distintos de σ_t em virtude da variabilidade da quantidade total de activador na mistura. Assim, este gráfico pode ser interpretado de duas formas distintas, tendo em conta a possível variabilidade de resultados: uma das alternativas consiste em visualizar uma evolução de σ_t à medida que NaOH aumenta, tal como evidencia a linha de tendência adicionada; outra alternativa consiste em ver um incremento de σ_t até 300g de NaOH (C.A. 1:2), e um patamar horizontal a partir daí. Não existindo qualquer certeza, esta segunda alternativa parece ser mais credível.

Como não poderia deixar de acontecer, no caso da Figura 4.19 verifica-se o inverso do mencionado para a Figura 4.18, uma vez que a quantidade de activador é constante para as Misturas B. Nesta figura, os valores das Misturas A ajustam-se aos valores das Misturas B.

Portanto, admitindo estes resultados, verifica-se que a composição contendo 300g de NaOH e 450g é a mais adequada. Esta mistura corresponde ao primeiro ponto dos valores das Misturas A no gráfico da Figura 4.19. Fica contudo a dúvida relativamente ao valor de σ_t caso se adicionasse água a esta mistura de modo a manter a mesma quantidade de fase líquida.

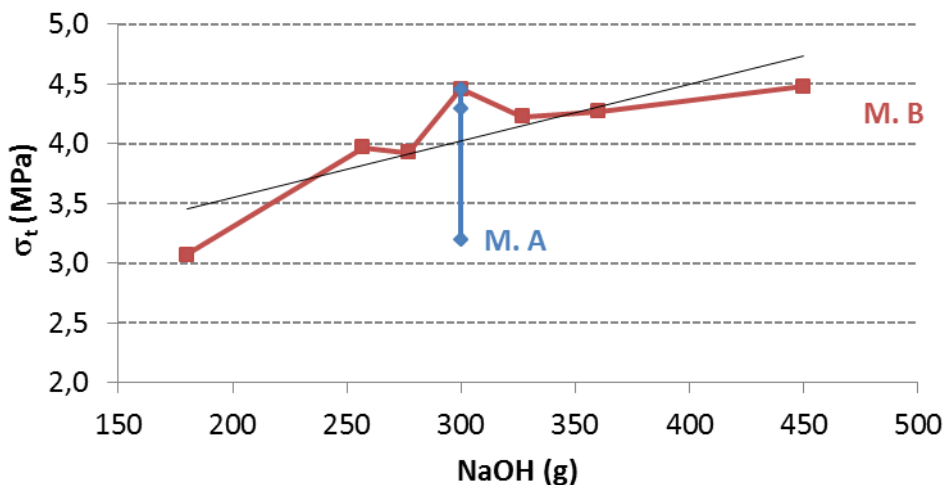


Figura 4.18 – Influência do NaOH na resistência média à tracção dos provetes.

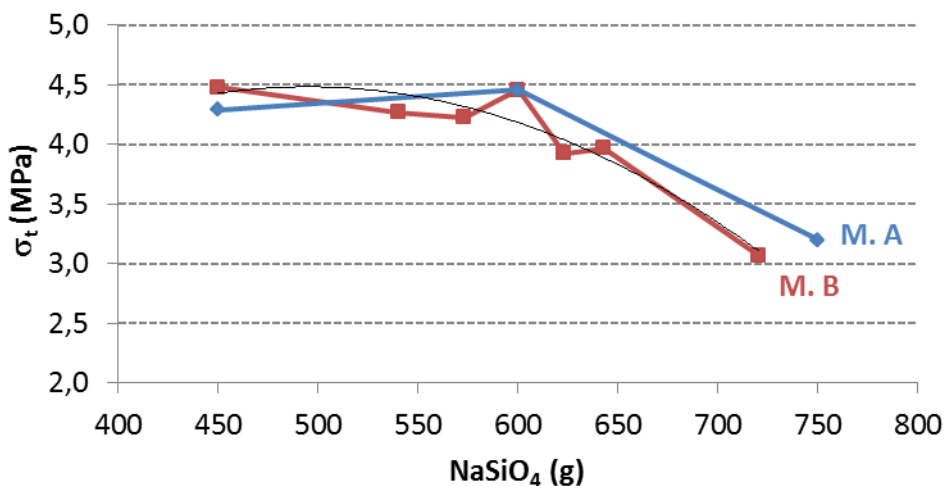


Figura 4.19 – Influência do NaSiO₄ na resistência média à tracção dos provetes.

Nos gráficos das Figuras 4.20 e 4.21 apresenta-se a evolução do módulo de elasticidade semiestático MESE em função da quantidade de NaOH e de NaSiO₄ respectivamente. Analisando estes resultados de modo equivalente ao realizado anteriormente, conclui-se que uma combinação contendo 260g de NaOH e 640g de NaSiO₄ conduz à combinação óptima. Mais uma vez, a quantidade de NaSiO₄ utilizado nas Misturas A conduz a valores semelhantes de E_I determinados nas Misturas B.

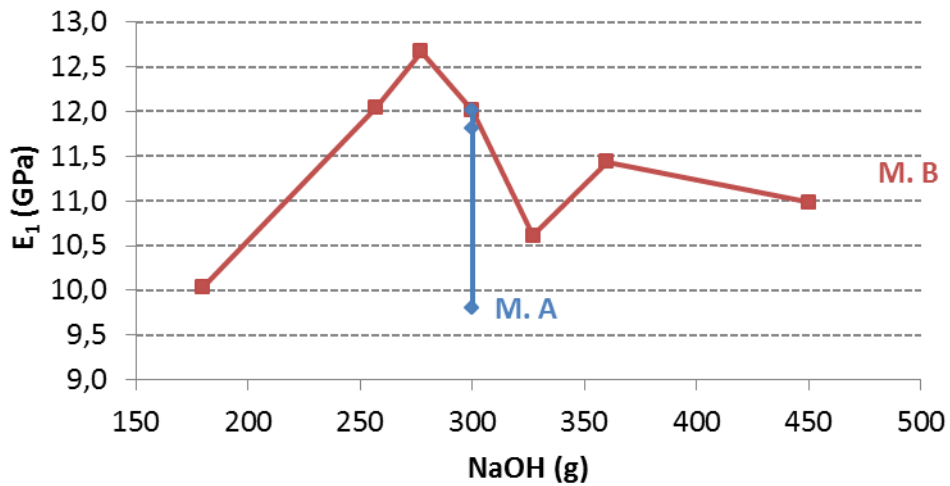


Figura 4.20 – Influência do NaOH no MESE dos provetes.

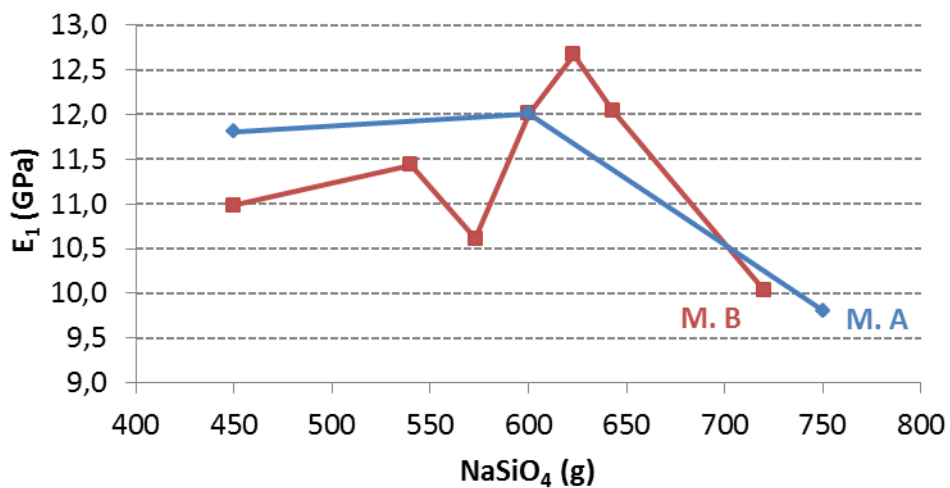


Figura 4.21 – Influência do NaSiO₄ no MESE dos provetes.

Nos gráficos das Figuras 4.22 e 4.23 apresenta-se a evolução da resistência média à compressão σ_c , em função da quantidade de NaOH e de NaSiO₄ respectivamente. Neste caso, a combinação contendo 390g de NaOH e 514g de NaSiO₄ conduz à combinação óptima.

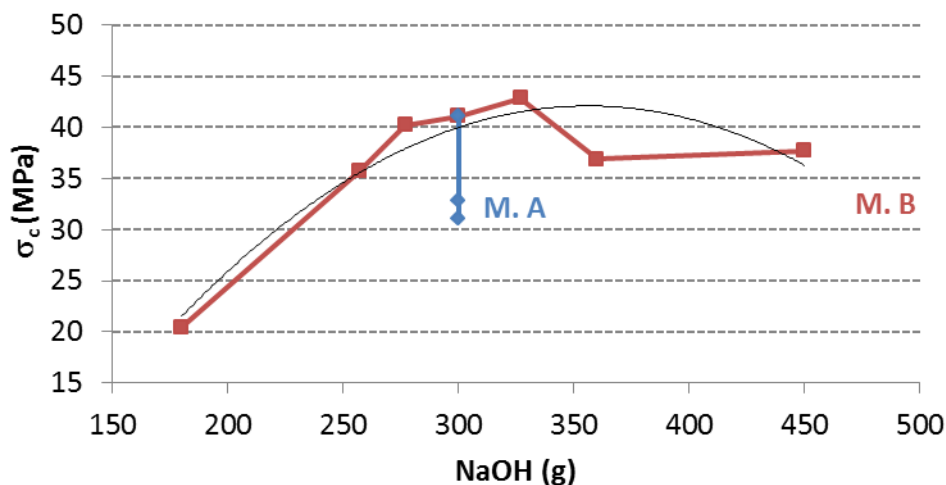
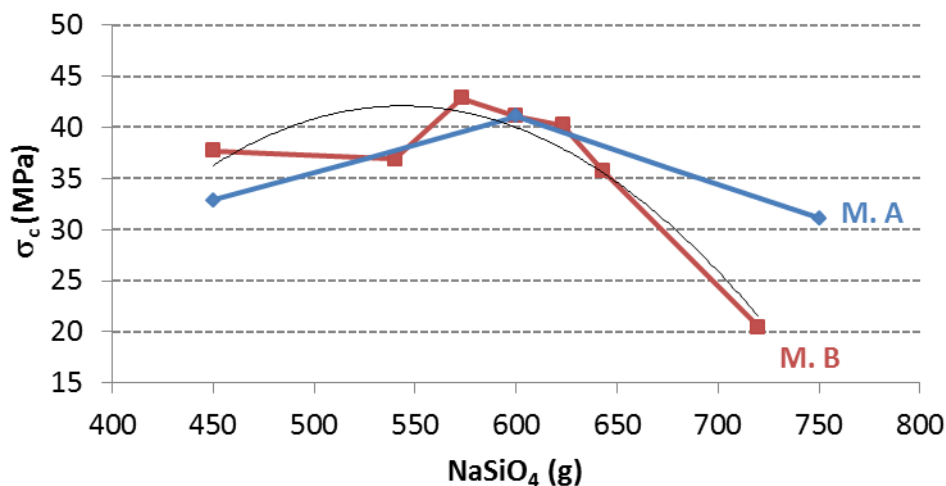


Figura 4.22 – Influência do NaOH na resistência média à compressão dos provetes.

Figura 4.23 – Influência do NaSiO₄ na resistência média à compressão dos provetes.

Finalmente, do anterior é possível concluir que a combinação 1:2 parece ser a mais adequada na perspectiva de se obter um material com boas características para aplicação estrutural. Contudo, a composição contendo 300g de NaOH e 450g de NaSiO₄, com a adição de 150g de água, é mais económica e parece não ser inferior. Fica a dúvida relativamente ao modo como essa quantidade de água deva ser acrescentada: se é acrescentada no momento da composição do activador, ou se por maior diluição do NaOH.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O objectivo principal deste trabalho consiste em avaliar as características mecânicas, nomeadamente o módulo de elasticidade, a resistência à tracção, a extensão de tracção e a resistência à compressão considerando diferentes composições de activador nas misturas geopoliméricas, de forma a tirar conclusões sobre a possibilidade da introdução destes materiais no sector da construção. Para além disso, também foi analisada a evolução temporal destas características.

Verifica-se que quase não existem alterações nas propriedades mecânicas do material a partir do 14º dia de vida. Entre o 7º dia e o 14º dia, os ganhos também não são significativos; inferiores a 1% ao dia. Em geral, os ganhos ao 7º dia são equivalentes aos de uma argamassa ao 28º dia. A excepção corresponde ao traço com pouca quantidade de hidróxido de sódio, cuja evolução é substancialmente retardada. De recordar que, no processo de activação alcalina, o hidróxido de sódio desempenha o papel de dissolução das componentes elementares do ligante e, conseqüentemente, torna-se mais lento o processo de obtenção das características do material.

Tendo em conta os valores superiores obtidos para a resistência à tracção e para a extensão de tracção dos geopolímeros, face aos correspondentes para a argamassa de cimento, conclui-se que os geopolímeros são significativamente mais adaptáveis a campos de deformações, mantendo intacta a resistência. Portanto, esta melhoria pode alterar significativamente o comportamento de elementos estruturais geopoliméricos relativamente a fenómenos tais como a fendilhação. Por outro lado, verifica-se uma maior aderência destes materiais às peças metálicas, aquando da desmontagem dos provetes.

Constatou-se que a melhor eficácia deste material parece situar-se entre o traço 1:1,75 e 1:2 (hidróxido:silicato) das Misturas onde se manteve constante a quantidade de activador, visto que é neste domínio que se verificam as melhores capacidades resistentes, quer à compressão quer à tracção, bem como uma extensão próxima da máxima extensão de tracção. O valor máximo de módulo de elasticidade não se situa exactamente neste intervalo de traços, mas muito perto. Contudo, perante os resultados obtidos, verifica-se que a composição do activador não influencia significativamente nenhum destes parâmetros.

Em relação à resistência à compressão, para a mesma quantidade de ligante, os geopolímeros produzidos conduziram a alguma melhoria face à argamassa de cimento, apesar dessa melhoria depender da classe de cimento utilizado nas misturas, bem como do traço em que se misturam os activadores dos geopolímeros. Constatou-se portanto que os geopolímeros apresentam valores promissores quando comparados com a argamassa de cimento e que constituem uma boa alternativa para o futuro da construção.

5.1 Trabalhos Futuros

A presente dissertação constitui um trabalho exploratório nesta área; caracterização mecânica dos geopolímeros. Neste contexto, foram muitas e diversas as questões levantadas. Com o objectivo de prosseguir o conhecimento acerca do processo de activação alcalina para o fabrico de materiais, propõem-se vários trabalhos para futura investigação, pretendendo-se tornar viável a utilização estrutural destes materiais.

Surge assim a necessidade de investigar as seguintes questões:

- A consideração de outros ligantes, tais como as cinzas volantes;
- A utilização de outros tipos de activadores, nomeadamente o hidróxido de potássio;
- Influência da incorporação de alumínio nas misturas geopoliméricas;
- Influência nas propriedades resistentes do material de outros parâmetros (temperatura e humidade) durante a cura;
- Estudo da resistência ao fogo dos materiais geopoliméricos;
- Estudo da aderência dos materiais geopoliméricos ao aço.

Obviamente que muitas outras questões se colocam, por exemplo: seria interessante analisar o comportamento destes materiais face à presença de água, poluída ou não, factor muito importante quando se pretende implementar este material na construção; seria interessante efectuar um estudo acerca da viabilidade económica e também do impacto ambiental do processo de fabrico de elementos estruturais recorrendo a estes materiais; etc, etc.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Altan, E., Erdogan, S. T. (2012). “Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures”. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 34, pp. 131-139.
- Balaguru, P. (2002). “Geopolymer for protecting coating of transportation infrastructures”. Center for advanced infrastructure and transportation (CAIT). Civil & environmental engineering. Piscataway: Rutgers State University.
- Bernal, S., Rodríguez, E., Gutiérrez, R., Gordillo, M., Provis, J. (2011). “Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/Slag Blends”. *Journal of Materials Science*, Vol.46, N^o 16, pp. 1315-1322.
- Bortnovsky, O., Dvorakova, K., Roubicek, P., Bousek, J., Prudkova, Z., Baxa, P. (2007). “Development, properties and production of geopolymers based on secondary raw materials”. *Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization 3rd Conference*, pp. 83-96. Ed: Agentura Action, Praga, República Checa.
- Brough, A., Atkinson, A. (2002). “Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars. Part I. Strength, hydration and microstructure”. *Cem Concr Res*, Vol. 10, N^o 2, pp. 865-879.
- Campbell, D. H., Folk, R. L. (1991) “The ancient Egyptian pyramids-concrete or rock”. *Concrete International*, pp. 29-44.
- Chang, R. (1994). “Química”. Ed. McGraw-Hill, Lisboa.
- Cheng, T.W., Chiu, J.P. (2003). “Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag”, *Minerals Engineering*, Vol. 16, N^o 3, pp. 205-210.
- Davidovits, J. (1982). “Inorganic polymers and methods of making them”. US Patent 4349386.
- Davidovits, J. (1991). “Geopolymers: Inorganic polymeric new materials”. *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, N^o 12, pp. 1633-1656.
- Davidovits, J. (1999a). “Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology”. *Proceedings of the Second International Conference Geopolumère '99*, pp. 9-40.
- Davidovits, J. (1999b). “Geopolymeric reactions in the economic future of cements and concretes: World-wide mitigation of carbon dioxide emission”. *Proceedings of 1999 Geopolymer Conference*, pp. 111-121.

- Davidovits, J., Comrie, D. C., Paterson, J. H., Ritcey, D. J. (1990). "Geopolymeric concretes for environmental protection. ACI Concrete International, vol. 12, N^o 7, pp. 30-40.
- Dolezal, J., Skvara, F., Svoboda, P., Sulc, R., Kopecky, L., Pavlasova, S., Myskova, L., Lucuk, M., Dvoracek, K. (2007). "Concrete based on fly ash geopolymers". Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp. 185-197. Ed: by Agentura Action, Praga, República Checa.
- Duxon, O., Fernández-Jiménez, A., Provis, J., Luckey, G., Palomo, A. Van Deventer, J. (2006). "Geopolymer technology: the corrent state of the art". JMS-Journal of Materials Science, Vol.42, N^o 9, pp. 2917-2933.
- Duxson, P., Provis, J., Luckey, G., Van Deventer, J. (2007). "The role of inorganic polymer technology in the development of "Green Concrete"". Cement and Concrete Research, Vol. 37, N^o 12, pp. 1590-1597.
- Duxson, P., Van Deventer, J. (2009). "Commercialization of geopolymers for construction – opportunities and obstacles. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications". Ed: J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, pp. 379-400.
- E 196 – 1966. "Análise granulométrica". Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Portugal.
- Engelhard, Basic Concrete Materials & Methods, MetaMax[®], High-reactivity metakaolin for concrete, Tech Data 2002. http://www.chusid.com/pdf/MMx_tech_data.pdf (acedido em Março, 2014).
- Engelhard, Basic Concrete Materials & Methods, "Chemical and Physical Characteristics of MetaMax[®]". <http://www.engelhard.com> (acedido em Dezembro 2012).
- Fernandez-Jiménez, A., Palomo, A. (2003). "Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements". Fuel, Vol. 82, pp. 2259-2265.
- Fernandez-Jimenez, A., Palomo. A. (2009). "Chemical durability of geopolymers". In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, Ed: J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, pp. 165-193.
- Fernandez-Jimenez, A., Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A. (2007). "Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials". Journal of Materials Science, Vol. 42, N^o 9, pp. 3055-3067.
- Fernandez-Jimenez, A., Puertas, F. (2002). "The alkali-silica reaction in alkali-activated slag mortars with reactive aggregate". Cement and Concrete Research, Vol. 32, pp. 1019-1024.
- Gartner, E. (2004). "Industrially interesting approaches to low-CO₂ cements". Cement and Concrete Research, Vol. 34, N^o 9, pp. 1489-1498.

-
- Gielen, D. (1997). “Technology Characterisation for Ceramic and Inorganic Materials”. Input Data for Western European MARKAL. ECN-C-97-064. Materials Technologies for CO₂ emission reduction.
- Gjorv, O., E. (1994). “Steel corrosion in concrete structures exposed to Norwegian marine environment”. ACI Concrete International, pp. 35-39.
- Glukhovskiy, V. D. (1959). “Soil Silicates”. Gostroiizdat Publish, Kiev, URSS.
- Gourley, J., Johnson, G. (2005). “Developments in geopolymer precast concrete”. In proceedings of Geopolymer Green Chemistry and Sustainable Development Solutions, S. Quentin, France, pp. 139-143.
- Granizo, M. L. (1998). “Activation alcalina de metacaolin: Desarrollo de nuevos materiales cementantes”. Tese Douturamento, Universidad Autonoma de Madrid.
- Hegger, J., Nitsch, A., Burkhardt, J. (1997). “Hchleistungsbeton im Fertigteilbau”. Betonwerk Fertigteil – Technik 2, pp. 81-90.
- Kong, D., Sanjayan, J., Sagoe-Cretensil, K. (2008). “Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures”. Journal of Materials Science, Vol. 43, pp. 824-831.
- Krivenko, P., Guziy, S. (2007). “Fire resistant alkaline Portland cements”, Alkali activated materials – research, production and utilization 3rd conference, Prague, Czech Republic, pp. 527-537.
- Langton, C. A., Roy, D. M. (1981). “Longevity of borehole and shaft sealing materials: characterization of ancient cement-based building materials”. Scientific Basis For Nuclear Waste Management 26, pp. 543-549.
- Mehta, P., K. (1991). “Concrete in marine environment”, Elsevier Science Publishers, New York, USA.
- Mora, E. (2007). “Life cycle, sustainability and the transcendent quality of building materials”. Build Environ, Vol. 42, N^o 3, pp. 1329-1334.
- Neville, A. M. (2002). “Proprieties of Concrete. Fourth and Final Edition”. Pearson Education Limited, Edinburgh.
- NP EN 196-1 (2006). “Métodos de ensaio de cimentos. Parte1: Determinação das resistências mecânicas”, IPQ.
- NP EN 12390-1 (2012). “Ensaio do betão endurecido. Parte 1: Forma, dimensões e outros requisitos para o ensaio de provetes e para moldes”, IPQ.
- NP EN 12390-3 (2011). “Ensaio do betão endurecido. Parte 3: Resistência à compressão de provetes”, IPQ.
-

- NP EN 12390-5 (2009), “Ensaio do betão endurecido. Parte 1: Resistência à flexão de provetes”. IPQ.
- NP EN 1992-1-1 (2010), “Eurocódigo 2 – Projecto de estruturas de betão. Parte 1-1: Regras gerais e regras para edifícios”. IPQ.
- Perná, I., Hanzlicek, T., Straka, P., Steinerova, M. (2007). “Utilization of fluidized bed ashes in thermal resistance applications”, Alkali activated materials – research, production and utilization 3rd conference, Prague, Czech Republic, pp. 527-537.
- Pinto, A. (2002). “Geopolímeros – O Betão do Futuro par a Construção Sustentável”. Seminário sobre a Construção Sustentável, Braga, pp. 1-12.
- Pinto, A. (2004). “Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino”. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho.
- Pinto, A. (2006). “Introdução ao Estudo dos Geopolímeros”. Universidade Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real.
- Provis, J. (2013). “Geopolymers and other alkali activated materials: Why, How, and What?”. journal- Materials and Structures, Vol.47, N^o 1-2, pp. 11-25.
- Purdon, A. O. (1940). “The action of alkalis on blast furnace slag”. Journal of the Society of Chemical Industry, Vol 59, pp. 191-202.
- Roy, D. M., Langton, C. A. (1989). “Studies of ancient concretes as analogs of cementitious sealing materials for repository in tuff”. LA-11527-MS Los Alamos Nacional Laboratory.
- Severo, C., Costa, D., Bezerra, I., Menezes, R., Neves, G., “Características, particularidades e princípios científicos dos materiais activados alcalinamente”. REMAP-Revista Electrónica de Materiais e Processos, Vol 8, N^o 2, pp. 55-67.
- Talling, B., Brandstetr, J. (1989). “Present state and future of alkali-activated slag concretes”. 3rd International conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete”, Trondheim Norway, pp. 1519-1546.
- Torgal, F., Abdollahnejad, Z., Camões, A., Jamshidi, M., Ding, Y. (2011). “Durability of alkali-activated binders: a clear advantage over Portland Cement or an unproven issue?”, Construction and Building Materials, Vol.30, pp. 400-405.
- Torgal, F., Abdollahnejad, Z., Miraldo, S., Baklouti, S., Ding, Y. (2012). “An overview on the potential of geopolymers for concrete infrastructure rehabilitation”, Construction and Building Materials, Vol.36, pp. 1053-1058.
- Torgal, F., Gomes, J., Jalali, S. (2005). “Cimento Portland versus ligantes geopoliméricos: considerações económicas sobre as implicações do mercado do carbono no custo do betão”. Conferência Engenharia - Universidade Beira Interior, Covilhã.

- Torgal, F., Gomes, J., Jalali, S. (2007). “Argamassas Antigas: reacção pozolânica ou activação alcalina?”. 2-º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, Lisboa.
- Torgal, F., Gomes, J., Jalali, S. (2008). “Alkali-activated binders: a review. Part 2. About materials and binders manufacture”. *Construction and Building Materials*, Vol.36, pp. 1315-1322.
- Torgal, F., Jalali, S. (2009). “Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ao Cimento Portland”. *INGENIUM-Revista da Ordem dos Engenheiros*, Nº 116, pp. 66-68.
- Torgal, F., Jalali, S. (2010a). “Ligantes obtidos por activação alcalina. Parte 2 – Benefícios ambientais”. *Engenharia Civil-Universidade do Minho*, Nº 37, pp. 63-72.
- Torgal, F., Jalali, S. (2010b). “Cimento Portland Normal versus ligantes geopoliméricos: durabilidade e desempenho ambiental”. *Dunas-Teoria e Prática na Engenharia Civil*, Nº 15, pp. 1-9.
- Torgal, F., Jalali, S. (2010c). “Ligantes obtidos por activação alcalina. Parte 1 – Durabilidade”. *Engenharia Civil-Universidade do Minho*, Nº 37, pp. 53-62.
- Torgal, F. P. (2007). “Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira”. Tese de Douturamento, Universidade da Beira Interior.
- Vargas, A. S., Dal Molin, D. C. C., Vilela, A. C. F., Jalali, S., Gomes, J. C. (2007). “Cinzas volantes alcalis-ativadas com solução combinada de Na(OH) e Ca(OH)₂”. *Revista Matéria*, Vol. 12, pp. 462-469.
- Wang, S., Scrivener, K. L., Pratt, P. L. (1994). “Factors affecting the strength of alkali-activated slag”. *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, Nº 6, pp. 1033-1043.
- Weil, M., Dombrowski, K., Buchawald, A. (2009). “Life-cycle analysis of geopolymers. In *Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications*”, Ed: J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK.
- Zhang, Z., Yao, X., Zhu, H. (2010). “Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete I”. *Basic Properties. Applied Clay Science*, Vol. 49, pp. 1-6.
- Zhang, Z., Yao, X., Zhu, H. (2010). “Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete II”. *Microstructure and anticorrosion mechanism. Applied Clay Science*, Vol. 49, pp. 7-12.

ANEXO A

Tabela A.1 – Características geométricas, peso e massa volúmica dos provetes.

Mistura	Traço	Provete n-º.	Dimensões		Peso (g)	$\gamma_{arg.}$ (g/cm ³)
			b (mm)	h (mm)		
-	1:2	I01	40,1	40,0	519	2,02
		I02	40,5	40,0	517	1,99
		I03	40,5	40,0	519	2,00
		I04	40,8	40,2	519	1,98
A	1:1,5	M01	41,2	40,1	529	2,00
		M02	40,4	40,1	525	2,03
		M03	40,8	40,0	522	2,00
		M04	40,7	40,2	528	2,02
		M05	42,2	40,1	538	1,99
		M06	41,9	40,2	557	2,07
A	1:2,5	M07	40,2	40,2	504	1,95
		M08	41,1	40,1	515	1,95
		M09	41,2	40,1	512	1,94
		M10	41,4	40,5	511	1,90
		M11	41,3	40,3	515	1,93
		M12	41,4	40,1	510	1,92
B	1:1,75	M13	40,4	40,1	512	1,98
		M14	40,2	40,2	509	1,97
		M15	40,2	40,0	509	1,98
		M16	40,5	40,3	523	2,00
		M17	41,8	40,5	529	1,96
		M18	40,0	40,1	520	2,02
B	1:2,25	M19	41,8	40,1	528	1,97
		M20	41,3	40,2	532	2,00
		M21	40,9	40,2	523	1,99
		M22	40,5	40,3	520	1,99
		M23	40,4	40,1	515	1,99
		M24	41,1	40,2	519	1,96

B	1:1,5	M25	40,5	40,3	512	1,96
		M26	40,7	40,3	513	1,95
		M27	41,0	40,2	517	1,96
		M28	41,5	40,5	528	1,96
		M29	40,4	40,1	512	1,98
		M30	40,9	40,0	517	1,98
B	1:2,5	M31	41,9	40,0	520	1,98
		M32	40,5	40,1	511	1,97
		M33	40,5	40,1	515	1,98
		M34	40,5	40,1	519	2,00
		M35	40,6	40,1	519	1,99
		M36	40,4	40,2	523	2,01
B	1:4	M37	41,4	40,1	525	1,98
		M38	41,4	40,1	530	2,00
		M39	40,9	40,0	524	2,00
		M40	41,0	40,2	533	2,02
		M41	40,7	40,0	526	2,02
		M42	40,1	40,1	521	2,03
Argamassa Cimento	-	B01	40,5	40,1	562	2,16
		B02	40,0	40,0	549	2,14
		B03	40,0	40,1	546	2,13
		B04	39,7	40,1	548	2,15
		B05	39,9	40,0	547	2,14
		B06	38,6	40,1	514	2,08
		B07	40,1	40,1	556	2,16
		B08	40,1	40,1	554	2,15
		B09	40,4	40,1	558	2,15