



Bruno Filipe dos Santos Pinheiro

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CURA NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS GEOPOLÍMEROS

INFLUENCE OF CURING TEMPERATURE ON THE GEOPOLYMERS' COMPRESSIVE STRENGTH

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Civil, na área de Especialização em Estruturas,
orientada pelo Professor Doutor Adelino Vasconcelos Lopes e pela Professora Doutora Maria Isabel Moita Pinto

Coimbra, 22 de setembro de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



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

Bruno Filipe dos Santos Pinheiro

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CURA NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS GEOPOLÍMEROS

INFLUENCE OF CURING TEMPERATURE ON THE GEOPOLYMERS' COMPRESSIVE STRENGTH

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Civil, na área de Especialização em Estruturas,
orientada pelo Professor Doutor Adelino Vasconcelos Lopes e pela Professora Doutora Maria Isabel Moita Pinto

Esta Dissertação é da exclusiva responsabilidade do seu autor.
O Departamento de Engenharia Civil da FCTUC, declina qualquer
responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões
que possam surgir

Coimbra, 22 de setembro de 2017

AGRADECIMENTOS

Ao longo da realização da presente dissertação e do meu percurso académico pude contar com o apoio de pessoas das quais não poderia deixar de agradecer.

Em primeiro lugar, ao meu orientador, Professor Doutor Adelino Vasconcelos Lopes, pelo apoio, ensinamentos dados e disponibilidade total demonstrada. Não teria sido possível realizar este trabalho sem a sua ajuda.

À minha orientadora, Professora Doutora Maria Isabel Pinto, por me ter aceite como orientando e pela disponibilidade.

Ao meu colega de laboratório, Diogo, pela ajuda e pelas muitas horas dispensadas neste trabalho.

Ao pessoal do LEMEC, Engenheiro Ilídio, Sr. David, Sr. José António e ao Sr. Ricardo pela disponibilidade e ajuda prestada na realização deste trabalho.

A toda a minha família mas em especial aos meus pais pelo amor e apoio mas sobretudo pela educação que me deram, e às minhas irmãs pelo incentivo e carinho constante.

Aos meus amigos, Ivo, Bruno, João, Licas e Ângelo, pela amizade, companheirismo, ajuda, mas acima de tudo pelas recordações de Coimbra.

Aos Bandiduz pela amizade e por todos os bons momentos que passámos juntos e continuaremos a passar.

À malta do Rugby Club da Lousã pelo companheirismo nos bons e maus momentos.

À Ema pelo amor, pelo carinho e pelo apoio que me deu não só nesta dissertação, mas também a ultrapassar os obstáculos que me têm surgido.

Obrigado.

RESUMO

Os materiais geopoliméricos obtidos a partir de ligantes ativados alcalinamente são vistos com uma alternativa aos mais tradicionais materiais construídos recorrendo ao cimento Portland normal. No entanto, existem questões que urge responder.

A presente dissertação propõe-se estudar a influência da temperatura de cura nas propriedades mecânicas dos geopolímeros à base de metacaulino. Para esse efeito, foram construídos dois conjuntos de provetes curados de maneiras distintas. O primeiro conjunto foi curado em condições ambientais, enquanto o segundo foi submetido a condições adiabáticas semelhantes às de um maciço infinito. Terminada a cura, os provetes foram ensaiados de modo a avaliar a sua tensão resistente à compressão, sendo os resultados dos dois conjuntos comparados posteriormente. Foram testadas diversas formulações de misturas, em que foram alterados os agregados, a composição do ativador e a quantidade de ligante, metacaulino neste caso. Ainda foi estudada a evolução temporal do módulo de elasticidade dos geopolímeros.

Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que a resistência mecânica de um geopolímero pode ser reduzida em 23% quando maturado em condições adiabáticas.

Palavras-chave: geopolímeros; temperatura de cura; resistência mecânica; propriedades térmicas

ABSTRACT

The geopolymers obtained from alkaline activated binders are seen like an alternative to the more traditional attained from the Portland cement. However, there are still questions that need answering.

The following dissertation aims to study the influence of the curing temperature in the mechanical properties of metakaolin based geopolymers. In order to do so, there were made two sets of specimens cured in different ways. The first set was cured in ambient conditions, and the second was cured in conditions similar to an adiabatic system. When the cure was finalised, the specimens were tested and their compressive strength determined and compared. Various formulations of mixtures were tested, in which the aggregates, the composition of the activator and the amount of binder were varied. The temporal evolution of the Young's modulus was also studied.

There was found that the mechanical resistance of geopolymers cured in adiabatic conditions can be 23% lower when compared with the cubes cured in ambient conditions.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
ÍNDICE.....	iv
SIMBOLOGIA	vi
ABREVIATURAS	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Enquadramento geral.....	1
1.2 Objetivos da dissertação	1
1.3 Organização da dissertação	2
2 BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Considerações iniciais	3
2.2 Ativação alcalina	4
2.2.1 Propriedades e ativação alcalina do metacaulino	5
2.3 Propriedades mecânicas e térmicas de geopolímeros à base de metacaulino.....	7
2.3.1 Influência dos materiais constituintes	7
2.3.2 Influência da temperatura de cura	8
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	14
3.1 Considerações iniciais	14
3.2 Materiais	14
3.2.1 Metacaulino	14
3.2.2 Areia	14
3.2.3 Brita calcária.....	15
3.2.4 Ativador.....	16
3.3 Processo experimental	17
3.3.1 Aspectos comuns.....	17
3.3.2 Mistura 1 - 20170522	23
3.3.3 Mistura 2 - 20170525	24
3.3.4 Mistura 3 – 20170531.....	25
3.3.5 Mistura 4 - 20170607	28
3.3.6 Mistura 5 - 20170612	29

4 RESULTADOS	31
4.1 Considerações iniciais	31
4.2 Aspectos comuns	31
4.3 Provetes da Mistura 1 - 20170522	32
4.4 Provetes da Mistura 2 - 20170525	36
4.5 Provetes da Mistura 3 - 20170531	39
4.6 Provetes da Mistura 4 - 20170607	43
4.7 Provetes da Mistura 5 - 20170612	46
5 ANÁLISE DE RESULTADOS	50
5.1 Considerações iniciais	50
5.2 Impacto da estufa no provete	50
5.3 Comparação entre provetes	56
5.3.1 Evolução da tensão resistente à compressão	56
5.3.2 Tensão resistente à compressão	59
5.4 Módulo de elasticidade	61
6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	65
6.1 Conclusões	65
6.2 Trabalhos futuros	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

SIMBOLOGIA

Letras latinas maiúsculas

A	parâmetro de trabalhabilidade
A	área de betão em contacto com a cofragem
$A_{\text{provetete}}$	área do provete em contacto com os pratos da prensa
Al	alumínio
Al_2O_3	óxido de alumínio
$\text{Al}(\text{OH})_4$	hidróxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	caulinite
B	parâmetro de trabalhabilidade
Ca	cálcio
CO_2	dióxido de carbono
D	dimensão máxima do agregado
Fe_2O_3	óxido férrico
K	potássio
KOH	hidróxido de potássio
K_2O	óxido de potássio
H_2O	água
M_a	massa do ativador
$\text{Med}\Delta T$	média acumulada para cada instante
MgO	óxido de magnésio
M_i	massa dos agregados
M_{mk}	massa do metacaulino
MnO	óxido de manganês
Na	sódio

NaOH	hidróxido de sódio
NaSiO ₃	silicato de sódio
Na ₂ O	óxido de sódio
Q _{aplicada,i}	carga aplicada no instante i
OH	hidróxido
R	raio hidráulico
Si	silício
SiO ₂	dióxido de silício
SiO ₂ K ₂ O	silicato de potássio
SiO ₂ Na ₂ O	silicato de sódio
T _{canto,i}	temperatura registada no canto i
T _{ext}	temperatura exterior inicial
T _{face,i}	temperatura registada na face i
TiO ₂	dióxido de titânio
T _{molde}	temperaturas registadas no molde de controlo
T _{prov}	temperaturas registadas no provete de controlo
T _{prov,ef}	temperatura atingida pelo provete em condições adiabáticas
V	volume de betão
V _{mistura}	volume da mistura

Letras latinas minúsculas

c	volume de ligante
d _i	dimensão do peneiro i
e	volume da fase líquida
f _{mk,m(t)}	tensão média de rotura dos geopolímeros à base de metacaulino à compressão aos t dias de idade
i	volume dos agregados
k	coeficiente que traduz o impacto da estufa no provete
t	tempo
v	volume de vazios
x	percentagem de massa retida no primeiro peneiro

y	percentagem de massa retida no segundo peneiro
y_B	ordenada do ponto B

Letras gregas maiúsculas

ΔT	diferença de temperatura entre o molde e o provete de controlo
ΔT_i	diferença de temperatura entre o molde e o provete de controlo no instante i
ΔT_{prov}	impacto no provete
$\Delta T_{\text{prov,ef}}$	variações efetivas das temperaturas registadas no provete de controlo
ΔT_{rel}	diferença entre temperatura do provete e o exterior
$\Delta T_{\text{rel,ef}}$	diferença entre temperatura do provete em condições adiabáticas e o exterior

Letras gregas minúsculas

γ_a	massa volúmica do ativador
γ_i	massa volúmica dos agregados
γ_{mk}	massa volúmica do metacaulino
σ_{med}	tensão resistente à compressão média

ABREVIATURAS

CPN	cimento Portland normal
CSH	silicato de cálcio hidratado
EN	norma europeia
LEMEC	laboratório de estruturas, mecânica estrutural e construções do departamento de engenharia civil da universidade de Coimbra
NP	norma portuguesa

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento geral

No passado, os materiais eram avaliados apenas pela sua capacidade em cumprir as funções para que foram concebidos. Atualmente, existe a necessidade de otimizar as características dos mesmos limitando os seus custos económicos e ambientais, tanto na fase de produção como na de aplicação.

O betão armado possibilitou a edificação de estruturas indispensáveis à vida moderna, tais como barragens e pontes de grandes dimensões. Aliando excelentes propriedades físicas e mecânicas ao baixo custo de produção, tornou-se num dos mais importantes materiais usados em engenharia civil. Porém, têm sido levantadas questões quanto ao impacto ambiental da produção do seu componente mais importante, o cimento Portland normal (CPN) (Costa, 2012); bem como questões relacionadas com a sua durabilidade (Ferreira, 2000).

Os cimentos obtidos por ativação alcalina são vistos como uma alternativa viável aos tradicionais CPN. Os materiais obtidos com estes ligantes (geopolímeros) possuem boas propriedades físicas e mecânicas, benefícios ambientais e económicos e uma durabilidade superior (Pacheco-Torgal et al., 2008a).

Têm sido realizados estudos de modo a conhecer melhor as propriedades dos geopolímeros, existindo contudo aspetos ainda desconhecidos. Um deles é o comportamento do material em grandes massas, questão que será abordada pela presente dissertação.

1.2 Objetivos da dissertação

Em grandes volumes de betão, tais como os presentes em barragens e grandes pontes, são desenvolvidos elevados gradientes de temperatura (Tayade et al., 2014). Estes gradientes são causados pela reação exotérmica da hidratação do cimento. Tal como nos betões à base de CPN, na maturação dos geopolímeros também existe uma reação exotérmica, sendo assim esperados os mesmos problemas neste material.

O estudo desta dissertação tenta responder a uma questão fundamental: é a temperatura de cura influente na resistência mecânica dos geopolímeros? De modo a responder a esta pergunta construíram-se diversos provetes utilizando misturas em que o ligante é o metacaulino ativado alcalinamente. Os provetes são divididos em dois grupos consoante o seu modo de cura. Metade destes são curados em condições ambientais, enquanto que a outra metade é curada em condições semelhantes às experienciadas em maciços infinitos, ou seja, em condições adiabáticas. Finda a cura, os provetes são ensaiados e a sua tensão resistente à compressão determinada. Confrontando os correspondentes valores das resistências mecânicas é possível responder à pergunta formulada anteriormente.

No decorrer do trabalho são utilizadas diferentes formulações de misturas. Estas variam no tipo e quantidade de agregado, na constituição do ativador e na quantidade de ligante. Deste modo será tentado avaliar a influência destes parâmetros na temperatura de cura e conseqüentemente na resistência mecânica dos geopolímeros.

1.3 Organização da dissertação

Resumidamente, a presente dissertação está subdividida em 6 capítulos, sendo o primeiro destinado a esta introdução.

No segundo capítulo é feita uma revisão de alguns conceitos importantes para o entendimento dos assuntos a tratar, bem como um breve estado da arte e serão apresentados alguns problemas encontrados por outros autores.

O terceiro capítulo é destinado à identificação dos materiais e equipamentos utilizados na construção dos provetes ensaiados, bem como o procedimento experimental.

O Capítulo 4 é destinado à apresentação dos resultados obtidos no decorrer do trabalho.

No quinto capítulo estão produzidas algumas avaliações dos resultados obtidos e apresentadas no capítulo anterior.

O Capítulo 6 é utilizado para apresentar as principais conclusões do trabalho e para sugerir trabalhos a desenvolver no futuro.

2 BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Considerações iniciais

O betão é fundamentalmente constituído por dois componentes: os agregados e a pasta ligante. Atualmente, esta pasta ligante resulta da hidratação do Cimento Portland Normal CPN (Kosmatka et al., 2002). Nesta reação de hidratação formam-se os designados silicatos de cálcio hidratados, os quais garantem à mistura (pasta/agregados) a pretendida coesão e resistência (Appleton, 2013).

Devido à sua versatilidade, o betão de CPN é o material de construção mais usado no mundo civilizado. Só nos Estados Unidos são usados, anualmente, cerca de trezentos milhões de metros cúbicos (Kosmatka et al., 2002). Infelizmente, têm sido levantadas algumas questões quanto à durabilidade e sustentabilidade ambiental deste material (Ferreira, 2000; Costa, 2012).

O CPN resulta da moagem do clínquer, ao qual é adicionado gesso e adjuvantes. Por sua vez, o clínquer é obtido de pedra calcária e argila, que passam por um processo em que são uniformizadas e submetidas a uma cozedura a temperaturas da ordem de 1450 °C (Appleton, 2013). Estes processos de produção são responsáveis pela emissão de 5 a 7% do total das emissões de CO₂ globais (McLellan et al., 2011).

Além das emissões excessivas de CO₂ no fabrico do CPN, os materiais obtidos através deste ligante revelam limitações quanto à sua durabilidade. Estruturas de betão construídas à poucas décadas tendem a revelar problemas de desintegração do material. Estes problemas podem derivar de uma cura deficiente ou de uma má betonagem das peças mas estão, fundamentalmente, relacionados com as propriedades intrínsecas do material. A elevada permeabilidade do betão permite a entrada de água e outros agentes agressivos que originam problemas de corrosão devido à ação da carbonatação e dos cloretos. Além deste facto, o seu alto teor de hidróxido de cálcio conjugado com ácidos dá origem a compostos solúveis (Pacheco-Torgal et al., 2008a).

Devido a estas limitações, os ligantes obtidos por ativação alcalina surgem como uma alternativa a ligantes tradicionais pois parecem ter um melhor desempenho tanto em termos de durabilidade como em termos do impacto ambiental (Pacheco-Torgal et al., 2008a).

2.2 Ativação alcalina

A ativação alcalina é definida, basicamente, como uma reação de hidratação de aluminossilicatos com substâncias do tipo alcalino ou alcalinoterroso. Entre estas contam-se:

- os hidróxidos (ROH , $\text{R}(\text{OH})_2$),
- sais de ácidos fracos (R_2CO_3 , R_2S , RF),
- sais de ácidos fortes (NaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- ou sais silicatados do tipo $\text{R}_2 \cdot (n)\text{SiO}_2$,

sendo R um ião alcalino do tipo Na, K ou Li ou alcalinoterroso como Ca (Pinto, 2004).

Quando bem executada, esta mistura de materiais base e ativadores origina um material endurecido com boas características mecânicas, muito impermeável, com baixa retração e com boa resistência ao fogo e ao ataque de ácidos (Xu e Deventer, 2000) (Davidovits, 1994).

Devido ao trabalho realizado, na década de 50, por Viktor Glukhovsky, do Instituto de Engenharia Civil de Kiev, sabe-se que este tipo de técnica e de materiais são há muito utilizados. Através de estudos da composição química, ensaios de difração dos raios X, microscopia ótica e eletrônica, entre outros, de argamassas recolhidas em construções da Antiguidade foi detetada a presença de fases cristalinas de geles de silicatos de cálcio (semelhante às encontradas no cimento Portland) e de um zeólito. Este zeólito, designado de analcite, é um aluminossilicato alcalino hidratado, de estrutura tridimensional e é responsável pela durabilidade de betões e argamassas antigas (Pinto, 2004).

Os zeólitos formam-se na natureza através da interação de cinzas vulcânicas muito finas e particularmente amorfas com águas com alto teor de carbonetos ou bicarbonatos de cálcio (por exemplo). Mas devido aos zeólitos, encontrados nas amostras, apresentarem um carácter amorfo bastante evidente, os investigadores concluíram que este se tratava de um produto final estável de uma reação de fases intermédias, em que as condições de temperatura e humidade foram controladas. Por outras palavras, os zeólitos são resultado final de uma reação entre aluminossilicatos, cal e outros materiais em meio alcalino (Fernández, 1998, Pinto, 2004).

Com base nestas investigações, Glukhovsky desenvolveu um novo tipo de cimentos a que chamou solo-cimentos. Este solo-cimento foi obtido misturando aluminossilicatos obtidos do solo com resíduos industriais ricos em alcális (Pacheco-Torgal et al., 2008a).

Foi em 1979 que Davidovits cria e aplica o termo “geopolímero”, para designar cimentos de base alcalina em que os materiais ativados (aluminossilicatos) são os produtos da sinterização da caulinite e da pedra calcária ou a dolomite (Roy, 1999).

Após esta breve introdução, é agora importante perceber os mecanismos por detrás da ativação alcalina. Existem dois modos como esta reação pode ser conseguida: uma pode ser representada pela ativação alcalina de escórias de alto forno e a outra pela ativação do metacaulino (Palomo et al., 1999).

Resumidamente, o que difere nos dois modos é a composição do material que é ativado e a concentração do ativador. Quanto ao material ativado, no primeiro modo (escórias de alto forno) este é predominantemente composto por silício (Si) e cálcio (Ca) enquanto que no segundo os principais componentes são o silício e o alumínio (Al). Em termos da concentração do ativador, enquanto no primeiro modo a concentração é baixa ou média, no segundo será alta (Palomo et al., 1999).

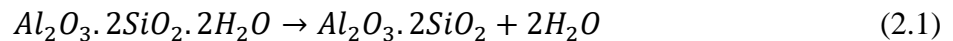
Apesar das diferenças entre os dois modos, grande parte dos autores aceita que a ativação alcalina de qualquer material consiste em três fases. A primeira fase consiste na dissolução das substâncias solúveis num meio alcalino; a segunda fase consiste na reorganização e difusão de iões dissolvidos com a formação de pequenas estruturas solidificadas; por último, a terceira fase é caracterizada pelo crescimento e condensação destas estruturas para formarem produtos hidratados (Alonso e Palomo, 2001).

2.2.1 Propriedades e ativação alcalina do metacaulino

Dado que o estudo desta dissertação se focará na influência na resistência mecânica das próprias propriedades térmicas dos geopolímeros em que a base é o metacaulino, interessa saber, em maior detalhe, as particularidades introduzidas na reação pelo material, bem como as características do mesmo.

A caulinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é um mineral de argila e é o principal constituinte do caulino. Segundo Sampaio, este mineral está presente em valores que variam entre 10% e 95%, dependendo da proveniência do caulino (Fernandes, 2013).

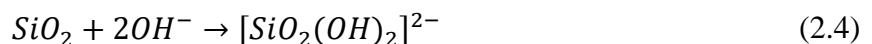
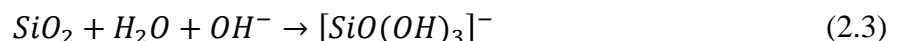
Se o caulino for aquecido, entre temperaturas de 500°C a 900°C, durante um período suficientemente longo, dá-se, simultaneamente, a desidroxilação (perda dos hidroxilos OH, que se agrupam dois a dois libertando uma molécula de água e deixando no seu lugar uma molécula de oxigénio) e a alteração da geometria do alumínio, que passa de octaédrica a tetraédrica e pentaédrica. Esta reação dá origem à metacaulinite e está representada em baixo. (Pinto, 2004).



A reação confere ao material uma natureza muito mais reativa, tornando-o um material bom para a ocorrência de ativação alcalina. O material final, dependendo da composição do caulino, pode ter um maior ou menor grau de finura, maior ou menor superfície específica e de cor branca, creme ou ligeiramente rosada (Pinto, 2004).

A ativação alcalina do metacaulino pode ser obtida através de uma solução de um hidróxido alcalino (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, entre outras) ou com sais alcalinos que através da hidrólise formam uma forte solução básica (por exemplo, o silicato de sódio). O processo é composto pela dissolução dos aluminossilicatos presentes no metacaulino seguido pela condensação das espécies de silicatos e aluminatos que formam a estrutura endurecida, seguindo o que já foi exposto anteriormente (Rovnaník, 2010).

As etapas de dissolução e hidrólise da ativação alcalina deste material, são descritas pelas três reações abaixo apresentadas (Silva et al., 2007).



Em condições muito alcalinas, a presença dos iões $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ é preferida à de $[SiO(OH)_3]^-$. Dependendo da concentração do elemento Si, a condensação pode ocorrer entre espécies de aluminatos ou de silicatos ou só entre espécies de silicatos. Para situações em que a relação Si/Al é próxima de 1 (reação mais lenta), a condensação ocorre entre compostos de aluminatos e silicatos e dá origem a polímeros. Quando esta relação aumenta, a reação dá-se entre espécies de silicatos que formam oligómeros. Este silicatos oligoméricos por sua vez condensam com $Al(OH)_4^{4-}$, formando redes 3D de estruturas poliméricas (Silva et al., 2007).

A estrutura destes geopolímeros é muito semelhante à dos zeólitos mas com uma microestrutura com carácter amorfo (Rovnaník, 2010).

2.3 Propriedades mecânicas e térmicas de geopolímeros à base de metacaulino

Como já foi descrito anteriormente, os geopolímeros exibem propriedades físicas e químicas bastante interessantes para o domínio da engenharia civil. Porém, a síntese de geopolímeros com vista a uma resistência previsível ainda não é totalmente conhecida (Silva et al., 2007). Os materiais base, ativadores, amassadura e cura têm uma grande influência nas características do material final (Duxson et al., 2007).

2.3.1 Influência dos materiais constituintes

É em geral aceite que materiais base fruto de processos de calcinação, tais como cinzas volantes ou metacaulino, produzem sistemas ligantes de grande resistência mecânica (Pacheco-Torgal et al., 2008b). Neste material, a relação Si/Al parece ser o indicador com mais evidente relação com a resistência. Em experiências efetuadas com metacaulino ativado com hidróxido de sódio e silicato de sódio, observou-se que à medida que esta relação aumenta, a microestrutura do material endurecido revela poros de menor dimensão, o que contribui para um material mais homogéneo. Esta homogeneidade tem uma forte correlação com o módulo de elasticidade e produz grandes aumentos na resistência mecânica. O valor ótimo observado para esta relação Si/Al foi de 1,9 (Duxson et al., 2007). Infelizmente o aumento da relação leva a que o endurecimento se processe mais tarde. Esta relação entre aumento da resistência com aumento do tempo de cura advém do facto das espécies de Si demorarem mais tempo a dissolver mas também desenvolverem produtos finais mais rígidos (Silva et al., 2007). Ainda neste tópico, foi observado por Pinto (2004) que o aumento da quantidade de metacaulino na mistura influenciou positivamente a resistência à compressão e tração dos provetes.

Quanto aos ativadores, a sua influência nas propriedades resistentes tende a estar relacionada com a sua composição e concentração.

Os ativadores mais utilizados são misturas de hidróxido de sódio ou de potássio (NaOH, KOH) com silicatos de sódio ou de potássio ($\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{K}_2\text{O}$). Estudos efetuados com misturas contendo metacaulino revelaram que a resistência mecânica dos geopolímeros aumenta com o aumento da concentração dos ativadores até um valor ótimo de 12 M (Pacheco-Torgal et al., 2008b). Pinto (2004) também notou o aumento da resistência à compressão e flexão de provetes em que o ativador utilizado era composto (mistura de hidróxido de sódio e silicato de sódio).

Enquanto em provetes ativados apenas por hidróxido de sódio (ativador simples) foram registados valores de 30 MPa de resistência à compressão e 5 MPa de resistência à flexão; em provetes executados com ativador composto estes valores aumentaram para 60 MPa e 7 MPa, respetivamente. Além disso, os resultados obtidos com ativadores compostos revelam-se mais regulares, mostraram-se mais trabalháveis e demonstram grandes ganhos de resistência nos primeiros 7 a 10 dias.

São escassas as referências na bibliografia sobre o papel dos agregados na resistência de geopolímeros. A maioria dos estudos foca-se, sobretudo, em misturas apenas constituídas pelo material base (ligante) e por ativadores.

Porém, Pinto (2004) levou a cabo experiências com agregados finos e grossos. O autor conclui que as diferenças do comportamento mecânico entre argamassas e betões geopoliméricos não são tão significativas como seria de esperar. A composição granulométrica é importante, mas não decisiva. Foi também verificada uma resistência à tração superior para as argamassas, bem como uma maior retração quando comparadas com os betões geopoliméricos.

Também Freitas (2017) experimentou diferentes agregados em geopolímeros à base de metacaulino. A autora conclui que o aumento do diâmetro do agregado presente da mistura tem efeitos positivos na resistência à flexão e compressão dos provetes. Foi também observado que o uso de brita de origem granítica conduz a melhores resultados em termos de resistência mecânica quando comparados com provetes obtidos a partir de brita calcária.

2.3.2 Influência da temperatura de cura

A ativação alcalina do metacaulino é um processo exotérmico constituída por 3 fases, tal como foi descrito anteriormente. Numa mistura em que o metacaulino é ativado por hidróxido de sódio, verifica-se que a primeira fase gera uma grande libertação de calor, seguida de um período de indução em que esta libertação diminui. O último pico exotérmico é observado durante o período de condensação, após o qual há diminuição gradual da libertação de calor até ao final da reação (Granizo et al., 2000).

Utilizando uma mistura de hidróxido de cálcio e metacaulino ativado com hidróxido de sódio, Afonso e Palomo (2001) levaram a cabo um estudo calorimétrico e notaram os mesmos picos exotérmicos. Utilizando diferentes concentrações de ativador, relacionaram a concentração com o calor libertado pelos provetes, tal como demonstrado na Figura 2.1. Foi observada uma maior libertação de energia para uma concentração de 15 M do ativador.

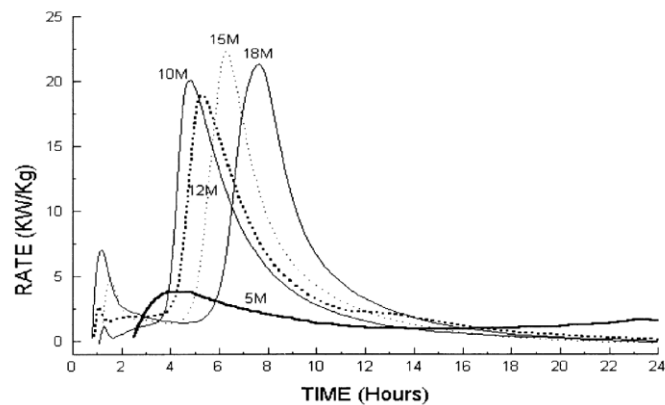


Figura 2.1 – Curvas da taxa de evolução térmica em amostras de hidróxido de cálcio e metacaulino ativadas com diferentes concentrações de NaOH (Alonso e Palomo, 2001).

Através de uma análise da microestrutura do material, os autores concluíram que quando a concentração de NaOH é igual ou inferior a 5 M o produto da reação é, predominantemente, um gel CSH. Quando a concentração aumenta para 10M, o produto da reação é um aluminossilicato alcalino de carácter polimérico. Este é semelhante ao obtido nas misturas em que apenas o metacaulino é usado como produto base (Alonso e Palomo, 2001).

Noutro estudo, Longo (2016) analisou a evolução da temperatura de provetes executados com uma mistura de areia e metacaulino ativado com silicato e hidróxido de sódio. Usando uma estufa de modo a recriar as condições de fronteira de um maciço infinito, o autor observou aumentos de temperatura de 43,5°C em relação ao exterior após cerca de 4 horas de cura, como pode ser observado na Figura 2.2.

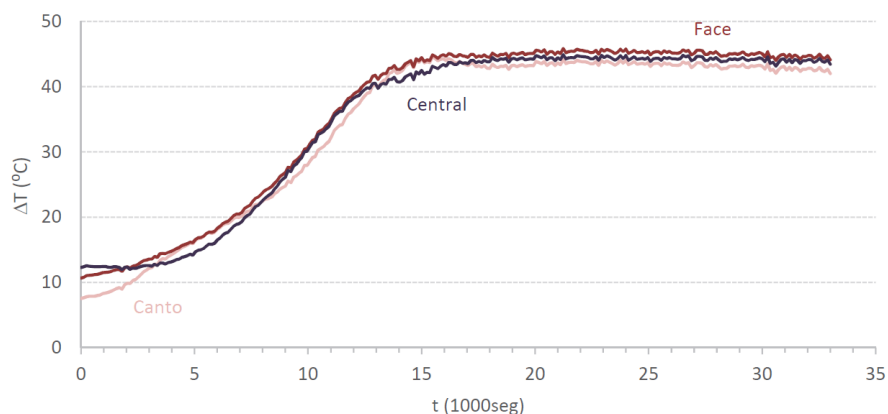


Figura 2.2 - Gráficos ΔT -t do ensaio do provete de geopolímero (Longo, 2016).

Na Figura 2.3 estão representados os resultados de uma mistura à qual foi adicionado plastificante. Neste caso a diferença de temperatura com o exterior foi de 42°C ao fim de 8,3 horas.

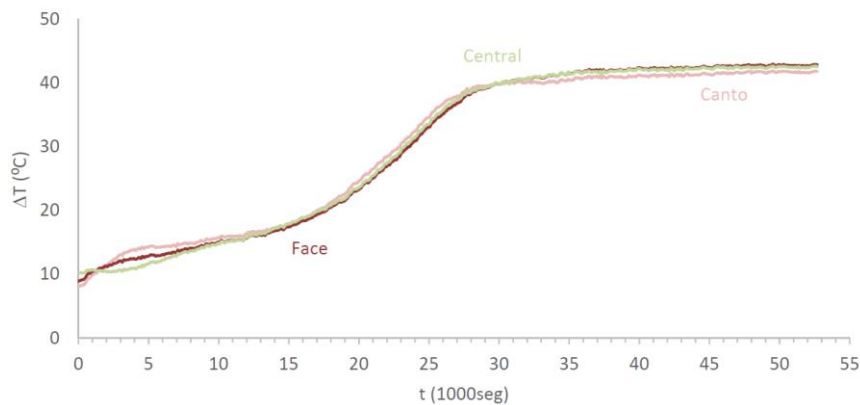


Figura 2.3 - Gráficos ΔT -t do ensaio do geopolímero com plastificante (Longo, 2016).

Variações tão elevadas de temperatura na cura do material fazem temer diferenças significativas na resistência em grandes maciços de geopolímero.

São conhecidos alguns estudos que relacionam as propriedades mecânicas dos geopolímeros à base de metacaulino com a temperatura de cura. Estes variam nos resultados apresentados, bem como nas técnicas e materiais utilizados.

Por exemplo, Bing-hui et al. (2014) levaram a cabo um estudo em que relacionaram estes dois parâmetros. Neste estudo utilizaram metacaulino com a composição elementar indicada na Tabela 2.1 e um ativador composto por hidróxido de sódio, silicato de sódio e água.

Tabela 2.1 - Composição do metacaulino (Bing-hui et al., 2014).

Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO
Composição (% massa)	52,89	43,50	1,80	1,38	0,44

Com esta mistura foram executados provetes cúbicos de 20 milímetros de lado que foram de seguida vibrados durante 15 minutos. Alguns dos provetes foram colocados numa camara com baixa humidade à temperatura de 20°C. Outros provetes foram colocados num forno e curados às temperaturas de 40°C, 60°C, 80°C e 100°C até desenvolverem as suas propriedades mecânicas.

Foi observado que os provetes sujeitos a temperaturas de cura superiores endureceram mais rapidamente que os restantes. Além disso também foram notadas diferenças na resistência mecânica dos provetes curados a diferentes temperaturas, tal como está indicado na Figura 2.4. Os provetes mostraram um ganho de resistência com o aumento da temperatura de cura até à temperatura de 80°C, para o mesmo tempo de cura (80 horas). Para o valor de 100°C existe uma variação significativa na resistência à compressão (Bing-hui et al., 2014).

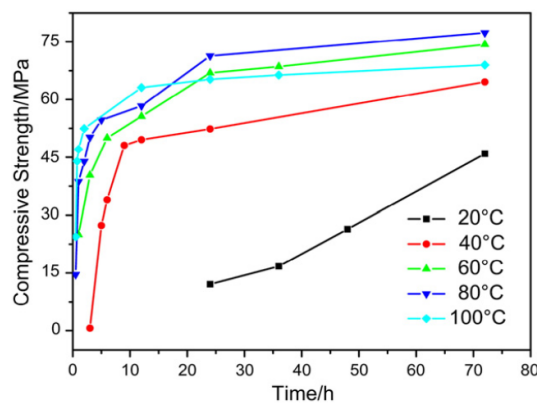


Figura 2.4 - Influência da temperatura de cura nas propriedades mecânicas dos geopolímeros (Bing-hui et al., 2014).

Na Figura 2.5 é apresentada a evolução da resistência à compressão dos provetes testados até aos 7 dias. É facilmente verificável o aumento desta resistência com o aumento da temperatura, à exceção dos provetes curados a 80°C e 100°C. Bing-hui et al (2014) relacionam este aumento de resistência com o aumento da dissolução dos elementos de Si e Al. É também perceptível, na Figura 2.5, a taxa de endurecimento do material, maior para as temperaturas inferiores de cura.

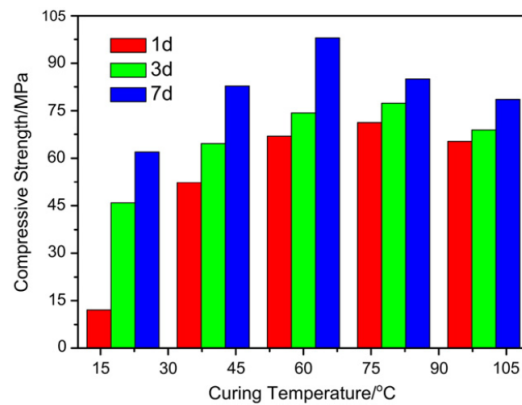


Figura 2.5 - Influência do tempo e temperatura de cura nas propriedades mecânicas dos geopolímeros (Bing-hui et al., 2014).

Rovnaník (2010) também estudou a influência deste parâmetro na resistência à compressão e à flexão. Para isso utilizou como material base o metacaulino, cuja composição elementar é apresentada na Tabela 2.2, e como ativador uma solução obtida através da dissolução de hidróxido de sódio em silicato de sódio. Foi também adicionado à mistura agregados com uma dimensão máxima de 2,5mm. O material obtido foi então colocado em moldes de 40*40*160mm, vibrado e curado a diferentes temperaturas, variando de 10°C a 80°C. Os provetes curados a 10°C forma colocados numa camara refrigerada enquanto que os curados acima de 40°C forma colocados num forno até 4 horas sendo depois deixados à temperatura ambiente.

Tabela 2.2 - Composição do metacaulino (Rovnaník, 2010).

Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	LOI
Percentagem	55,01	40,94	0,60	0,55	0,34	0,09	0,55	1,54

Os resultados obtidos pelo autor estão expostos na Figura 2.6. Foi observado que altas temperaturas de cura aceleram a formação do material endurecido final, especialmente quando estas são fornecidas na fase inicial de geopolimerização. Mas este endurecimento precoce tem as suas desvantagens pois os valores para a resistência à compressão das amostras curadas à temperatura de 60°C evidenciam um decréscimo de 10MPa quando comparados os valores obtidos para os 28 e 7 dias. A temperatura de 40°C parece ser a ideal tanto para um ganho rápido de resistência bem como para uma resistência final elevada (Rovnaník, 2010).

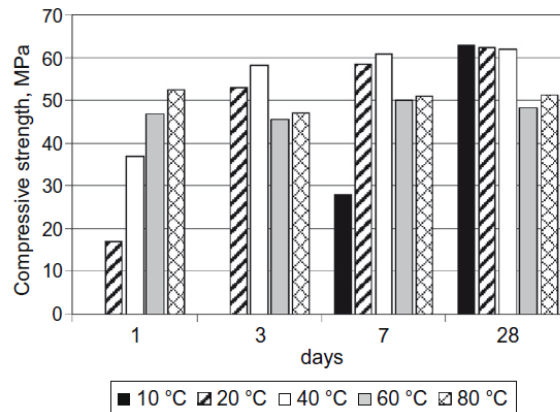


Figura 2.6 - Desenvolvimento da resistência à compressão dos provetes curados a diferentes temperaturas (Rovnaník, 2010).

Tendo em conta estes trabalhos, pode concluir-se que temperaturas de cura elevadas, de um modo geral, favorecem a formação de um material com melhores propriedades mecânicas nos dias iniciais, quando comparado com amostras curadas a temperaturas mais baixas. A médio ou longo prazo, a resistência mecânica pode ser inferior.

Porém, Fernandes (2015) observou resultados diferentes para misturas com o mesmo material base. Para construir provetes com dimensões de 40mm*40mm*160mm foi usada uma mistura de areia e metacaulino, com a composição demonstrada na Tabela 2.3, ativado com silicato de sódio e hidróxido de sódio. Após ser colocada nos moldes, a mistura foi vibrada e colocada numa estufa de modo a atingir as diferentes temperaturas de cura.

Tabela 2.3 Composição do metacaulino (Fernandes, 2015).

Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO
Percentagem	70,19	21,80	0,38	2,20	0,09	0,09	1,15	0,27

Relativamente aos resultados, o autor observou perdas importantes de resistência à compressão e flexão para temperaturas de cura acima dos 30°C. Para a cura de 50°C foi observada uma perda de resistência à compressão na ordem dos 66% face à situação de referência (20°C) (Fernandes, 2015). Estes resultados não concordam com os obtidos por Bing-hui et al. e Rovnanik.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 Considerações iniciais

Este capítulo é destinado à descrição do programa experimental utilizado no decorrer dos trabalhos. São enumerados e caracterizados os materiais, equipamentos e metodologias usadas para determinar a influência da temperatura de cura na resistência dos geopolímeros à base de metacaulino.

3.2 Materiais

3.2.1 Metacaulino

O metacaulino usado neste trabalho é comercializado com o nome *Argicem* pela empresa francesa *Argeco*. Segundo o fabricante, este produto é obtido através da calcinação de caulino natural à temperatura de 700°C (Argeco, 2016). Na Tabela 3.1 são indicadas as percentagens (em massa) relativas a cada um dos principais componentes do metacaulino.

Tabela 3.1 - Composição do metacaulino *Argicem* da empresa *Argeco* (Argeco, 2016).

Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cloretos	Sulfatos	MgO
Percentagem	50 - 60	30 - 45	0,002	0,20	0,19

Este metacaulino apresenta cor de tijolo, relacionada com a sua extração e com o seu teor de impurezas. Segundo a ficha técnica fornecida pela empresa, a massa volúmica do produto tem o valor médio de 2500 kg/m³, com uma tolerância de ±200 kg/m³. Neste trabalho, o valor utilizado para o cálculo dos volumes das misturas foi de 2550 kg/m³. Quanto à finura, o metacaulino utilizado tem, em média, 70% de passados no peneiro 0,0063 mm.

3.2.2 Areia

A areia utilizada no decorrer do trabalho experimental é de natureza rolada, proveniente de obras realizadas na autoestrada que liga Coimbra à Figueira da Foz, junto a Souselas. A

caracterização granulométrica do agregado foi feita por Freitas (2017) de acordo com a norma NP EN 933-1 (2000).

Na Figura 3.1 está representada a curva granulométrica da areia. Tendo sido esta areia caracterizada em trabalhos anteriores, foi usado o valor de 2600 kg/m^3 para a massa volúmica da areia, tal como indicado por Freitas (2017).

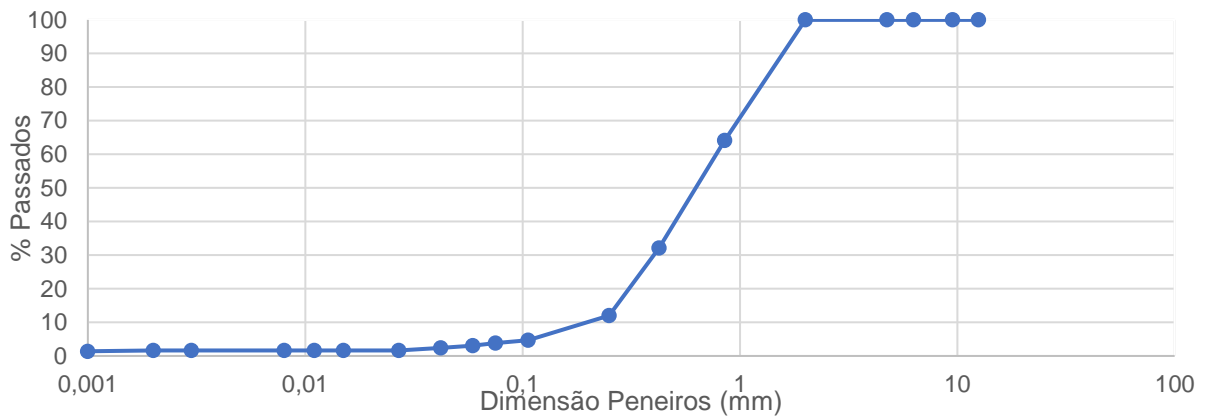


Figura 3.1 - Curva granulométrica da areia.

3.2.3 Brita calcária

Segundo Freitas (2017), a brita utilizada e caracterizada em trabalhos anteriores, exibe tons brancos e bege, uma estrutura compacta e textura angular. Devido à calcite ser o mineral predominante na composição deste material, este exibe um grau de dureza 3 na escala de Mohs.

O valor para a massa volúmica usado no trabalho foi de 2850 kg/m^3 . A curva granulométrica deste agregado está apresentada na Figura 3.2.

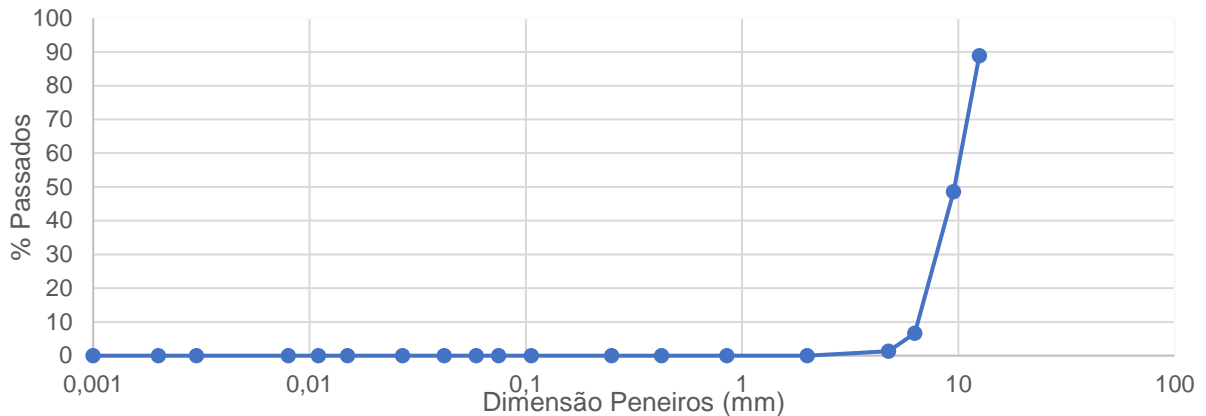


Figura 3.2 - Curva granulométrica da brita.

3.2.4 Ativador

Como referido anteriormente, para desempenhar a função de ligante, o metacaulino necessita de um meio alcalino para ser ativado alcalinamente. Foi para isso decidido utilizar um ativador composto por silicato de sódio (NaSiO_4) e por uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH).

O silicato de sódio utilizado foi fornecido pela empresa “Sociedade Portuense de Drogas, S.A.” em recipientes de 20 L, tal como demonstrado na Figura 3.3. Este produto tem como designação comercial “Silicato Soda D40” e possui uma massa volúmica de 1590 kg/m^3 .

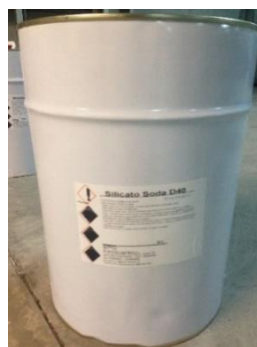


Figura 3.3 - Silicato Soda D40.

A solução aquosa de hidróxido de sódio não é vendida pronta a usar. Aproveitando a experiência adquirida da bibliografia analisada, este composto foi obtido através da mistura de uma parte de soda cáustica com duas partes e meia de água, em massa. A soda cáustica usada

no trabalho experimental foi fornecida pela empresa “Sociedade Portuense de Drogas, S.A.” em sacos de 1 kg e a água pelo Departamento de Engenharia Civil. A mistura destas proporções de soluto (soda cáustica) e solvente (água) confere à solução uma molaridade de 10 mol/L (10 M).

Devido à reação entre a soda cáustica e a água ser exotérmica foi utilizado um recipiente metálico para fazer a mistura dos dois componentes. De modo a não alterar as condições iniciais da cura, a sintetização desta solução foi sempre efetuada na véspera da realização das misturas.

Por fim, o ativador composto foi em geral obtido juntando duas partes de silicato de sódio e uma parte de hidróxido de sódio; ou, no caso de uma das misturas, de uma parte de silicato de sódio com uma parte de hidróxido de sódio.

De modo a prever com exatidão os volumes das misturas, foi necessário calcular as massas volúmicas para cada um dos traços de ativador. Somando as massas dos componentes (soda cáustica e água) e dividindo pelos seus volumes teóricos foi obtido para o traço 1:2 (hidróxido de sódio:silicato de sódio) a massa volúmica de 1424 kg/m³. Para o traço 1:1, a massa volúmica do ativador toma o valor de 1354 kg/m³.

3.3 Processo experimental

3.3.1 Aspetos comuns

Importa recordar o objetivo deste trabalho: estudar a influência da temperatura de cura na resistência de geopolímeros à base de metacaulino ativado alcalinamente. Uma das formas possíveis para avaliar a resistência deste tipo de materiais consiste em determinar a tensão resistente à compressão de cubos. Neste trabalho foram construídos cubos de 150 mm de lado. Para este efeito foram utilizados moldes de ferro fundido forrados com película autocolante antiaderente ao material. Os provetes realizados foram divididos em dois conjuntos designados de provetes exteriores e provetes interiores. Os primeiros foram colocados em condições ambientais durante a duração total da cura. O segundo conjunto foi colocado numa estufa elétrica de modo a simular as condições de fronteira de um maciço infinito, durante cerca de dois dias. O número total de provetes realizados em cada mistura ficou limitado a 20 devido à estufa usada na cura dos provetes interiores. Esta oferecia uma capacidade limitada em termos de volume (58×98×80 cm³) e, segundo Longo (2016), não possuía uma potência capaz de produzir gradientes de temperatura suficientemente elevados para suportar um maior número de moldes.

Com o objetivo de perceber as variáveis que tornam este tipo de materiais mais suscetíveis a altas temperaturas de cura foram formuladas diferentes misturas. Dentro das cinco misturas realizadas foi variado o traço, a composição do ativador e o tipo de agregado utilizado. Estas escolhas foram feitas à partida, sem analisar na totalidade os resultados que iam sendo obtidos.

As quantidades de materiais a considerar em cada uma das misturas realizadas foram calculadas utilizando a fórmula fundamental da composição do betão, indicada na Equação 3.1. Ou seja, considera-se que uma unidade de volume de material é igual à soma dos volumes dos agregados i , da parte líquida e , do ligante c e dos vazios v . De acordo com Freitas (2017), o volume correspondente aos vazios vale aproximadamente 3% do volume total da mistura.

$$1 = i + e + c + v \quad (3.1)$$

Como os geopolímeros diferem do betão nos materiais que o compõe, algumas adaptações tiveram de ser feitas, nomeadamente ao nível do volume da parte líquida, neste caso substituída pelo volume do ativador a , e o volume do ligante, neste caso o metacaulino. Igualando o volume ao quociente entre a massa M e a massa volúmica γ resulta:

$$1 = \frac{M_i}{\gamma_i} + \frac{M_a}{\gamma_a} + \frac{M_{mk}}{\gamma_{mk}} + v \quad (3.2)$$

A pesagem dos agregados e do ligante foi sempre realizada na véspera das misturas, utilizando uma balança do laboratório LEMEC com capacidade de 100 kg e precisão de 0,05 kg. A mistura dos componentes do ativador composto foi realizada pouco antes de ser adicionada à mistura. As misturas foram efetuadas utilizando uma misturadora de eixo vertical, também do laboratório, com capacidade para cerca de 180 l.

As misturas foram iniciadas introduzindo os agregados e o ligante e a seguir o ativador. O último foi introduzido lentamente de modo a conseguir-se uma adequada trabalhabilidade das misturas. Importa acrescentar que no caso da mistura envolver britas, estas constituíram a última componente a ser adicionada. Os materiais foram misturados durante cerca de 10 minutos até se iniciar a colocação da pasta nos moldes. Após a colocação, os moldes foram vibrados durante aproximadamente 30 seg, de modo a expulsar bolsas de ar aprisionadas dentro da mistura. Estas duas operações estão demonstradas na Figura 3.4.

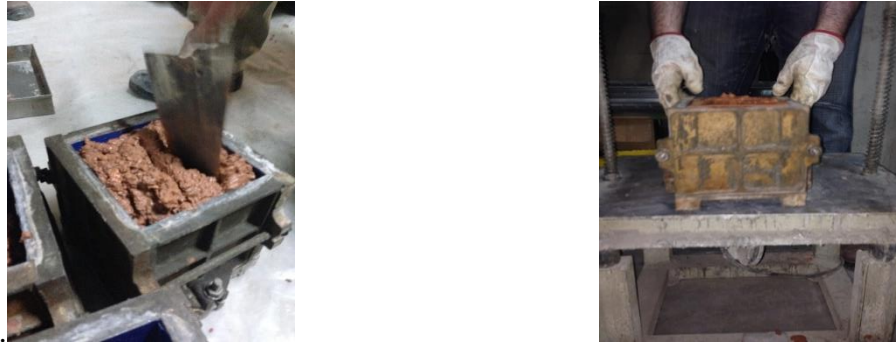


Figura 3.4 - Colocação da pasta nos moldes e vibração.

Terminada a colocação da amassadura, os provetes foram instalados em condições diferentes de cura de modo a avaliar este parâmetro, como referido anteriormente. Metade dos provetes (10) foram curados à temperatura ambiente, cobertos com uma película plástica para evitar a evaporação da fase líquida. A outra metade foi colocada na estufa elétrica já apresentada, de modo a simular um sistema adiabático correspondente a um maciço infinito. As condições de cura dos dois conjuntos de provetes estão expostas na Figura 3.5.



a)



b)

Figura 3.5 – a) Provetes exteriores; b) Provetes interiores.

De modo a conhecer, em cada instante, a temperatura interior na estufa, foram utilizados 3 termopares, um em cada nível entre prateleiras. Os termopares utilizados foram do tipo K, disponíveis no laboratório. Estes sensores são equipamentos de baixo custo que permitem registar temperaturas entre $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tal como é visível na Figura 3.6 também foi instrumentado um dos moldes de um dos provetes, designado como molde/provete de controlo.



Figura 3.6 - Instrumentação do provete e molde de controlo.

De modo a conhecer as temperaturas instantâneas do molde de controlo, foram colocados 2 termopares centrais em duas faces opostas, e outros 2 em cantos também opostos. Para avaliar as temperaturas do provete de controlo foram colocados 2 termopares no centro do cubo. O esquema de colocação dos termopares no molde e no provete de controlo está exemplificada na Figura 3.7.

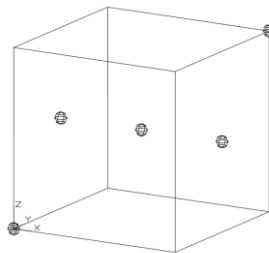


Figura 3.7 - Esquema de colocação dos termopares.

Os termopares foram então conectados ao *Data Logger* e as suas temperaturas registadas. O *data logger* utilizado foi um *TML Portable Data Logger TDS-601* com 10 canais, indicado na Figura 3.8. Dado que o equipamento utilizado não dispõe de memória interna, as leituras efetuadas foram guardadas em disquetes. O intervalo de tempo entre leituras de 30 seg ficou, portanto, dependente da reduzida memória das disquetes.



Figura 3.8 - Data logger.

De modo a simular um sistema adiabático, tentou-se que as temperaturas do molde de controlo e do provete de controlo se mantivessem o mais próximo possível para evitar perdas e/ou ganhos de energia. Para tal, foi necessário conhecer o modo de funcionamento da estufa. Após algum trabalho, foi elaborada uma folha de cálculo que relacionava o tempo durante o qual a resistência da estufa deveria estar ligada, de modo a conseguir-se uma determinada temperatura na estufa, a qual por sua vez teria a possibilidade de controlar a temperatura nos moldes. Com esta ferramenta, a estufa era ligada durante um determinado tempo, em intervalos regulares de 5min, de modo a controlar a temperatura da estufa. Consequentemente, este meio ambiente controlaria a temperatura no molde de controlo, a qual deveria estar o mais próximo possível da temperatura do provete de controlo.

Relativamente a esta metodologia, importa realçar um aspeto muito importante; o efeito da estufa ligada não era imediato na temperatura interior da estufa, nem esta temperatura da estufa tinha efeito imediato na temperatura do molde. Estes efeitos poderiam demorar cerca de 5 min a fazerem-se sentir, e poderiam prolongar-se por intervalos de mais do que 15 min. Globalmente, a decisão de ligar a estufa só começaria a produzir efeitos no molde passados cerca de 10 min, e os impactos seriam diferidos durante mais cerca de 15 min. A dificuldade desta metodologia reside nesta perspetiva; qual a temperatura que o provete terá daqui a 25 min, de tal modo que se possa controlar o molde de acordo com essa temperatura? Para este efeito, foi fundamental a experiência adquirida por Longo (2016).

Após se verificarem incrementos de temperatura do provete de controlo aproximadamente nulos, i.e. desprezáveis, durante largos períodos de tempo, a cura foi dada como terminada.

Terminada a cura, os provetes foram descofrados, pesados e ensaiados e a sua tensão resistente à compressão determinada. Na medida em que não existe uma norma específica para o ensaio de provetes de geopolímero utilizou-se a norma NP EN 12390-3 (2011) dedicada ao ensaio de

provetes de betão. Tendo em conta as limitações da prensa existente no laboratório, o ensaio foi realizado com controlo de deslocamento de um os pratos do equipamento. Assim, foi aplicada aos provetes uma deformação de 1mm/s até ser atingida a rotura dos mesmos. De acordo com a norma NP EN 12390-3 (2011), o ensaio é considerado satisfatório se apresentar uma das três superfícies de rotura apresentadas na Figura 3.9. Na Figura 3.10 estão apresentadas as superfícies de rotura de alguns provetes após o ensaio de compressão.

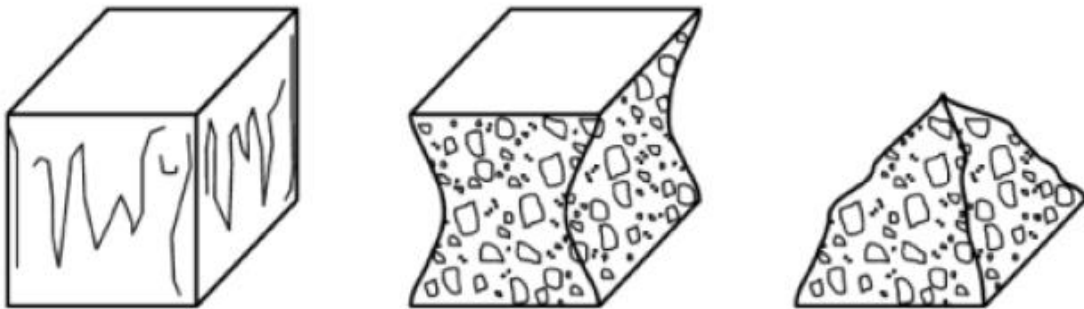


Figura 3.9 -Superfícies de rotura satisfatórias de provetes ensaiados à compressão (NP EN 12390-3, 2011).



Figura 3.10 - Superfícies de rotura de provetes realizados durante o processo experimental.

Devido à limitação no número de provetes a ensaiar, e tendo em consideração a evolução temporal da resistência deste tipo de materiais, tentou-se agrupar o maior número possível de ensaios nos primeiros dias a seguir à cura. A partir do 10º dia, os ensaios foram realizados com intervalos mais alargados, até aos 21 dias.

3.3.2 Mistura 1 - 20170522

A Mistura 1 foi realizada numa segunda-feira, dia 22 de maio de 2017. Foi programada a construção de 22 provetes, sendo dez curados à temperatura ambiente (provetes exteriores), dez curados em ambiente controlado (provetes interiores) e os restantes destinados a eventuais desperdícios e erros no cálculo do volume da mistura. A mistura foi planeada para um traço (em massa) de 1:0,86:2,5 (ativador:metacaulino:agregados).

O ativador da mistura foi adicionado às 9 horas e 37 minutos e a primeira leitura das temperaturas do provete de controlo foi obtida às 10 horas. O ligante e os agregados foram colocados na misturadora numa primeira fase. O ativador foi então adicionado lentamente de modo a avaliar a trabalhabilidade da mistura à medida que a amassadura ia decorrendo. Após a colocação de 32,2 kg de ativador, foi observado o excesso de fluidez da mistura. Isto levou à interrupção desta adição e à alteração do traço previamente planeado. Mais tarde descobriu-se que o excesso de fluidez se deveu a um traço indicado incorretamente num trabalho anterior. O traço final ficou em 1:1,06:2,91 (metacaulino:ativador:agregados). As quantidades de material usadas estão apresentadas na Tabela 3.2. De qualquer modo, importa relatar o excesso de fase líquida desta mistura.

Tabela 3.2 - Materiais utilizados na Mistura 1 (kg).

Mistura			Ativador		NaOH		Agregados	
Metacaulino	Ativador	Agregados	NaOH	NaSiO ₃	Soda cáustica	Água	Areia	Brita
30,5	32,2	88,6	10,7	21,5	3,1	7,7	88,6	0,0

O volume final (real) da mistura foi de 70,9 l, tendo sido estimado um valor teórico de 71,8 l. É importante acrescentar que, durante a realização dos provetes, um dos moldes abriu fazendo com que um dos provetes exteriores se perdesse.

Terminada a cura, os provetes foram descofrados e ensaiados. A Figura 3.11 mostra o aspeto de um provete da Mistura 1 curado no exterior.

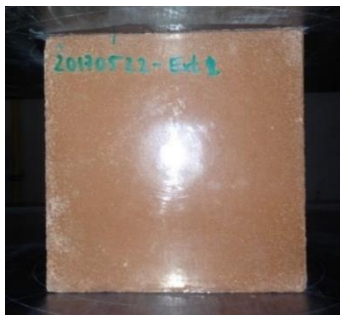


Figura 3.11 - Provete exterior da Mistura 1.

3.3.3 Mistura 2 - 20170525

Os provetes da Mistura 2 foram executados numa quinta-feira, dia 25 de maio de 2017. Estava programada a construção de 21 provetes cúbicos, sendo que o cubo adicional estava destinado a eventuais desperdícios, bem como a colmatar eventuais erros no cálculo do volume da mistura. Além dos provetes cúbicos, foram ainda executados 6 provetes de dimensões 40mmX40mmX160mm. As massas dos materiais para esta amassadura foram previstas com uma relação de 1:0,86:2,5 (metacaulino:ativador:agregados). As quantidades reais dos materiais utilizados estão expostas na Tabela 3.3. O volume final da mistura foi de 74,3 l, o qual coincide com o valor teórico estimado.

Tabela 3.3 - Materiais utilizados na Mistura 2 (kg).

Mistura			Ativador		NaOH		Agregados	
Metacaulino	Ativador	Agregados	NaOH	NaSiO ₃	Soda cáustica	Água	Areia	Brita
36,8	31,6	92,0	10,5	21,1	3,0	7,5	92,0	0,0

À semelhança da mistura anterior foram introduzidos na misturadora os agregados e o metacaulino numa primeira fase. De modo a evitar desperdícios do material, tinha sido programada a introdução na Mistura 2 de excedentes de hidróxido de sódio (NaOH) e ativador composto (hidróxido de sódio com silicato de sódio) excedentes da primeira mistura. Porém, no dia da amassadura da mistura 2 isso revelou-se impraticável dado que o ativador solidificou parcialmente impossibilitando assim a sua junção. Foi então sintetizado o NaOH em falta (mistura de água e soda cáustica). Sendo a reação da soda cáustica com água exotérmica, a adição de 5,45 kg de NaOH ao restante ativador, antes desse calor ter sido dissipado, pode ter alterado a temperatura inicial de cura em cerca de 1°C. O ativador foi então adicionado às 9 horas e 37 minutos e a primeira leitura de temperaturas obtida às 9 horas e 57 minutos.

A Figura 3.12 mostra o aspecto final dos provetes da Mistura 2, logo após a descofragem dos mesmos. É bem expressiva a diferença na tonalidade dos dois conjuntos de provetes, na figura da esquerda. Enquanto os provetes exteriores apresentam um tom castanho, os provetes interiores apresentam uma cor bege. Esta diferença pode ser explicada devido à superior perda de fase líquida por parte dos provetes interiores.



Figura 3.12 - Aspecto dos provetes da Mistura 2.

3.3.4 Mistura 3 – 20170531

A Mistura 3 foi realizada numa quarta-feira, dia 31 de maio de 2017. Para esta mistura decidiu-se manter a proporção, em massa, de agregados já utilizada nas misturas anteriores, mas adicionando brita aos agregados. A composição granulométrica ótima desta mistura foi determinada utilizando metodologias usuais para betões de CPN, as quais pretendem diminuir o volume de vazios da mistura.

A metodologia usada tentou aproximar a granulometria da mistura a uma curva de referência, neste caso a curva de referência de Faury. A curva é representada num diagrama em que as ordenadas representam a percentagem de material passado em peneiros, e as abcissas apresentam a dimensão dos peneiros numa escala logarítmica, tal indicado na Figura 3.17. A curva de referência de Faury é constituída por dois segmentos de reta definidos por três pontos (A, B e C). As coordenadas desses pontos estão definidas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Coordenadas dos pontos da curva de referência de Faury.

Ponto	Abcissa (mm)	Ordenada (%)
A	0,0065	0
B	D/2	y_B
C	D	100

A ordenada do ponto B y_B é calculada utilizando a Equação 3.3. As variáveis desta equação são o raio hidráulico R , a dimensão máxima do agregado D e parâmetros relacionados com a trabalhabilidade e meios de compactação (A e B).

$$y_B = A + 17 * \sqrt[5]{D} * \frac{B}{\frac{R}{D} - 0,75} \quad (3.3)$$

O raio hidráulico R é calculado através da Equação 3.4. Esta é caracterizada pelo quociente entre o volume de betão V e a área em contacto com o mesmo A .

$$R = \frac{V}{A} \quad (3.4)$$

A dimensão máxima do agregado D foi calculada utilizando a definição de Faury, expressa na Equação 3.5. Esta equação tem como variáveis a dimensão do primeiro peneiro em que existem partículas retidas d_1 , a dimensão do segundo peneiro com massa retida d_2 , a percentagem de massa retida no primeiro peneiro x e a percentagem de massa retida no segundo peneiro y .

$$D = d_1 + (d_1 - d_2) * (x/y) \quad (3.5)$$

A dimensão máxima do agregado deve cumprir duas condições, representadas pela Equação 3.6 e Equação 3.7. Na Equação 3.6 as dimensões a e b representam abertura da malha.

$$D < 1,2 * \frac{a * b}{2 * (a + b)} \quad (3.6)$$

$$\frac{R}{D} > 0,75 \quad (3.7)$$

Apresentadas as equações, os valores obtidos para as coordenadas dos pontos que definem a curva de Faury estão representadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Coordenadas dos pontos da curva de referência de Faury.

Pontos	Abcissas (mm)	Ordenadas (% passados)
A	0,0065	0,0
B	6,7	52,9
C	13,33	100,0

Definida a curva de referência, o ajustamento da granulometria dos agregados utilizados fez-se por tentativas, determinando a percentagem de cada um de modo a que a sua combinação se acercasse da curva de referência. Chegou-se a uma percentagem de 55% para areia e 45% para a brita 1 na massa total de agregados. As curvas da mistura e de referência de Faury estão representadas na Figura 3.13.

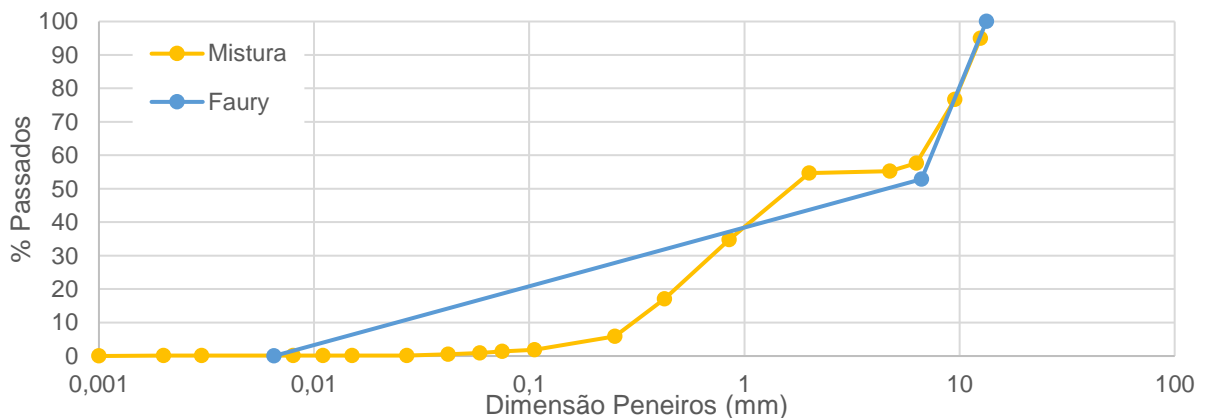


Figura 3.13 - Granulometria dos agregados e da mistura.

Após a determinação da granulometria, o traço para que foram calculadas as quantidades de materiais a utilizar foi de 1:0,7:2,5 (metacaulino:ativador:agregados). Houve uma diminuição da quantidade de ativador composto em relação à Mistura 2 em virtude do aumento dos diâmetros dos agregados.

Repetindo o método já utilizado nas misturas anteriores, foram introduzidas na misturadora o ligante metacaulino e a areia. Posteriormente foi introduzido parte do ativador composto e avaliada, visualmente, a trabalhabilidade da mistura. Após a introdução da brita foi decidido que a mistura não necessitava de mais ativador composto. No fim apresentava uma ligeira trabalhabilidade em excesso. Tendo em conta os componentes adicionados à pasta, o traço final desta mistura situou-se em 1:0,69:2,5, sendo a massa de cada um dos materiais apresentada na

Tabela 3.6. A junção destes materiais originou uma pasta com um volume de 67,7 l. O volume teórico previsto era de 68,3 l.

Tabela 3.6 - Materiais utilizados na Mistura 3 em (kg).

Mistura			Ativador		NaOH		Agregados	
Metacaulino	Ativador	Agregados	NaOH	NaSiO ₃	Soda cáustica	Água	Areia	Brita
36,6	25,8	91,5	8,6	17,2	2,5	6,1	50,4	41,2

O ativador composto da Mistura 3 foi adicionado às 9 horas e 27 minutos, sendo a primeira leitura de temperatura obtida às 9 horas e 45 minutos.

Terminada a cura, os provetes foram descofrados e ensaiados. O aspeto dos cubos está apresentado na Figura 3.14.

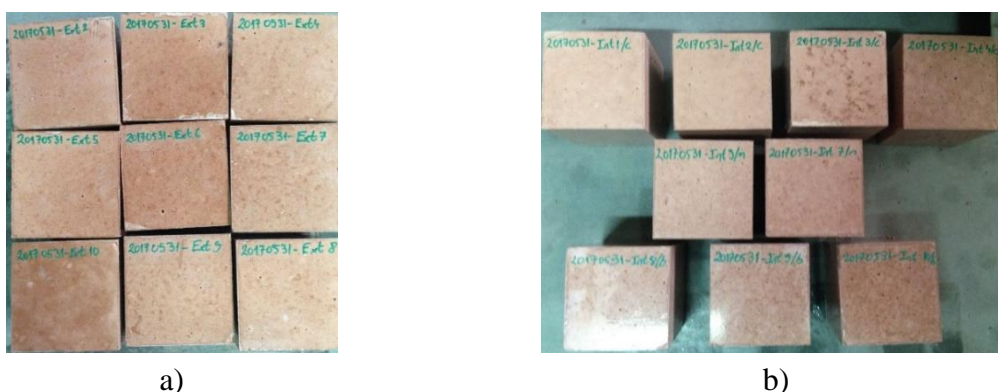


Figura 3.14 – a) Provetes exteriores da Mistura 3; b) Provetes interiores da Mistura 3.

3.3.5 Mistura 4 - 20170607

Nesta fase dos trabalhos surgiu a dúvida relativamente ao tipo de misturas que deveriam ser realizadas a seguir. Tendo em conta que os resultados para as tensões resistentes de provetes exteriores e interiores pareciam divergir mais para os realizados na Mistura 3, foi decidido realizar uma mistura com um traço similar a esta. No seguimento deste raciocínio, os cubos da Mistura 4 foram construídos numa quarta-feira, dia 7 de junho de 2017. O traçado programado para a mesma foi de 1:0,7:2,5. Aproveitando a experiência das misturas anteriores, foi programada a realização de 21 cubos.

No entanto, decidiu-se utilizar uma composição diferente de ativador composto para esta mistura. Ao invés do traço 1:2 (hidróxido de sódio:silicato de sódio) utilizado nas misturas anteriores, foi utilizado um traço de 1:1.

À semelhança das misturas anteriores, a areia e o ligante metacaulino foram colocados em primeiro lugar na misturadora. De seguida foi adicionado o ativador composto até se verificar uma trabalhabilidade adequada. Esta trabalhabilidade foi verificada após a adição de 25,9 kg de ativador. Isto alterou o traço final da pasta para 1:0,69:2,5, sendo obtido um volume 70,6 l (70,4 l teórico). Para finalizar, foi introduzida a brita, sendo os componentes misturados até se obter uma pasta com boa trabalhabilidade. As quantidades de materiais usadas na execução da mistura estão apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Materiais utilizados na Mistura 4 (kg).

Mistura			Ativador		NaOH		Agregados	
Metacaulino	Ativador	Agregados	NaOH	NaSiO ₃	Soda cáustica	Água	Areia	Brita 1
37,5	25,9	93,8	12,9	12,9	3,7	9,2	51,6	42,2

É importante acrescentar que o ativador composto foi adicionado às 9 horas e 50 minutos e os provetes introduzidos na estufa cerca de 15 minutos depois. A Figura 3.15 mostra o aspeto dos provetes da Mistura 4, aos 9 dias de idade.



Figura 3.15 - Aspeto final dos provetes da Mistura 4.

3.3.6 Mistura 5 - 20170612

A Mistura 5 foi realizada numa segunda-feira, dia 12 de junho de 2017. Além dos 21 provetes normalmente programados, foi ainda construído um provete cilíndrico adicional com diâmetro de cerca de 110 mm. O traço desta mistura foi elaborado tendo como base a Mistura 3 já

realizada. A diferença entre estas consistiu no aumento da proporção dos agregados que passou de 2,5 para 4 relativamente ao ligante, ficando assim um traço de 1:0,7:4 (metacaulino:ativador:agregados).

A execução da mistura foi executada de forma equivalente à anterior. Após adicionados 22,4 kg de ativador verificou-se existir a necessária trabalhabilidade. Esta decisão veio a alterar o traço final da mistura para 1:0,73:4. Posteriormente, foi adicionada a brita. As quantidades de materiais utilizados estão expressas na Tabela 3.8. A soma dos volumes dos diferentes materiais resultou num volume de 74,3 l (volume teórico de 75,0 l).

Tabela 3.8 - Materiais utilizados na Mistura 5 (kg).

Mistura			Ativador		NaOH		Agregados	
Metacaulino	Ativador	Agregados	NaOH	NaSiO ₃	Soda cáustica	Água	Areia	Brita
30,5	22,4	122,0	7,5	14,9	2,1	5,3	67,1	54,9

Na Figura 3.16 estão apresentados os provetes cúbicos e o provete cilíndrico realizados com a Mistura 5.

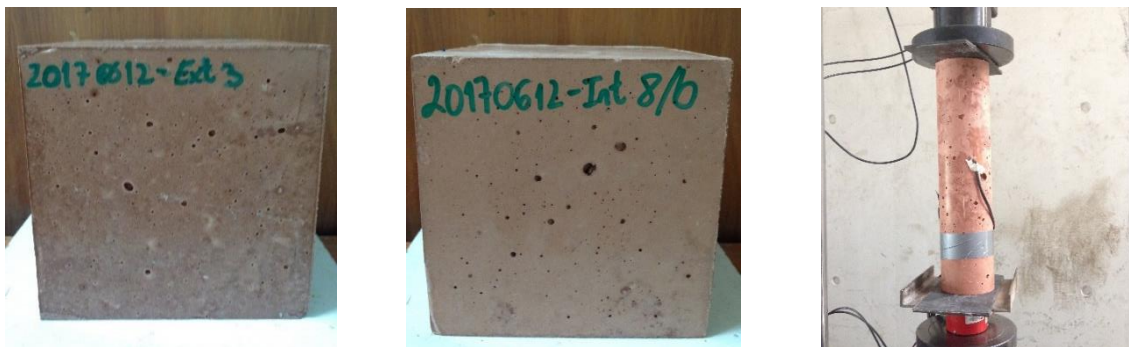


Figura 3.16 - Aspeto dos provetes da Mistura 5.

4 RESULTADOS

4.1 Considerações iniciais

Neste capítulo apresentam-se os resultados de cada uma das misturas efetuadas. Primeiro é explicado o modo de obtenção de cada uma das figuras apresentadas e outros aspetos comuns entre misturas. De seguida são expostos os resultados específicos para cada um dos conjuntos de provetes.

4.2 Aspetos comuns

A apresentação dos resultados será iniciada pela exibição do registo das temperaturas absolutas atingidas pelo provete de controlo, designado no texto por T_{prov} , e pelo molde em que este está inserido, designado por T_{molde} . Tal como descrito no Capítulo 3, tanto o molde como o provete foram instrumentados com vários sensores de temperatura (termopares). De modo a facilitar a visualização das temperaturas obtidas, mas também colmatar eventuais desvios nas leituras, foi necessário encontrar formas de obter uma temperatura “absoluta” das várias leituras para cada uma das variáveis.

O provete de controlo foi instrumentado com dois termopares, como exposto anteriormente. Como será observado, só é apresentado um valor para a temperatura deste provete T_{prov} . Este valor resulta da média aritmética dos resultados obtidos pelos dois sensores.

Quanto à temperatura do molde, T_{molde} , resulta de 4 leituras de termopares distintos. Dado estarem colocados em diferentes locais do molde (2 cantos e 2 faces), optou-se por calcular uma média aritmética ponderada, de modo a dar um maior destaque às temperaturas registadas nas faces. Esta metodologia coincide com a seguida por Longo (2016). A Equação 4.1 representa esta média ponderada.

$$T_{molde} = \frac{T_{face,1} * 2 + T_{canto,1} + T_{canto,2} + T_{face,2} * 2}{6} \quad (4.1)$$

Uma das quantidades analisadas consiste na diferença dos valores ΔT , em função do tempo. Esta variável traduz a diferença entre as temperaturas obtidas no provete de controlo e no molde, ou seja;

$$\Delta T_i = T_{prov,i} - T_{molde,i} \quad (4.2)$$

Com base nestes valores, foi ainda calculada a média acumulada $Med\Delta T$ para cada instante, tal como indicado pela seguinte equação:

$$Med\Delta T_i = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta T_i)}{n} \quad (4.3)$$

Terminada a análise das temperaturas a que os provetes estiveram sujeitos durante a cura serão estudados os dados dos ensaios de compressão. O *software* que controla a prensa de ensaio de cubos do LEMEC regista os valores de deslocamento (mm) dos pratos e a força aplicada Q (toneladas) a cada provete durante o ensaio. A tensão de rotura de cada um dos provetes ensaios foi depois calculada através de:

$$f_{mk,m} = \frac{(Q_{aplicada,max} - Q_{aplicada,t=0})}{A_{proвете}} \quad (4.4)$$

4.3 Provetes da Mistura 1 - 20170522

Neste ponto serão apresentados os resultados apurados relativamente à Mistura 1 realizada a 22 de maio de 2017. Tal como referido no Capítulo 3, importa recordar o fato desta mistura conter mais ativador composto do que ligante metacaulino. Para além disso, a quantidade de agregados utilizados na mistura foi superior à pretendida.

O Figura 4.1 apresenta as temperaturas registadas no molde T_{molde} e no provete de controlo $T_{proвете}$ ao longo de quase 2 dias. De referir que a primeira leitura registada ocorreu cerca de 23 minutos após o início da adição do ativador composto à mistura.

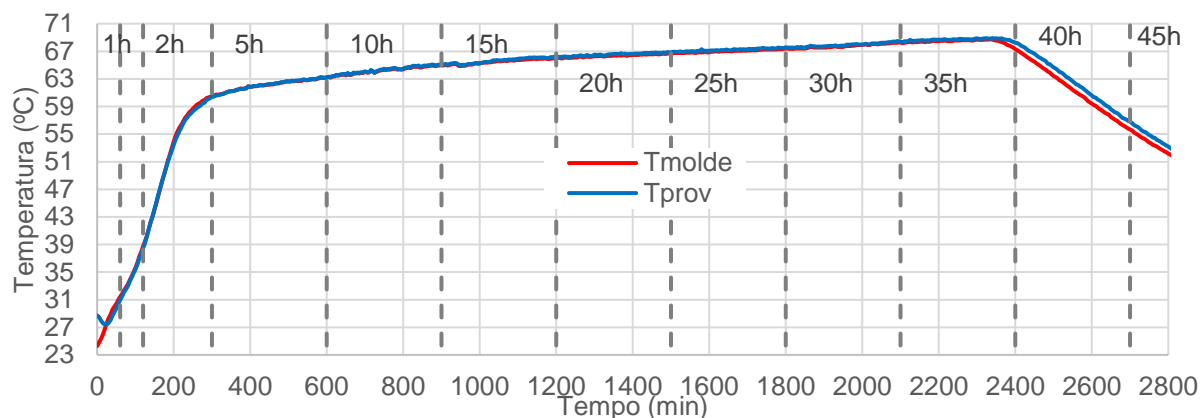


Figura 4.1 - Temperaturas registadas no provete de controlo da Mistura 1.

A temperatura do provete logo após a colocação dos provetes na estufa foi de 28,7 °C, cerca de 7 °C acima da temperatura exterior. Aceitando que os agregados e o ligante metacaulino estariam à temperatura ambiente e que o ativador composto estaria a cerca de 30 °C, verifica-se que este acréscimo inicial de temperatura estará repartido entre o aumento devido ao ativador composto e as reações químicas iniciais. Importa ainda salientar que a misturadora e os moldes metálicos teriam absorvido parte do acréscimo real, o qual não foi contabilizado. Para além disso, registou-se ainda um ligeiro decréscimo da temperatura do provete até aos 27,4 °C, essencialmente por perdas de energia para o molde. Esta redução ocorreu até que a estufa conseguisse compensar a temperatura no molde, o que ocorreu cerca de meia hora depois.

Pelo que se pode observar ainda pela Figura 4.1, a estufa deixou de ser operada pouco depois dos 2350 min. Após este instante as perdas verificadas no provete ocorrem em virtude da temperatura do molde ser inferior, o qual por sua vez diminui porque a temperatura baixou por perdas para o exterior. Nessa fase a perda de temperatura do provete foi sempre inferior a 2,4 °C por hora.

Após as referidas perturbações iniciais, pode verificar-se a subida da temperatura entre os instantes de 45 e 285 min. Neste intervalo verificou-se um gradiente positivo de temperatura, em média, de cerca de 1,9 °C/15 min. Globalmente foram 32,3 °C em cerca de 4 h. A partir do instante 285 min os acréscimos de temperatura são sempre inferiores a 0,5 °C/15 min, razão pela qual ao instante 2335 min a cura foi dada como terminada.

Tal como foi referido anteriormente, durante a cura tentou-se manter a diferença entre as temperaturas do molde relativamente ao provete inferior a 0,5 °C. As diferenças de temperatura ΔT entre o provete e o molde T_{prov} e o molde T_{molde} estão apresentadas na Figura 4.2.

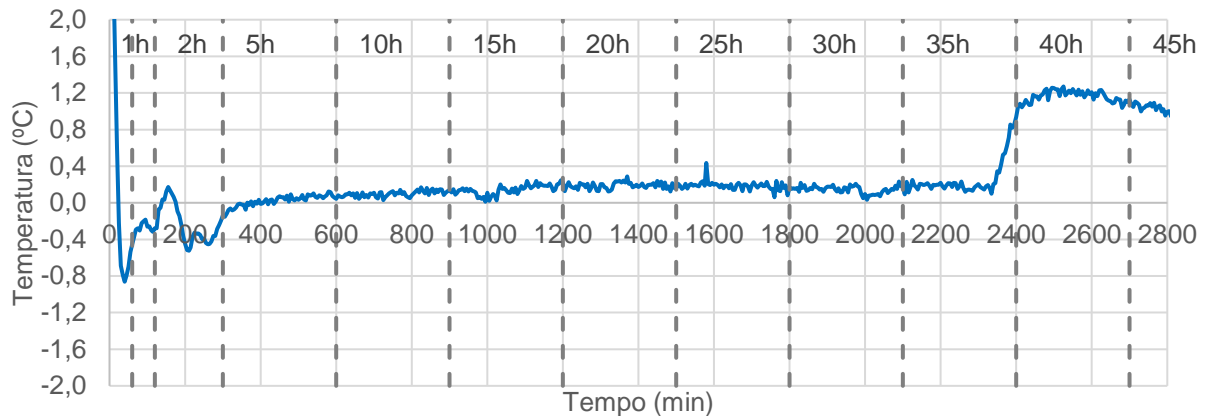


Figura 4.2 - Diferenças de temperaturas ΔT registadas na Mistura 1.

É possível observar que este objetivo foi conseguido durante a maior parte da duração da cura. As diferenças excedem este valor apenas no início da cura, pelos motivos já expostos, e a partir do instante 2335 min, após o qual a estufa foi desligada.

Tendo por base os valores de ΔT é possível calcular a média acumulada para cada instante utilizando a Equação 4.3. Os resultados estão expostos na Figura 4.3.

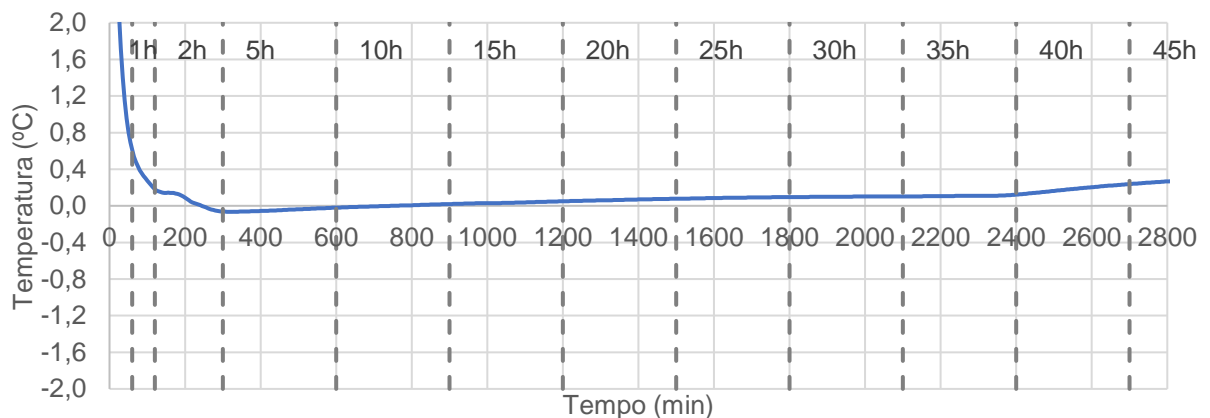


Figura 4.3 - Média acumulada das diferenças de temperatura da Mistura 1.

É possível observar que a partir do instante 250 min a média acumulada mantém-se entre -0,2 °C e 0,2 °C. Estes limites foram ultrapassados no instante 2500 min após a estufa ser desligada. Tendo em conta estes valores serem relativamente baixos (inferiores a 0,2 °C), é possível afirmar que as condições de fronteira de um maciço infinito foram recriadas com sucesso.

A Figura 4.4 apresenta os valores da tensão resistente à compressão dos geopolímeros à base de metacaulino ($f_{mk,m}(t)$) da Mistura 1 ao longo do tempo t . Os valores $f_{mk,m}(t)$ foram determinados pela Equação 4.4.

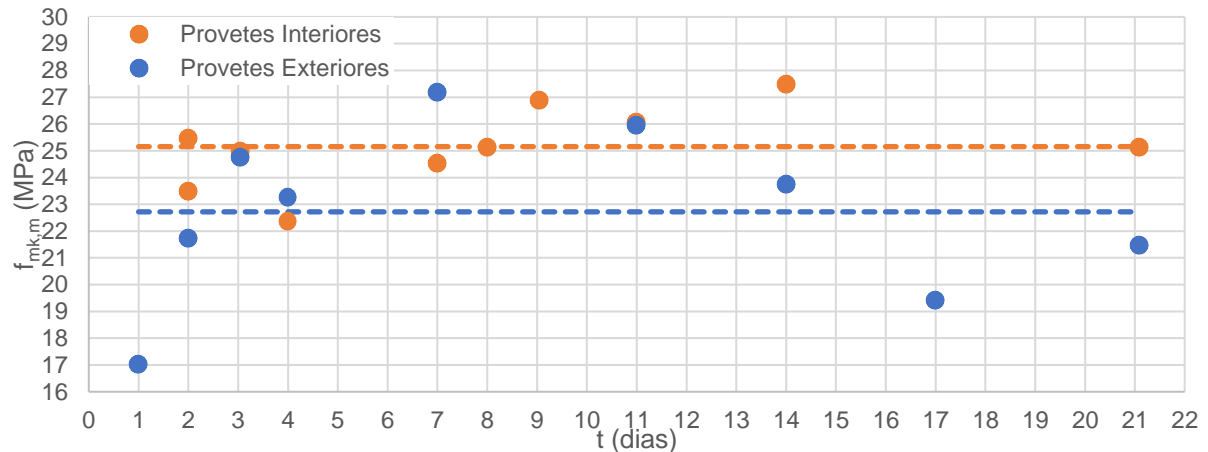


Figura 4.4 - Evolução temporal dos valores da tensão resistente à compressão dos provetes da Mistura 1.

Quanto aos provetes interiores, é possível observar que o menor valor apurado para a tensão resistente foi de 22,4 MPa, aos 4 dias de idade; o maior valor foi obtido aos 14 dias com 27,5 MPa. Considerando o conjunto dos 10 provetes, o valor médio foi de 25,2 MPa. Mas, todos estes se valores situam num intervalo relativamente restrito de 5 MPa, ou seja cerca de 25 % do valor médio, o que indica uma reduzida variabilidade de resultados. É também observável um ligeiro ganho de resistência inicial, embora o valor da tensão resistente do provete ensaiado aos 21 dias seja ligeiramente inferior ao registado aos 2 dias. De fato, verificou-se um decréscimo na resistência dos 14 dias (27,5 MPa) para os 21 dias (25,1 MPa), uma redução inferior a 10%. Tendo em conta este contexto, de resultados quase constantes ao longo do tempo, é possível concluir que este geopolímero curado num maciço infinito adquire a resistência final ao fim de 2 dias de cura.

Focando agora a análise nos provetes exteriores, o valor mínimo para a tensão resistente à compressão, obtido no primeiro dia, foi de 17,0 MPa; o maior valor da resistência foi observado ao sétimo dia de idade com 27,2MPa. Embora a partir do segundo dia, todos os valores se situam num intervalo de 7,8 MPa, é, contudo, possível observar um acréscimo acentuado da resistência até ao 7º dia, e um decréscimo não desprezável a partir do dia 11, sendo de realçar o valor de 19,4 MPa obtido aos 17 dias. Assim, neste contexto, para os provetes curados à

temperatura ambiente permanece a dúvida relativamente à perda de resistência ao longo do tempo, o que a confirmar-se, inviabilizaria a utilização deste material na construção.

Olhando para os dois conjuntos de resultados é possível retirar algumas conclusões acerca da influência da temperatura de cura na resistência dos geopolímeros. Quanto ao provete mais resistente, foi observada uma aproximação de resultados, o que faz supor uma independência da resistência deste material relativamente à temperatura de cura. O que parece ser significativo é que os provetes curados a temperaturas elevadas atingem mais rapidamente essas resistências relativamente aos que são curados à temperatura ambiente. Contudo, fica a dúvida relativa à perda de resistência dos provetes exteriores, a qual não é acompanhada pelos provetes interiores.

As curvas de aproximação aos resultados experimentais serão analisadas no ponto 5.3 do próximo capítulo.

4.4 Provetes da Mistura 2 - 20170525

A Mistura 2, realizada no dia 25 de junho de 2017, é caracterizada pela diminuição da quantidade de ativador utilizado em relação à primeira mistura. O traço final, em massa, da mesma foi 1:0,86:2,5 (metacaulino:ativador:agregados).

A Figura 4.5 apresenta a evolução temporal das temperaturas registadas no molde T_{molde} e no provete de controlo T_{prov} ao longo de quase 2 dias. A primeira leitura registada aconteceu às 9 horas e 57 minutos, cerca de 20 minutos após a adição do ativador composto à mistura.

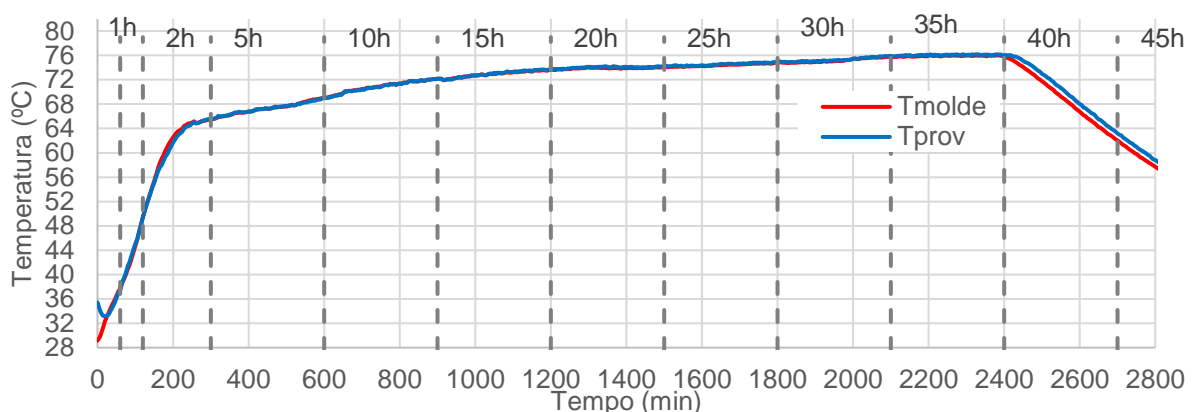


Figura 4.5 - Temperatura registadas no provete de controlo da Mistura 2.

O primeiro registo da temperatura do provete de controlo foi de 35,4 °C, cerca de 12,6 °C acima da temperatura exterior. Para este valor substancial contribuiu, para além das razões já enumeradas no ponto 4.3, o facto de parte do hidróxido de sódio ter sido realizado minutos antes da própria mistura. Mas, importa referir que parte da temperatura inicial não registada foi retirada pelo equipamento utilizado; misturadora, pás, baldes, moldes, etc. No caso particular dos moldes, devido à inferior temperatura dos moldes relativamente à pasta, o valor T_{prov} desceu até 33,2 °C antes de voltar a subir, cerca de 15 min após a colocação dos provetes interiores na estufa.

É ainda possível verificar na Figura 4.5 que o valor máximo T_{prov} atingido foi de aproximadamente 76°C. Após o instante 2400min a estufa foi desligada e a cura dada como concluída.

As diferenças de temperatura $\Delta T = T_{prov} - T_{molde}$ estão apresentadas no Figura 4.6. Tal como foi referido anteriormente, durante a cura tentou-se que a diferença entre T_{prov} e T_{molde} se mantivesse inferior a 0,5 °C durante a cura. Através da análise o gráfico é possível afirmar que esse objetivo foi cumprido quase integralmente. O valor é apenas excedido no início da mesma e após o instante 2400 min, momento após o qual a estufa foi desligada.

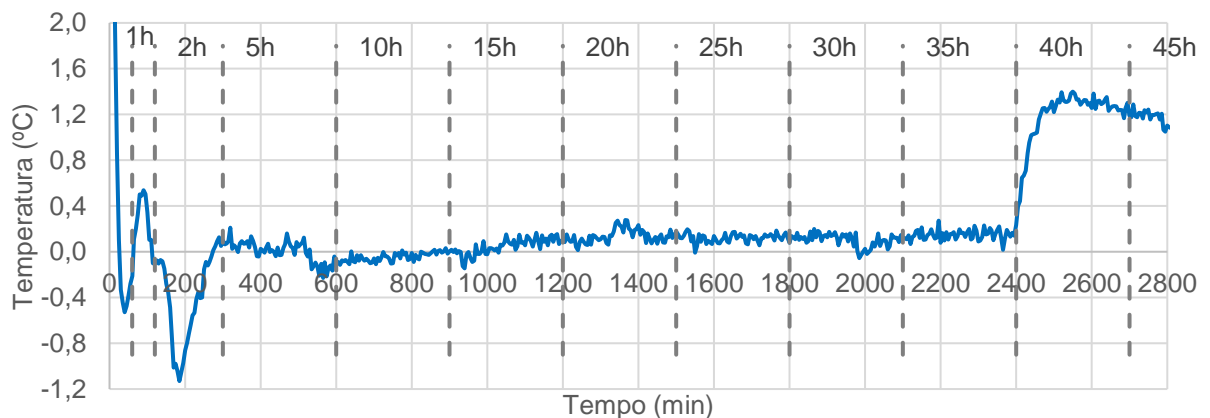


Figura 4.6 - Diferenças de temperaturas ΔT registadas na Mistura 2

Tal como já foi referido anteriormente, os valores ΔT permitem calcular a média acumulada para cada instante. A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos. Tal como é possível observar, o valor da média acumulada é mantido num intervalo relativamente baixo, entre 0 °C e 0,1 °C. Os limites apenas foram apenas ultrapassados no início e a partir do momento em que a estufa deixou de ser operada. Tendo em consideração estes resultados, é possível afirmar que foi recriado, com sucesso, um ensaio adiabático.

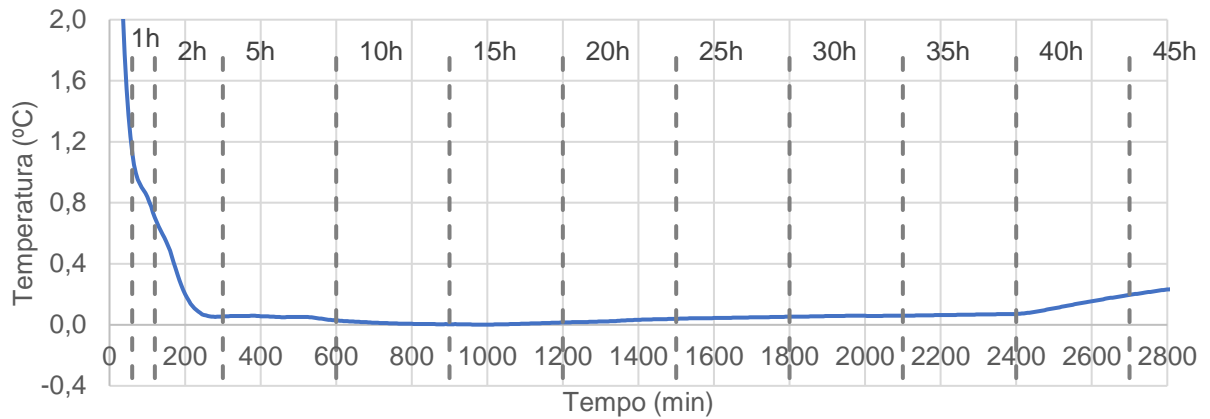


Figura 4.7 - Média acumulada das diferenças de temperatura da Mistura 2.

Os valores obtidos nos ensaios de compressão, para a tensão resistente dos provetes à base de metacaulino ($f_{mk,m}(t)$) da Mistura 2, ao longo do tempo t , estão expressos na Figura 4.8.

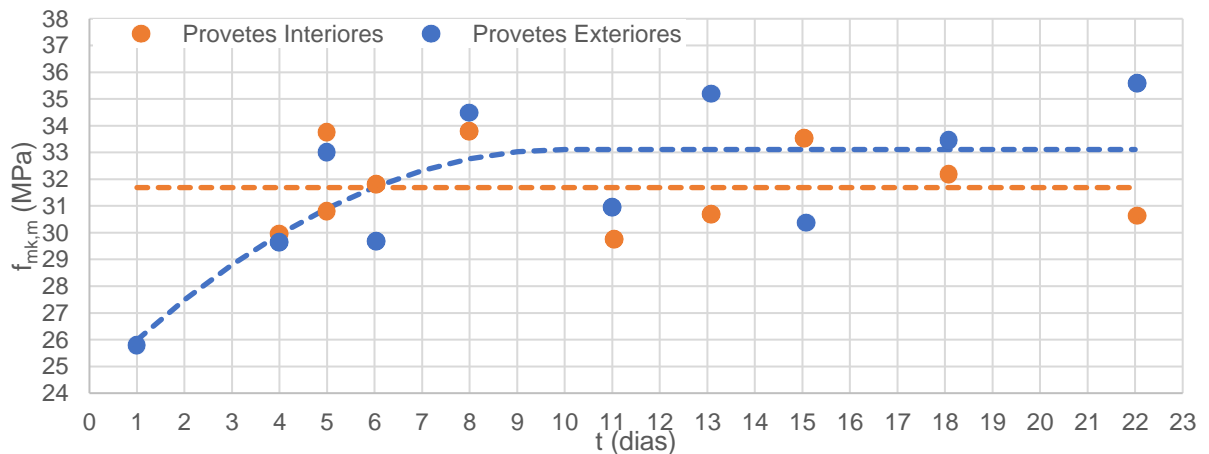


Figura 4.8 - Evolução temporal dos valores da tensão resistente à compressão dos provetes da Mistura 2.

Analisando os resultados obtidos para os provetes interiores, o menor valor para a tensão resistente apurado foi de 29,7 MPa, aos 11 dias de idade; o maior valor foi obtido aos 8 dias com 33,8 MPa. Neste contexto é possível concluir que a resistência do geopolímero curado em condições adiabáticas foi conseguida ao 4º dia, pelo menos. No conjunto dos 10 provetes ensaiados o valor médio para a tensão resistente foi de 31,7 MPa. É igualmente verificável uma variabilidade moderada nos resultados obtidos dado que todos se situam num pequeno intervalo de $\pm 2,1$ MPa, cerca de 7% do valor médio. Importa recordar que a existência de ligeiras

imperfeições nas dimensões dos moldes utilizados poderá contribuir para alguma variabilidade dos resultados.

Tomando em consideração os provetes exteriores, o menor valor para a tensão resistente à compressão foi de 25,8 MPa, ao primeiro dia; o maior valor da tensão resistente apurado foi de 35,6 MPa, aos 22 dias de idade. Olhando para os resultados de forma global, nomeadamente nos primeiros 8 a 10 dias de cura, é possível observar um ganho gradual de resistência à compressão deste geopolímero. Após esta data a resistência dos provetes estabiliza em torno do valor médio de 33,1 MPa. Os resultados após os 10 dias variam num intervalo de ± 3 MPa, o que corresponde a cerca de 8% do valor médio. O ganho de resistência pode ser quantificado em 7,3 MPa, sendo este valor obtido através da diferença entre o valor médio dos resultados após os 10 dias e a menor resistência à compressão verificada para o conjunto dos provetes exteriores.

Comparando os dois conjuntos de resultados é possível retirar algumas conclusões acerca da influência da temperatura de cura na resistência dos geopolímeros. Quanto à resistência média após os 10 dias, os valores diferem em 1,7 MPa o que, tendo em conta os valores médios da tensão de rotura, indicam uma quase independência desta variável em relação à temperatura de cura. Porém, verificando o ganho de resistência dos dois conjuntos é possível notar algumas diferenças. Enquanto que na parte inicial da curva existe algum ganho de resistência nos provetes exteriores, para os provetes interiores essa característica não é evidente. A partir do oitavo dia, os provetes exteriores exibem valores quase constantes de resistência.

4.5 Provetes da Mistura 3 - 20170531

Na Mistura 3, realizada a 20170531, com um traço 1:0,7:2,5 (metacaulino:ativador:agregados), a massa de agregados utilizada foi constituída por 55% de areia e 45% de brita.

A Figura 4.9 apresenta a evolução temporal de T_{molde} e T_{prov} ao longo de quase dois dias. A primeira leitura registada ocorreu às 9 horas e 45 minutos, cerca de 20 minutos após a adição do ativador composto à mistura.

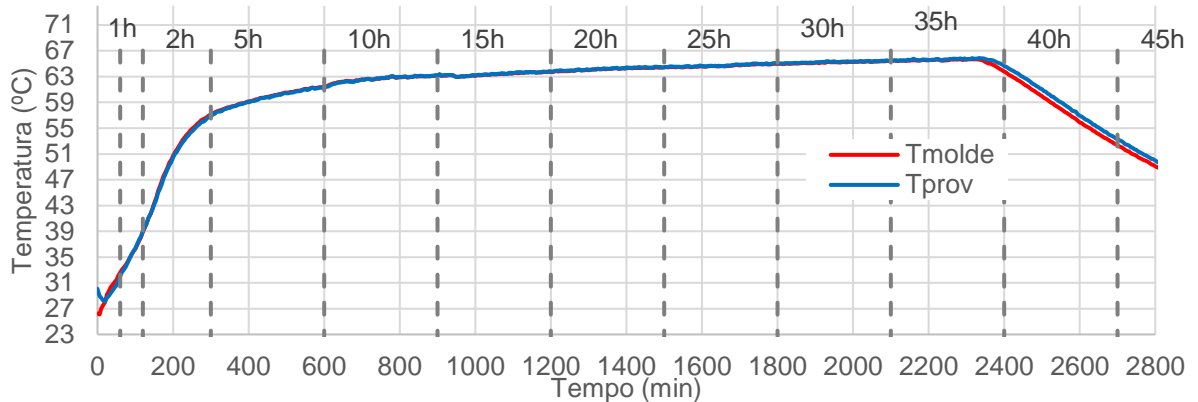


Figura 4.9 - Temperaturas registadas no provete de controlo da Mistura 3

A primeira temperatura registada foi de 30,1 °C, cerca de 8,8 °C acima da temperatura exterior. Este valor está próximo do obtido na Mistura 1 (7 °C), o que poderá confirmar a influência da temperatura inicial do hidróxido de sódio nas condições iniciais de cura da Mistura 2. À semelhança das misturas anteriores, a temperatura do provete desceu até 28,1 °C devido à diferença de temperatura da pasta em relação à temperatura da estufa e dos moldes. A temperatura voltou a subir 20 minutos depois da colocação dos provetes na estufa, de forma acentuada até cerca de 56 °C. Esta subida corresponde a um gradiente de temperatura de 0,1 °C/min. A temperatura máxima registada no provete foi de 66 °C. A partir do instante 2360 min a estufa deixou de ser operada e a temperatura desceu de forma gradual.

A Figura 4.10 representa os valores das diferenças de temperatura ΔT entre o provete e o molde ($T_{prov} - T_{molde}$). Tendo em conta que o objetivo da cura consistiria em manter o valor de ΔT abaixo de 0,5 °C, é possível afirmar que o objetivo foi praticamente cumprido. Além da primeira hora, o limite apenas foi ultrapassado a partir do instante 2345 min, pouco depois da estufa ser desligada.

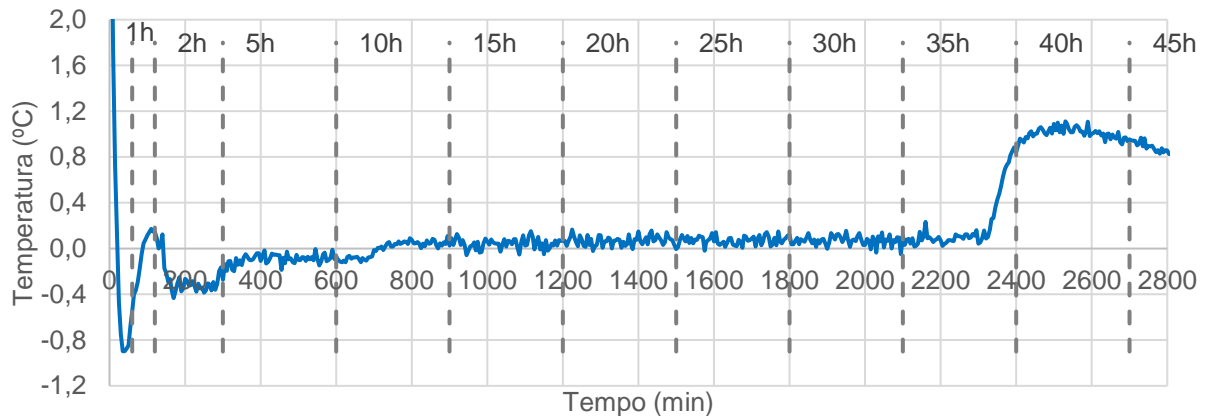


Figura 4.10 - Diferenças de temperaturas ΔT registadas na Mistura 3.

A média acumulada para cada instante da cura é apresentada na Figura 4.11. A partir da primeira hora de cura, o valor da média acumulada é mantido num intervalo de $-0,1$ °C a $0,1$ °C. Considerando estes valores, é possível afirmar que as condições de fronteira de um maciço infinito foram recriadas com sucesso.

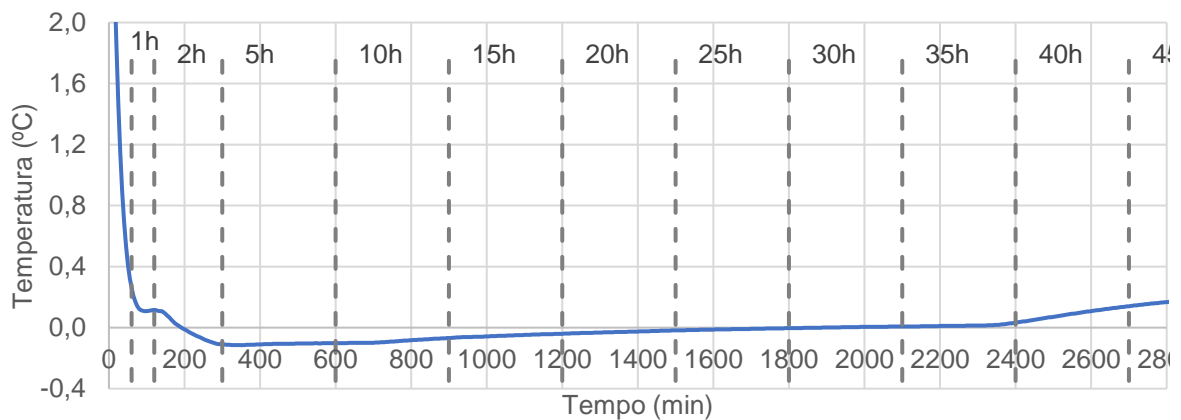


Figura 4.11 - Média acumulada das diferenças de temperatura da Mistura 3.

Os valores obtidos nos ensaios de compressão, para a tensão resistente dos provetes à base de metacaulino ($f_{mk,m}(t)$) da Mistura 3, ao longo do tempo t , estão expressos na Figura 4.12.

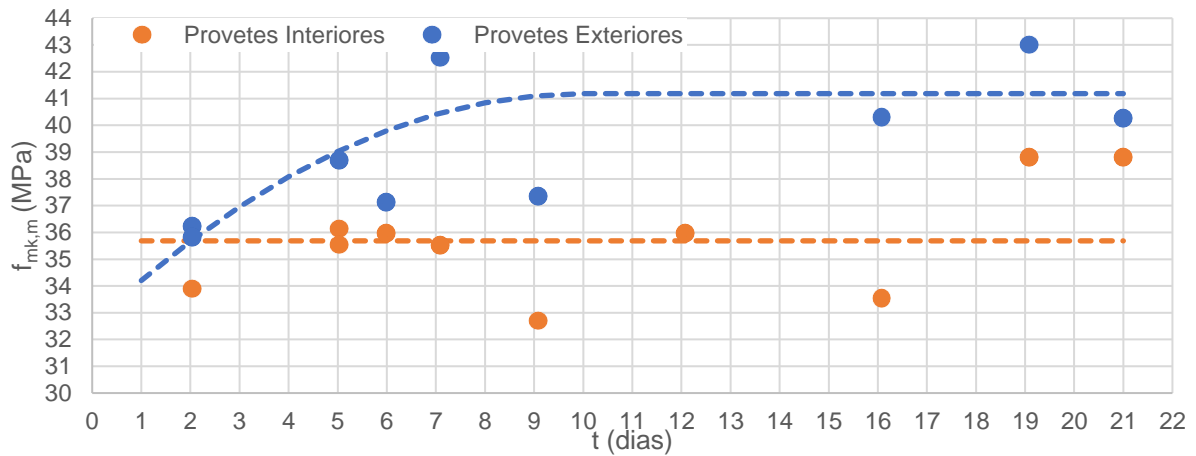


Figura 4.12 - Evolução temporal dos valores da tensão resistente à compressão dos provetes da Mistura 3.

Relativamente aos provetes interiores, o menor valor apurado para a tensão resistente foi de 32,7 MPa, aos 9 dias; o maior valor foi obtido aos 21 dias, 38,8 MPa. Nesta conjuntura é possível afirmar que a resistência do geopolímero curado em condições adiabáticas foi conseguida por volta dos 5 dias. Para a totalidade dos ensaios realizados à compressão, o valor médio obtido para a tensão resistente foi de 35,7 MPa. Os restantes valores oscilam num intervalo de $\pm 3,6$ MPa, o que equivale a cerca de 10% do valor médio; uma variabilidade moderada de resultados, portanto.

Tendo agora em conta os provetes exteriores, é observável um ligeiro acréscimo da tensão resistente até ao 10º dia; depois disso o valor parece manter-se quase constante. O menor valor, 35,8 MPa, foi registado ao 2º dia, e o maior valor foi registado ao 19º dia, 43,0 MPa. Após o 10º dia, o valor médio da tensão resistente foi de 41,2 MPa: ainda neste intervalo, os valores oscilaram cerca de $\pm 1,8$ MPa (4,4% do valor médio), equivalente a uma reduzida variabilidade. O acréscimo de resistência entre o 2º dia e o valor médio após o 10º dia é de cerca de 13%, o que não sendo substancial, não pode deixar de ser considerado.

Comparando os dois conjuntos de provetes é possível retirar algumas conclusões sobre o efeito da temperatura de cura nas propriedades resistente neste tipo de geopolímero. A resistência média após os 10 dias difere em cerca de 4,4 MPa o que indica que esta variável tem pouca influência sobre esta característica resistente do material. Considerando o ganho de resistência é possível notar algumas diferenças. Para os provetes exteriores, é visível a evolução da resistência nos primeiros 10 dias, compatível com uma curva parabólica. Depois, a resistência não se altera significativamente. Para os provetes interiores, o ganho de resistência estagna a

partir do 5º dia. O valor do 2º dia não permite concluir qualquer acréscimo a considerar nesta resistência.

4.6 Provetes da Mistura 4 - 20170607

A Mistura 4, realizada no dia 7 de junho de 2017, difere das restantes devido à utilização do traço 1:1 (hidróxido de sódio:silicato de sódio) para a composição do ativador composto. O traço final, em massa, da mistura foi 1:0,69:2,5 (metacaulino:ativador:agregados).

A Figura 4.13 apresenta a evolução temporal das temperaturas registadas no molde T_{molde} e no provete de controlo T_{prov} ao longo de cerca de 2 dias. A primeira leitura aconteceu às 10 horas e 4 minutos, cerca de um quarto de hora após a introdução do ativador composto na mistura.

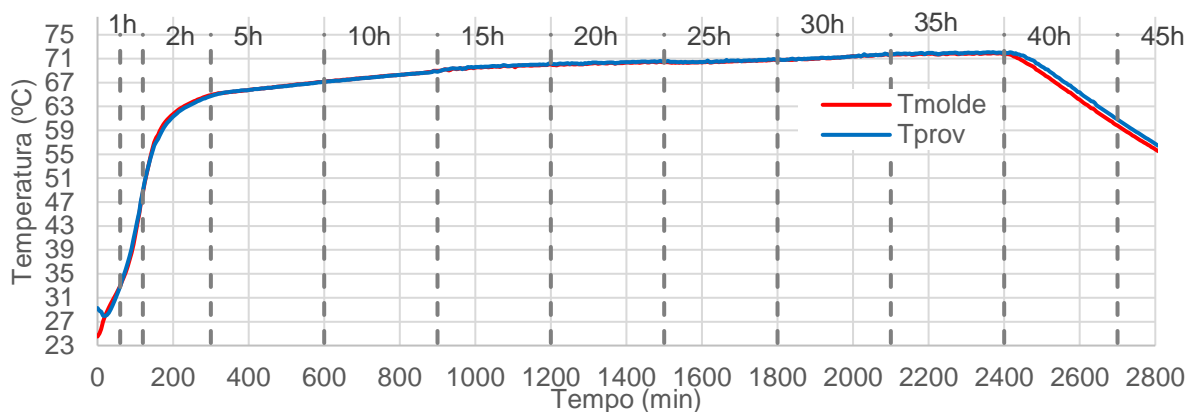


Figura 4.13 - Temperaturas registadas no provete de controlo da Mistura 4.

A primeira temperatura registada no provete de controlo foi de 29,3 °C, cerca de 8,3 C° acima da temperatura exterior e 4,8 °C acima da temperatura do molde. Esta diferença entre T_{molde} e T_{prov} provocou uma descida na temperatura do provete de controlo que só foi compensada, aproximadamente, 25 minutos depois da introdução dos provetes na estufa. É ainda possível verificar que o valor máximo de T_{prov} atingido durante a cura foi de 72,1 °C. A partir do instante 2400 min a estufa foi desligada e a cura dada como terminada.

As diferenças de temperatura ΔT entre T_{prov} e T_{molde} são apresentadas na Figura 4.14. À semelhança das curas já realizadas, os valores de ΔT mantiveram-se entre 0,5 °C e -0,5 °C durante praticamente toda a duração da cura. São exceções o início da mesma, aproximadamente até ao instante 190min, e o fim, já após a estufa ter sido desligada.

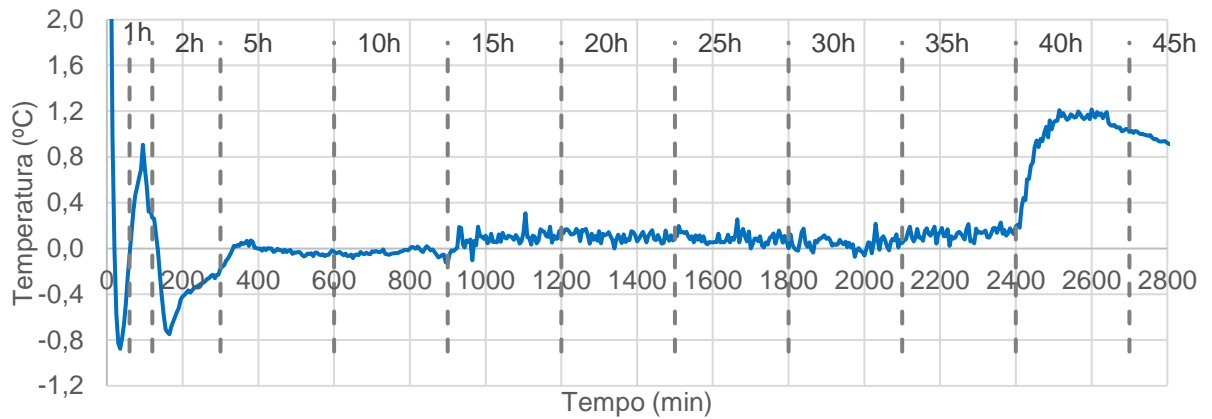


Figura 4.14 - Diferenças de temperatura ΔT registradas na Mistura 4.

Os valores da média acumulada para cada instante estão apresentados na Figura 4.15. Os valores apresentados mantêm-se quase nulos. Tendo em conta estes dados é possível afirmar que foram recriadas, com sucesso, as condições de fronteira de um maciço infinito.

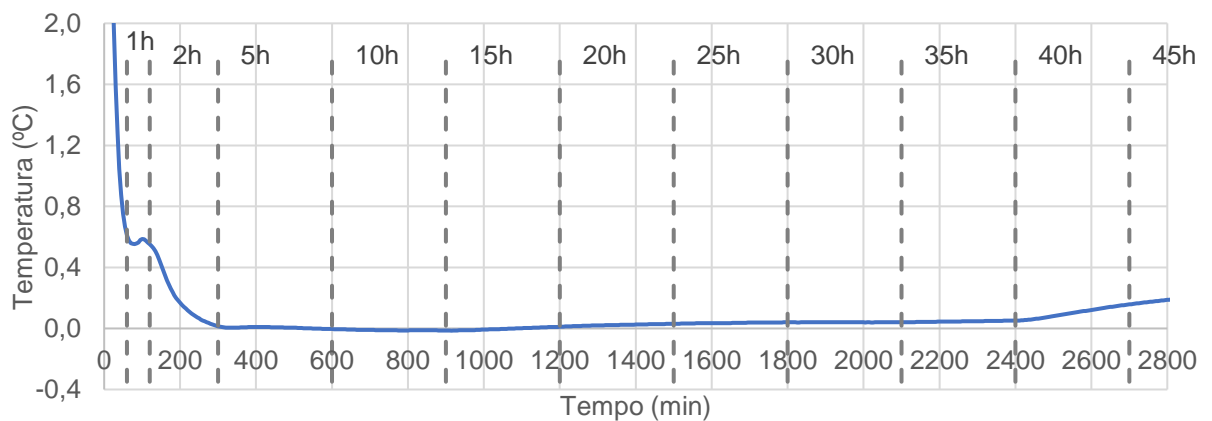


Figura 4.15 - Média acumulada das diferenças de temperatura da Mistura 4.

A Figura 4.16 apresenta os valores obtidos para a tensão resistente à compressão dos provetes à base de metacaulino ($f_{mk,m}(t)$) da Mistura 4, ao longo do tempo t .

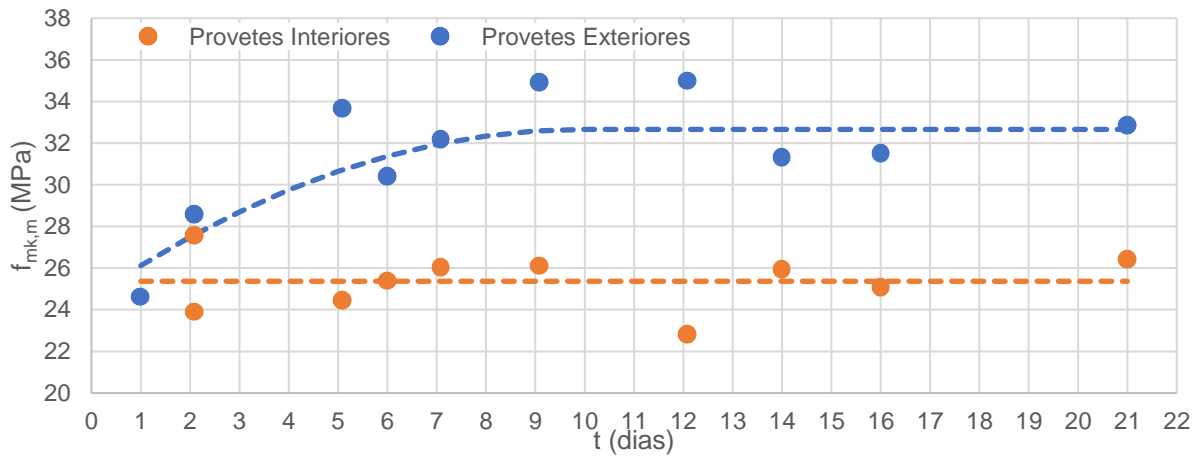


Figura 4.16 - Evolução temporal dos valores da tensão resistente à compressão dos provetes da Mistura 4.

Relativamente aos provetes interiores, é possível constatar que o valor mínimo de tensão resistente apurado foi de 22,8 MPa, aos 12 dias. O valor máximo efetivo para a tensão resistente foi de 26,4 MPa, aos 21 dias. O valor médio, apurado para os 9 provetes, foi de 25,1 MPa. Considerando este valor, o intervalo em que se situam os resultados é de $\pm 1,8$ MPa, correspondente a uma reduzida variabilidade de resultados, dado que vale cerca de 7% do valor médio. Importa referir que para o provete de controlo, o valor apurado foi de 27,6 MPa, aos 2 dias de idade. Dada a idade a que se verificou esta resistência e devido ao facto deste provete em particular ser o de controlo, este resultado foi ignorado.

Considerando os resultados dos provetes exteriores, o menor valor verificado para a tensão resistente foi de 24,6 MPa, ao 1º dia; o maior valor encontrado foi de 35,0 MPa, aos 12 dias. De modo análogo ao anterior, é possível verificar um acréscimo de resistência até ao 10º dia. Depois disso, a resistência à compressão estabiliza. O valor médio dos provetes ensaiados após o 10º dia é 32,7 MPa. Os valores deste intervalo oscilam cerca de $\pm 2,3$ MPa, o que é inferior a 7,1 % do valor médio. De qualquer modo, o acréscimo de resistência entre o 1º dia (28,6MPa) e este valor médio vale 8,1 MPa, ou seja, quase 24,6 % do valor médio.

Comparando os dois conjuntos de provetes são observáveis algumas diferenças no comportamento do material. Quanto às tensões resistentes médias após os 10 dias existe uma redução de 23,2% dos valores dos provetes interiores em relação aos provetes exteriores. Este valor pode indicar uma dependência da resistência relativa à temperatura de cura, sendo estes efeitos negativos para as altas temperaturas observadas nas condições de maciço infinito.

Quanto à variabilidade de resultados, os provetes exteriores evidenciam algum crescimento nos primeiros 10 dias. Os interiores conseguem mobilizar o valor médio a partir do 2º dia.

4.7 Provetes da Mistura 5 - 20170612

A Mistura 5, realizada no dia 12 de junho 2017, caracteriza-se pelo aumento da quantidade de agregados. O traço final da mistura foi de 1:0,73;4 (metacaulino:ativador:agregados).

A evolução temporal das temperaturas T_{molde} e T_{prov} estão representadas na Figura 4.17. A primeira leitura registada aconteceu às 9 horas e 45 minutos, cerca de 20 min após a adição do ativador composto. O registo de temperaturas prolongou-se durante aproximadamente 2 dias.

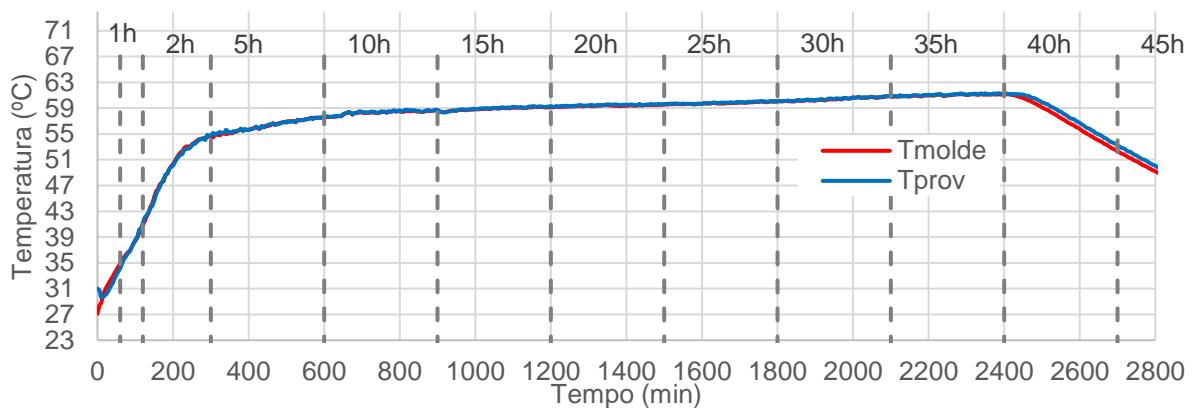


Figura 4.17 - Temperaturas registadas no provete de controlo da Mistura 5.

O primeiro valor registado para T_{prov} foi de 31,0 °C, cerca de 8 °C acima da temperatura exterior e 3,9 °C acima de T_{molde} . Tal como anteriormente referido, devido à temperatura inferior de T_{molde} , o provete perdeu energia para o exterior e isto fez com a sua temperatura baixasse cerca de 1,3 °C. Esta situação verificou-se até a temperatura voltar novamente a subir, cerca de 15 minutos depois da colocação dos provetes em ambiente controlado. A temperatura máxima atingida durante a cura foi de 61,2 °C, pouco antes da estufa ser desligada e da cura ser dada como terminada.

Na Figura 4.18 são apresentadas as diferenças ΔT , em função do tempo, entre as temperaturas registadas no provete de controlo e no molde. Tendo sido objetivo da cura manter este valor no intervalo entre -0,5 °C e 0,5 °C é possível, através da figura, afirmar que o objetivo foi atingido. Os limites do intervalo apenas foram ultrapassados no início da cura, até ao instante 350 min, e no fim, a partir do instante 2400 min, após a estufa ser desligada.

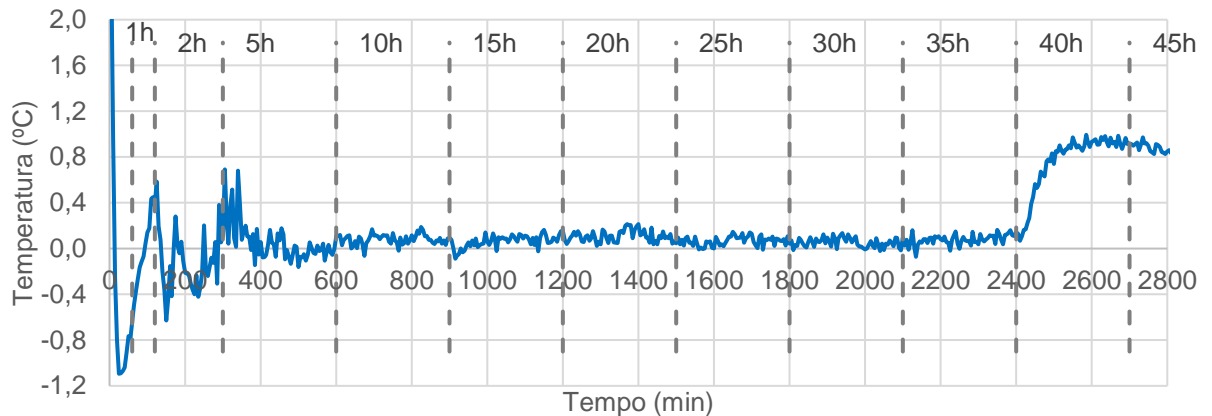


Figura 4.18 - Diferenças de temperaturas ΔT registadas na Mistura 5.

Os resultados obtidos para a média acumulada para cada instante estão representados na Figura 4.19. Aproveitando a experiência adquirida nas misturas anteriores, os valores da média acumulada foram mantidos num intervalo entre 0 °C e 0,1 °C, sensivelmente a partir das duas horas de cura. O intervalo foi novamente ultrapassado já depois da estufa deixar de ser operada. Estes valores são um bom indicador de que o ensaio adiabático foi realizado com sucesso.

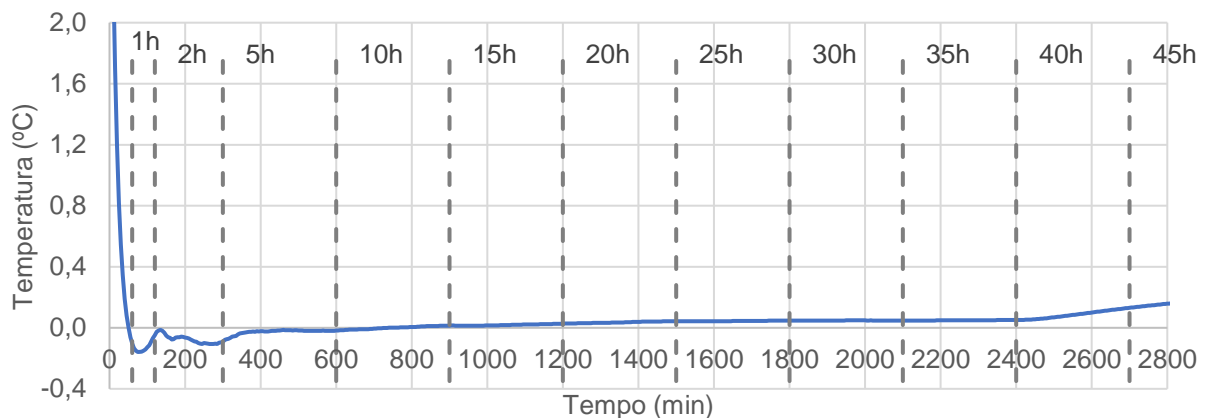


Figura 4.19 - Média acumulada das diferenças de temperatura da Mistura 5.

A evolução da resistência dos provetes executados é apresentada Figura 4.20, na qual estão os resultados da tensão resistente dos geopolímeros da Mistura 5.

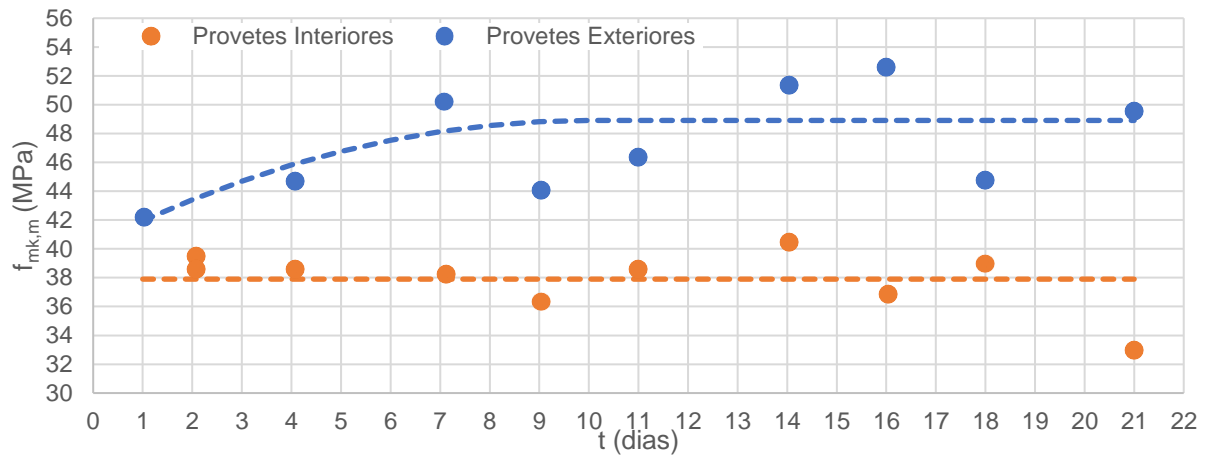


Figura 4.20 - Evolução temporal dos valores da tensão resistente à compressão dos provetes da Mistura 5.

Analisando os valores da tensão resistente dos provetes interiores é observável que o menor valor obtido foi de 33,0 MPa, aos 21 dias; o valor mais elevado de resistência foi encontrado aos 14 dias, com 40,5 MPa. Neste contexto, é possível afirmar que, dada a proximidade entre os valores de resistência obtidos aos 2 e 14 dias, estes geopolímeros exibem a sua resistência máxima perto dos 2 dias. O valor médio para o conjunto de 10 provetes foi de 37,9 MPa, sendo que os resultados então concentrados num intervalo de 7,5 MPa. O valor do intervalo é cerca de 20% do valor médio o que indica uma variabilidade moderada.

Quanto aos provetes exteriores, o menor valor obtido para a tensão resistente à compressão, no conjunto dos 10 provetes, foi de 30,8 MPa, aos 2 dias. Dado que este valor não se adequa em nada na conjuntura dos restantes resultados obtidos, este foi dispensado. Então para os 9 provetes remanescentes o valor mínimo da tensão resistente foi de 42,1, obtido ao primeiro dia; o valor máximo, obtido aos 16 dias, foi de 52,6 MPa. Mais uma vez, é de notar uma evolução da tensão resistente compatível com uma curva parabólica até aos 10 dias de idade. Após esta data, a tensão resistente mantém-se constante. O valor médio dos ensaios realizados após os 10 dias é de 48,9 MPa. Os resultados situam-se num intervalo \pm de 4,2 MPa, o que equivale a 8,6% do valor médio. O acréscimo de tensão resistente entre o primeiro e menor valor registado (42,1 MPa) e o valor médio é de 6,7 MPa, cerca de 13,7% do último.

Comparando os dois conjuntos de provetes, são observáveis algumas diferenças no comportamento do material, indicativas da influência da temperatura de cura. Quanto à tensão média resistente à compressão a partir dos 10 dias esta difere em cerca de 10 MPa. Em relação ao valor obtido para os provetes exteriores, a tensão média resistente dos provetes interiores é

aproximadamente 23% inferior, um desvio não desprezável. Esta diferença parece confirmar os efeitos negativos da cura em grandes massas na resistência à compressão dos geopolímeros já observada na Mistura 4. Quanto ao ganho de resistência também se notam algumas diferenças. Enquanto os provetes interiores têm um ganho de resistência praticamente desprezável a partir dos dois dias, os provetes exteriores exibem um ganho gradual e significativo culminando na tensão resistente máxima obtida aos 16 dias.

5 ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1 Considerações iniciais

Este capítulo será dedicado a uma análise mais profunda de certos aspetos do trabalho. Numa primeira fase será avaliado o impacto da estufa na temperatura absoluta dos provetes de controlo das diferentes misturas realizadas. Em seguida serão comparados os resultados dos ensaios de compressão realizados e já comentados no capítulo anterior. E para terminar serão apresentados os resultados de ensaios efetuados com o objetivo de determinar o módulo de elasticidade dos provetes da Mistura 5.

5.2 Impacto da estufa no provete

O objetivo deste ponto será conhecer os impactos no provete resultantes das diferenças de temperatura no ensaio. Por impacto supõe-se a temperatura retirada ou fornecida ao provete quando existe uma diferença de temperatura ΔT entre o molde T_{molde} e o provete T_{prov} .

De modo a analisar este impacto, foi realizado um ensaio de aquecimento-arrefecimento do provete de controlo da Mistura 3. Numa primeira fase, o provete foi aquecido de forma repentina, durante 200 min, até aos 80 °C. Depois de atingida esta temperatura a estufa foi desligada e a temperatura desceu até atingir o equilíbrio térmico com o exterior. Os dados recolhidos pelos sensores de temperatura estão apresentados na Figura 5.1.

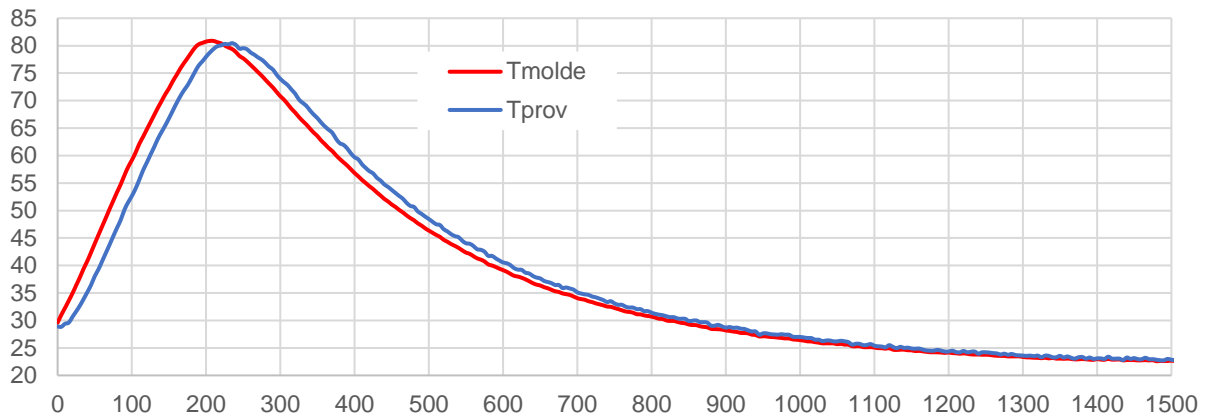


Figura 5.1 - Temperaturas registadas no provete de contolo da Mistura 3 durante o ensaio.

Para o que se segue, supõe-se que o impacto no provete ΔT_{prov} , num intervalo de 5 min, é proporcional a ΔT médio no intervalo, ou seja:

$$\Delta T_{prov} = k * (T_{molde} - T_{prov}) = k * \Delta T \quad (5.1)$$

Assumindo esta relação, foi possível obter os seguintes gráficos representados nas Figuras 5.2 e 5.3. Na Figura 5.2 estão os pontos obtidos na fase inicial de aquecimento até à temperatura máxima. Na Figura 5.3 estão os pontos da fase de arrefecimento.

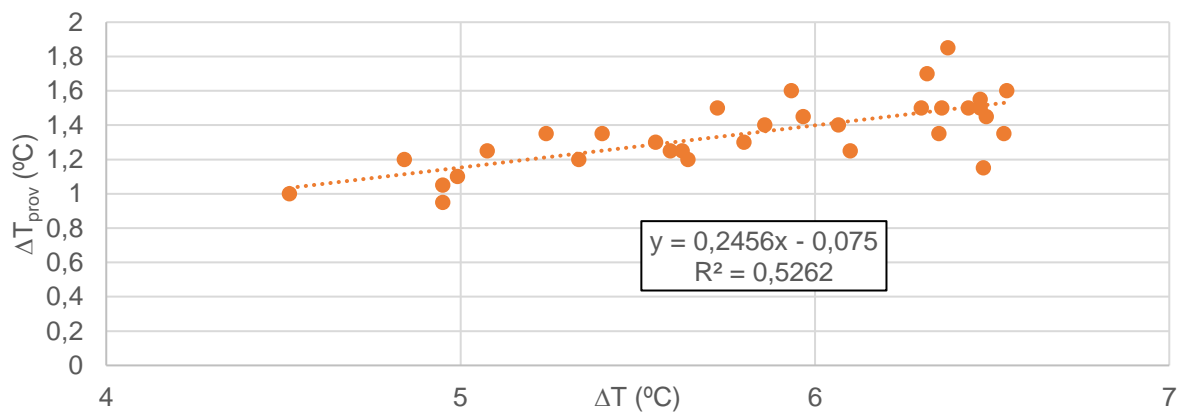


Figura 5.2 – Impacto da temperatura do molde no provete. Fase de aquecimento.

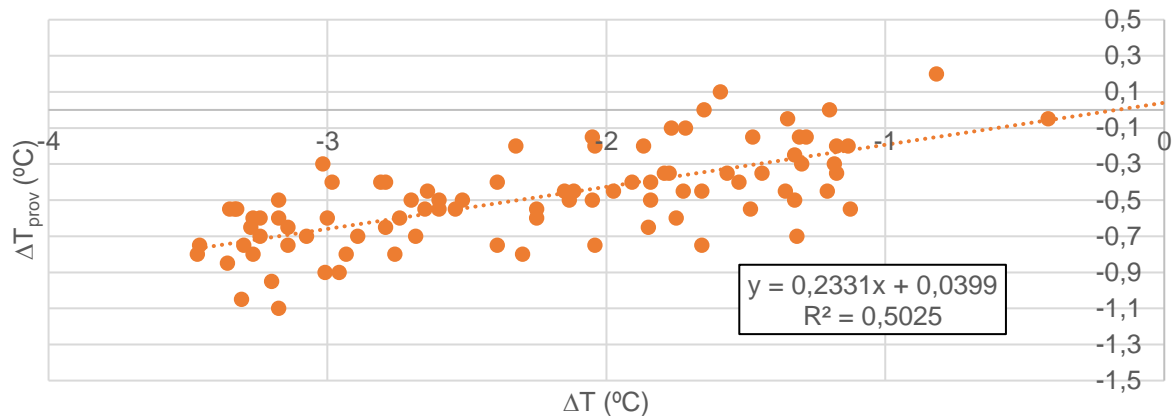


Figura 5.3 - Impacto da temperatura do molde no provete. Fase de arrefecimento.

De acordo com as linhas de tendência destas figuras, o coeficiente k assume dois valores distintos: no aquecimento 0,2456 e 0,2331 no arrefecimento. Neste trabalho optou-se pelo valor médio 0,239. Este valor significa que se T_{molde} for superior 1°C a T_{prov} , durante 5 min, o provete irá aquecer $0,239^{\circ}\text{C}$ nesse período. Importa salientar que a constante k está relacionada com o intervalo 5 min considerado.

Com base neste coeficiente é possível estimar o impacto da estufa nos provetes interiores de cada uma das misturas executadas. Importa salientar a precisão do equipamento. Ou seja, admitindo um desvio próximo de $0,05^{\circ}\text{C}$ em cada medição, o impacto no provete poderia atingir cerca de $5,0^{\circ}\text{C}$ ao fim de 36 h. Nas Figuras 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 estão representados os gráficos corrigidos das temperaturas efetivas de cada provete. O valor máximo estimado para a temperatura efetiva do provete $T_{prov,ef}$ representa a temperatura que seria atingida pelo provete se a cura tivesse sido realizada em condições “totalmente” adiabáticas, ou seja:

$$T_{prov,ef} = T_{prov} + \sum_{i=1}^n (k * \Delta T_i) = T_{prov} + \Delta T_{prov,ef} \quad (5.2)$$

Onde:

$$\Delta T_i = T_{molde} - T_{prov} \quad (5.3)$$

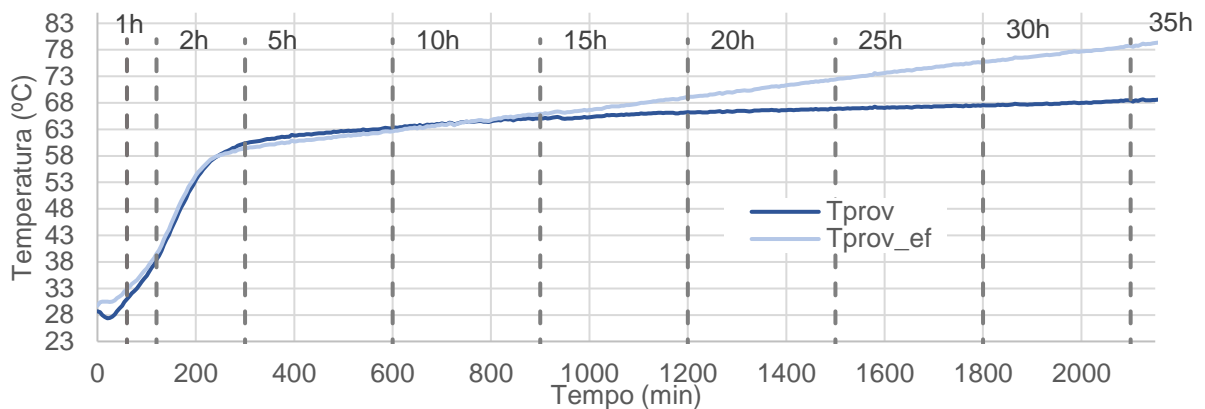


Figura 5.4 – Temperaturas registadas e efetivas no provete de controlo da Mistura 1.

É possível verificar que na cura dos provetes interiores da Mistura 1, o ensaio manteve-se em condições quase adiabáticas até cerca do instante 730 min. A partir desse instante foi, de uma forma constante, retirada temperatura aos provetes, sendo que a diferença estimada entre $T_{prov,ef}$ e T_{prov} no instante foi de 10,7 °C no final.

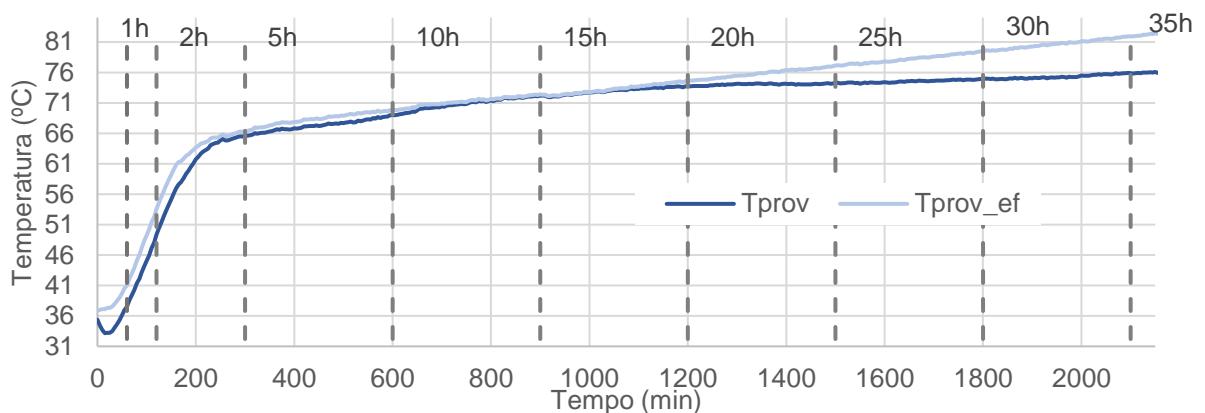


Figura 5.5 – Temperaturas registadas e efetivas no provete de controlo da Mistura 2.

Para os provetes da Mistura 2 é possível notar que a cura se manteve em condições muito próximas das adiabáticas até ao instante 1200 min. Tal como no caso anterior, desse instante em diante foi retirada temperatura aos provetes interiores. No instante 2150 min a diferença estimada entre $T_{prov,ef}$ e T_{prov} foi de 6,4 °C.

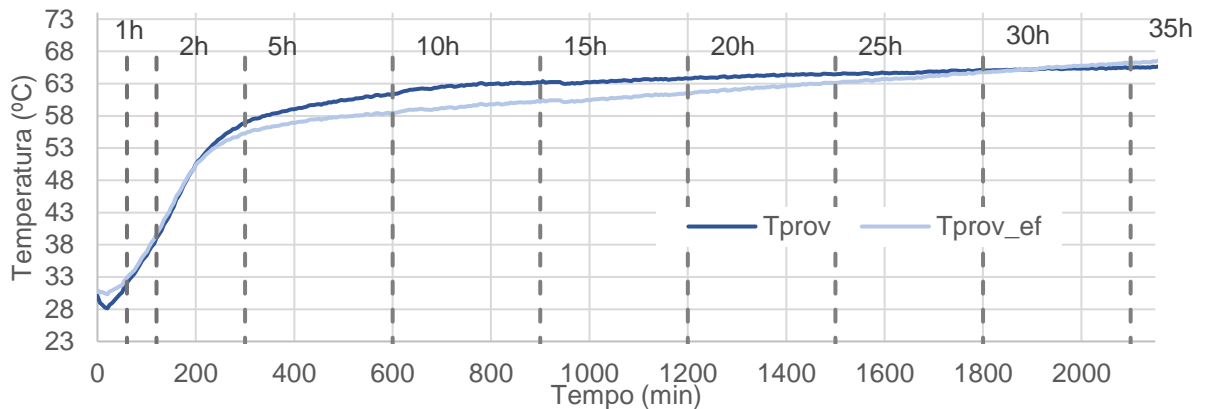


Figura 5.6 – Temperaturas registadas e efetivas no provete de controlo da Mistura 3.

No caso da cura dos provetes interiores da Mistura 3, as condições quase adiabáticas foram mantidas até ao instante 235 min. A partir daí, foi fornecida temperatura aos provetes até ao instante 1925 min. A partir desse momento a tendência inverteu-se sendo depois disso retirada alguma energia. A diferença estimada entre $T_{prov,ef}$ e T_{prov} no instante 2150 min foi de 0,9 °C.

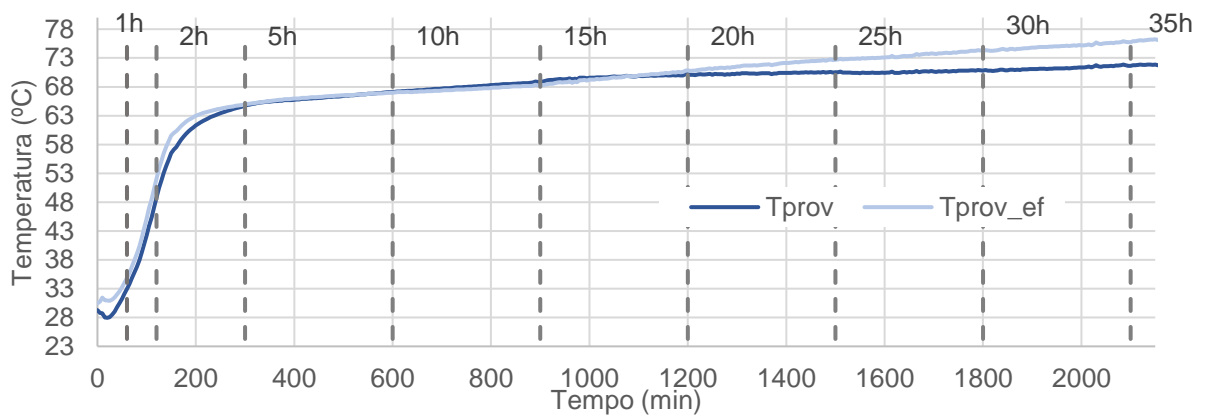


Figura 5.7 – Temperaturas registadas e efetivas no provete de controlo da Mistura 4.

Os provetes interiores da Mistura 4 foram curados em condições semelhantes às encontradas num maciço infinito até ao instante 1140 min. A partir desse momento foi retirada energia à mistura, verificando-se no instante 2150 min uma diferença estimada entre $T_{prov,ef}$ e T_{prov} de 4,4 °C.

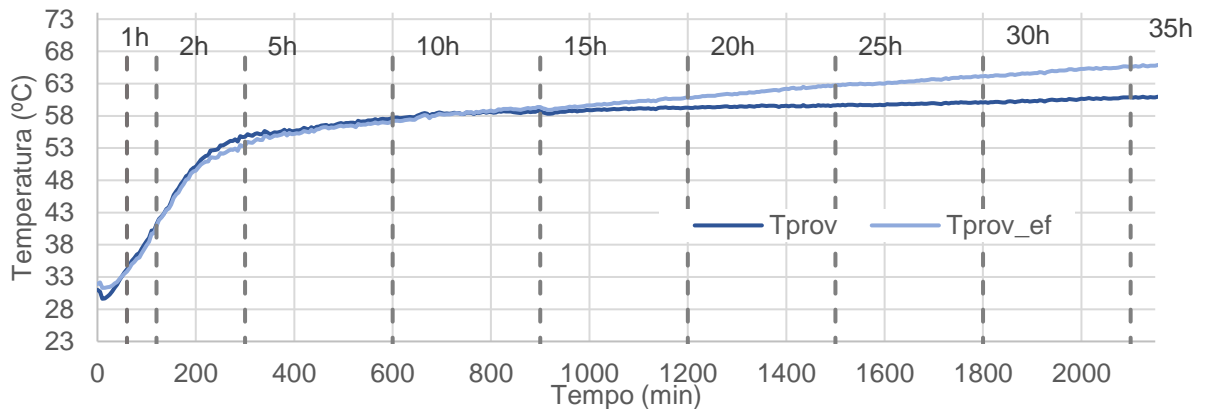


Figura 5.8 – Temperaturas registradas e efetivas no provete de controlo da Mistura 5.

Seguindo a tendência já vista nas misturas anteriores, os provetes interiores da Mistura 5 foram curados em condições quase adiabáticas até ao instante 820 min, tendo-se retirado energia aos provetes a partir daí, culminado na diferença estimada entre $T_{prov,ef}$ e T_{prov} de 4,9 °C, no instante 2150 min.

Uma das formas de verificar se os resultados apresentados são coerentes consiste em comparar os valores relativos efetivos das temperaturas estimadas para o provete de controlo $\Delta T_{rel,ef}$, num dado instante, com a quantidade de metacaulino por unidade de volume de mistura $M_{mk}/V_{mistura}$. Em princípio a temperatura atingida na mistura será tanto maior quanto maior for a relação $M_{mk}/V_{mistura}$, pois é a reação exotérmica de ativação do metacaulino que gera calor, fazendo com que a temperatura do geopolímero suba.

Na Tabela 5.1 estão representados, para cada uma das misturas, os valores da quantidade de metacaulino por unidade de volume da mistura $M_{mk}/V_{mistura}$, a temperatura exterior inicial T_{ext} , a temperatura registada no instante 2150 min no provete T_{prov} , a diferença relativa entre estas temperaturas ΔT_{rel} , as variações efetivas das temperaturas registadas no provete de controlo $\Delta T_{prov,ef}$, e os valores relativos efetivos das temperaturas estimadas para o provete de controlo $\Delta T_{rel,ef}$.

Tabela 5.1 - Comparação da quantidade de metacaulino com $\Delta T_{\text{ext,ef}}$ de cada uma das misturas.

Mistura	$M_{\text{mk}}/V_{\text{mistura}}$ (kg/m^3)	T_{ext} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{prov} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_{rel} ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta T_{\text{prov,ef}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta T_{\text{rel,ef}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
1	430,2	21,4	68,6	47,2	10,7	57,9
2	495,5	22,8	76,1	53,3	6,4	59,6
3	540,9	21,3	65,6	44,3	0,9	45,1
4	533,0	21,0	71,9	50,9	4,4	55,2
5	410,8	23,0	60,8	37,8	4,9	42,7

Nesta tabela, com exceção das Misturas 3 e 4, é possível verificar que o maior valor de $\Delta T_{\text{rel,ef}}$ corresponde à maior relação $M_{\text{mk}}/V_{\text{mistura}}$. Fica por explicar a discrepância relativamente à Mistura 3, a primeira onde foi incorporada uma brita. Relativamente à Mistura 4, importa lembrar que o ativador composto foi alterado relativamente às restantes misturas.

5.3 Comparação entre provetes

5.3.1 Evolução da tensão resistente à compressão

Dado que o objetivo deste trabalho consiste em estudar a influência da temperatura de cura na resistência de geopolímeros à base de metacaulino ativado alcalinamente, importa comparar os resultados obtidos para cada um dos conjuntos de provetes de cada uma misturas. Pretende-se, a partir desta comparação, estabelecer uma relação entre as diferentes variáveis.

Uma das primeiras conclusões a que é possível chegar após a análise dos resultados é que existe uma diferença substancial no ganho de resistência ao longo do tempo entre os provetes exteriores e interiores.

Os provetes interiores exibem uma distribuição de resultados compatível com uma reta de declive nulo, ou seja, a resistência máxima é atingida após 2 dias de cura num maciço infinito. Devido ao conjunto dos resultados se situar num intervalo relativamente pequeno, a ordenada da reta corresponde a média das tensões de rotura à compressão obtidas para cada um dos provetes. Na Figura 5.9 estão apresentadas as retas de aproximação aos resultados experimentais dos provetes interiores de cada uma das misturas realizadas, bem como as tensões de rotura dos provetes.

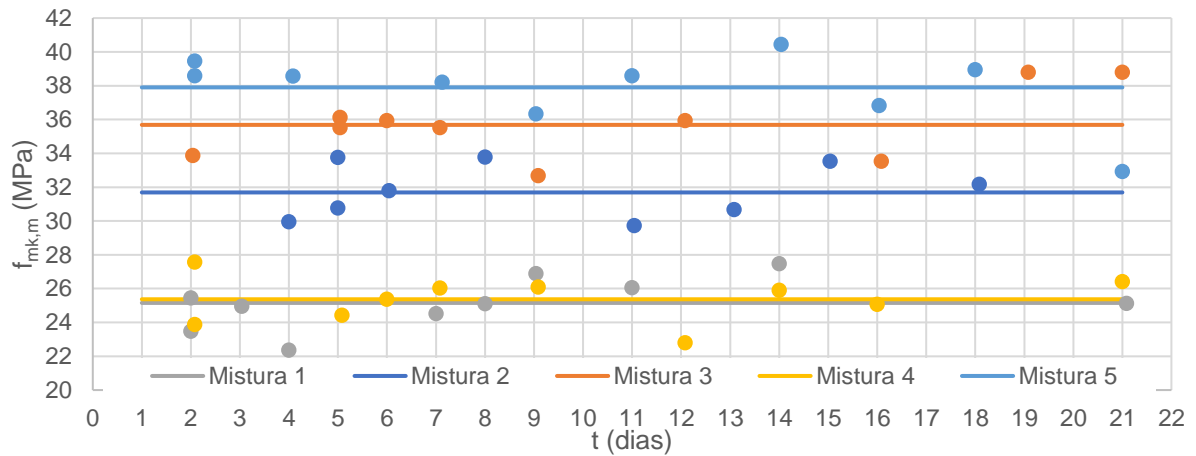


Figura 5.9 - Evolução da resistência dos provetes interiores.

Quanto aos provetes exteriores, à exceção da Mistura 1, é possível verificar uma tendência de crescimento da resistência nos primeiros 10 dias após a construção dos cubos. Para além disso, esta evolução é compatível como uma curva parabólica. Após este período inicial, a resistência à compressão mantém-se constante.

Assumindo estas particularidades, as curvas de aproximação aos resultados experimentais dos provetes curados em condições ambientais são caracterizadas por uma parábola até ao 10º dia e por uma reta horizontal daí em diante. A ordenada da reta corresponde ao valor médio dos ensaios realizados após os 10 dias. A curva de 2º grau foi determinada com base em 3 condições: em primeiro lugar, fez-se coincidir o valor da curva ao 10º dia com a ordenada da reta horizontal; para além disso, a derivada deveria ser nula nesse mesmo ponto; e por último, para avaliar o 3º parâmetro foi utilizado um processo numérico descrito de seguida. Este processo baseou-se na minimização da soma dos desvios pesados dos valores dos ensaios realizados até ao 10º dia. Por desvio entende-se a diferença entre o valor experimental relativamente ao da curva a aproximar. Para além disso, este desvio foi ainda pesado pela distância do ponto relativamente ao 10º dia. Ou seja, foi adotada a seguinte formulação:

$$\sum Desvios = \sum_i [y_{exato,i} - (a + b * t_i + c * t_i^2)] * (10 - t_i)^n = f(c) \quad (5.4)$$

Na Tabela 5.2 estão apresentados os valores de cada uma das variáveis da Equação 5.7.

Tabela 5.2 - Variáveis da parábola ajustada.

a	b	c	n
$\sigma_{med} + 100 * c$	$-20 * c$	$\frac{y - a - b * t_i}{t_i^2}$	constante

Na Tabela 5.3 estão apresentados os resultados da aplicação da Equação 5.7 aos dados de cada uma das misturas.

Tabela 5.3 - Parâmetros das curvas de aproximação aos resultados experimentais.

Mistura	a	b	c	n
2	24,3	1,76	-0,09	2
3	32,6	1,72	-0,09	2
4	24,6	1,62	-0,08	2
5	40,3	1,72	-0,09	2

Com estes resultados é possível representar as curvas de aproximação aos resultados experimentais dos provetes exteriores de cada uma das misturas executadas. Estas curvas estão representadas na Figura 5.10.

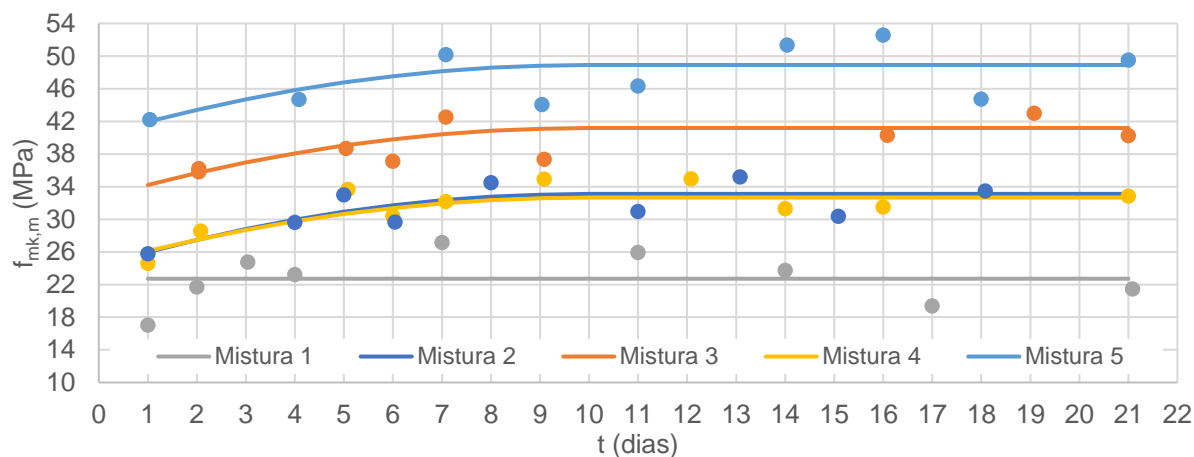


Figura 5.10 - Evolução da resistência dos provetes exteriores.

5.3.2 Tensão resistente à compressão

De modo a demonstrar a influência da temperatura de cura na tensão resistente à compressão de geopolímeros à base de metacaulino, optou-se pela consideração de dois momentos distintos no tempo. Serão considerados os efeitos imediatos na resistência, i.e. após 4 dias de cura, bem como a longo prazo.

Os efeitos imediatos desta temperatura poderão ser medidos pela resistência dos provetes aos 4 dias, sendo estes dados retirados das curvas apresentadas no ponto anterior. Com vista a facilitar a visualização dos mesmos, na Figura 5.11 estão indicadas as tensões resistentes dos provetes cúbicos realizados no decorrer do trabalho aos 4 dias de idade.

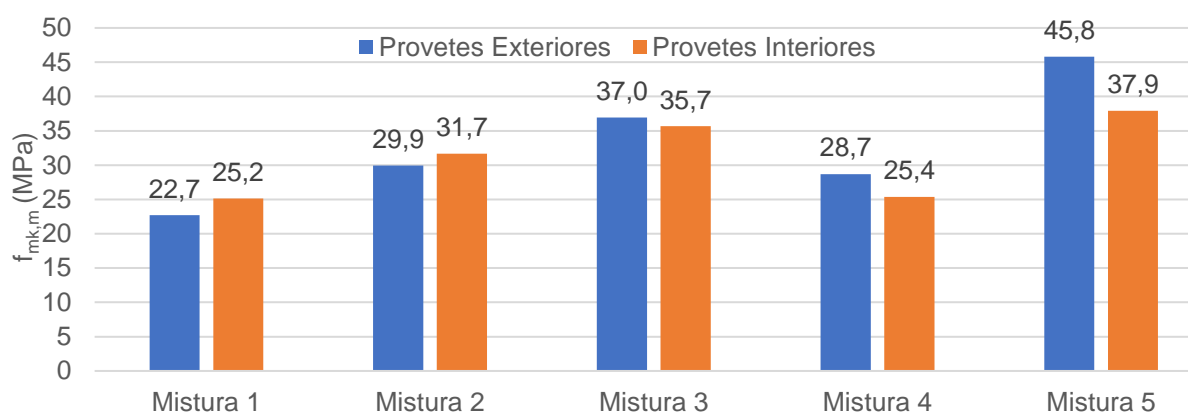


Figura 5.11 - Tensão resistente dos provetes cúbicos aos 4 dias de idade.

É possível verificar logo à partida que na maioria das Misturas, 3 a 5, a tensão resistente dos provetes exteriores aos 4 dias é superior à dos provetes interiores. As misturas onde não se verifica esta tendência, Misturas 1 e 2, são caracterizadas pela maior percentagem de ativador composto na massa total. Na Mistura 1, de traço 1:1,06:2,91 (metacaulino:ativador:agregados), verifica-se um valor superior em 10,8% da tensão resistente dos provetes interiores aos 4 dias em relação aos provetes exteriores, enquanto que na Mistura 2, de traço 1:0,86:2,5, esse incremento é de 5,8%. Estes valores parecem indicar que quanto maior for a percentagem de ativador na massa total da mistura, maior será a diferença entre as resistências à compressão dos conjuntos de provetes nos primeiros dias de cura. Comparando as Misturas 3 e 4 verifica-se que o valor da tensão resistente à compressão dos provetes exteriores é superior nos dois casos. Na Mistura 3 esta superioridade é de 3,5% em relação aos provetes interiores, sendo que na Mistura 4 o desvio é de 11,6%. Dado que a maior diferença na composição destas misturas reside na composição do ativador, 1:2 para a Mistura 3 e 1:1 para a Mistura 4 (hidróxido de sódio:silicato de sódio), é possível afirmar que o aumento da percentagem de hidróxido de sódio

na composição do ativador composto potencia um aumento na diferença entre a tensão resistente dos dois conjuntos provetes aos 4 dias. Por fim, confrontando as Misturas 3 e 5 observa-se um aumento da tensão resistente dos provetes exteriores em relação aos interiores de 3,5% e 17,3%, respectivamente. Dado que a composição das Misturas 3 e 5 é praticamente igual à exceção da percentagem de agregados na massa final, é legítimo afirmar que o aumento do diâmetro dos agregados alarga as diferenças entre as tensões resistentes dos dois conjuntos de provetes aos 4 dias.

Contudo, a influência da temperatura nas propriedades resistentes de geopolímeros à base de metacaulino a longo prazo será avaliada através da média dos resultados dos ensaios efetuados a partir dos 10 dias. Estes valores estão apresentados na Figura 5.12.

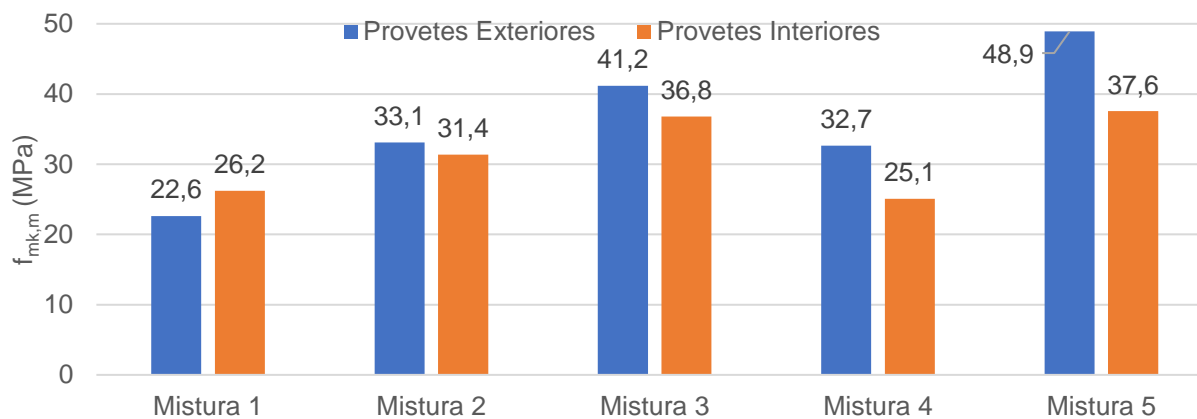


Figura 5.12 - Tensão resistente à compressão dos provetes cúbicos a partir dos 10 dias de idade.

Observando os resultados é possível confirmar a tendência já observada anteriormente. Na maioria das misturas, 2 a 5, os provetes curados em condições ambientais possuem uma tensão resistente à compressão superior aos provetes curados em condições semelhantes às encontradas num maciço infinito. É também possível observar que, a longo prazo, as diferenças entre as tensões resistentes dos dois conjuntos de provetes aumentam. Em relação aos provetes interiores, a tensão resistente dos provetes exteriores a partir dos 10 dias de idade é superior em 5,3%, 10,7%, 23,3% e 23,2% para as Misturas 2, 3, 4 e 5, respectivamente. As misturas com uma maior percentagem de ativador composto na massa total exibem uma tensão resistente superior dos provetes interiores, no caso da Mistura 1, ou uma menor diferença entre as resistências dos 2 conjuntos, no caso da Mistura 2. Quando os provetes exteriores apresentam uma tensão resistente à compressão superior, as diferenças na resistência são acentuadas quando a percentagem de hidróxido de sódio na composição do ativador é superior, no caso da Mistura

4, ou quando a massa de agregados aumenta, no caso da Mistura 5. De qualquer modo, relativamente a uma cura em condições ambientais, fica a perda de resistência em cerca de 23%, quando e se o geopolímero for curado num maciço infinito.

Tal como mencionado no Capítulo 3, na Mistura 1 existiu um engano na troca das quantidades de massas entre o ativador composto e o ligante. Deste facto resulta que a Mistura 1, relativamente à Mistura 2, ficou com excesso de fase líquida e de agregados (areia), relativamente à quantidade de ligante. Considere-se agora os resultados apresentados para as Misturas 1 e 2, e considere-se que a resistência é aproximadamente proporcional à quantidade relativa de ligante na mistura, o que não está provado. Neste contexto é possível verificar que a resistência avaliada para os provetes da Mistura 1 curados adiabaticamente (26,2MPa) é ligeiramente inferior ao esperado a partir dos resultados apurados para a Mistura 2 (27,1MPa). A diferença pode justificar-se no excesso de quantidade de fase líquida da Mistura 1. Por outro lado, relativamente aos provetes curados em condições ambientais, o valor apurado (22,6MPa) é significativamente inferior ao esperado a partir do resultado da Mistura 2 (28,5MPa). Neste contexto, é possível afirmar que o excesso de fase líquida prejudicou severamente a resistência mecânica do geopolímero maturado em condições ambientais. De modo inverso ao anterior, é possível supor que os provetes das restantes Misturas, maturados em condições adiabáticas, poderiam ter beneficiado a sua resistência mecânica caso tivessem um pouco mais de fase líquida. Fica para análise em trabalhos futuros.

5.4 Módulo de elasticidade

Não sendo o objetivo fulcral do trabalho, tentou-se determinar o módulo de elasticidade dos provetes testados. Dado que o controlador da prensa regista a força aplicada em cada instante em função do deslocamento relativo entre os pratos, é possível estimar esse parâmetro. Contudo, comparando com resultados de trabalhos anteriores, chegou-se à conclusão que os valores encontrados para o módulo de elasticidade de cada um dos provetes não correspondiam à realidade. Isto prende-se com o facto de os deslocamentos registados pelo software da prensa não corresponderem às deformações reais sofridas pelo provete.

De modo a contornar esta dificuldade, foi construído um provete cilíndrico com 160,6mm de diâmetro juntamente com os provetes cúbicos da Mistura 5. Este provete foi instrumentado com 3 extensómetros de modo a registar as deformações impostas no mesmo. Nos ensaios foi também colocada uma célula de carga na extremidade inferior do provete cilíndrico com o objetivo de conhecer as forças axiais aplicadas. Na Figura 5.13 está demonstrada a instrumentação do provete cilíndrico.



Figura 5.13 - Provette cilíndrico.

Foi programada a realização de ensaios de compressão de modo a determinar o módulo de elasticidade do provete. Previu-se ainda que estes seriam realizados nos mesmos dias de ensaio dos provetes cúbicos da Mistura 5, de modo a compreender a evolução do módulo de elasticidade destes geopolímeros em função do tempo.

Foram realizados 4 ensaios, sendo que apenas 3 foram considerados válidos. No dia 19 de junho de 2017, um dos extensómetros foi acidentalmente danificado, razão pela qual não foi viável a realização de mais ensaios. Os ensaios consistiram na aplicação de um deslocamento de 0,003mm/s ao provete até uma dada carga máxima. As cargas aplicadas no cilíndrico situaram-se sempre no regime elástico do material de modo a este poder ser reutilizado no maior número de ensaios possível. A Tabela 5.4 apresenta os valores encontrados para o módulo de elasticidade em cada ensaio bem como a data de realização dos mesmos.

Tabela 5.4 - Resultados dos ensaios de determinação do módulo de elasticidade.

Ensaio Nº	Data Ensaio	Hora Ensaio	t (horas)	t (dias)	E (GPa)
1	14/06/2017	13:07	51	2	24,68
2	16/06/2017	9:26	96	4	24,73
3	16/06/2017	17:54	104	4	24,90
4	19/06/2017	09:26	168	7	26,26

Seguindo o raciocínio do ponto 5.3, foi considerado que até aos 10 dias de idade a evolução do módulo de elasticidade é coerente com uma curva parabólica. Após essa data o valor mantém-se constante. Então utilizando os dados dos ensaios 2, 3 e 4 e impondo a condição da curva ter derivada nula no 10º dia, foi obtida a evolução do módulo de elasticidade em função do tempo, representada na Figura 5.14.

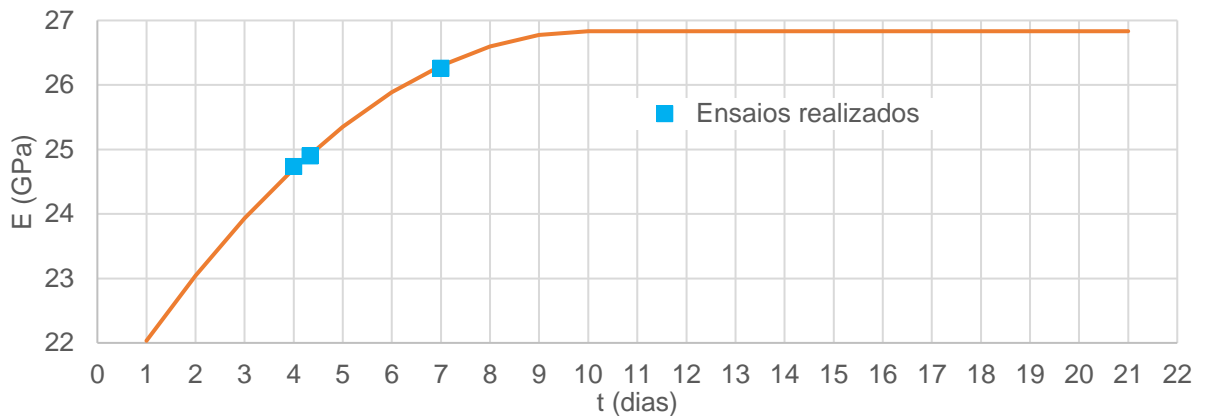


Figura 5.14 - Evolução do módulo de elasticidade da Mistura 5.

Com base nestes dados, é possível estimar uma boa aproximação da extensão verificada nos ensaios de compressão a que foram sujeitos os provetes exteriores da Mistura 5. Essa aproximação foi calculada com base na base Equação 5.5, onde a extensão real ε é o resultado do produto entre a extensão inicial ε' e o quociente entre o módulo de elasticidade inicial E' e o módulo de elasticidade real E .

$$\varepsilon = \varepsilon' * \frac{E'}{E} \quad (5.5)$$

Na Tabela 5.5 estão apresentados os resultados dos ensaios realizados aos provetes exteriores da Mistura 5, bem como as datas de realização dos mesmos.

Tabela 5.5 - Resultados dos ensaios de compressão dos provetes exteriores da Mistura 5.

Provete	Data do ensaio	Hora do ensaio	t (dias)	f _{mk,m} (MPa)
Ext1	13/06/2017	10:35	1	42,2
Ext3	16/06/2017	12:10	4	44,7
Ext4	19/06/2017	12:23	7	50,2
Ext5	21/06/2017	10:34	9	44,1
Ext6	23/06/2017	10:04	11	46,4
Ext7	26/06/2017	10:27	14	51,4
Ext8	28/06/2017	10:21	16	52,6
Ext9	30/06/2017	9:44	18	44,7
Ext10	03/07/2017	9:42	21	49,5

Na Figura 5.15 estão apresentados os gráficos tensão-extensão finais dos provetes mencionados anteriormente.

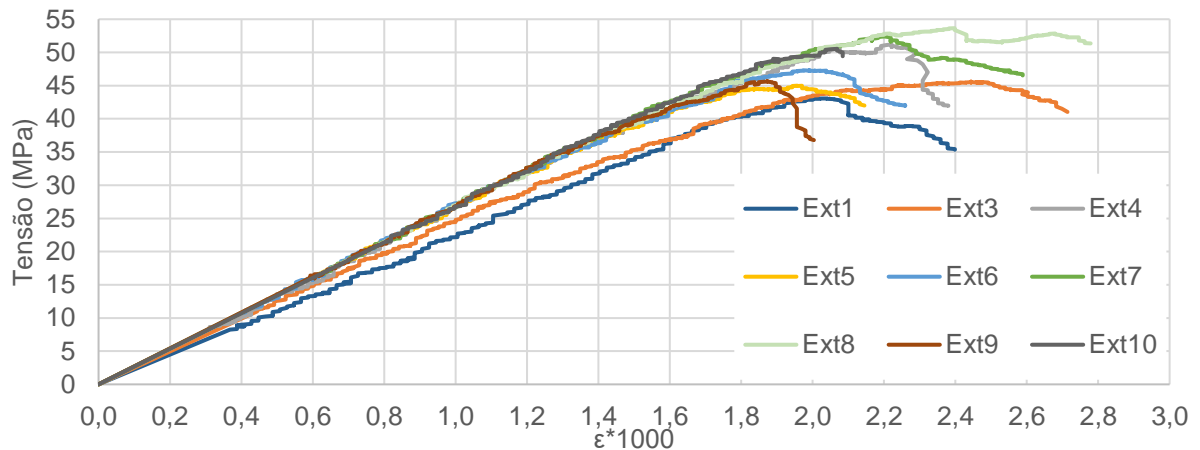


Figura 5.15 - Gráficos tensão-extensão dos provetes exteriores da Mistura 5.

A partir da figura é possível verificar que, à exceção dos Provetes Ext1 e Ext3, os gráficos tensão-extensão dos provetes exteriores da Mistura 5 são praticamente coincidentes. É também observável que o material se mantém em regime linear até cerca de 90% da carga de ruptura. Por último, a extensão verificada na tensão de ruptura dos provetes está situada entre 1,9‰ e 2,5‰. A maior extensão verificada foi de 2,44‰ para o provete Ext3, ensaiado aos 4 dias e a menor extensão apurada foi de 1,87‰ para o provete Ext9, aos 18 dias.

6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

Concluído este trabalho é possível afirmar que todos os objetivos enunciados no Capítulo 1 foram atingidos, nomeadamente:

- Avaliar a influência da temperatura de cura na resistência à compressão dos geopolímeros à base de metacaulino;
- Aferir a dimensão dessa influência e relacioná-la com a quantidade e tipo de materiais introduzidos nas misturas;
- Conhecer o comportamento térmico destes materiais quando submetidos a condições adiabáticas semelhantes às de um maciço infinito.

Tendo em conta os resultados obtidos, é possível explicitar as principais conclusões do presente trabalho.

É possível afirmar que, em geral, a temperatura de cura tem influência na resistência à compressão dos geopolímeros à base de metacaulino. De facto, na generalidade das misturas, observou-se que a tensão resistente à compressão final dos provetes curados em condições adiabáticas é inferior à apurada para os provetes curados em condições ambientais. Esta redução pode atingir 23%.

É ainda observável uma maior rapidez no ganho de resistência para os provetes curados no interior da estufa, tendo-se verificado que a sua resistência final é alcançada ao fim de dois dias. Ainda que a resistência final seja superior, a cura dos provetes exteriores é significativamente mais lenta. A resistência máxima destes provetes só é atingida após 10 dias de maturação.

A maior percentagem, em massa, de ativador na mistura parece contribuir para a diminuição das diferenças entre a tensão resistente dos dois conjuntos de provetes. Esta conclusão pode resultar de duas outras: a primeira pode estar relacionada com a necessidade de maior quantidade de fase líquida de um geopolímero curado em condições adiabáticas; a segunda pode estar relacionada com a necessidade de uma menor quantidade de fase líquida de um geopolímero curado em condições ambientais.

A tendência para uma resistência mecânica superior dos provetes exteriores também foi confirmada quando se aumentou a percentagem de hidróxido de sódio na composição do ativador composto (passagem de 1:2 para 1:1). Contudo, é menor a diferença entre os valores dos dois conjuntos quando comparada com uma mistura semelhante, com um traço de ativador composto de 1:2 (hidróxido de sódio:silicato de sódio). Realce ainda para a redução superior a 20% da resistência mecânica quando se utiliza a fração 1:1 no ativador composto.

Aumentando a massa relativa de agregados na mistura base, os provetes mais resistentes continuam a ser os curados em condições ambientais. Foi neste caso que se verificou a maior diferença entre a tensão resistente à compressão dos dois conjuntos. Inexplicavelmente, foi também nestes provetes que foram medidos os maiores valores da resistência mecânica. De facto, tendo esta mistura menor quantidade de ligante, seria de esperar uma redução correspondente de resistência. Tendo sido esta a última mistura realizada, com controlo mais eficaz da fase líquida, pode residir aqui parte da justificação dos resultados apurados.

6.2 Trabalhos futuros

No seguimento deste trabalho exploratório existem aspetos que podem ser investigados em profundidade em futuras dissertações. Sugerem-se de seguida alguns exemplos:

- Controlar o procedimento de realização dos provetes, nomeadamente o intervalo de tempo para a realização da mistura e colocação nos moldes, temperatura inicial, etc;
- Melhorar o procedimento experimental, colmatando eventuais falhas cometidas durante esta dissertação, nomeadamente ao nível da quantidade de fase líquida necessária na mistura;
- Aumentar o número de provetes construídos de modo a ter um melhor conhecimento da evolução da tensão resistente à compressão destes geopolímeros, quer sejam maturados em condições ambientais, quer em condições adiabáticas;
- Analisar a influência da temperatura de cura noutras propriedades mecânicas destes geopolímeros (tensão resistente à tração, módulo de elasticidade, etc.);
- Considerar outras combinações de componentes da mistura, eventualmente outros tipos de agregados;
- Considerar aditivos que possam mitigar de algum modo a perda de resistência mecânica verificada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alonso, S. e Palomo, A. (2001). "Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures". *Cement and Concrete Research*, 31, pp. 25-30.

Appleton, J. (2013). "Estruturas de Betão". Edições Orion, Amadora.

Argeco@ (2016). <http://www.argeco.fr/pdf/FT%20argicem.pdf>. Argeco Développement (página internet oficial), Toulouse.

Bing-hui, M., Zhu, H., Xue-min, C., Yan, H. e Si-yu, G. (2014). "Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers". *Applied Clay Science*, Vol. 99, pp. 144-148.

Costa, A. F. M. (2012). "Utilização de Geopolímeros para Protecção de Betão: Resistência altas temperaturas". Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia da Universidade do Minho, Guimarães.

Davidovits, J. (1994). "Properties of geopolymer cements". *Alkaline Cements and Concretes*, 1, pp. 131-149.

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A. e Deventer, J. S. J. v. (2007). "Geopolymer technology: the current state of the art". *Journal of Materials Science*, Vol. 42, pp. 2917-2933.

Fernandes, J. (2015). "Geopolímeros - Influência da adição de plastificante e da temperatura de cura nas propriedades resistentes". Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Coimbra, Coimbra.

Fernandes, N. F. A. (2013). "Comportamento do betão com metacaulino português". Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro, Aveiro.

Fernández, M. L. G. (1998). "Activación Alcalina de Metacaolin: Desarrollo de Nuevos Materiales Cementantes". Tese de Doutoramento, Departamento de Química Física Aplicada da Universidade Autónoma de Madrid, Madrid, Espanha.

Ferreira, R. M. (2000). "Avaliação dos Ensaios de Durabilidade do Betão". Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia da Universidade do Minho, Guimarães.

-
- Freitas, C. (2017). "Resistência mecânica dos geopolímeros: influência do ligante, do ativador e dos agregados". Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Granizo, M. L., Blanco-Varela, M. T. e Palomo, A. (2000). "Influence of starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry". *Journal of Materials Science*, Vol. 35, pp. 6309-6315.
- Kosmatka, S. H., Kerkhoff, B. e Panarese, W. C. (2002). "Design and Control of Concrete Mixtures". Portland Cement Association, Skokie, Illinois.
- Longo, D. F. d. M. (2016). "Análise das Características Térmicas dos Materiais Ativados Alcalinamente". Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- McLellan, B. C., Williams, R. P., Lay, J., Riessen, A. v. e Corder, G. D. (2011). "Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement". *Journal of Cleaner Production*, 19, pp. 1080-1090.
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. e Jalali, S. (2008a). "Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products". *Construction and building materials*, 22, pp. 1305-1314.
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. e Jalali, S. (2008b). "Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture". *Construction and Building Materials*, Vol. 22, pp. 1315-1322.
- Palomo, A., Grutz, M. W. e Blanco, M. T. (1999). "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future". *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1323-1329.
- Pinto, A. T. (2004). "Sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina do metacaulino". Tese de Doutorado, Escola de Engenharia da Universidade do Minho, Guimarães.
- NP EN 12390-3 (2011). "Ensaio do betão endurecido, Parte 3: Resistência à compressão de provetes", Instituto Português da Qualidade.
- Rovnaník, P. (2010). "Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer". *Construction and Building Materials*, Vol. 24, pp. 1176-1183.
- Roy, D. M. (1999). "Alkali-activated cements Opportunities and challenges". *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 249-254.
- Silva, P. D., Sagoe-Crenstil, K. e Sirivivatnanon, V. (2007). "Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂". *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, pp. 512-518.

Tayade, K. C., Deshpande, N. V. e Pofale, A. D. (2014). "Experimental study of temperature rise of concrete and assessment of cracking due to internal restraint". *International journal of civil and structural engineering*, Vol. 4, (3), pp. 353-364.

Xu, H. e Deventer, J. S. J. V. (2000). "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals". *International journal of mineral processing*, 59, pp. 247-266.