



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental de Engenharia Civil



Argamassas e Betões Geopoliméricos: Estado da Arte e Potencial de Industrialização em Portugal

TIAGO MIGUEL CHÉROUX GERALDES RODRIGUES
Licenciado em Engenharia Civil

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil

Documento Definitivo

Orientador:

Mestre, João Barrento da Costa (Eq. Prof. Adj. ISEL)

Júri:

Presidente:

Mestre, Manuel Brazão de Castro Farinha (Eq. Prof. Adj. ISEL)

Vogais:

Mestre, João Barrento da Costa (Eq. Prof. Adj. ISEL)

Doutor, Pedro Miguel Raposeiro da Silva (Eq. Assistente do 2º Triénio ISEL)

Dezembro de 2014

RESUMO

A presente dissertação pretende contribuir para o desenvolvimento do estudo sobre argamassas e betões obtidos a partir da activação alcalina de alumino-silicatos, concretamente de um metacaulino, evidenciando um impacto ambiental menos acentuado que as matérias-primas do cimento, durante o seu processo produtivo.

O trabalho apresentado propõe avaliar o potencial de industrialização de betões geopoliméricos produzidos em Portugal.

Para melhor compreensão dos materiais em estudo foi desenvolvida uma campanha experimental no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, onde se produziram duas argamassas, uma activada alcalinamente com base numa solução de hidróxido de sódio com uma concentração de 15M, e uma outra à base de cal aérea hidratada e metacaulino. Para a produção da pasta activada alcalinamente, procurou-se dar primazia às características de trabalhabilidade, propriedade importante e referida em outros estudos nacionais e ainda a simplificação do processo produtivo, que requer tecnologias de uso corrente.

Palavras-chave:

Geopolímeros. Alumino-silicatos. Activação alcalina. Impacto ambiental. Durabilidade. Potencial de industrialização. Competitividade.

ABSTRACT

This thesis aims to contribute to the development of the study about mortars and concretes obtained from the alkaline activation of alumino-silicates, specifically a metakaolin. Materials known to be more eco-friendly than the raw materials of cement, due to the low temperatures required during the production process.

The objective of this work is to evaluate the industrialization potential of a geopolymer concrete produced in Portugal.

For better understanding of these materials, at the Laboratory of Building Materials, Department of Civil Engineering of the Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, an experimental campaign was developed to produce two mortars, one alkali-activated by a solution of sodium hydroxide with a concentration of 15M, and another ordinary mortar made by metakaolin and limestone. For the production of alkali-activated mortar, we give priority to the workability characteristics, an important characteristic reported in other national studies and also the simplicity of the production process, which require the usual technology.

Key words:

Geopolymers. Aluminium-silicates. Alkaline activation. Environmental impact. Durability. Industrialization Potential. Competitiveness.

AGRADECIMENTOS

O término deste trabalho encerra um dos capítulos mais importantes da minha vida, que para além de um grande e necessário esforço pessoal, não teria sido exequível sem a contribuição daqueles a quem desejo deixar o meu profundo agradecimento e garantir que a sua dádiva, não foi esquecida.

Ao Professor Mestre João Barrento da Costa, por ter recebido a orientação desta dissertação com bastante entusiasmo e pela constante partilha de sagazes ideias acerca das diversas temáticas que envolvem o vasto tema dos ligantes geopoliméricos, revelando uma firme e afável disponibilidade para atender às minhas dúvidas do início ao fim da realização deste estudo, contribuindo decisivamente para o enriquecimento científico deste trabalho.

À Professora Doutora Ana Cristina Borges, agradeço os conhecimentos partilhados, necessários para a análise dos resultados decorrentes da campanha experimental e que contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Aos Técnicos do Laboratório de Materiais de Construção do ISEL, Técnica Superior Raquel Milho e Técnico Experimentador António Fernandes, por terem disponibilizado os equipamentos necessários à realização da campanha experimental, e pelo esclarecimento de dúvidas inerentes à realização da actividade laboratorial.

À empresa Fradical e ao Engenheiro Fernando Cartaxo, pela disponibilidade em fornecer o metacaulino e a cal aérea hidratada, materiais utilizados durante a campanha experimental desta dissertação.

Aos meus colegas de licenciatura e mestrado, que ao longo dos anos foram revelando a sua ambição, perseverança e vontade de vencer, essenciais à conclusão deste curso.

Aos meus amigos pelo seu constante apoio e motivação, e sem os quais a vida não teria o mesmo sabor.

Aos meus pais, André e Maria Amélia, pelo apoio incondicional, verdadeiro interesse e participação na minha vida estudantil, bem como pelo exemplo que representam enquanto seres humanos e progenitores, tendo ao longo de toda a minha vida batalhado por criar e desenvolver uma criança, adolescente e jovem adulto com os valores de honestidade, perseverança e amizade, correctos, necessários ao sucesso não só profissional, como à realização pessoal.

Ao meu tio e padrinho Luís Filipe, pela troca de sagazes ideias relativas ao potencial de industrialização aqui desenvolvido.

E por último e não menos importante, à minha irmã Sofia sem a qual a minha vida seria diferente, reconheço e agradeço a atitude positiva, a extrema motivação, o eterno companheirismo e a resoluta cooperação demonstrados todos os dias, ao longo de toda a minha vida (académica).

Aos meus pais.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1. Considerações Gerais	3
2. Objectivos	4
3. Metodologia	5
4. Estrutura	7
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. Sustentabilidade nos Materiais de Construção	11
2.1.1. Substitutos Parciais do Cimento	13
2.1.1.1. Escórias de Alto-forno	15
2.1.1.2. Cinzas Volantes	16
2.1.1.3. Sílica de Fumo	17
2.2. Ligantes Geopoliméricas	19
2.2.1. Considerações Gerais	19
2.2.1.1. A Química dos Geopolímeros	20
2.2.1.2. Activação Alcalina do Metacaulino	24
2.2.2. Desempenho Ambiental	29
2.2.3. Desempenho de Durabilidade	31
2.2.4. Desempenho Mecânico	35
2.3. Potencial de Industrialização em Portugal	39
CAPÍTULO III – MATERIAIS E PROCEDIMENTOS	45
3.1. Considerações Iniciais	47
3.2. Descrição do Plano de Ensaio	48
3.3. Caracterização das Matérias-primas	51
3.3.1. Metacaulino	51
3.3.2. Cal Aérea Hidratada	52
3.3.3. Agregado	52
3.3.4. Hidróxido de Sódio	52

3.4. Procedimentos de Ensaio	53
3.4.1. Preparação do Activador Alcalino	53
3.4.2. Produção da Argamassa	54
3.4.3. Ensaio no Estado Fresco	55
3.4.3.1. Consistência por Espalhamento	55
3.4.3.2. Massa Volúmica	57
3.4.3.3. Teor de Ar	58
3.4.4. Moldagem, Desmoldagem, Condicionamento e Cura	59
3.4.5. Ensaio no Estado Endurecido	60
3.4.5.1. Resistência à Flexão e à Compressão	60
3.4.5.2. Retracção	63
3.4.5.3. Absorção de Água por Capilaridade	65
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E ANÁLISE	69
4.1. Considerações Iniciais	71
4.2. Caracterização no Estado Fresco	71
4.2.1. Consistência por Espalhamento	71
4.2.2. Massa Volúmica	73
4.2.3. Teor de Ar	74
4.3. Caracterização no Estado Endurecido	75
4.3.1. Resistência à Flexão e à Compressão	75
4.3.2. Retracção	79
4.3.3. Absorção de Água por Capilaridade	81
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	89
5.1. Conclusões	91
5.2. Desenvolvimento Futuro	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
ANEXO A.1	107
ANEXO A.2	111
ANEXO A.3	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. - Produção Mundial de CPN, em milhões de toneladas, por região e/ou países	10
Figura 2.2. – Manilhas de Betão Geopolimérico	12
Figura 2.3. – Mecanismo da reacção designada por geopolimerização: dissolução; nucleação; policondesação	21
Figura 2.4. – Monómeros base dos Geopolímeros	22
Figura 2.5. – Nomenclatura de diferentes Polisialatos	23
Figura 2.6. – Representação das camadas estruturais da caulinite	26
Figura 2.7. – Geopolimerização da Caulinite resultando na Policondensação da Sodalite Hidratada	28
Figura 2.8. – Estrutura Química e Aplicações dos Geopolímeros, com base na razão Si/Al	37
Figura 3.1. – Ilustração de algumas fases da produção de argamassa: homogeneização manual da mistura de metacaulino e areia; adição da mistura seca de forma ordenada na cuba da misturadora	54
Figura 3.2. – Ilustração de algumas fases da consistência por espalhamento: aspecto da argamassa no estado fresco imediatamente após amassadura; enchimento da primeira camada do molde; regularização da superfície; levantamento do molde tronco-cónico; medição do espalhamento da argamassa (d direcção 1); medição do espalhamento da argamassa (d direcção 2)	56
Figura 3.3. – Ilustração de algumas fases dos ensaios de resistência à flexão e à compressão: provete prismático inteiro posicionado na prensa para teste de resistência à flexão; provete prismático partido, após ser accionado o dispositivo de carga para determinação da resistência à flexão; início de fendilhação no semi-prisma submetido ao ensaio para determinação da resistência à compressão; aspecto do provete após ambos os ensaios	61
Figura 3.4. – Ilustração de algumas fases dos ensaios de retracção: deflectómetro; provete prismático de ACM posicionado no dispositivo de controlo da retracção	65

Figura 3.5. – Ilustração de algumas fases do ensaio de absorção de água por capilaridade aos 28 dias: aquário com 6 provetes normalizados; leitura da altura média da ascensão capilar em ACM	66
Figura 4.1. – Diâmetros de espalhamento em milímetros da AGP, e das misturas frescas de ACM testadas com diferentes quantidades de água	72
Figura 4.2. – Massas volúmicas em Kg/m ³ da AGP e ACM	73
Figura 4.3. – Teor de Ar (%) da AGP e ACM	74
Figura 4.4. – Resistências à Flexão (MPa) da AGP e da ACM	76
Figura 4.5. – Resistências à Compressão (MPa) da AGP e da ACM	77
Figura 4.6. – Retracções totais em centímetros, da argamassa de referência AGP e da ACM	79
Figura 4.7. – Curva média de absorção de água por capilaridade dada em Kg/(m ² .min ^{1/2}), determinada nos prismas das AGP e ACM, ao longo de um período de tempo total de 90 minutos	82
Figura 4.8. – Coeficiente de Capilaridade Médio (g/(cm ² .min ^{1/2})) das argamassas geopolimérica e ACM	83
Figura 4.9. – Curva média de absorção de água por capilaridade dada em Kg/(m ² .min ^{1/2}), determinada nos prismas das AGP e ACM, ao longo de um período de tempo total de 72 horas	84
Figura 4.10. – Curvas de ascensão média da franja líquida (centímetros) determinada nos prismas da AGP e da ACM, ao longo de um período de tempo total de 8 horas ...	85

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1. – Razões molares das matérias-primas na reacção de geopolimerização	28
Quadro 2.2. – Causas Externas de Deterioração do Betão	31
Quadro 2.3. – Betões: Composição e resistência à compressão	41
Quadro 2.4. – Betões: Custo das matérias-primas	42
Quadro 3.1. – Referência das argamassas estudadas e sua composição	47
Quadro 3.2. – Descrição das actividades e sua organização	48
Quadro 3.3. – Materiais utilizados no ensaio para determinação do teor de ar	58
Quadro 3.4. – Materiais utilizados na Moldagem, Desmoldagem, Condicionamento e Cura	59
Quadro 3.5. – Materiais utilizados na determinação da resistência mecânica	61
Quadro 3.6. – Materiais utilizados no ensaio para determinação da retracção	64
Quadro 3.7. – Materiais utilizados no ensaio para determinação da absorção de água por capilaridade	66
Quadro 4.1. – Resultados do ensaio da argamassa AGP à absorção de água por capilaridade	81
Quadro 4.2. – Resultados do ensaio da argamassa ACM à absorção de água por capilaridade	82

ABREVIATURAS

AGP – Argamassas Geopoliméricas;

ACM – Argamassas com Cal Aérea e Metacaulino;

ACV – Análise Ciclo de Vida

BGP – Betão Geopolimérico;

BCP – Betão à base de Cimento Portland

BCV60 – Betão à base de Cimento Portland e Cinzas Volantes (60%)

CELE – Comércio Europeu de Licenças de Emissão;

CPN – Cimento Portland Normal;

DEC – Departamento de Engenharia Civil

GEE – Gases de Efeito de Estufa;

IEA – *International Energy Agency*;

ISEL – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa;

IVA – Imposto sobre Valor Acrescentado;

LabMat – Laboratório de Materiais de Construção;

RAS – Reacções Alcalis-Sílica;

UE – União Europeia;

USGS – *United States Geological Survey*;

WBCSD – *World Business Council for Sustainable Development*;

ELEMENTOS QUÍMICOS

Al_2O_3 – Óxido de Alumínio ou Alumina;

CaCO_3 – Carbonato de Cálcio ou Calcite;

CaO – Óxido de Cálcio ou Cal;

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Hidróxido de Cálcio, Cal Apagada ou Portlandite;

Cl^- – Iões Cloreto ou Iões de Cloro;

CO_2 – Dióxido de Carbono, Gás Carbónico ou Anidrido Carbónico;

C-S-H – Silicatos de Cálcio Hidratados;

Fe_2O_3 – Óxido de Ferro III ou Hematite;

Fe_3O_4 – Óxido de Ferro II,III ou Magnetite;

H_2O – Água;

H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico

K_2CO_3 – Carbonato de Potássio;

KOH – Hidróxido de Potássio ou Potassa Cáustica;

Na_2CO_3 – Carbonato de Sódio;

Na_2SiO_3 – Silicato de Sódio ou Metassilicato de Sódio;

NaOH – Hidróxido de Sódio ou Soda Cáustica;

OH^- – Iões Hidróxilo;

SiO_2 – Óxido de Silício ou Sílica;

SO_4^{2-} – Iões Sulfato;

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. Considerações Gerais

Com a presente dissertação pretende dar-se um contributo para um melhor conhecimento, em Portugal, das argamassas e betões geopoliméricos e para uma avaliação do potencial de industrialização destes materiais no nosso país, permitindo conjecturar se num futuro próximo estes poderão suplantar o processo de construção usado no presente, evitando assim uma previsível hipoteca dos recursos naturais de que hoje dispomos.

Com a crescente preocupação com as questões ambientais, diversos investigadores têm vindo a desenvolver materiais ligantes cujo fabrico e aplicação minimizem a degradação do meio ambiente, como é o caso daqueles que recorrem à substituição parcial de cimento Portland através da incorporação de subprodutos recicláveis de outras indústrias como matérias-primas.

Algumas das limitações dos cimentos tradicionais parecem ser suprimidas na sua generalidade com a utilização de ligantes obtidos a partir da activação de aluminossilicatos por meio de uma solução básica, evidenciando processos de polimerização a baixas temperaturas idênticos aos polímeros naturais, tendo sido por isso designados por *Geopolímeros* em 1978, pelo investigador francês Joseph Davidovits.

Estes materiais que diferem dos cimentos alcalinos estudados até então por não conterem CaO (substância predominante na composição destes e que tem um efeito importante em termos de durabilidade), assemelham-se, na sua síntese, aos zeólitos naturais que constituem uma fracção relevante das rochas da crosta terrestre.

Segundo diferentes autores, estes são caracterizados não só pelo seu reduzido impacto ambiental como pela notável durabilidade e inércia química, razão pela qual as estruturas executadas com este tipo de ligantes apresentam uma vida útil superior àquelas que têm por base o CPN, permitindo ainda a colocação de estruturas em serviço mais rapidamente, que os materiais tendo por base ligantes tradicionais ^[1].

2. Objectivos

Com o intuito de contribuir para o aumento do conhecimento sobre a temática proposta, foram identificadas nesta dissertação, as valências das argamassas e betões geopoliméricos sugeridas em diferentes estudos nacionais. ^[1, 2, 3] Com o desígnio de valorizar o conteúdo deste trabalho e aumentar a experiência de manipulação destes materiais no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, foi desenvolvida uma campanha experimental, com recurso a matérias-primas e reagentes comercializados em Portugal, e aos equipamentos disponíveis no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil.

Foi ainda avaliado o potencial de industrialização destes materiais, atendendo aos custos variáveis relativos às matérias-primas e ao dispêndio de energia/emissões de dióxido de carbono, associados à sua produção. Através de uma análise comparativa destes custos, foi possível tecer conclusões actuais, acerca da viabilidade do emprego de betões e argamassas geopoliméricos de modo a possibilitar a redução da produção de CO₂ do sector da construção civil, sem agravamento significativo dos custos de produção de ligantes.

Tendo em vista o aprofundamento dos conhecimentos existentes sobre o processo de geopolimerização foi desenvolvida uma campanha experimental onde se deu especial atenção ao manuseamento e fabrico dos ligantes activados alcalinamente, assim como a trabalhabilidade e durabilidade destes, apresentando-se posteriormente, uma análise comparativa de alguns requisitos destas com uma argamassa constituída por cal aérea hidratada e metacaulino.

3. Metodologia

A carga de trabalhos foi distribuída da seguinte forma:

- a) Iniciou-se uma pesquisa rigorosa com recolha e interpretação da informação existente sobre betões e argamassas geopoliméricos. Analisou-se pormenorizadamente a reacção de activação alcalina, e as justificações dadas por outros investigadores ^[1, 2, 3] para as características resistentes e de durabilidade, atingidas.

- b) Para a realização da campanha experimental, com base nos estudos de investigadores nacionais ^[1, 2, 4] acerca de ligantes activados alcalinamente, escolheu-se a composição da argamassa geopolimérica e da argamassa à base de cal aérea hidratada e metacaulino que se considerou revelar melhor o potencial destes materiais tanto em termos de trabalhabilidade, resistência mecânica, como da sua durabilidade em função do custo das matérias-primas e da facilidade de obtenção destas de acordo com a bibliografia consultada. ^[2]

- c) As actividades experimentais iniciaram-se com a desidratação da areia e preparação do ativador simples alcalino, seguindo-se a execução de diferentes misturas para acerto das características de trabalhabilidade, culminando estas na preparação final das argamassas dos dois tipos através das quais se determinam as propriedades no estado fresco (trabalhabilidade, massa volúmica e teor em ar) e no estado endurecido (resistências mecânicas, a retracção e absorção de água por capilaridade), de acordo com as normas vigentes, levando à análise e discussão dos resultados experimentais de acordo com a génese do fabrico de cada uma das argamassas.

- d) Finalmente procedeu-se à análise do potencial de industrialização em Portugal das argamassas e betões geopoliméricos, apoiado sobre a técnica ACV levada a cabo por outros investigadores, ^[5] tendo como referência os custos variáveis e o dispêndio de energia/emissões de anidrido carbónico, inerentes à produção

destes materiais e dos ligantes tradicionais, tecendo-se as conclusões finais acerca do tema proposto.

4. Estrutura do trabalho

A presente dissertação compreende cinco capítulos, sendo o primeiro a introdução.

O capítulo II diz respeito à pesquisa bibliográfica realizada sobre o estado actual do conhecimento relativo aos geopolímeros, bem como do potencial da industrialização que estes materiais poderão ter no nosso país. Faz-se, também, uma breve referência aos materiais cimentícios produzidos com recurso à incorporação de subprodutos de outras indústrias nos ligantes correntes, como outra metodologia existente para o fabrico de argamassas e betões mais duradouros e eco sustentáveis.

No terceiro capítulo desta dissertação faz-se a abordagem da campanha experimental que teve como objectivo a aprendizagem do processo de fabrico e manuseamento de argamassas activadas alcalinamente, permitindo posteriormente uma melhor compreensão acerca da trabalhabilidade, durabilidade e do processo produtivo destas. Apresenta-se, também, a caracterização dos materiais utilizados e a composição das argamassas bem como o processo de fabrico e os ensaios realizados.

No capítulo IV apresentam-se os resultados obtidos durante a campanha experimental, tendo por suporte elementos gráficos e quadros que permitem analisar o comportamento das argamassas ao longo do tempo. Posteriormente procede-se à discussão dos resultados comparando-os com os indicados nos estudos de outros investigadores.

No quinto e último capítulo retiram-se as conclusões associadas ao potencial de industrialização estudado, e ainda relativamente aos ensaios executados sobre uma argamassa geopolimérica, activada por um reagente alcalino simples e produzida durante a campanha experimental. Alinhadas com os resultados obtidos enunciam-se as contribuições que esta dissertação tem para o sector da construção em Portugal, apresentando ainda algumas propostas de trabalhos para desenvolvimento futuro.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Sustentabilidade nos Materiais de Construção

A acção do Homem sobre o nosso planeta, nomeadamente o consumo de matérias-primas e a poluição do meio ambiente levada a cabo em exagero pelos países mais industrializados do mundo, assumem consequências sem precedentes, afectando as gerações futuras e países que por diferentes razões são mais vulneráveis aos efeitos do aquecimento global, potenciado pelas emissões de dióxido de carbono para a atmosfera.

As preocupações ambientais da sociedade actual começaram a assumir maior expressão nos anos 90ⁱ. Por esta altura, Portugal a par dos seus parceiros europeus, compromete-se a assegurar um modelo de crescimento económico e de desenvolvimento da sociedade que procure proteger o ambiente com base na conservação e gestão sustentável dos recursos naturais, e simultaneamente promover o combate às alterações climáticas, encarando-as como um desafio que permita desenvolver técnicas e materiais que minorem os consumos energéticos e a poluição atmosférica.

Segundo Mehta ^[6], e outros autores ^[7], a produção anual de CPN no mundo, no início dos anos 90, era da ordem dos 1200 milhões de toneladas métricas, lançando constantemente na atmosfera uma quantidade equivalente de CO₂. Actualmente, segundo a publicação *Global Cement Report, 9th edition* da revista britânica *International Cement Review* (que cria análises e previsões sobre a indústria do cimento em todo o mundo), e ainda de acordo com dados do *United States Geological Survey* (USGS), a produção do mesmo ligante é estimada em 3700-3850 milhões de toneladas métricas, o que conseqüentemente reflecte um incremento superior a 200%, na taxa de emissões de Gases de Efeito de Estufa (GEE)ⁱⁱ. ^[3, 4]

ⁱ Durante a conferência do Rio foram aprovadas por unanimidade: a Declaração do Rio sobre o Ambiente e o Desenvolvimento, a Declaração de Princípios sobre as Florestas e a Agenda 21, e ainda a Convenção sobre as alterações climáticas e a convenção sobre a Diversidade Biológica.

ⁱⁱ No Anexo A do Protocolo de Quioto caracterizam-se como GEE: o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O), os hidrofluorcarbonetos (HFCs), os perfluorocarbonetos (PFCs) e o hexafluoreto de enxofre (SF₆). Entre estes, o CO₂ é o que mais contribui para o aumento do aquecimento global com uma percentagem de 60%, proveniente na sua grande maioria da queima de combustíveis fósseis, utilizados por exemplo, na indústria cimenteira.

Estima-se que a partir de 2020, o crescimento da produção de CPN sofra um ligeiro abrandamento, contudo para um horizonte máximo de 30 anos, esse valor poderá atingir quase os 5800 milhões de toneladas métricas, valor com um incremento na produção de cimento superior a 50%, relativamente à actualidade (Figura 2.1).

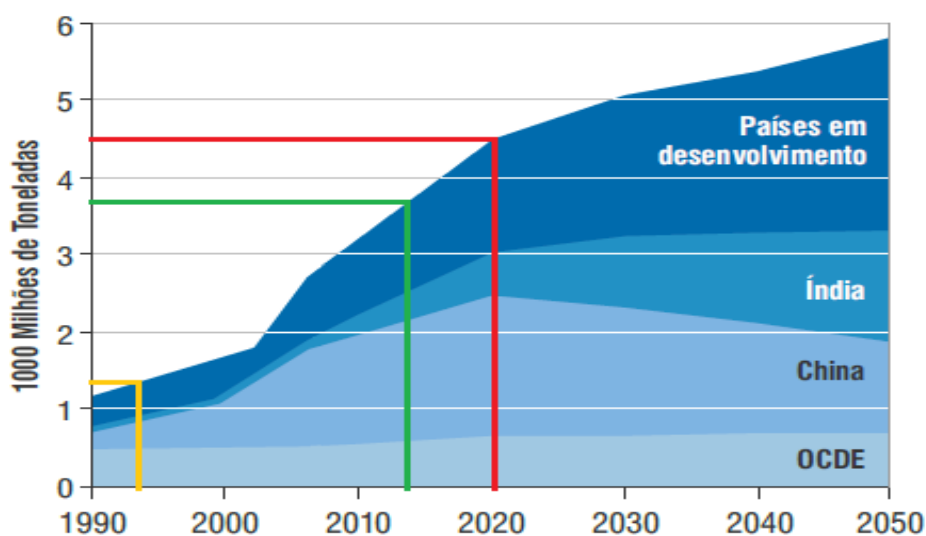


Figura 2.1. - Produção Mundial de CPN, em milhões de toneladas, por região e/ou países, adaptado de ^[11]

Tendo em conta que nos dias de hoje a produção de CPN representa 5 a 8% das emissões de CO₂ a nível mundial ^[1, 3, 8, 9], uma subida da produção implica um aumento das referidas emissões, o que significa uma conduta na direcção contrária àquela que foi preconizada pelo Protocolo de Quioto, no qual se estabelece a redução de emissões de GEE relativamente ao ano base de 1990.

Neste contexto, afirmando-se o sector da construção como um dos maiores e mais activos sectores da UE, e representando de igual forma um pesado fardo para o meio ambiente uma vez que este consome mais matérias-primas e energia do que qualquer outra actividade económica, torna-se imperativo que esta indústria contribua para o objectivo de diminuição das emissões de gases nocivos para o meio ambiente através da diminuição da produção de CPN ou do consumo de materiais compostos exclusivamente por este ligante.

Várias soluções foram propostas para tentar contrariar a tendência do aumento de emissões de CO₂ para atmosfera, resultantes da produção de CPN, destacando-se entre elas a criação do Comércio Europeu de Licenças de Emissão (CELE) em 2005. Compreendido como uma ferramenta de vertente económica que através da atribuição de penalizações financeiras às entidades que não cumpram os limites de emissões estabelecidos, contribui para o aumento indirecto do custo de produção de uma tonelada de cimento, e conseqüentemente para o aumento do preço final da referida matéria-prima, levando as empresas ou países infractores a investirem em materiais e tecnologias que permitam reduzir as emissões de anidrido carbónico.

Contudo devido à crise económica europeia actual, o comércio de licenças de dióxido de carbono encontra-se praticamente estagnado, devido à praticamente inexistente procura para aquisição das referidas licenças, revelando uma total ineficácia desta ferramenta no combate às alterações climáticas provocadas pelas emissões de anidrido carbónico.

Segundo diferentes investigadores, ^[2, 10] de entre as tecnologias actuais para a indústria em causa se tornar uma actividade mais sustentável, destaca-se como mais eficiente a substituição parcial (através da incorporação de resíduos e subprodutos industriais) ou total (através da activação alcalina de metacaulino ou cinzas volantes) do clínquer em betões e argamassas, podendo este procedimento vir assim a constituir uma forma eficaz de Portugal reduzir o valor dos resíduos industriais e das emissões de GEE inerentes à produção de CPN.

Em linha com esta tecnologia, já em 2005 uma empresa australiana de pré-fabricados de betão apresentou resultados bastante promissores relativamente ao desempenho de betões geopoliméricos, fabricando manilhas de 1500mm de diâmetro para redes de águas residuais à base de cinzas volantes, escórias de alto-forno e uma reduzida percentagem de CPN. ^[1] Das várias vantagens apresentadas, destacaram-se o desempenho dos materiais relativamente ao ensaio por imersão em ácido sulfúrico (ensaio Mississípi), no qual um betão tradicional, com uma vida útil de aproximadamente 50 anos, perdeu 25% da sua massa ao fim de 80 ciclos, enquanto que

o seu homólogo, activado alcalinamente, necessitou de aproximadamente 1400 ciclos para perder a mesma percentagem mássica, tendo-se extrapolado de acordo com o ensaio que o referido material apresentava uma vida útil de 900 anos. ^[4]



Figura 2.2. – Manilhas de Betão Geopolimérico, extraído de ^[4]

2.1.1. Substitutos Parciais do Cimento

O CPN é hoje o material de construção mais utilizado em todo o mundo e em particular nas obras de maior exigência estrutural, sendo caracterizado por ser um material relativamente económico e que não envolve tecnologias muito elaboradas no seu manuseamento e no fabrico de argamassas e betões, onde é utilizado como matéria-prima, permitindo a obtenção de produtos com elevadas resistências mecânicas, e em condições de exposição vulgares, significativa durabilidade.

A indústria cimenteira consome aproximadamente entre 12 a 15% da energia total utilizada pela indústria mundial, ^[12] sendo a queima de combustíveis fósseis a principal fonte de energia deste sector. Para a produção de uma tonelada de “clínquer”, são libertados para a atmosfera 579 Kg de anidrido carbónico de origem química, e 390 Kg do mesmo gás, devido à queima de combustíveis. Simplificadamente pode assim afirmar-se que, durante a produção de uma tonelada de “clínquer” produz-se igualmente uma tonelada de dióxido de carbono ^[11]. Consequentemente, o ramo da construção contribui em grande parte para a degradação do meio ambiente através da emissão de GEE resultantes da incineração de carvão mineral, petróleo ou gás natural, para a produção de calor necessário ao fabrico deste material

Sendo uma das maiores preocupações na agenda ambiental global a redução das emissões de CO₂ com vista à protecção do padrão climático do planeta, face à produção mundial anual de CPN e consequente produção do referido gás, tem-se apostado na utilização de subprodutos industriais do tipo pozolânico, que permitem segundo Teixeira Pinto, A. ^[2] minorar a utilização de CPN entre 10 a 20% sem contudo existirem alterações importantes nas propriedades finais dos ligantes hidráulicos. ^[19]

Das diferentes vantagens que a produção de CPN com substituição parcial de clínquer por subprodutos industriais ou resíduos tem, identificam-se:

- A superior prestação a nível ambiental, através da diminuição do consumo de energia inerente ao processo de fabrico daquela matéria-prima (que necessita de temperaturas da ordem dos 1500°C para o processo de *clínquerização*);

- O reduzido custo da matéria-prima através do emprego de adições que se caracterizam por serem materiais relativamente baratos, apresentando ainda melhor durabilidade relativamente ao Cimento Portland Normal, minorando assim a necessidade de intervenções prematuras para reparação de estruturas de betão;
- O desenvolvimento de algumas modificações ao nível da microestrutura do cimento e o preenchimento dos espaços intersticiais, através do recurso a estas partículas de pequenas dimensões, permitindo ainda desenvolver propriedades como melhoria da resistência na zona de transição entre a pasta e o agregado, baixo calor de hidratação, endurecimento rápido e a constituição de cimentos de elevada resistência inicial. ^[14]

Segundo escreve Teixeira Pinto, A., ^[15] citando Mehta ^[6], devido a questões tanto de ordem ambiental como de poupança energética, até 2015 deverá verificar-se uma limitação na produção de clínquer a 1000 milhões de toneladas/ano, admitindo que mais 850 milhões de toneladas anuais possam ter proveniência em adições de subprodutos industriais do tipo pozolânico tais como as escórias de alto-forno, as cinzas volantes e a sílica de fumo.

2.1.1.1. Escórias de Alto-forno

As escórias de alto-forno consistem num subproduto da indústria siderúrgica caracterizado pela mistura de substâncias ricas em CaO , SiO_2 e Al_2O_3 , resultantes da fusão de minério de ferro (essencialmente constituído por óxidos de ferro, sendo os principais a Fe_2O_3 e Fe_3O_4), com recurso à queima a 1500°C de um combustível fóssil, vulgarmente o carvão e de um fundente (substância que facilita a fusão da matéria-prima), geralmente o calcário, originando dois fluidos de diferentes densidades: o ferro fundido, e um material mais leve denominado por escória. Este último, ainda no estado fluído, é arrefecido bruscamente por injeção de água fria, expandindo-se, e posteriormente passado por uma roda dentada que o projecta sob a forma de pequenas partículas, designando-se o processo por peletização. ^[16]

Através deste procedimento evita-se a formação de uma estrutura cristalina, consequência da organização rápida e súbita da rede química, condição esta necessária para a constituição de um material amorfo, reactivo e com propriedades hidráulicas, ^[14] essenciais para a utilização desta substância como matéria-prima do fabrico do cimento com adições (CEM II e III).

Como é sabido, da hidratação do CPN resulta uma grande percentagem de hidróxido de cálcio, e ainda silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, substâncias que à excepção da primeira são semelhantes aos produtos de hidratação das escórias de alto-forno. A falta de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ impossibilita a existência de soluções sobressaturadas no interior da pasta cimentícia, condição fundamental à ocorrência de fenómenos de degradação do betão, por ataques de sulfatos ou RAS aos constituintes do betão (aluminato tricálcico do cimento hidratado, ou a sílica reactiva e alumina do agregado). Além de que, no caso de elevados teores de escórias de alto-forno (superiores a 50%), não ocorre a formação dos produtos de hidratação do CPN (ocorrendo a constituição de aluminato bicálcico), razão que confere elevada resistência química aos cimentos com grande percentagem de substituição de clínquer por escórias granuladas (CEM III). ^[14, 16]

Para além dos atributos químicos referidos, as argamassas e betões à base desta mistura são caracterizados pela melhoria do desempenho ambiental face ao CPN devido ao reaproveitamento de um subproduto industrial, e com a consequente redução da percentagem de clínquer presente na mistura, material que como já foi dito, exige um elevado tratamento térmico associado a um negativo impacto ambiental. ^[14]

2.1.1.2. Cinzas Volantes

As pozolanas são constituídas pela mistura mais ou menos homogénea de argilas, siltes e areias, resultantes da alteração pelos agentes meteóricos de materiais vulcânicos, ricos em sílica não cristalina. Estas constituem produtos naturais ou artificiais à base de SiO_2 reactivaⁱⁱⁱ e Al_2O_3 e por vezes óxidos de ferro, caracterizadas por não possuírem capacidade de endurecer com a adição de água. Contudo à temperatura ambiente, estas partículas numa qualquer forma não cristalina (textura amorfa) e finamente pulverizadas reagem com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na presença de água, para formarem alumino-silicatos de cálcio hidratados, compostos estáveis, de baixo calor de hidratação, capazes de desenvolver apreciável capacidade “*cimentante*” e resistências similares aos produtos formados durante a presa do CPN, tais como os C-S-H. ^[14, 16, 17]

Dos vários tipos de pozolanas, identificam-se as cinzas volantes e a sílica de fumo, como provenientes de subprodutos industriais, distinguindo-se as cinzas volantes em partículas de pequenas dimensões, obtidas através da captação das poeiras dos gases de combustão do carvão pulverizado em centrais termoeléctricas, em que durante o processo de incineração, as impurezas associadas àquele combustível fóssil, tais como argila, quartzo e calcário, fundem, solidificando após arrefecimento, em minúsculas esferas de estrutura amorfa e de composição química variável.

De acordo com o teor em CaO na sua composição, as cinzas volantes podem ser de natureza siliciosa, detentoras de propriedades pozolânicas e constituídas basicamente

ⁱⁱⁱ A reactividade da sílica de um material, designado também por grau de pozolanicidade, depende da proporção dos silicatos que se encontram na forma vítrea, uma vez que a sílica cristalina é muito estável, e da dimensão das partículas, tendo em conta que a reactividade aumenta com a superfície específica do material, sendo esta tanto maior, quanto menores forem as partículas que o compõe.

por sílica, alumina e vestígios de hematite e outros compostos, com uma percentagem de óxido de cálcio reactivo inferior a 10%; ou calcária, que para além das propriedades pozolânicas é complementada com propriedades hidráulicas, essencialmente devido a mais de 10% de óxido de cálcio reactivo na sua constituição, sendo os restantes compostos idênticos às cinzas volantes siliciosas. ^[16]

A utilização destas pozolanas como substituição parcial de clínquer presta um importante contributo na melhoria de algumas propriedades do betão, como a trabalhabilidade da pasta cimentícia, facilitando a sua compactação e bombagem e a redução da permeabilidade.

Nos casos em que a incorporação de cinzas volantes ascenda a valores da ordem dos 30 a 40% do valor total da mistura, consegue-se uma melhoria significativa na resistência ao ataque de sulfatos e à reacção expansiva que ocorre entre a sílica do agregado e os álcalis do cimento, todavia esta característica diminui a resistência mecânica inicial do betão. ^[14]

2.1.1.3. Sílica de Fumo

Segundo o que foi enunciado anteriormente, a sílica de fumo tal como as cinzas volantes caracterizam-se como pozolanas provenientes de subprodutos industriais, resultando esta especificamente do processo de incineração do quartzo de alta pureza com carvão a temperaturas da ordem dos 2000°C, para obtenção do silício comercial. Deste processo reactivo é emitido o monóxido de silício, que se oxida dando origem a SiO₂, ocorrendo por condensação a formação de microesferas de sílica amorfa, captadas por filtros antes de atingirem a atmosfera, obtendo-se assim este material designado, também, por micro sílica. ^[16]

A vantagem da utilização de partículas microscópicas de sílica de fumo por substituição de clínquer em betões de elevado desempenho, advém do grau de finura deste material (com uma elevada superfície específica e mais de 90% de SiO₂ na sua constituição), uma vez que esta propriedade permite o preenchimento dos interstícios entre os grãos de cimento e o agregado, reduzindo de sobremaneira o volume de vazios do betão, e

tornando a microestrutura deste mais compacta, donde resulta uma menor permeabilidade do material e uma maior resistência ao ingresso de substâncias prejudiciais vindas do exterior. ^[14, 16]

Apresentam-se ainda como benefícios e vantagens técnicas no betão fresco: a diminuição do fenómeno de exsudação^{iv} e da tendência para o betão segregar, apesar de se exigir um aumento da fase líquida da mistura ou a utilização de superplastificantes, para que seja mantida constante, a sua trabalhabilidade. Relativamente ao betão endurecido, com percentagens de substituição adequadas potencia-se o incremento da resistência à compressão, não se observando redução das tensões de rotura nas primeiras idades como sucedia com as cinzas volantes. ^[16]

^{iv} Fenómeno que consiste na separação espontânea da água de amassadura que migra naturalmente até à superfície pelo efeito conjunto da diferença de densidades entre o cimento e a água e o grau de permeabilidade existente na pasta. Esta influi na segregação do betão, entendida como a desagregação dos constituintes dando origem à heterogeneidade da pasta, promovida pela falta de capacidade aglutinante do cimento, resultante da elevada relação água/cimento.

2.2. Ligantes Geopoliméricos

2.2.1. Considerações Gerais

Para além das fracas características ambientais que caracterizam os materiais à base de CPN, assentes nas altas emissões de CO₂ para atmosfera, a sua composição centrada na química do cálcio, tem grande influência na estabilidade global do material e consequentemente na sua durabilidade, característica destes materiais que como se sabe influi directamente na sua utilização. Com a observação detalhada das reacções de transformação que estes betões e argamassas estão sujeitos ao longo do tempo (corrosão das armaduras, ataque por sulfatos, ocorrência de reacções alcalis-sílica, baixa resistência ao fogo), têm-se pesquisado novas opções que garantam níveis de comportamento e desempenho que destes se espera, sem necessidade de posterior reparação.

Segundo Swamy ^[18], citado por Teixeira Pinto ^[19], “...a pesquisa de ligantes alternativos ou a substituição dos materiais que compõem o cimento Portland, constitui um desafio (...) económico, tecnológico e ambiental, crucial para o futuro da indústria da construção”.

Como resposta a este apelo, procedeu-se ao estudo de argamassas que têm por base ligantes conseguidos por activação alcalina de alumino-silicatos, e que segundo diferentes autores ^[20, 21] apresentam como características essenciais, maior resistência mecânica, durabilidade e desempenho ambiental, produzindo assim uma das alternativas exequíveis na utilização de materiais ligantes passíveis de substituírem o Cimento Portland Normal.

A partir das outras investigações ^[10, 22], sobre os ligantes antigos (materiais cerâmicos), utilizados em diversas obras de Engenharia de civilizações já extintas (encontrados na Grécia, Turquia, Síria e sobretudo no Egipto) ^[23], sem grandes evidências de alterações químicas ou desgaste por processos mecânicos, obtiveram-se algumas conclusões interessantes sobre a sua índole química, que seguidamente serão abordadas.

2.2.1.1. A Química dos Geopolímeros

Contrariamente a outras matrizes cimentícias das quais os CaO são um componente fundamental (assumindo um valor entre 60 a 67% em termos de proporção na constituição do CPN), a base de partida destes ligantes são os alumino-silicatos, que compõem grande parte dos compostos sólidos inorgânicos da crosta terrestre, formados por óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos como é o caso dos zeólitos^v, das micas e dos feldspatos, famílias de minerais mais abundantes que as matérias-primas usadas no fabrico do CPN, apresentando a durabilidade e resistência mecânica das rochas naturais siliciosas. [2]

A activação alcalina de alumino-silicatos sólidos, ricos em SiO₂ e Al₂O₃ e com presença de cálcio na sua constituição ou nenhuma percentagem deste mineral, à temperatura ambiente ou muito próximo disso, induz alterações fundamentais na estrutura dos materiais componentes, produzindo um material sintético alumino-silicatado vulgarmente conhecido por *geopolímero* (patenteado por Davidovits em 1979). [2, 24]

Após os estudos desenvolvidos por Glukhovsky, V.D. [22], a reacção designada por activação alcalina ou *geopolimerização* é essencialmente um processo de polimerização que ocorre entre alguns dos óxidos que constituem os alumino-silicatos, na presença de um meio extremamente alcalino, concorrendo no processo o hidróxido ou silicato de sódio ou de potássio, da seguinte forma: [3, 10, 25]

- a) Fase de desagregação ou dissolução, em que no princípio da reacção fortemente exotérmica, os iões OH⁻ provenientes do activador alcalino promovem a supressão das ligações covalentes entre os átomos envolvidos: Si–O–Si e Al–O–Al;

^v Os zeólitos são minerais cristalinos naturais, compostos por alumino-silicatos hidratados de metais alcalinos (Na, K) e alcalino-terrosos (Ca, Mg), caracterizados por uma elevada superfície interna de contacto e enorme capacidade de permuta de iões. A sua génese ocorre em ambientes de sedimentação onde sobretudo cinzas vulcânicas reagem com águas alcalinas com um elevado teor em sódio sob a forma de bicarbonato e com pH da ordem dos 9,5, cristalizando ao longo de milhares de anos.

- b) Fase de nucleação, que ocorre após a destruição da estrutura química primária, originando uma solução de iões que são submetidos a um rearranjo da matriz de acordo com a orientação das suas cargas eléctricas, verificando-se a formação de núcleos de coagulação;
- c) Fase de policondensação, caracterizada pela precipitação rápida e massiva do material precursor formado no fim da etapa anterior, condensando-se e endurecendo posteriormente em estruturas tridimensionais e amorfas.

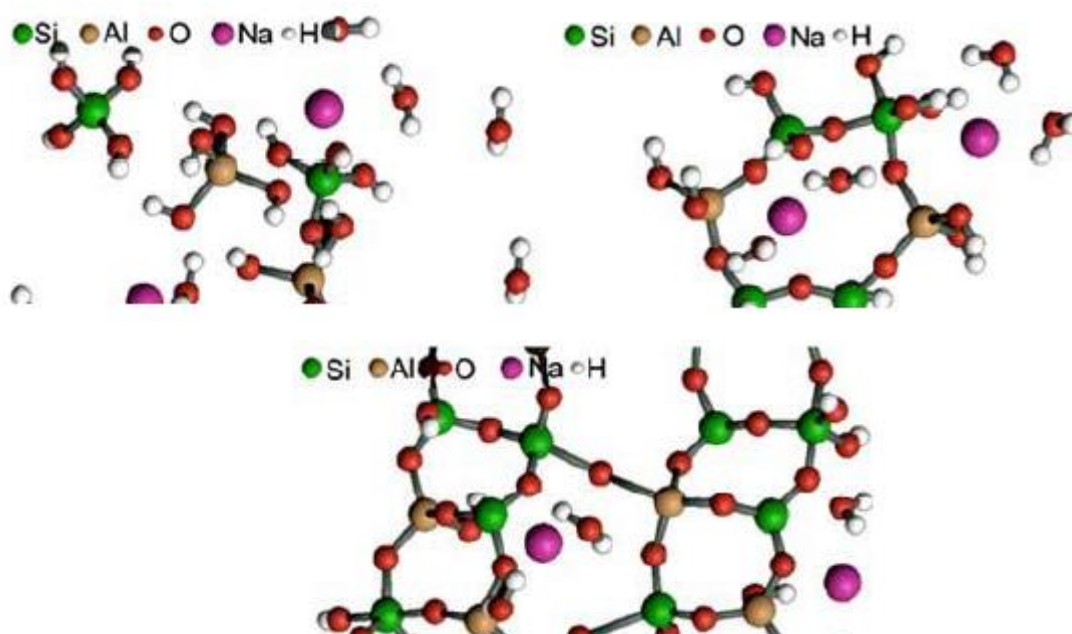


Figura 2.3. – Mecanismo da reacção designada por geopolimerização: dissolução; nucleação; policondesação, adaptado de ^[26]

Este processo inicia-se a baixa temperatura tal como ocorre nos polímeros orgânicos, originando a formação de polissialatos ^[27] ^{vi} constituídos por uma malha tridimensional desordenada, face à velocidade a que o processo se verifica, composta alternadamente por aniões tetraédricos de silício (SiO₄⁴⁻) e alumínio (AlO₄⁵⁻), fortemente unidos por átomos de oxigénio compartilhados nos vértices, podendo formar cadeias de repetição mais ou menos longas, ^[3] constituídas pelos monómeros ilustrados na figura seguinte:

^{vi} Termo proposto por Davidovits, para a designação química de geopolímeros, sendo sialato a abreviação apresentada para óxido de alumínio-silicato.

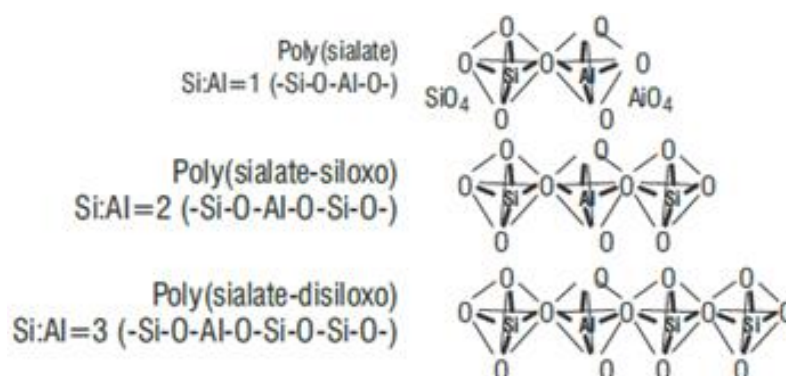


Figura 2.4. – Monómeros base dos Geopolímeros, extraído de [11]

De forma diferenciada de outros tectossilicatos^{vii}, os zeólitos formam espaços intersticiais na sua estrutura, que são ocupados por catiões como o sódio, o potássio, o cálcio ou o bário e ainda por grandes moléculas e grupos catiónicos como a água, a amónia, iões carbonatos e iões nitratos, [2] de forma a compensarem a carga negativa consequente da permuta de um átomo de silício (Si^{4+}) com um de alumínio (Al^{3+}).

Resulta, como fórmula empírica dos materiais geopoliméricos, proposta por Davidovits:

$$M_n[(SiO_2)_z \cdot AlO_2]_n \cdot w \cdot H_2O \quad (1)$$

Onde “M” é um catião Li^+ , Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , utilizados no fabrico destes materiais; “n” é o grau de polimerização; “z” é igual a 1, 2 ou 3 e “w” é o grau de hidratação. [3]

O resultado da reação acima indicada, é a formação das estruturas zeolíticas ilustradas na figura seguinte, onde se destaca a estabilidade química que estas exibem, aspecto que torna os geopolímeros peculiarmente interessantes relativamente ao tema da pesquisa de ligantes alternativos ao CPN.

^{vii} Os tectossilicatos são minerais da família dos silicatos, que ocupam mais de 75% do volume das rochas que constituem a crosta terrestre, possuindo uma estrutura cristalina básica formada por tetraedros de SiO_4 ligados tridimensionalmente, possibilitando que todos os oxigénios dos vértices sejam compartilhados com outros tetraedros, resultando uma estrutura solidamente unida e estável, com a relação Si:O de 1:2. Desta subdivisão dos silicatos fazem parte, entre outros, o grupo dos zeólitos.

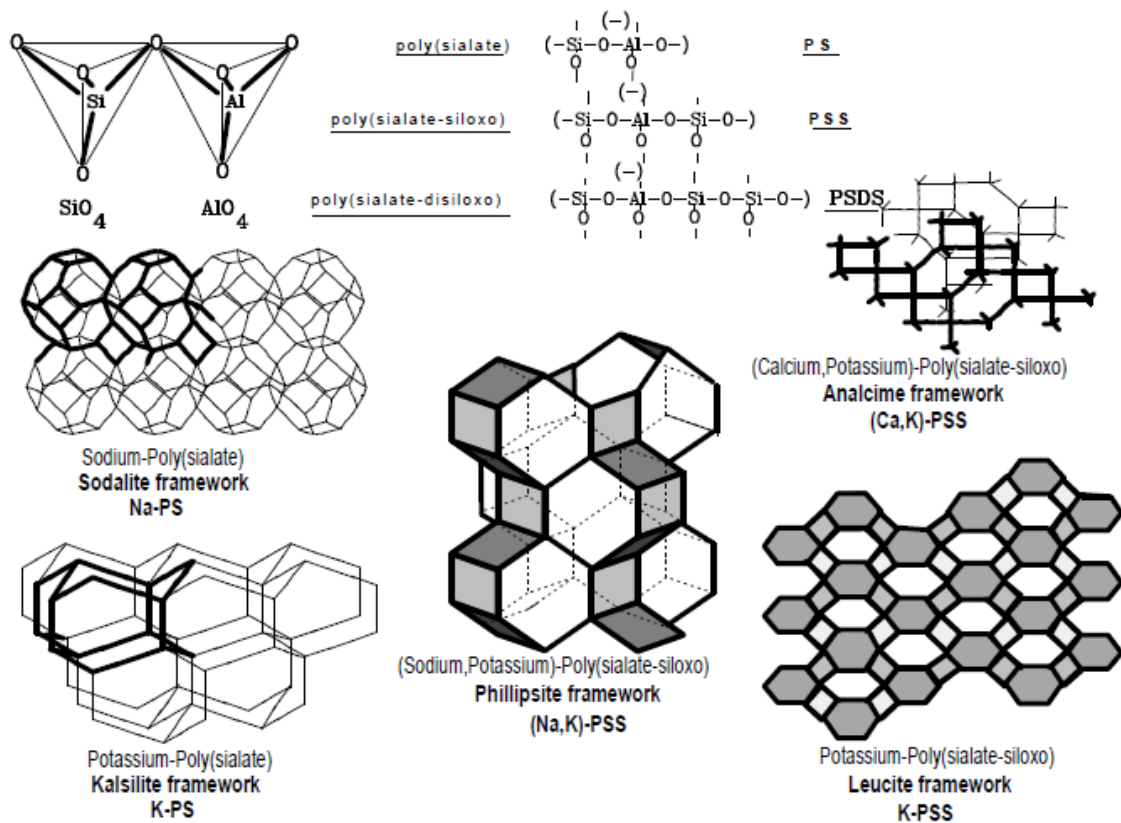


Figura 2.5. – Nomenclatura de diferentes Polisialatos, extraído de [2]

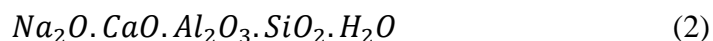
Contudo os geopolímeros, tidos como zeólitos sintéticos, divergem dos minerais naturais como a analcite relativamente à estrutura, que em vez de ser cristalina e possuir variadas formas (facto justificado pela velocidade lenta e em abundante fase aquosa a que se desencadeia a reacção), apresenta-se amorfa e com uma estrutura menos aberta, ou seja, com espaços intersticiais de menor dimensão, o que induz níveis de permeabilidade e comportamento mecânico diferentes, explicados pela reacção rápida e com quantidade de activador (fase líquida), reduzida, apenas indispensável à hidratação destes polímeros inorgânicos. [2, 3]

2.2.1.2. Activação Alcalina do Metacaulino

Com o intuito de obtenção de materiais cimentícios, desde os anos 30, diversos estudos foram realizados, no que concerne à génese de zeólitos sintéticos, surgindo destas duas hipóteses de formação destes materiais.

Das pesquisas efectuadas por Glukhovsky e que incidiram sobre a natureza química de cimentos antigos, redescobriu-se uma “nova” geração de ligantes que se destaca pela intervenção de óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos (sob a forma de Na_2O e K_2O e quantidades de 3 até 20%), que contribuem para as suas propriedades ligantes, denominada de *solo-cimentos*.^[2, 10] A génese destes compostos, ricos em cálcio ou com baixo ou nenhum teor deste elemento na matriz, é enunciada em duas hipóteses baseadas na mesma tecnologia (activação alcalina) mas com estruturas químicas distintas:^[10, 28]

- Compostos ricos em cálcio envolvendo materiais alcalino-terrosos, como cal, CPN, cimentos aluminosos, escórias de alto-forno e composição química do tipo:



- Compostos solúveis de metais alcalinos em conjugação com alumino-silicatos, sem presença de cálcio. Como exemplos de alguns destes sistemas de materiais ricos em sílica e alumina temos as cinzas vulcânicas ou certas cinzas volantes, os metacaulinos e as argilas calcinadas, de composição química:



Ambas as estruturas químicas são resultantes da reacção provocada pela activação alcalina por meio de uma solução de elevada concentração de hidróxido de sódio ou potássio, e que tem impactos profundos ao nível da estrutura, tal como acontece nos zeólitos naturais.

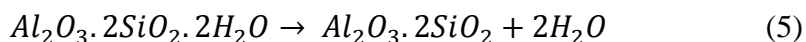
Através dos resultados distintos obtidos por ambas as teorias, evidenciou-se a possibilidade de obtenção de sistemas ligantes através das reacções de presa e endurecimento estendidas a outros elementos. Resultou assim a afirmação, de que não são exclusivamente os compostos alcalino-terrosos (com cálcio na sua constituição) os únicos elementos químicos passíveis de sofrer reacções de hidratação, estando a capacidade de endurecimento no seguimento dessas reacções, também patente nos metais alcalinos, através da associação destes com elementos de outros subgrupos da tabela periódica. ^[2]

Os estudos desenvolvidos por Davidovits sobre estes materiais, incidiram na activação alcalina de alumino-silicatos desprovidos de cálcio, ou sem expressão significativa deste elemento, de acordo com a segunda teoria supracitada, dando azo à criação da designação de geopolímero, que identificou como sendo um produto reactivo que se organiza em tetraedros de SiO_4 e AlO_4 (apenas possível após o tratamento térmico, originando a perda de água de constituição do alumínio através da associação de dois iões hidróxilo, formando uma molécula de água que se evapora, deixando o oxigénio livre para se coordenar de forma tetraédrica com o alumínio. Note-se que na natureza, geralmente este elemento encontra-se hidratado, o que significa que a nível molecular ele se apresenta arranjado com o átomo de oxigénio, na forma octaédrica). ^[2, 3]

Como enunciado anteriormente, os sistemas onde o Ca^{2+} é parte integrante (amplamente estudados pelo investigador Glukhovsky), também reagem a este processo de hidratação, originando diferentes matrizes químicas, que de acordo com a relação de sílica, alumina e óxido de cálcio irão dar origem a sialatos ou silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) do mesmo tipo daqueles que ocorrem no CPN, contudo ligeiramente diferentes devido a razão Ca/Si ser substancialmente menor. ^[2, 3]

É assim possível concluir como descreve Osório ^[3] que a “*activação alcalina é portanto uma designação mais abrangente do que a geopolimerização, sendo esta portanto uma parte daquela*” pelo que os conceitos citados anteriormente são usados sem qualquer diferenciação nesta dissertação, cuja pesquisa estará assente sobre a utilização de argamassas e betões geopoliméricos fabricados a partir da activação alcalina do metacaulino.

oxigénio, até se atingir um alto nível de desidroxilação e a consequente alteração da coordenação do alumínio para tetraédrica, num processo inverso à caulinição.



Desta, resulta o metacaulino ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), precursor geopolimérico com estrutura amorfa, elevada entropia^x e propriedades pozolânicas, apresentando forte potencial de combinação, e a dada temperatura, características irreversíveis, ou seja, a adição de água ao produto formado não concorre para a reacção de hidratação do caulino.^[2]

Resumindo, o processo de activação alcalina também poderá ser aplicado aos alumino-silicatos desprovidos de cálcio na sua constituição como os caulinos, desde que tenham sido submetidos a um tratamento térmico (idealmente a 750°C). Nesta segunda etapa do processo de geopolimerização empregam-se dois tipos de activadores, na menor quantidade possível que seja necessária para garantir a trabalhabilidade da pasta: os simples, que são constituídos por uma base alcalina como NaOH ou KOH; e os compostos, formados pela associação de um hidróxido, com um silicato de sódio ou potássio.^[2] O metacaulino ao ser activado por reagentes alcalinos à pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100-150°C dá lugar a uma reacção exotérmica, relativamente rápida (que apenas a 85°C, ocorre em poucos minutos),^[2, 13] vulgo policondensação, em que inicialmente é promovida a dissolução do alumino-silicato através da destruição das ligações siloxano^{xi} pelo hidróxido (fase de gelificação), e posteriormente com a intervenção dos silicatos como aglutinantes na mistura, originam-se pontos de nucleação à volta dos quais são precipitados os elementos dissolvidos sobressaturados, endurecendo e ganhando uma extraordinária resistência mecânica e química, num curto intervalo de tempo, dando origem à matriz geopolimérica (processo de polimerização). No final deste processo, ocorre uma alteração fundamental na estrutura do alumino-silicato, passando esta de plana e hexagonal, característica dos filossilicatos, a uma malha espacial típica de um tectossilicato, como ilustrado na figura seguinte:

^x Grandeza termodinâmica, que mede o estado caótico ou grau de desordem de um sistema, em que a diminuição desta até ao valor zero revela uma estrutura química cristalina. Esta medida é tanto maior, quanto maior for a agitação molecular, como consequência do aumento da temperatura de um sistema.

^{xi} Si-O-Si

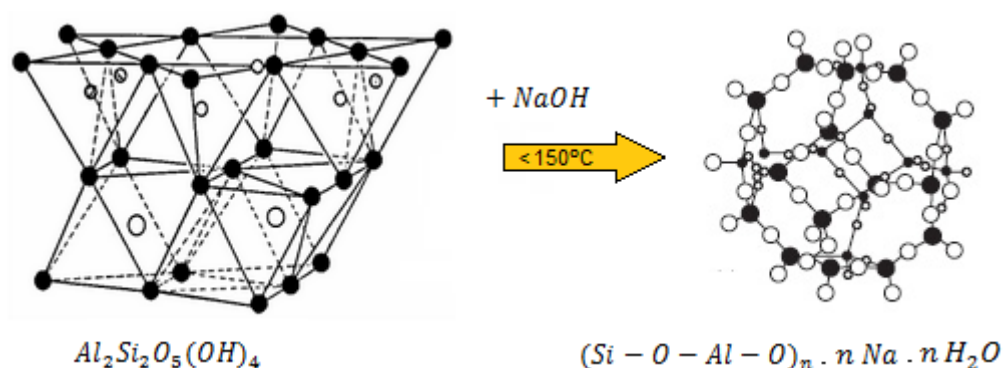


Figura 2.7. – Geopolimerização da Caulinite resultando na Policondensação da Sodalite Hidratada, adaptado de [2].

Apesar da reacção de um activador alcalino composto ser mais rápida e completa que a de um activador simples, explicada pela quantidade de sílica solubilizada, disponível para reacção com o alumínio tetraédrico do precursor geopolimérico, é possível esta síntese polimérica ser conseguida apenas à custa de uma base alcalina, todavia através de um processo moroso, devido à fraca disponibilidade em sílica dos hidróxidos, sendo premente para o sucesso desta reacção a dissolução de sílica no estado amorfo, numa fase primária. [2]

Importa ainda referir que, o tipo, dosagem e concentração da solução alcalina têm de ser estudados em função do precursor geopolimérico escolhido, uma vez que a composição química e o tamanho médio das partículas condicionam a reacção de activação. [2] Segundo escreve Teixeira Pinto, A., [30] em função das matérias-primas disponíveis é impreterivelmente necessário proceder a um estudo de composição que vise a optimização dos resultados relativos às características de durabilidade e resistência mecânica, sugerido por Davidovits, J., [13] os seguintes limites e razões molares:

Quadro 2.1. – Razões molares das matérias-primas na reacção de geopolimerização, adaptado de [2].

No Activador		No Metacaulino		Entre o Activador e o Metacaulino	
SiO ₂ / Na ₂ O	1,85	Na ₂ O / SiO ₂	0,20 a 0,48	H ₂ O / Na ₂ O	10 a 25
		SiO ₂ / Al ₂ O ₃	3,30 a 4,50		
		Na ₂ O / Al ₂ O ₃	0,80 a 1,60		

2.2.2. Desempenho Ambiental

Actualmente a indústria cimenteira produz ligantes recorrendo à substituição parcial de clínquer por subprodutos industriais com características cimentícias como as escórias de alto-forno, as cinzas volantes ou a sílica de fumo, tendo em vista a redução tanto do nível de emissões de CO₂ como do custo da matéria-prima. Contudo, segundo Torgal, F.P., Jalali, S. ^[1], nos cimentos com substituição de 25% de clínquer por cinzas volantes ocorre uma redução no nível de emissões de apenas 33%, descendo este para as 0,670 toneladas de anidrido carbónico por tonelada de cimento, valor acima do que o maior produtor mundial de cimento alega emitir na produção de CPN ^[31] e longe de contribuir para significativas diminuições do lançamento de GEE na atmosfera, provenientes desta indústria.

Segundo Davidovits, J. ^[32] a tecnologia desenvolvida para a produção de betões e argamassas geopoliméricas permite a redução entre 80-85% nas emissões de CO₂, para valores da ordem das 0,184 toneladas de dióxido de carbono por tonelada de ligante, uma vez que o fabrico da pasta cimentícia não depende da calcinação do CaCO₃, sendo assim desnecessário o recurso a fornos para temperaturas da ordem dos 1450 a 1500°C, com um conseqüente excessivo dispêndio de combustível, sendo este quase 70% superior ao gasto para produção de igual quantidade de ligantes geopoliméricos (custos variáveis) e não requerendo um grande investimento e manutenção de instalações e equipamentos (custos fixos). ^[32] Todavia outros investigadores, embora não tão optimistas, obtiveram valores de emissões 70% inferiores aos do CPN, atribuindo ainda a responsabilidade pela quase totalidade das emissões de CO₂ dos ligantes activados alcalinamente, aos reagentes alcalinos de hidróxido e silicato de sódio. ^[1] Corroborando ambas as teorias, Duxton, P. *et al* ^[33], citados por Torgal, F.P., Jalali, S. ^[1], afirmam que as reduções podem variar entre 50 a 100%, sendo mais substanciais para os precursores que não exigem tratamento térmico como as cinzas volantes ou as escórias (uma vez que estes subprodutos, apresentam originalmente uma estrutura marcadamente amorfa, que lhes confere um elevado grau de reatividade), e menos expressivas para os ligantes à base de metacaulino, uma vez que esta pozolana resulta do tratamento térmico do caulino a 750°C, temperatura equivalente a metade daquela que é utilizada na indústria

cimenteira para a produção de clínquer, permitindo ainda este processo de desidroxilação do caulino, libertar apenas a água de constituição que compõe 11,5% da massa inicial, não emitindo para atmosfera compostos poluentes como o dióxido de carbono. ^[2]

Ainda do ponto de vista ambiental, de acordo com Teixeira Pinto, A. ^[2], os ligantes geopoliméricos não só permitem a inclusão de uma enorme variedade de resíduos inorgânicos (ricos em sílica e alumina) como precursores sólidos da reacção, mas também são capazes de utilizar reagentes comuns, obtidos através do desperdício de outras indústrias, no processo de activação alcalina, evidenciando desta forma um eficiente reaproveitamento de outras matérias e como referido em outros trabalhos, ^[1, 4, 31, 32, 34] um elevado desempenho ambiental face aos ligantes correntes.

Resulta, do que anteriormente foi referido, que apesar da melhoria do desempenho ambiental dos ligantes geopoliméricos, estes não conseguiram afirmar-se, relativamente a este tema, como substitutos efectivos do CPN, devido fundamentalmente ao baixo custo daquele material, argumento válido quando posta em causa a competitividade da indústria europeia.

Porém na sequência dos compromissos assumidos por Portugal após a Conferência do Rio nos Anos 90 e mais recentemente pela UE com a “Estratégia 20-20-20” que prevê o cumprimento de determinadas metas até 2020, tais como a redução mínima de 20% das emissões de GEE (por comparação com os níveis dos anos 90), que 20% do consumo total de energia provenha de fontes renováveis, e que a eficiência energética seja melhorada em 20%, resulta a garantia de uma actuação que promova um crescente nível de protecção e valorização do ambiente, potencia-se o desenvolvimento contínuo de pesquisas que visem o emprego de materiais activados alcalinamente como resposta à imposição de redução das elevadas taxas de GEE. ^[34]

2.2.3. Desempenho de Durabilidade

A durabilidade dos ligantes geopoliméricos de acordo com diversos investigadores é a grande mais-valia destes materiais, face aos seus equivalentes à base de CPN, explicada pela estrutura zeolítica, que apesar de amorfa, consegue ainda assim conferir elevada inércia e estabilidade química aos ligantes com metacaulino activado alcalinamente, concedendo a elevada resistência a acções agressivas externas (Quadro1.2) que as argamassas e betões correntes possuem em menor escala. ^[3]

Quadro 2.2. – Causas Externas de Deterioração do Betão, adaptado de ^[3]

Causa	Ação	
Mecânica	Sobrecargas	
	Movimento de Fundações	
	Fadiga	
	Impacto	
	Abrasão	
Mecânica	Desgaste	
	Variação de Temperatura	Fissuração
		Evaporação de água
		Ciclos alternados gelo-degelo
	Variação de Humidade	Perda de água
Instabilidade Volumétrica		
Cristalização de Sais nos poros		
Agentes Químicos Agressivos	Cloretos	
	Sulfatos	
	Ácidos	
	CO ₂	
	Águas muito puras	

No que concerne à avaliação positiva do desempenho da durabilidade relativamente ao desgaste provocado por agentes químicos agressivos, esta é evidenciada pelos baixos valores de porosidade e permeabilidade da matriz geopolimérica, impossibilitando assim a admissão de substâncias nefastas que poderão contribuir para a deterioração das armaduras e do betão, ^[4] tais como as identificadas na tabela acima ilustrada.

Com a observação da deterioração precoce de estruturas de betão armado há apenas algumas décadas, tem-se procurado desenvolver do ponto de vista tecnológico, novos ligantes capazes de garantir um aumento da durabilidade através da majoração da vida útil das estruturas.^[35] Aparecem assim os ligantes activados alcalinamente (tendo como precursor uma pozolana sem cálcio na sua constituição), caracterizados pela nula susceptibilidade à ocorrência de RAS, pelo baixo índice de retracção e pela elevada resistência ao ataque de cloretos e de sulfatos, permitindo segundo Aires Camões citado por Osório, P.^[3] *“conservar durante a vida útil das estruturas os requisitos de segurança, funcionalidade e de estética, previstos em projecto, sem ser necessário recorrer a intervenções de manutenção não programadas”*, conferindo ao betão geopolimérico, qualidades especialmente indicadas para estruturas expostas a ambientes agressivos e que exigem bastante das características de durabilidade deste material.

Como se sabe, de entre os factores de degradação característicos dos ligantes à base de CPN, identificam-se as reacções álcali-sílica que constituem patologias desenvolvidas a longo prazo para as quais se desconhece uma solução, promovendo-se algumas técnicas para atenuação dos seus efeitos. Apresentadas como reacções expansivas de origem interna, que ocorrem devido simultaneamente à presença de álcali do cimento (ignorando os que surgem por outras fontes que não o ligante), sílica reactiva dos agregados e humidade, provocando a degradação dos betões e argamassas através do desenvolvimento de fissuras intergranulares.^[36] Contudo algumas teorias indicam que esta reacção não se cinge apenas à combinação entre os álcali e a sílica reactiva, necessitando também de iões de cálcio fornecidos pelo Ca(OH)_2 da pasta do cimento.

Diferentes análises comparativas entre ligantes geopoliméricos e o CPN quando sujeitos aos ensaios de variação dimensional (ASTM C 227) e ao de expansão acelerada (ASTM C 1260-94) de provetes de argamassa possuindo agregados cuja reactividade se pretende avaliar mostram, uma expectável e significativa expansão no composto por ligante tradicional e uma quase total inexistência de expansões na argamassa geopolimérica, provavelmente explicada pelo facto destas últimas não possuírem cálcio na sua constituição.^[1] Indubitavelmente, a não susceptibilidade deve-se à inexistência de produtos de reacção semelhantes àqueles que são originados no processo de

hidratação dos ligantes tradicionais, sendo esta a melhor justificação para um fenómeno em que se ignoram todos os mecanismos envolvidos na reacção. ^[2]

No que diz respeito ao ataque por sulfatos, potencialmente muito agressivo, é desprezável em betões e argamassas correntes de excelente qualidade onde se limita a quantidade de aluminato tricálcico do cimento. Todavia, em estruturas de betão armado executadas em ambiente marítimo, nas quais o contacto com Cl^- provenientes da água do mar e da névoa salina pode provocar graves danos devido à corrosão da armadura, não é conveniente este procedimento, tendo em conta que os ligantes assim “melhorados” apresentam uma menor resistência à acção dos cloretos, iões que impedem que os SO_4^{2-} reajam com os aluminatos através da sua combinação em cloroaluminatos de cálcio ou sais de Friedel, ^[4] compostos insolúveis que reagem e fixam os iões de cloro livres, capazes de iniciar o processo de corrosão das armaduras.

Pode-se assim afirmar que quanto maior for a quantidade de aluminato tricálcico no CPN, maior será a probabilidade de se assegurar a integridade do aço presente no betão, exposto a ambientes ricos em cloretos. Contudo a regulação deste mineral do clínquer, acarreta custos desnecessários comparativamente à utilização de uma argamassa ou betão geopolimérico, em que de acordo com estudos recentes ^[37] para além da baixa permeabilidade e porosidade do ligante, mitigando o processo de difusão de cloretos dissolvidos para o interior da pasta cimentícia, o elevado teor em Al_2O_3 reativa do metacaulino (aproximadamente a 45%), contribui para uma taxa de formação de Sal de Friedel bastante superior à daquele mineral do CPN, e portanto para uma consequente melhoria da fixação de Cl^- , protelando o natural progresso deste ataque químico pela estrutura de betão armado.

Relativamente ao fenómeno de carbonatação, segundo Davidovits, este não concorre para a diminuição do valor do pH nos ligantes geopoliméricos, com metacaulino como precursor, evitando-se o risco de ocorrer despasse das armaduras.

Contudo outros investigadores afirmam que em ligantes activados alcalinamente, nos quais escórias com significativos teores em CaO são usadas como componente de partida da reacção, verificam-se os efeitos da interacção entre o gás carbónico e a

portlandite formada aquando da hidratação do CPN, resultado da susceptibilidade à carbonatação deste último. ^[3]

Como deduzido precedentemente, as argamassas geopoliméricas não dispendo de óxido de cálcio na sua constituição (elemento promotor da formação de carbonato de cálcio), não estão sujeitas ao fenómeno de carbonatação e conseqüente à descalcificação do betão. Porém um excesso de iões alcalinos resultantes de uma sobredosagem de activador^{xii} tende para a ocorrência de eflorescências cristalinas de Na_2CO_3 e K_2CO_3 na superfície dos materiais, por combinação com o dióxido de carbono atmosférico, particularidade que poderá levar à desagregação destes ligantes. ^[3, 20]

Relativamente ao ataque de soluções ácidas, vários investigadores referem a resistência dos betões e argamassas geopoliméricos como uma das vantagens mais proeminentes face aos seus homólogos à base de Cimento Portland Normal. Segundo Davidovits, registaram-se perdas de massa em ligantes activados alcalinamente de apenas 6 e 7%, quando mergulhados durante quatro semanas em soluções de 5% de HCl e H_2SO_4 , ocorrendo em betões à base de CPN, valores de 78% e 95%. ^[38]

Outros autores analisaram a resistência de metacaulino ativado alcalinamente com NaOH e Na_2SiO_3 ao ataque de soluções de ácido sulfúrico (pH=3), água do mar (pH=7) e sulfato de sódio (pH=6) durante 90 dias, tendo registado várias oscilações nos valores da resistência à flexão obtendo uma melhoria desta ao fim dos 90 dias, comportamento idêntico para diferentes concentrações da solução. A explicação para estes resultados pode ser devido ao processo reactivo de policondensação continuar a existir, originando a precipitação de produtos zeolíticos, reduzindo a porosidade e aumentando a resistência destes materiais. ^[38] Refere-se ainda uma investigação nacional ^[2] onde se testaram betões geopoliméricos (com o precursor supracitado activado alcalinamente por uma solução de silicato de sódio e de hidróxido de sódio (15M) na razão 2:1), imersos numa solução de ácido sulfúrico a 5% durante 30 dias, tendo estes evidenciado uma perda de massa de apenas 2,32%, e por comparação, nos provetes de betão corrente ensaiados, uma quebra de 20,7%, sendo a perda de resistência respectivamente de 13% e 80%.

^{xii} Admitindo que os catiões alcalinos irão permanecer electricamente0 retidos na estrutura zeolítica, para compensar o défice de cargas do anião tetraédrico AlO_4 , o rácio Al/Na ou Al/K, não deverá ser superior à unidade, pois caso contrário, em excesso, estes álcalis propendem a migrar para a superfície, onde reagirão com o CO_2

2.2.4. Desempenho Mecânico

Como se sabe, a resistência dos ligantes activados alcalinamente depende da reactividade de um material, característica ligada à estrutura interna deste e que será tanto mais elevada quanto mais significativa for a fase amorfa (correlacionada com a presença de SiO_2 e Al_2O_3 num reduzido estado de cristalinidade), conseguido à custa de tratamento térmico da matéria-prima, como ocorre no metacaulino. Para além do tratamento anteriormente referido, o aumento da superfície específica da pozolana através do processo de moagem, conduz a um aumento da resistência mecânica e a um menor tempo de presa devido essencialmente a uma maior porção de alumina disponível para reagir com a solução alcalina. Contudo este procedimento exige uma quantidade superior de fase líquida para que seja obtido o mesmo grau de plasticidade, adição que deverá ser tomada em conta, uma vez que de forma descuidada, inversamente ao pretendido, conduz a uma maior porosidade e menor resistência do produto formado. [38]

Assim, apesar dos estudos realizados sobre este tipo de materiais ser ainda relativamente limitado, é de consenso geral [2, 26, 39] que a resistência mecânica de AGP varie da seguinte forma:

- Natureza dos constituintes utilizados (precursores, agregados, activadores);
- Aumenta com o grau de finura ou superfície específica do material precursor, como referido anteriormente;
- Aumenta com a redução da quantidade de fase líquida usada na mistura;
- No caso da utilização de activadores compostos na reacção de geopolimerização, quanto maior for a razão $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, mais elevada será a resistência;
- Difere com a temperatura de cura. Segundo indica Osório, P. [3] e tendo em conta as conclusões retiradas em Teixeira Pinto, A. [2], diversos estudos indiciam excelentes resultados quando as AGP são submetidas a temperaturas da ordem dos 60-65°C durante o seu processo de cura;
- Tempo de cura, que é bastante inferior aquele que as argamassas tradicionais necessitam. Verificando-se para condições de temperatura ambiente uma perfeita estabilização entre 7 a 10 dias, e com temperatura adequada a reacção de geopolimerização tem o seu término em poucas horas.

Segundo referem diversos investigadores, os ligantes activados alcalinamente possuem um elevado nível de resistência mecânica evidenciado em idades jovens, sendo 70 a 80% explicado pela variação do volume de poros, inferior às argamassas e betões tradicionais, e o restante é decorrente da sua composição química, demonstrando a superioridade destes face aos ligantes à base de CPN com igual razão água/ligante. [38]

Teixeira Pinto, A. [2] indica ter alcançado em argamassas geopoliméricas, tendo por precursor um metacaulino e por activadores o NaOH e Na₂SiO₃, as resistências à compressão máximas de 53 e 60 MPa, respectivamente aos 7 e aos 28 dias, valores acima daqueles que poderão ser atingidos pelas argamassas constituídas por CPN.

Um outro ponto a favor destes ligantes diz respeito à elevada aderência destes a outros materiais, como betões compostos por ligantes tradicionais, patente em diferentes ensaios onde a zona de fractura após ensaio de flexão não surge na zona de colagem. A explicação para tal situação neste caso específico, advém da reacção química entre a portlandite do betão e os sistemas de alumino-silicatos, através da qual é colmatada a necessidade de iões positivos de Ca²⁺ estarem presentes na estrutura dos polisialatos para compensação do défice de carga eléctrica do Al³⁺ em coordenação tetraédrica, originando o anião AlO₄⁵⁻. [38]

Ainda acerca desta temática, a resistência à abrasão dos ligantes activados alcalinamente é alvo de nota por Torgal, F.P., Jalali, S. [11] que referem o bom desempenho no ensaio de Los Angeles, explicado pelo registo de uma perda inferior a 30% da massa total dos provetes de argamassa. No que diz respeito à resistência às altas temperaturas, é do conhecimento geral a fraca prestação dos betões constituídos por CPN, iniciando a sua desintegração para temperaturas de apenas 300°C. Contrariamente, os geopolímeros apresentam uma maior estabilidade térmica, sofrendo somente ligeiras perdas para temperaturas da ordem dos 600-1000°C, assegurando ainda em determinados casos um ganho de resistência residual até 1200°C, influenciada pela razão Si/Al do ligante. [38]

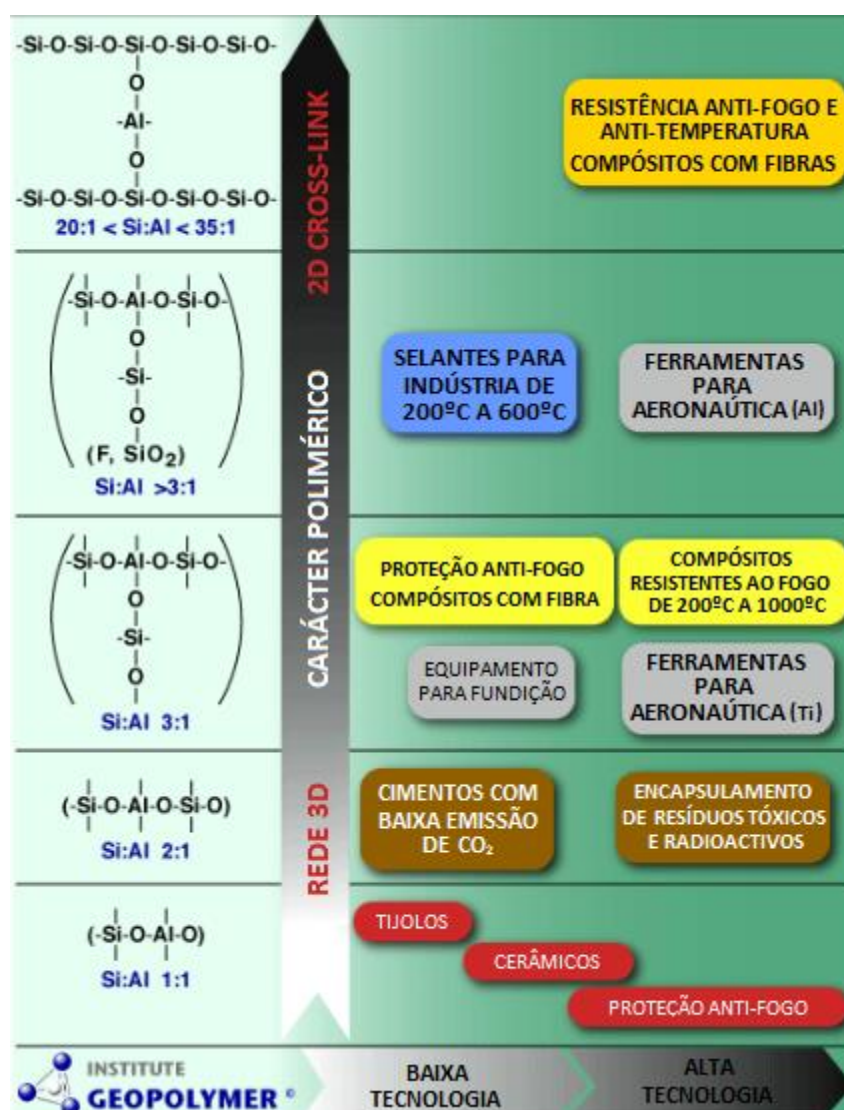


Figura 2.8. – Estrutura Química e Aplicações dos Geopolímeros, com base na razão Si/Al, extraído [38]

De acordo com a figura anterior (Figura 2.8.), das várias aplicações propostas por Davidovits aquela que atrai mais investigadores é a elevada resistência que estes materiais possuem ao fogo, obtendo-se conclusões bastante interessantes. Segundo Krivenko, P., Guziy, S. [39], quando a acção do fogo atinge temperaturas superiores a 700°C, a face mais exposta da amostra à base de activação alcalina, ultrapassa apenas ligeiramente os 100°C, originando um diferencial de temperatura que permite atribuir o comportamento refractário destes compósitos e recomendar a sua utilização em obras para as quais o risco de incêndio é especialmente grave, como em túneis e edifícios de grande altura.

2.3. Potencial de Industrialização em Portugal

A tecnologia associada à produção de CPN, amplamente difundida no mundo é caracterizada pela evolução lenta que apresenta, não sendo conhecidas alterações relevantes no seu processo de produção nos últimos anos. No entanto, as grandes indústrias de equipamentos têm sido geradoras de progressos técnicos, concentrando investimentos nas áreas de automação industrial e controlo de processos, visando a redução do consumo de energia eléctrica e combustíveis, podendo estes ser traduzidos também como investimentos no controlo da poluição e impactes ambientais, necessários à promoção de uma indústria cimenteira mais sustentável.

O betão pode ser classificado de acordo com a sua composição ou segundo a sua resistência à compressão, existindo 16 tipos diferentes, os quais são definidos pelas propriedades necessárias á utilização final do produto.

Tendo em conta as características dos betões e argamassas geopoliméricos mencionadas por diversos autores ^[1, 2, 3] onde figuram vantagens como: elevadas resistências mecânicas, bom desempenho ambiental e grande durabilidade, serão abordados no seguinte estudo comparativo e consequente avaliação do potencial de industrialização destes materiais, um betão à base de cimento Portland CEM II A-L 42,5R e um outro à base de cimento Portland CEM I 42,5R, com incorporação de uma quantidade fixa e igual a 60% (em massa) de cinzas volantes (resultantes da queima de carvão em centrais termoeléctricas), caracterizado tipicamente por um menor custo de produção que os betões tradicionais visto que estes subprodutos industriais, não precisam de ser novamente submetidos a altas temperaturas, resultando em grande economia de energia.

Na presente dissertação, e excluindo outros significados que possam existir para potencial de industrialização, doravante este entender-se-á como a competitividade em termos ecológicos e comerciais que os betões e argamassas geopoliméricos apresentam quando comparados com os betões tradicionais, utilizados para um mesmo fim.

Para averiguar o potencial de industrialização dos betões geopoliméricos, é necessário:

- Identificar os produtos “tradicionalistas” competidores, já existentes no mercado;
- As características distintas desses produtos, ou seja, as valências que estes apresentam;
- O preço de venda (€/m³) praticado para esses materiais;
- As características únicas que os betões e argamassas geopoliméricos apresentam e que levam à percepção por parte do cliente, das vantagens que estes apresentam face àquelas conhecidas dos materiais correntes;
- E finalmente, assumindo que o custo das matérias-primas dos “novos” ligantes se situará em valores acima daqueles associados aos ligantes tradicionais ^[31] e contabilizando os gastos associados ao consumo de energia/combustível que os diferentes percussores apresentam, verificar a potencialidade de industrialização dos betões geopoliméricos, através das equações seguintes:

$$PVP_{\text{Betões tradicionais}} > PVP_{\text{Betões Geopoliméricos}} \quad (6)$$

$$PVP = Custos_{\text{materiais percussores}} + Custos_{\text{energéticos}} \quad (7)$$

Para se compreender os custos de produção inerentes ao fabrico de uma argamassa ou betão activado alcalinamente, é relevante descrever os dois tipos diferentes que lhes estão associados: fixos e variáveis. Tendo em conta a elevada complexidade do tema em questão, os custos fixos associados ao investimento necessário para a implantação de uma unidade fabril; manutenção de equipamentos e ainda aqueles relacionados com a extracção das matérias-primas, incluindo os agregados finos e grossos, não serão propositadamente abordados.

No que concerne aos custos variáveis envolvidos com a produção de betões e argamassas, apenas foram quantificados aqueles que estão associados à aquisição dos materiais percussores e ao dispêndio de energia/combustível para produção das matérias-primas utilizadas, ficando de fora o custo com mão-de-obra, representando este apenas uma pequena parte do custo total do betão e que se pode considerar invariável nos diferentes tipos de betões estudados, uma vez que se optou por considerar simplifadamente que os betões teriam todos a mesma trabalhabilidade, o que não corresponde à realidade.

Como se sabe existem diversos fabricantes mundiais de betão, apresentando no entanto produtos com alta homogeneidade no que se refere às especificações (não existindo portanto grande diferenciação de qualidade), sendo a concorrência existente entre eles associada ao preço de venda dos produtos comercializados, provenientes dos custos variáveis relacionados com os custos de transporte e distribuição, sendo que as indústrias que possuem maior raio de acção em relação ao mercado consumidor, apresentam maiores vantagens competitivas.

Tendo em conta o que foi sobredito, os custos variáveis anteriormente referidos, bem como aqueles associados a publicidade e comunicação inerentes às estratégias de crescimento da marca e dos produtos, não serão incluídos na análise posterior uma vez que não se enquadram nas variáveis que se pretende estudar.

Assim sendo, apresenta-se nos seguintes quadros: a composição e resistência à compressão dos três betões mencionados; e ainda o custo de cada um, relativamente aos quais se quantificou somente o custo dos materiais.

Quadro 2.3. – Betões: Composição e resistência à compressão.

Tipo de Betão	Composição (Kg/m ³)							Resistência à Compressão aos 28 dias (MPa)
	Agregados	Areia	Cimento Portland	Cinzas Volantes	Metacaulino	Silicato de Sódio	Hidróxido de Sódio (15M)	
BGP ^[2]	930	792	-	-	300	200	100	57,0
BCP ^[48]	1076	821	320	-	-	-	-	44,0
BCV60 ^[47]	1027	685	240	360	-	-	-	53,0

Quadro 2.4. – Betões: Custo das matérias-primas.

Tipo de Betão	Custos dos Materiais em €/m ³							Custo Total	
	Agregados (4,5 €/Ton)	Areia (8 €/Ton)	Cimento Portland CEM I (117 €/Ton) CEM II (108 €/Ton)	Cinzas Volantes (20 €/Ton)	Metacaulino (30 €/Ton) ^[19]	Silicato de Sódio (382 €/Ton)	Hidróxido de Sódio (15M) (1058 €/Ton)	€/ m ³	€/ MPa
BGP ^[2]	4,2	6,4	-	-	9,0	76,4	40,0	136	2,40
BCP ^[48]	4,8	6,6	34,6 (CEM II)	-	-	-	-	46	1,05
BCV60 ^[47]	4,6	5,5	28,0 (CEM I)	7,2	-	-	-	45	0,85

Pode constatar-se da análise dos Quadros 2.3. e 2.4., que o custo dos betões geopoliméricos por m³ apresenta-se notoriamente mais elevado que aquele observado para os betões à base de cimento Portland com e sem adições, sendo aproximadamente três vezes mais caro que os betões com cinzas volantes na sua constituição, apresentando-se estes últimos como os mais económicos relativamente aos custos associados às matérias-primas dos três betões aqui analisados.

A explicação para o custo final incomum dos betões geopoliméricos, está relacionada com o valor extremamente elevado, praticado para os activadores alcalinos, correspondendo este a mais de 85% do custo total destes materiais, evidenciando o custo praticamente irrelevante dos elementos percussores, não sendo portanto exequível conseguir reduções no custo final através da diminuição da quantidade das matérias-primas sólidas. No entanto, a limitação da quantidade de activador ou a redução da concentração da molaridade do NaOH iriam afectar de forma positiva o custo final do betão activado alcalinamente, reduzindo todavia as suas características resistentes ^[2] levando ao custo €/MPa a manter-se praticamente inalterável.

Anteriormente foi referido que um dos custos variáveis abordados neste estudo comparativo seria o custo energético inerente à produção dos betões. Foi ainda referido em 1.1. que o sector da construção através da indústria cimenteira, responsável por 8% das emissões totais de GEE para a atmosfera, deverá desenvolver-se no sentido da diminuição destas emissões através do decréscimo da produção de CPN ou do consumo de materiais produzidos unicamente por este material.

Através da utilização da técnica ACV (Análise do Ciclo de Vida), que permite a avaliação dos aspectos ambientais e dos potenciais impactes associados a todo o processo produtivo de determinada matéria, desde a extracção dos elementos percussores até à deposição final dos materiais, levada a cabo por Borges, P. H. R. *et al* [5], num estudo onde se pretendeu comparar a sustentabilidade do processo de fabrico de betões à base de cimento Portland normal constituídos por cimento Portland CEM II e betões geopoliméricos obtidos através de activação alcalina, obtiveram-se os seguintes resultados: [5]

- O maior consumo de energia na produção de betão tradicional está associado à produção de cimento, em que 1547,7 MJ são utilizados de um total de 1794,1 MJ, sendo a maior parte dessa energia convertida em calor (1450°C), necessário ao processo de clinquerização;
- O maior consumo de energia na produção de betão geopolimérico ocorre durante a fusão e dissolução do activador alcalino silicato de sódio, representando cerca de 616 MJ dos 971 MJ totais;
- Em betões tradicionais constituídos por CEM II, com recurso a técnicas e processos, direccionadas para a redução das emissões de CO₂, estas assumem um valor de 271,9 Kg/m³;
- Nos betões geopoliméricos as emissões de CO₂ ascendem apenas aos 75,1 Kg/m³, representando este um valor 3,6 vezes inferior aquele supracitado para os betões tradicionais com uma pegada ecológica menos proeminente.

CAPITULO III

MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

3.1. Considerações Iniciais

Este capítulo diz respeito ao desenvolvimento de uma campanha experimental tendo por base a avaliação de argamassas constituídas por metacaulino ativado alcalinamente (doravante denominadas por AGP), e argamassas pozolânicas à base de cal aérea hidratada e metacaulino (seguidamente designadas por ACM, sem activação alcalina).

Na definição das composições seguiram-se as opções tomadas por outros estudos nacionais realizados com materiais activados alcalinamente ^[2], aproveitando assim o estado do conhecimento desenvolvido em Portugal. Seguidamente são apresentadas as designações adoptadas e a composição das misturas:

Quadro 3.1. – Referência das argamassas estudadas e sua composição.

Referência	Agregados (% massa)	Ligantes (% massa)		a/L (% massa)
ACM 1:3	Areia Fina	Metacaulino	Cal Aérea Hidratada	Água
	75	8.3	16.7	62,5
		25		
AGP 1:2	Areia Fina	Metacaulino		Activador Alcalino
	67	33		100

Neste trabalho, para simplificar a terminologia adoptada entende-se como razão a/L aquela que é calculada tendo em conta a quantidade de água (ml) ou do activador utilizado (ml) sobre a quantidade total de ligante (g). De acordo com as percentagens acima indicadas, a relação mássica da argamassa com cal e metacaulino pode ser descrita como 1:3 e a da argamassa activada alcalinamente como 1:2.

O plano de ensaios experimentais associado a cada argamassa inclui a sequência de actividades que se encontra no quadro abaixo.

Quadro 3.2. – Descrição das atividades e sua organização.

Descrição das actividades		Capítulo
Preparação do Activador Alcalino		2.4.1
Preparação da Argamassa		2.4.2
Ensaio no Estado Fresco	Det. da Consistência por Espalhamento	2.4.3.1
	Det. da Massa Volúmica	2.4.3.2
	Det. do Teor em Ar	2.4.3.3
Moldagem, Desmoldagem, Condicionamento e Cura		2.4.4
Ensaio no Estado Endurecido	Det. da Resistência à Flexão e à Compressão	2.4.5.1.
	Det. da Retracção	2.4.5.2.
	Det. da Absorção de Água por Capilaridade	2.4.5.3.

3.2. Descrição do Plano de Ensaio

Iniciou-se a campanha experimental com a desidratação de aproximadamente 15Kg de areia fina fornecida pelo Laboratório, através da colocação em estufa a 70°C durante pelo menos 24h, com posterior armazenamento em local seco e sem contacto com o ar.

Com o propósito de ganhar alguma experiência na preparação do activador e otimizar a reacção do NaOH com o metacaulino, foram executadas previamente à preparação da primeira amassadura, duas soluções com a concentração de 15M, ou seja 600g por litro de água e quantidade igual a 1000ml, cada. A escolha desta concentração para a solução alcalina de hidróxido de sódio teve em conta os melhores resultados atingidos por Teixeira Pinto ^[2], enquadrado no intervalo de valores estudado e definido por Granizo ^[28] e Davidovits ^[13] que seguidamente se fará referência em 2.4.1.

Este processo foi mantido durante toda a campanha experimental, sempre que foi necessário fazer nova preparação de AGP, tendo totalizado 5000ml de solução de activador até ao final da campanha experimental.

Ainda numa fase preliminar, de forma a poder conhecer o processo reactivo entre o metacaulino e o activador foi preparada uma mistura posteriormente ensaiada à consistência obtida por espalhamento. Seguidamente uma nova mistura foi executada e ensaiada a fim de se verificar a reprodutibilidade do processo, ensaiando-se novamente

à consistência obtida por espalhamento. Tendo-se conseguido idêntico resultado, promoveram-se seguidamente outros dois ensaios no estado fresco: determinação da massa volúmica e determinação do teor em ar. Após se verificar a reprodutibilidade do processo de preparação de argamassa, tomou-se como valor de referência ^[41] para a consistência obtida por espalhamento: 185 ± 5 mm.

Com o intuito de que a comparação entre argamassas fosse feita em condições de idêntica trabalhabilidade (tendo em conta que a preparação, produção e moldagem dos ligantes geopoliméricos com sucesso, numa primeira fase, era o foco desta campanha experimental), durante a preparação da primeira amassadura de ACM foi acertada a quantidade de água que levaria ao valor de referência para a consistência obtida por espalhamento da argamassa geopolimérica., valor adoptado por ser aproximadamente igual ao obtido por Coelho, A., Jalali, S., Torgal, F.P. ^[40] para a consistência ao espalhamento de uma argamassa constituída por cal aérea hidratada e metacaulino, argamassa também desenvolvida durante esta campanha experimental.

Após cada adição de água e conseqüente mistura a velocidade constante, foi realizado o ensaio anteriormente referido de acordo com a norma EN 1015-3 de 1999 ^[42] até se atingir o valor de espalhamento 185 ± 5 mm, previamente adoptado. O mesmo ensaio foi executado para uma nova mistura com a quantidade total de água anteriormente adicionada, tendo-se obtido o mesmo resultado.

Seguidamente à execução dos ensaios de caracterização das argamassas no estado fresco procedeu-se ao enchimento dos moldes de AGP e ACM, cujo procedimento de moldagem, cura e desmoldagem será descrito posteriormente. Cada molde permite a execução de três provetes prismáticos de dimensões $160\times 40\times 40$ mm³, servindo estes para avaliar o desempenho de uma argamassa no estado endurecido. No total foram produzidos 30 provetes prismáticos, 15 de AGP e 15 de ACM. De modo a verificar se entre diferentes amassaduras não existiram variações do processo reprodutivo, para todas elas repetiram-se os ensaios no estado fresco.

Segundo Teixeira Pinto, A. ^[2], a cura à temperatura ambiente dos provetes de AGP dá lugar a alguma fissuração devido à evaporação da água das camadas exteriores do material geopolimérico, ocorrendo através do fenómeno de capilaridade a migração de água do seu interior. Este acontecimento indicia a não conclusão da reacção de activação alcalina no interior do corpo de prova, uma vez que o aparecimento de água livre só ocorre porque esta não faz parte dos produtos da reacção. Arrastados do interior com a água, vêm sais de sódio, que ao se combinarem com o anidrido carbónico atmosférico (uma vez que não existe nenhuma barreira que impeça essa combinação), dão origem a eflorescências cristalinas de carbonato de sódio. A ocorrência dos fenómenos: fissuração e migração de água até à superfície do provete prejudicam a concretização da reacção de geopolimerização e consequentemente a obtenção de adequado comportamento mecânico. ^[2, 20, 21]

De acordo com Osório, P. ^[3] e Teixeira Pinto, A. ^[2] a garantia de um tratamento térmico durante o processo de cura das argamassas geopoliméricas tende à optimização dos resultados das suas resistências mecânicas, evitando que as reacções fiquem incompletas ou se verifiquem problemas de estabilidade dimensional, como a retracção.

Segundo Severo, C. G. S., *et al* ^[26], diversos estudos acerca de activação alcalina de cinzas volantes, evidenciam uma melhoria substancial das suas propriedades quando curadas a 60°C em ambiente seco, evidenciadas pelo aumento da resistência final à compressão, sendo a influência da temperatura sob o comportamento mecânico de geopolimeros à base de metacaulino idêntico àqueles obtidos por cinzas volantes.

Estes autores referem ainda, citando um estudo a cerca da influência da temperatura e do tempo de cura, que o processo de endurecimento das pastas frescas activadas alcalinamente, é inviável à temperatura ambiente, devido ao elevado tempo necessário para que se inicie a reacção de geopolimerização. ^[26]

Assim, 5 moldes de AGP, cada um com 3 provetes, foram colocados em estufa a 60-65°C durante aproximadamente 6h. ^[2, 26] Findo esse período de tempo, a AGP parecia ter terminado o seu processo de cura, permitindo obter corpos de prova compactos, sem fissuração, sem faces húmidas (apresentando evidências de ligeiras aguadas totalmente

secas na parte metálica dos moldes, e retracção da ordem dos 2mm), e que quando percutidos, respondiam com um toque sólido, claro e intenso.

No caso da argamassa ACM todos os moldes foram curados à temperatura ambiente.

Após um curto intervalo de tempo de 10 minutos para os provetes perderem algum do seu calor estes foram colocados num tabuleiro, com o fundo forrado por um filme de polietileno e envolvidos da mesma forma, evitando assim qualquer troca gasosa que pudesse vir a influenciar os resultados dos ensaios no estado endurecido desta argamassa, como anteriormente indicado. Seguidamente, estes foram armazenados em local seco e com temperatura ambiente constante de $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ durante 3 dias, tendo sido removido o filme protector de polietileno aquando da execução dos ensaios no estado endurecido.

3.3. Caracterização das Matérias-primas

Nesta campanha experimental utilizaram-se os seguintes materiais: metacaulino, cal aérea hidratada, areia fina, hidróxido de sódio na forma granular, para posterior dissolução em água destilada, constituindo assim o activador utilizado na reacção de activação alcalina.

3.3.1. Metacaulino

O metacaulino utilizado como ligante nas argamassas testadas é um produto em pó rosado de fina granulometria, tendo por base argilas calcinadas. O seu grau de finura é evidenciado por mais de 70% dos seus constituintes passarem no peneiro de 0,063 milímetros e mais de 95% passarem no peneiro de 0,125 milímetros. Apresenta massa volúmica igual a $700\pm 100\text{Kg/m}^3$. Relativamente à composição química, o fabricante indica que este metacaulino possui entre 25 a 40% de alumina e entre 60 a 70% de sílica, identificando ainda uma percentagem inferior a 5% dos seguintes óxidos: Fe_2O_3 , TiO_2 e K_2O .

No que concerne à obtenção deste precursor geopolimérico, este é conseguido através da desidratação de um caulino com recurso à aplicação de uma temperatura de 750°C, durante cerca de duas horas ^[2], fracção de tempo *versus* temperatura bem abaixo da necessária para a produção da mesma quantidade de clínquer, evidenciando assim o seu carácter mais ecológico face à utilização de ligantes tradicionais e mais económico, no que diz respeito ao tratamento da matéria-prima.

3.3.2. Cal Aérea Hidratada

A cal aérea comercial utilizada no presente é segundo a norma EN 459-1 da classe CL-90, ou seja, uma é cal aérea cálcica, constituída em mais de 90% por óxido de cálcio.

3.3.3. Agregado

O agregado utilizado no estudo das duas argamassas foi areia fina natural siliciosa de grãos arredondados, fornecida pelo Laboratório de Materiais de Construção, tendo sido apenas este o agregado utilizado do início ao fim da campanha experimental, com o intuito de minimizar o maior número de variáveis possíveis.

2.3.4. Hidróxido de Sódio

O NaOH utilizado como activador alcalino na formulação de AGP apresenta-se na forma granular, com 99% de pureza e embalado num saco resistente e impermeável de 25kg. Na amassadura de ACM utilizou-se água destilada como componente líquido da mistura.

3.4. Procedimentos de Ensaio

3.4.1. Preparação do Activador Alcalino

Com base no sucesso dos estudos levados a cabo por Teixeira Pinto, A. ^[2] e Osório, P. ^[3] acerca da reacção de activação alcalina do metacaulino, foi escolhida uma concentração molar de 15M, correspondendo esta a 600g de soda cáustica em grão por cada 1000ml de água destilada. Proposta pelo primeiro como a concentração que conduz a resultados melhores e mais regulares, e que potencia o crescimento das resistências mecânicas gradualmente com a idade. ^[2, 3]

Note-se que de acordo com diferentes estudos ^[2, 13, 28, 43], as concentrações inferiores a 12M não permitem o desencadeamento e conclusão dos fenómenos reactivos inerentes ao processo de geopolimerização, sendo ainda que concentrações superiores a 18M dificultam a mobilidade dos iões hidróxilo, prejudicando a conclusão das etapas da reacção, levando a uma diminuição das resistências mecânicas finais.

O activador utilizado foi constituído por uma única entidade química, sabendo-se contudo *a priori* que a reacção de geopolimerização despoletada por um activador composto, constituído por hidróxido de sódio e silicato de sódio permite obter melhores resultados do que um activador simples, em termos de resistência mecânica. ^[2, 3]

3.4.2. Produção de Argamassa

Nesta campanha experimental foram utilizadas duas argamassas diferentes na sua composição, uma tradicional, à base de metacaulino e cal aérea hidratada e uma outra com recurso a activação alcalina preparadas em conformidade com a norma EN 1015-2 ^[44], com as adaptações convenientes.



Figura 3.1. – Ilustração de algumas fases da produção de argamassa: homogeneização manual da mistura de metacaulino e areia; adição da mistura seca de forma ordenada na cuba da misturadora.

No que concerne à ACM, segundo a norma sobredita prevê-se a composição em massa de uma parte de ligante e três partes de areia de acordo com o Quadro 2.1. Tendo em conta que a trabalhabilidade, relacionada com a quantidade de água na mistura foi escolhida como ponto de partida, foi necessário determinar o volume desta a adicionar. Assim para idêntica trabalhabilidade entre argamassas considerou-se uma razão água/ligante igual a 0,625.

3.4.3. Ensaio no Estado Fresco

3.4.3.1. Consistência por Espalhamento

De acordo com a norma EN 1015-3 ^[42] o valor da consistência dá-nos a percepção da fluidez e/ou do grau de humidade das argamassas frescas, fornecendo indicações sobre a deformabilidade destas quando submetidas a determinado tipo de tensão. O valor do espalhamento da argamassa ACM quando submetido a este ensaio foi acertado de acordo com o valor previamente estabelecido da análise efectuada com a composição final de AGP.

Previamente à preparação do equipamento teve-se o cuidado de limpar os bordos do molde tronco-cónico e a superfície da mesa de espalhamento com um pano húmido, assegurando o mesmo grau de humedecimento de ambos. Iniciou-se o ensaio através da colocação do molde no centro da mesa de espalhamento. Este foi fixo firmemente na posição inicial, sendo introduzida a argamassa com recurso a uma colher metálica até metade da sua capacidade (Figura 3.2.). Seguidamente executou-se a compactação da primeira camada através de 10 calcamentos com o pilão de madeira, realizados no sentido horário e de fora para dentro. Importa nesta operação atingir-se toda a espessura da camada de forma a assegurar um enchimento regular do molde. De imediato, completou-se o enchimento do molde com um ligeiro excesso de argamassa, tornando-se a compactar 10 vezes esta segunda camada. Após concluída esta etapa, nivelou-se ao topo do molde, o excesso de argamassa, através de um movimento de serra executada com o auxílio de uma régua metálica (Figura 3.2.). No decorrer desta última operação, removeram-se os fragmentos de argamassa que caíram na superfície livre da mesa de espalhamento, procedendo-se à sua limpeza, novamente com o pano húmido. Após 15 segundos, ergueu-se o molde lentamente na vertical (Figura 3.2.) e submeteu-se a amostra a 15 pancadas, executadas através da rotação do volante da mesa de espalhamento, ao longo de novos 15 segundos e com uma frequência constante.



Figura 3.2. – Ilustração de algumas fases da consistência por espalhamento: aspecto da argamassa no estado fresco imediatamente após amassadura; enchimento da primeira camada do molde; regularização da superfície; levantamento do molde tronco-cónico; medição do espalhamento da argamassa (direcção 1); medição do espalhamento da argamassa (direcção 2).

Para avaliação da consistência ao espalhamento, novamente com recurso à régua metálica, limpou-se quaisquer vestígios do excesso de argamassa anteriormente retirado e mediu-se o diâmetro do espalhamento da argamassa em duas direcções perpendiculares, entre pontos opostos da linha de contorno da argamassa, segundo dois eixos marcados na mesa (Figura 3.2.).

O valor de consistência calculado corresponde à média aritmética de duas leituras ortogonais registado com a amostra de argamassa, sendo este apresentado com uma precisão até à décima de centímetro.

$$d_m = \frac{\sum d_i}{2} \quad (mm) \quad (8)$$

Sendo,

d_m – o diâmetro de espalhamento médio (mm);

d_i – o maior diâmetro de espalhamento e o seu perpendicular (mm).

Para a escolha dos valores finais de consistência ao espalhamento, tomou-se em conta os valores individuais dos dois ensaios. Uma vez que o desvio do valor do diâmetro foi inferior a 10% da média, utilizou-se este diâmetro como valor de consistência de argamassa.

3.4.3.2. Massa Volúmica

Os ensaios foram realizados com base a norma EN 1015-6 ^[45]. Relativamente aos procedimentos de ensaio, foram seguidos os passos:

No recipiente de volume conhecido que funciona também como base do aerómetro passou-se um pano limpo e húmido, tendo-se procedido posteriormente à sua pesagem na balança. Posteriormente iniciou-se o enchimento da base através da introdução directa da argamassa com o auxílio de uma colher metálica, realizando-se em quatro camadas distintas e de igual espessura, sendo ainda feita a compactação entre camadas com recurso ao levantamento alternado de cada lado do recipiente, num total de 10 pancadas, a uma cadência e altura constantes.

Findo este processo, a superfície do recipiente foi alisada com recurso a um movimento de serra executado com uma régua metálica, removendo-se o excesso de argamassa.

Seguidamente pesou-se o conjunto (recipiente e argamassa), e registou-se o valor da massa.

A massa volúmica da argamassa fresca é calculada através do quociente entre a massa da amostra e o volume por si ocupado, conhecido desde início.

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{V} \quad (\text{Kg/m}^3) \quad (9)$$

Sendo,

ρ – massa volúmica da argamassa fresca (kg/m^3);

m_1 – massa do recipiente (kg);

m_2 – massa do conjunto recipiente e argamassa (kg);

V – volume do recipiente (m^3).

3.4.3.3. Teor de Ar

Posteriormente à realização do ensaio que visa a determinação da massa volúmica de uma argamassa fresca seguiu-se a realização do ensaio que determina o teor de ar contido na argamassa e que tem por base a norma EN 1015-7 ^[46]. Para a realização deste ensaio utilizou-se a base do aerómetro preenchida com a argamassa, anteriormente referida. Este ensaio teve por base o “método de pressão” aplicável em argamassas cujo conteúdo em ar é inferior a 20%, permitindo determinar o teor de ar de uma argamassa através da variação do volume da pasta, causada pelo aumento de pressão no sistema.

Quadro 3.3. – Materiais utilizados no ensaio para determinação do teor de ar.

Produtos	Equipamentos	Utensílios
Argamassa AGP	Aerómetro	Colher metálica
Argamassa ACM		Pano húmido
Água destilada $20 \pm 2^\circ\text{C}$		Régua metálica

3.4.4. Moldagem, Desmoldagem, Condicionamento e Cura

Previamente à moldagem dos provetes foi promovida a aplicação de massa consistente, fornecida pelo Laboratório de Materiais de Construção, nos moldes metálicos, como película de características descofrantes, facilitando assim o processo de desmoldagem dos provetes. O posterior enchimento dos moldes foi feito com recurso a uma colher metálica, ocorrendo após a realização da amassadura das argamassas, com os moldes já totalmente montados e com os parafusos enroscados e apertados.

Quadro 3.4. – Materiais utilizados na Moldagem, Desmoldagem, Condicionamento e Cura.

Produtos	Equipamentos	Utensílios
Massa Descofrante	N/d	Colher metálica
Argamassa AGP		Espátula
Argamassa ACM		Pincel
		Régua metálica
		Pilão de madeira
		Sacos de Plástico
		Pano húmido

Em cada molde foi colocada uma primeira camada de argamassa, estendida uniformemente por cada uma das três divisões deste, num movimento de vaivém da espátula ao longo da maior dimensão do molde, preenchendo bem os bordos em contacto com as peças metálicas verticais.

Para cada camada, promoveu-se a compactação manual através de 25 pancadas, com recurso a um pilão de madeira, também no sentido vaivém, e atingida a espessura de toda a camada. Completou-se o enchimento do molde, com um ligeiro excesso, distribuindo-se esta segunda camada nas condições sobreditas, compactando-a de acordo com o foi referido anteriormente. Seguidamente regularizou-se a superfície com o auxílio de uma régua metálica, através do movimento de serra, realizado uma vez em cada direcção. A argamassa desperdiçada que ficou no perímetro do molde é retirada com recurso a um pano húmido.

Imediatamente ao término da moldagem dos provetes, os 5 moldes metálicos de AGP cheios com argamassa fresca foram colocados em estufa a 60-65°C. Os 5 moldes de ACM produzidos foram deixados à temperatura ambiente 20±1°C, envolvidos por um filme de polietileno conforme explicado anteriormente, durante cerca de 72 horas. Ao fim do referido período de tempo procedeu-se à desmoldagem cuidada dos provetes, de forma a não danificá-los.

Como anteriormente referido, após desmolde os provetes prismáticos foram colocados num tabuleiro metálico revestidos por um filme de polietileno, permanecendo desta forma até a realização dos ensaios de caracterização no estado endurecido, correspondentes às idades distintas de 3, 7 e 28 dias, previamente escolhidas para a análise da resistência mecânica destes materiais. Importa ainda referir, que entre cada ensaio, as argamassas voltaram a ser armazenadas nas mesmas condições sobreditas, tendo os ensaios sido realizados em idênticas condições higrotérmicas da produção dos provetes prismáticos.

Relativamente ao aspecto final das argamassas curadas, a argamassa ACM, possuía faces ligeiramente rugosas e homogêneas de tom rosado, apresentando a argamassa ativada alcalinamente, faces lisas e homogêneas, com a tonalidade castanho claro, revelando-se esteticamente agradável e suave ao toque.

3.4.5. Ensaios no Estado Endurecido

3.4.5.1. Resistência à Flexão e à Compressão

Os ensaios de resistência à flexão e compressão foram executados segundo a norma EN 1015-11. ^[49] O primeiro ensaio, de resistência à flexão, consistiu na colocação dos provetes prismáticos sobre dois apoios cilíndricos espaçados aproximadamente 10 centímetros, enquanto um terceiro cilindro, após ser accionado o mecanismo, exerce uma força crescente a meio vão contra o provete, até à rotura deste. O valor de carga

máxima aplicada antes da rotura, medido no equipamento, foi adoptado para o cálculo da resistência à flexão das argamassas.

Resultam deste ensaio, duas metades de um prisma, posteriormente ensaiadas à resistência à compressão, através da aplicação de uma força por unidade de área ($40 \times 40 \text{mm}^2$) gradualmente crescente, até à rotura da peça.



Figura 3.3. – Ilustração de algumas fases dos ensaios de resistência à flexão e à compressão: provete prismático inteiro posicionado na prensa para teste de resistência à flexão; provete prismático partido, após ser accionado o dispositivo de carga para determinação da resistência à flexão; início de fendilhação no semi-prisma submetido ao ensaio para determinação da resistência à compressão; aspecto do provete após ambos os ensaios.

Quadro 3.5. – Materiais utilizados na determinação da resistência mecânica.

Produtos	Equipamentos	Utensílios
Argamassa AGP	Máquina de Ensaio de Resistência	Pano húmido
Argamassa ACM	à Flexão e à Compressão	Pincel de limpeza

No que concerne ao ensaio para determinação da resistência à flexão, a colocação do provete prismático sobre os dois roletes metálicos de apoio, foi feita com as faces laterais e o seu eixo longitudinal perpendicular aos apoios (Figura 3.3.). Ainda

relativamente a este ponto, foi importante verificar que a face do provete que ficou descoberta no molde metálico esteja no plano vertical, permitindo assim que as faces onde tocam os apoios (horizontais) sejam as mais homogéneas possíveis, evitando desta forma derivações nos resultados.

Após este primeiro passo e de acordo com a norma, fez-se descer sobre o prisma um cutelo metálico até se estabelecer contacto com a face superior deste, a meio vão, aplicando em seguida uma carga com intensidade progressivamente crescente a uma velocidade de $50 \pm 10 \text{ N/s}$ até à rotura da amostra. No manómetro deste ensaio obteve-se o valor da força máxima de flexão (N), no momento imediatamente antes da quebra.

Findo este ensaio, os semi-prismas resultantes foram colocados sobre o prato inferior da máquina de ensaios de resistência à compressão, devidamente centrados e com as faces de moldagem no plano horizontal. O mecanismo foi iniciado fazendo-se descer o prato superior até se estabelecer contacto com a face superior da amostra, seguidamente foi aplicada uma força vertical no sentido descendente e de intensidade constante, com um impulso de $2400 \pm 200 \text{ N/s}$, até ocorrer a rotura da metade de provete (Figura 3.3.). Terminou-se esta operação com o registo do valor lido no manómetro, relativo à carga máxima aplicada (N).

Todo o procedimento sobredito é repetido para os provetes seguintes, tendo-se tido o cuidado de limpar os cilindros da máquina de ensaio à resistência à flexão e os pratos, inferior e superior, da máquina de ensaio à compressão, entre cada ensaio, com o auxílio de um pincel.

Com os registos lidos anteriormente, foi possível calcular a tensão de rotura à flexão, dada pelo quociente entre o produto da carga máxima (visualizado no manómetro) com a distância entre os apoios metálicos e o produto das dimensões laterais do prisma, de acordo com a seguinte equação:

$$R_f = 1,5 \cdot \frac{F_f \cdot l}{b \cdot d^2} \quad (\text{MPa}) \quad (10)$$

Sendo,

R_f – resistência à flexão (MPa ou N/mm²);

F_f – força de rotura à flexão (N);

l – distância entre apoios metálicos (100 mm).

b – largura do prisma (40 mm).

d – espessura do prisma (40 mm).

Segundo a norma EN 1015-11 ^[49] o valor final da resistência à flexão é arredondado 0,05N/mm², sendo a média dos valores dos três prismas, ensaiados para cada uma das idades, arredondado a 0,10N/mm². Relativamente à tensão de rotura à compressão, sabemos que esta é dada pelo quociente entre a carga máxima lida no manómetro e a área da secção transversal onde é aplicada a força, segundo a seguinte equação:

$$R_c = \frac{F_c}{A} \quad (MPa) \quad (11)$$

Sendo,

R_c – resistência à compressão (MPa ou N/mm²);

F_c – força de rotura à compressão (N);

A – área de aplicação da carga vertical (1600 mm²).

O valor da força de rotura à compressão de cada amassadura, numa determinada idade previamente estipulada, foi calculado em função da média dos valores individuais, arredondado às décimas.

3.4.5.2. Retracção

A natureza do material ligante nas duas argamassas estudadas, o metacaulino, tem uma grande relevância na contabilização da retracção, devido à sua conhecida capacidade para fixar água, na sequência da reduzida dimensão das suas partículas e elevada superfície específica.

De acordo com a especificação LNEC 398-1993, através do ensaio de retracção foi possível relacionar a perda de água, influenciada pela porosidade do material, com o grau de compactidade de cada uma das argamassas.

Quadro 3.6. – Materiais utilizados no ensaio para determinação da retracção.

Produtos	Equipamentos	Utensílios
Argamassa AGP	Deflectómetro	Cronómetro
Argamassa ACM		

Aquando da produção dos prismas de ambas as argamassas, foram montados nas extremidades de cada compartimento dos dois moldes reservados para o ensaio de retracção, dois cravos metálicos de pequena dimensão que após a cura das amostras se encontram completamente embutidos nestas.

Note-se que durante a produção dos provetes, a fase de compactação de cada uma das duas camadas de argamassa por compartimento, foi realizada ainda com o maior rigor possível, tendo-se o cuidado de certificar que a pasta envolvia por completo os cravos metálicos.

Findo o processo de desmolde de cada uma das argamassas, e respectivo arrefecimento no caso da AGP, estas foram colocadas no dispositivo de controlo dimensional equipado com um deflectómetro de elevada sensibilidade, a fim de se retirar a primeira leitura (Figura 3.4.).

O procedimento para a medição da retracção iniciou-se com a colocação da base de um provete no apoio metálico de pequenas dimensões, soldado à base do deflectómetro, centrando-se o prisma na vertical com a agulha do equipamento para que esta consiga penetrar alguns milímetros dentro do cravo metálico de pequenas dimensões.

Para análise do correcto posicionamento do provete, fez-se rodar este sobre o eixo vertical que intersecta o centro das suas duas faces menores, verificando que este se encontrava perfeitamente montado com o movimento de rotação a ocorrer na perfeição. Importa ainda referir que o ambiente onde foram mantidos os dispositivos de controlo

da retracção se encontrava a temperatura e humidade constantes, tendo as leituras sido realizadas diariamente, durante todo o tempo em que ocorreu o ensaio.

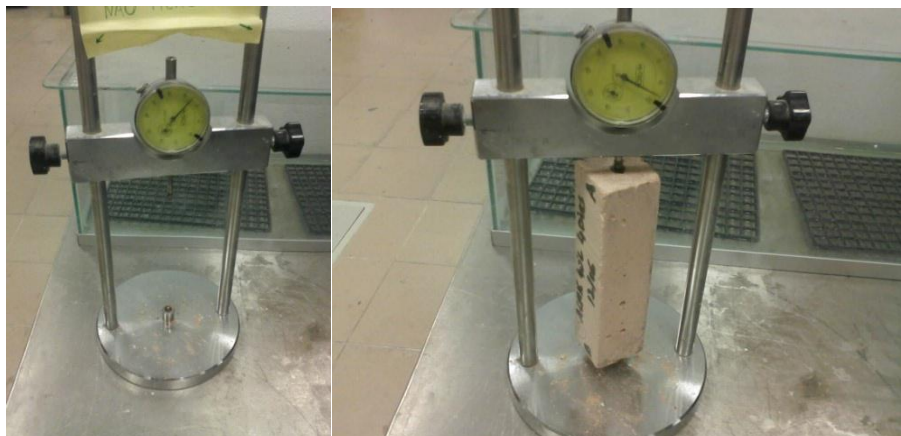


Figura 3.4. – Ilustração de algumas fases dos ensaios de retracção: deflectómetro; provete prismático de ACM posicionado no dispositivo de controlo da retracção.

3.4.5.3. Absorção de Água por Capilaridade

Aliado aos ensaios para determinação das resistências mecânicas, da mesma forma que o ensaio anteriormente referido, o ensaio para a determinação da absorção de água por capilaridade, permite a comparação do grau de compacidade de diferentes argamassas, relacionado com a expulsão da fase gasosa e conseqüentemente com a estrutura porosa do material. ^[2]

Este parâmetro é determinado pela diferença entre a massa do provete com uma das suas faces em contacto com a água durante um período de tempo e a massa da mesma amostra seca, dividida pela área em contacto com a água. Valor que é contabilizado de acordo com a leitura da altura média da ascensão capilar, medida perpendicularmente à face do provete que se encontra em contacto com a água (Figura 3.5.).

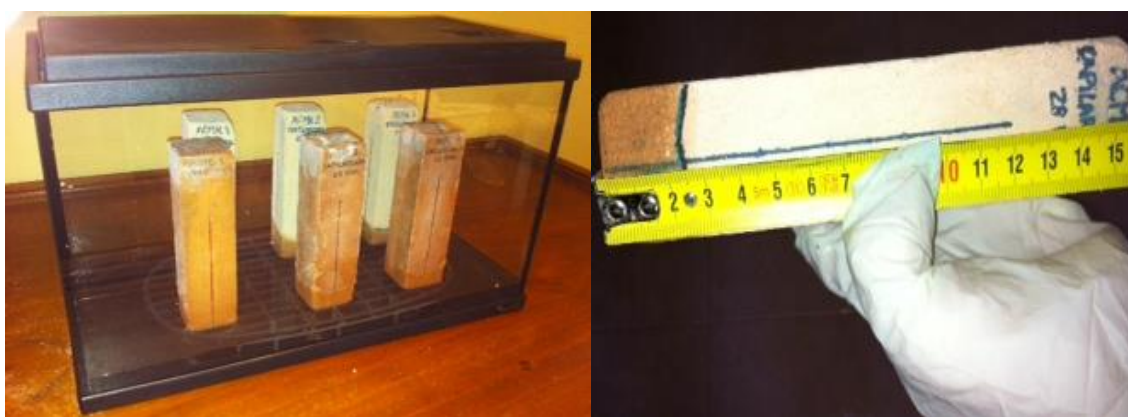


Figura 3.5. – Ilustração de algumas fases do ensaio de absorção de água por capilaridade aos 28 dias: aquário com 6 provetes normalizados; leitura da altura média da ascensão capilar em ACM.

Para a realização deste ensaio, tiveram-se em conta os procedimentos das normas EN 1015-18^[50] e E 393-1993 do LNEC^[51].

Quadro 3.7. – Materiais utilizados no ensaio para determinação da absorção de água por capilaridade.

Produtos	Equipamentos	Utensílios
Argamassa AGP	Aquário	Cronómetro
Argamassa ACM	Balança (precisão 0,01g)	Pano húmido
Água destilada 20±2°C		Régua metálica

Ao fim de 28 dias desde a idade zero (altura em que a argamassa foi moldada), durante os quais os provetes foram mantidos em ambiente seco após o desmolde e arrefecimento, os três prismas de cada argamassa foram pesados e colocados na posição vertical sobre a rede do aquário, mantendo-se a face inferior em contacto com uma fina película de água, com uma altura entre 5±1mm, acima da face inferior apoiada do provete.

Importante notar que durante o tempo em que estes estiveram imersos, foi verificado periodicamente o nível da água, acertando-o conforme a necessidade.

Sempre que os prismas foram introduzidos no aquário, teve-se em atenção a posição de entrada na água, que deverá ser realizada num ângulo de 45°, evitando assim o aprisionamento de bolhas de ar na superfície do provete em contacto com a água, rodando-se estes depois até à posição vertical. Selou-se a abertura na parte superior do

aquário com uma tampa, de forma a mitigar a evaporação de água, tendo sido por esta razão, imperativo ainda, evitar a exposição do equipamento à luz solar.

O procedimento seguidamente descrito contempla leituras aos 5, 10, 15, 30 e 90 minutos e ainda às 3, 6, 8, 12, 24, 48 e 72 horas, contabilizadas a partir da colocação dos provetes em contacto com a água (contudo este poderá ser prolongado para além da última leitura mencionada se a diferença entre valores sucessivos m_i e m_{i-1} for maior que 1%).

Previamente, para além da verificação da massa de cada um dos prismas secos, foi traçada uma linha a meio de cada face lateral e perpendicular à face que estará em contacto com a água, doravante denominada por base, para posterior verificação da altura da ascensão capilar.

Iniciou-se a operação de acordo com a norma adoptada: Após a remoção do provete do interior do equipamento, secou-se a água superficial com um pano húmido, analisando seguidamente a sua massa, com recurso a uma balança. Para completar o ensaio foi medida a altura da ascensão capilar, em cada uma das quatro faces laterais e perpendiculares à base do provete, no centro destas, minorando o erro, devido ao grau de subjectividade deste parâmetro, resultando como valor final a média aritmética das quatro alturas medidas. Este procedimento foi repetido para todos os prismas em seguida. Para cada uma das determinações de massa anteriormente realizadas, obteve-se a massa absorvida, dada pelo incremento de valor deste parâmetro, dividindo-a pela área da base do provete em contacto com água, sobejamente conhecida, através da seguinte equação:

$$m_i = \frac{m_2 - m_1}{A} \quad (MPa) \quad (12)$$

Sendo,

m_i – massa de água absorvida (Kg/m²);

m_1 – massa do provete seco no início do ensaio (Kg);

m_2 – massa do provete após um dado intervalo de tempo t_i (Kg).

A – área da base do provete (0,04 x 0,04 = 0,0016m²).

Resulta do que se encontra supracitado, um gráfico que relaciona a quantidade de água absorvida por unidade de área (no eixo das ordenadas), com a raiz quadrada do tempo em minutos (no eixo das abcissas), obtendo-se deste a curva de absorção capilar expressa em $\text{Kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{1/2})$.

Foi ainda possível retirar a velocidade de absorção de água nos instantes iniciais, dada pelo coeficiente de absorção de água por capilaridade, que corresponde ao coeficiente angular (declive) do troço inicial do gráfico, em geral um segmento de recta que intersecta a origem do gráfico, e que une os pontos representativos das pesagens dos provetes realizadas aos 10 e 90 minutos, de acordo com a seguinte equação:

$$c = 0,1 \cdot (m_2 - m_1) (\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{min}^{1/2}) \quad (13)$$

Sendo,

c – coeficiente de absorção de água por capilaridade ($\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$);

m_1 – massa do provete ensaiado aos 10 minutos (Kg);

m_2 – massa do provete ensaiado aos 90 minutos (Kg).

O coeficiente de absorção de água por capilaridade médio foi obtido pela média aritmética dos valores individuais, correspondentes as amostras ensaiadas.

CAPITULO IV

RESULTADOS E ANÁLISE

4.1. Considerações Iniciais

Neste quarto capítulo, expõem-se os resultados obtidos nos ensaios efectuados durante a campanha experimental, explanados anteriormente. Simultaneamente são analisados os resultados de cada uma das experiências, sendo feitas observações comparativas entre as argamassas estudadas, na perspectiva de compreender melhor a actuação do processo de activação alcalina. O paralelismo realizado com a argamassa pozolânica permite compreender melhor o fenómeno de geopolimerização por diferenciação, relativamente às propriedades presentes neste estudo.

Os resultados obtidos no decorrer da campanha laboratorial são apresentados em tabelas e gráficos, de forma a poder elucidar melhor acerca do comportamento das argamassas, permitindo uma apreciação mais simples e eficaz no que concerne às características presentemente avaliadas, em cada ponto.

4.2. Caracterização no Estado Fresco

Com o intuito de analisar as diferenças entre uma argamassa activada alcalinamente e uma outra tradicional, executada com metacaulino e cal aérea hidratada no Laboratório de Materiais de Construção, e das quais existe algum conhecimento no manuseamento e respectiva produção, apresentam-se neste subcapítulo os resultados apurados acerca das pastas no estado fresco, conseguidos através dos ensaios de consistência por espalhamento, massa volúmica e teor de ar, apresentados em 3.4.3.

4.2.1. Consistência por Espalhamento

A activação alcalina do metacaulino com recurso a uma única substância reactiva como hidróxido de sódio, segundo alguma da bibliografia pesquisada, origina pastas muito plásticas e portanto pouco trabalháveis, devido à expectável elevada viscosidade do activador.^[2] Contudo, e de acordo com o procedimento explicado em 3.4.1., o activador

simples NaOH, usado com uma concentração molar igual a 15M, valor que até aqui tem demonstrado ser o melhor para a produção de argamassa activada alcalinamente, não suscitou fraca trabalhabilidade de qualquer uma das amassaduras de AGP elaboradas devido ao facto de a razão activador/ligante ter sido igual à unidade. Como se sabe com o aumento da fase líquida na mistura conseguem-se obter misturas mais plásticas, embora exista uma evolução das resistências mecânicas no sentido inverso da razão supracitada.

Como referido em 3.4.2., para se estabelecer uma comparação entre as argamassas ensaiadas, foi acertado o diâmetro da pasta fresca de ACM após ser submetida ao ensaio de determinação da consistência, através da adição de diferentes quantidades de água, até se atingir o valor de referência do diâmetro da argamassa fresca de AGP (185 ± 5 mm). A figura 4.1. ilustra os valores de consistência por espalhamento obtidos para a argamassa de referência AGP, e daqueles que foram obtidos com a ACM para diferentes quantidades de água

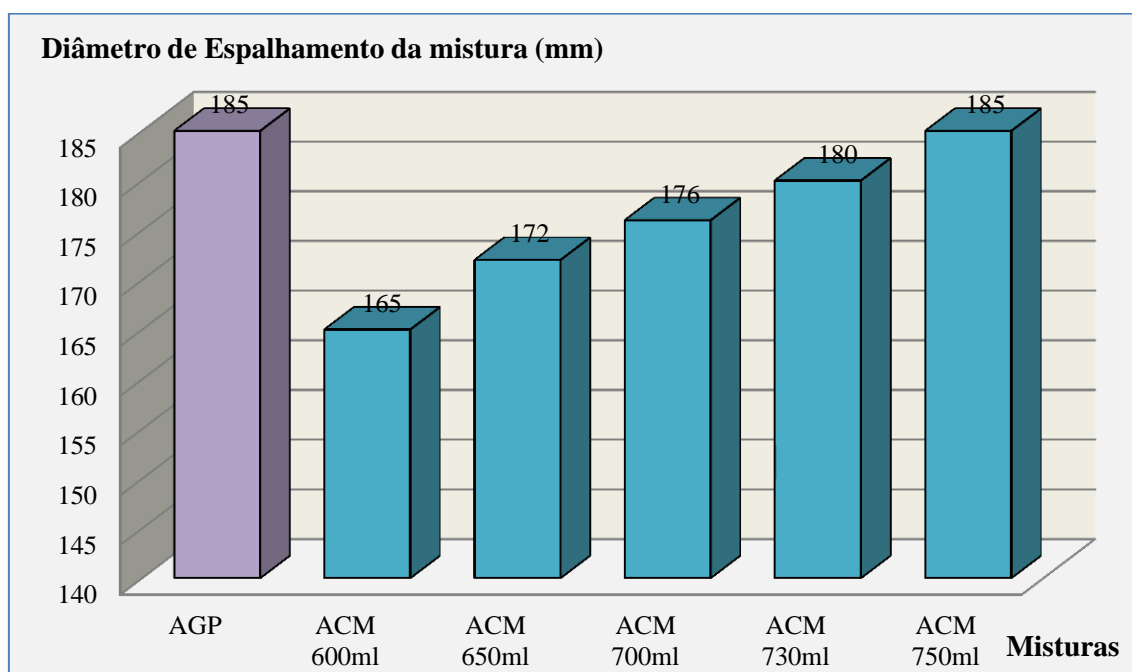


Figura 4.1. – Diâmetros de espalhamento em milímetros da AGP, e das misturas frescas de ACM testadas com diferentes quantidades de água.

Analisando o gráfico ilustrado na figura acima, de forma expectável observa-se que a trabalhabilidade da ACM aumenta à medida que se adiciona mais água destilada à mistura, na mesma proporção que se aumenta a fluidez da pasta fresca, verificando-se que para obter o diâmetro de espalhamento da argamassa AGP, é necessário adicionar 750ml de água, a uma mistura de 400g de cal, 800g de metacaulino e 3600g de areia. A adição de água iniciou-se com uma razão água/ligante igual a 0,500ml/g, acabando por se atingir um valor de 0,625ml/g, que conduziu à obtenção de uma pasta com consistência final de aspecto homogéneo e coeso, apesar de menos compacta quando comparada com a pasta fresca activada alcalinamente.

4.2.2. Massa Volúmica

Seguidamente apresentam-se na Figura 4.2., as médias aritméticas das massas volúmicas das pastas frescas estudadas.

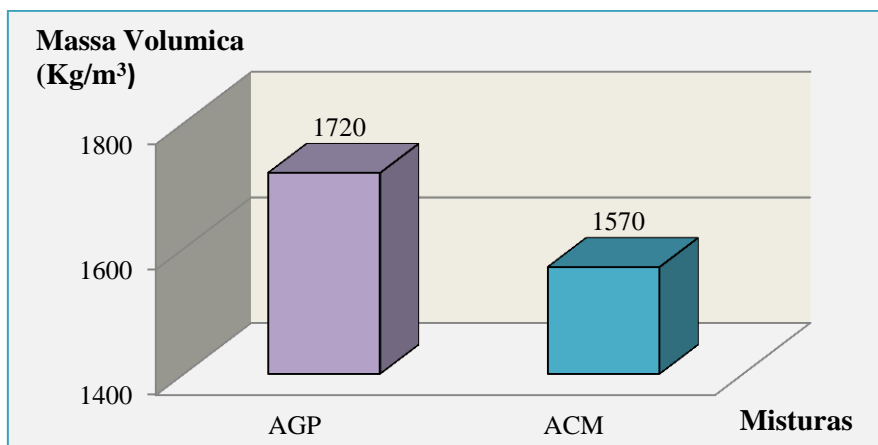


Figura 4.2. – Massas volúmicas em Kg/m³ da AGP e ACM.

Como se pode observar, a mistura com cal na sua composição e sem recurso a activação alcalina apresenta um menor valor de massa volúmica, quando comparado com o valor obtido pela argamassa geopolimérica. Este resultado deverá estar directamente relacionado com a maior porosidade da ACM, explicado pelo fenómeno de geopolimerização, que segundo os estudos de diversos investigadores ^[1, 7] origina um material de elevada compactidade.

4.2.3. Teor de Ar

Como referido em 2.4.3.3., este ensaio que pretende determinar o volume de ar contido nas misturas, pode ser relacionado com a massa volúmica de dado material. Seguidamente apresenta-se um gráfico com os registos do teor em ar efectuados para cada argamassa.

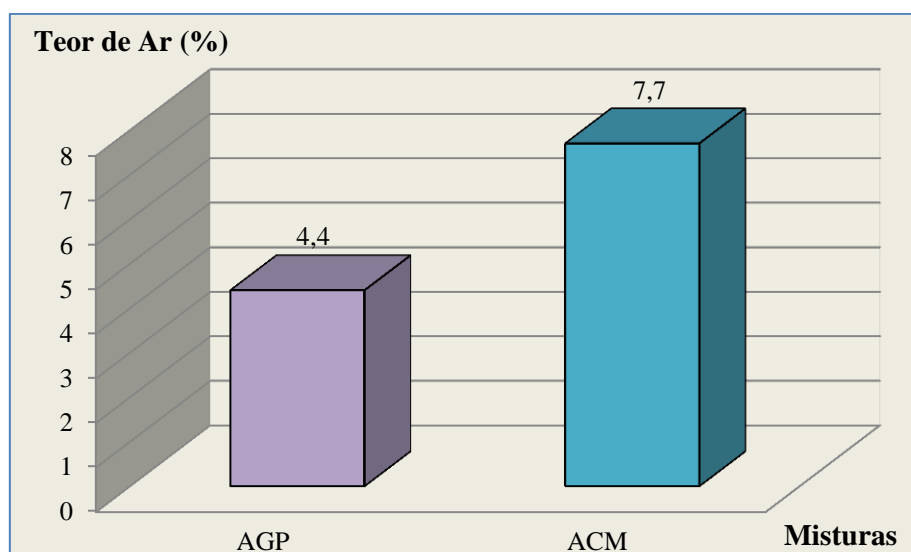


Figura 4.3. – Teor de Ar (%) da AGP e ACM.

Comparando as duas argamassas produzidas durante esta campanha experimental, verifica-se que a mistura com menor massa volúmica apresenta um maior teor de ar. Relembrando ainda que durante o processo de mistura e produção das argamassas, após o acerto das condições de trabalhabilidade destas, a ACM revelava-se ser aparentemente mais seca, com um menor plasticidade e menor consistência. Características que parecem agora ser explicadas pela existência de maiores espaços vazios entre partículas, e comprovada pela maior dificuldade na obtenção da homogeneidade desejada da pasta, antes do processo de moldagem.

O aumento dos espaços vazios entre partículas pode ser explicado tanto pela existência de dois materiais ligantes, com dimensões diferentes entre partículas, por oposição à utilização exclusivamente de metacaulino na argamassa activada alcalinamente, como único material ligante. Como talvez, pela própria reacção de geopolimerização, que

como foi referido anteriormente, permite que ao invés do ligante se colar ao material pétreo (como acontece nas ligações entre os materiais constituintes de argamassas à base de cal e cimento), se combine com estes quimicamente, originando um material mais homogéneo e compacto.

A melhoria da compacidade da pasta geopolimérica, com consequente eficiência da expulsão da fase gasosa por comparação com a ACM, é passível de ser comparada através da posterior análise dos ensaios de caracterização no estado endurecido, onde tanto ao nível das resistências mecânicas, como da absorção de água por capilaridade, é possível verificar qual o material mais poroso e consequentemente, com menor durabilidade.

4.3. Caracterização no Estado Endurecido

Neste subcapítulo apresentam-se os resultados obtidos na caracterização das argamassas fabricadas durante a campanha experimental, no estado endurecido, enunciadas anteriormente.

4.3.1. Resistência à Flexão e à Compressão

Os ensaios de resistências mecânicas das argamassas no estado endurecido medem a capacidade das amostras prismáticas suportarem os esforços mecânicos que sobre elas actuam. A caracterização das resistências mecânicas à compressão e à flexão foi efectuada aos 3, 7 e 28 dias de idade de hidratação, contabilizados a partir do dia produção da pasta fresca.

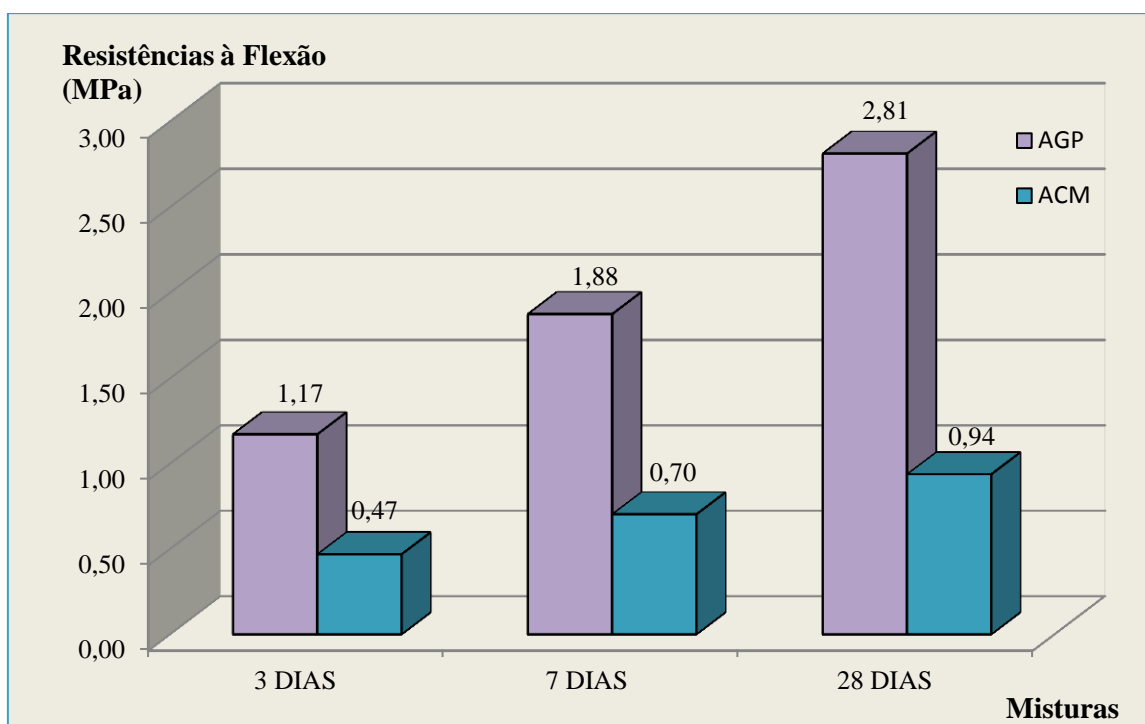


Figura 4.4. – Resistências à Flexão (MPa) da AGP e da ACM.

Como se pode verificar, de acordo com o gráfico anteriormente ilustrado, tal como seria de esperar os valores de resistência mecânica da ACM são menores que aqueles apresentados pela AGP. No entanto e apesar de para qualquer um dos objectos em estudo nesta dissertação, se comprovar a existência de uma evolução das resistências no sentido do aumento da idade de hidratação, os valores obtidos pela argamassa geopolimérica são bastante inferiores àqueles obtidos por outros investigadores em seus estudos ^[2], nos quais para as respectivas idades de 7 e 28 dias se obtiveram os valores 2,27MPa e 3,55MPa para a mesma concentração de activador e razão activador/ligante. Por comparação com os valores supracitados, o ganho de resistência à flexão da argamassa activada alcalinamente durante esta campanha experimental, foi inferior a aproximadamente 20% para ambas as idades mencionadas.

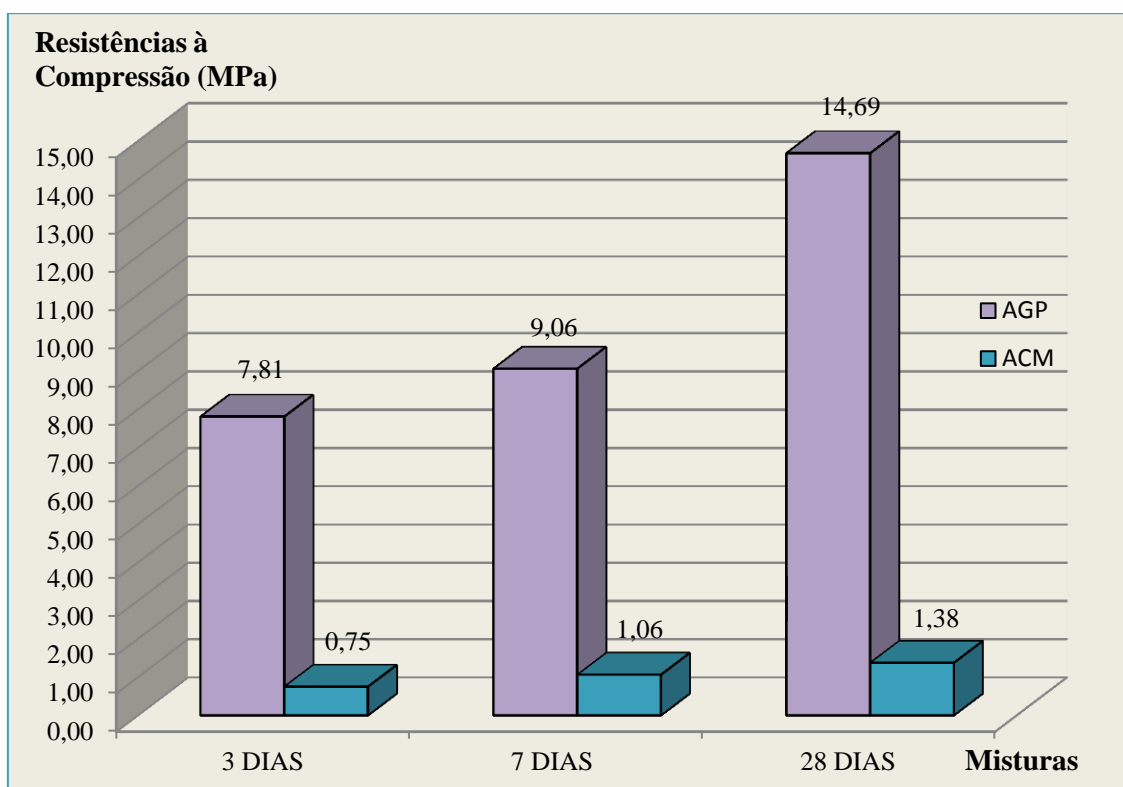


Figura 4.5. – Resistências à Compressão (MPa) da AGP e da ACM.

Analogamente ao que foi referido na análise dos resultados originados aquando da actuação de esforços de flexão sobre os provetes é possível identificar uma maior resistência à compressão da argamassa geopolimérica por comparação com aquele valor apresentado pela ACM, sendo estes resultados, expectáveis.

No que concerne aos resultados obtidos para as resistências mecânicas desta última, verifica-se que estes foram bastante idênticos aos de outros estudos ^[31], apresentando porém valores ligeiramente acima neste trabalho, devido provavelmente à maior percentagem de metacaulino usado como ligante. Relativamente aos resultados obtidos para as resistências à compressão da AGP, poderá dizer-se que estes foram inferiores àqueles alcançados durante a campanha experimental levado a cabo em Teixeira Pinto, A. (2004), utilizando a mesma concentração de activador alcalino simples, constituído por uma só entidade química, e a mesma relação activador/ligante. Segundo este estudo ^[2], as resistências à compressão simples situaram-se em 10,29MPa e 18,86MPa para as idades de 7 e 28 dias, valores com um ganho de resistência superiores em 10 e 20%, relativamente àqueles obtidos durante as experiências realizadas no LabMat do ISEL.

Relacionando os valores apresentados em Teixeira Pinto, A. (2004) para a composição da argamassa geopolimérica aqui analisada, enunciam-se resultados ligeiramente inferiores no presente estudo, mas idênticos relativamente à evolução no tempo e à taxa de crescimento das resistências iniciais, devido provavelmente à impossibilidade da adequação prévia da quantidade de sílica reactiva fornecida pelo metacaulino, como realizado no trabalho aqui referido, possível apenas após o estudo da composição mineralógica do material percussor. Tendo em conta que a razão activador/ligante e a concentração do activador utilizadas foram iguais entre ambos os estudos, descarta-se à partida alguma falha na reacção devido à participação da solução de hidróxido de sódio.

Ainda de acordo com o mesmo autor, a reacção de activação alcalina do metacaulino com recurso à solução básica de hidróxido de sódio com uma concentração molar igual a 15M, numa razão activador/ligante igual à unidade, utilizada durante esta campanha experimental, origina resultados inferiores àqueles que utilizam misturas com menores quantidades de activador, apresentando todavia menor trabalhabilidade, característica que como foi dito anteriormente, teve uma elevada importância na escolha das dosagens dos materiais utilizados neste trabalho. É assim expectável que as resistências mecânicas cresçam caso fosse escolhida uma razão activador/ligante menor, embora em termos práticos a capacidade de homogeneização da pasta pudesse vir a ser bastante afectada.

4.3.2. Retracção

Seguidamente apresenta-se a análise de estabilidade dimensional, evidenciada entre outras pelo fenómeno de retracção total. Após a cura dos provetes de AGP ao fim de 6h em estufa e de ACM ao fim de 72h à temperatura ambiente $20\pm 1^\circ\text{C}$, foi medido o valor inicial da retracção. Seguidamente apresenta-se um gráfico que mostra a evolução ao longo de aproximadamente um mês da retracção dos prismas das argamassas produzidas para este trabalho.

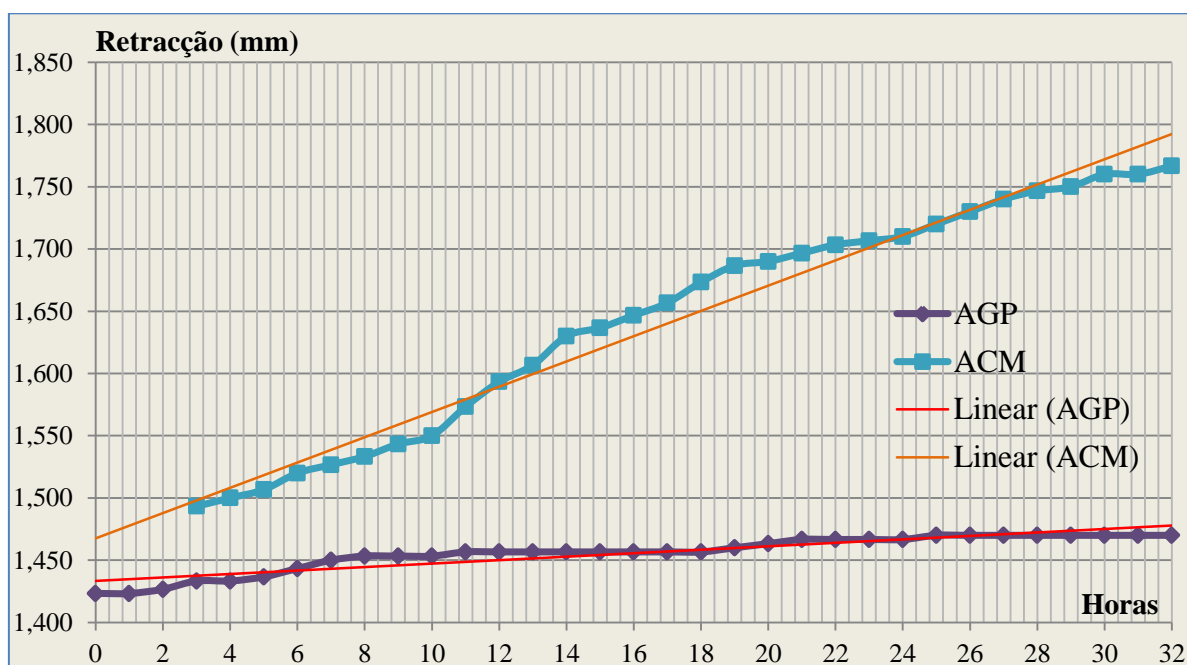


Figura 4.6. – Retracções totais em milímetros, da argamassa de referência AGP e da ACM.

Analisando com atenção o gráfico acima ilustrado, numa primeira fase, verifica-se que o dia zero para cada uma das argamassas é distinto, derivado do intervalo de tempo necessário para cada uma delas completar o seu processo de cura. Importa ainda referir, que os valores de retracção durante os dias não úteis foram estimados, dada a impossibilidade de ensaiar nestes dias, sendo necessário recorrer a este processo para que as curvas não apresentassem descontinuidades. Contudo, os valores lidos e estimados apresentam a maior coesão possível, não existindo disparidades relevantes, como é possível verificar da tabela de leituras disponível no Anexo A.1, onde os valores estimados se encontram a cinzento.

Para além das curvas da evolução da retracção ao longo do tempo, estão representadas as linhas de tendência, e as respectivas expressões das equações, que correspondem à correlação linear entre os centímetros retraídos e os dias contabilizados. Evidencia-se o excelente ajuste linear em ambas as amostras, dado por $R^2 > 0,70$, verificando-se em ambas um aumento linear, com o passar do tempo, sendo contudo inferior no caso da argamassa AGP por comparação com a argamassa ACM.

Após o processo de cura a que as amostras foram submetidas, parte da fase líquida da pasta fresca desapareceu, sendo esta a razão pela qual a retracção dos provetes prismáticos começa acima do valor zero, iniciando-se no caso da argamassa activada alcalinamente nos 1,423 milímetros e no caso da argamassa tradicional constituída por cal e metacaulino nos 1,493 milímetros, observando-se assim uma diferença bastante pequena entre argamassas ($\Delta l = 0,07\text{mm}$), apesar dos diferentes períodos de tempo, e temperaturas a que estas estiveram submetidas durante o seu processo de cura. Todavia esta diferença irá aumentar para um valor aproximadamente quatro vezes superior ao referido anteriormente, atingindo $\Delta l = 0,297\text{mm}$, explicado pela maior retracção dos prismas de ACM, sendo o valor total deste parâmetro para esta última, igual a $\Delta l = 0,273\text{mm}$, por oposição a um reduzidíssimo valor de retracção da argamassa activada alcalinamente, da ordem dos $\Delta l = 0,047\text{mm}$.

A explicação para este facto está também relacionada com a ausência de tratamento térmico no caso da ACM e que resulta na ausência de completa desidratação da pasta fresca, permitindo que durante o período de tempo em que se efectuaram as leituras dos valores de retracção das argamassas, essa água desapareça gradualmente, levando o provete a retrair mais do que aquele que resulta do fabrico da pasta que foi activada alcalinamente.

Contudo os dados agora obtidos, vão ainda ao encontro dos resultados descritos aquando da execução do ensaio de teor de ar, evidenciado para já uma baixa porosidade da argamassa AGP, podendo ser relacionados em seguida com os valores obtidos do ensaio de absorção de água por capilaridade, permitindo retirar uma conclusão mais assertiva sobre este parâmetro.

4.3.3. Absorção de Água por Capilaridade

No que concerne ao ensaio de absorção de água por capilaridade, realizado segundo as normas referidas em 2.4.5.3., os resultados obtidos para as argamassas AGP e ACM, aqui estudadas são apresentados nos quadros abaixo, onde a massa média (g) dos três provetes secos da primeira é igual a 535,08g e a massa média (g) dos outros três prismas, de argamassa pozolânica, é igual a 369,22g, sendo a área de contacto de todos os prismas com a água igual a 16,00cm².

Apresentam-se ainda os gráficos com as curvas médias de absorção de água por capilaridade e as curvas de ascensão média da franja líquida, obtidos para as duas argamassas, aquando das leituras aos 5, 10, 15, 30 e 90 minutos e ainda às 3, 6, 8, 12, 24, 48 e 72 horas, contabilizadas a partir da colocação dos provetes em contacto com a água, pretendendo desta forma tecer algumas considerações acerca da durabilidade das duas amostras em estudo, uma vez que uma argamassa que apresente menor coeficiente de absorção por capilaridade está, à partida, menos susceptível a fenómenos que afectem a resistência mecânica dos materiais.

Quadro 4.1. – Resultados do ensaio da argamassa AGP à absorção de água por capilaridade.

t (min)	t ^{1/2} (min)	AGP 1 (g)	AGP 2 (g)	AGP 3 (g)	AGP Média (g)	ΔM _{AGP} / S
0	0.0000	536.34	532.49	536.41	535.08	0.0000
5	2.2361	536.76	532.67	536.63	535.35	0.0171
10	3.1623	536.93	532.79	536.86	535.53	0.0279
15	3.8730	537.57	532.90	538.22	536.23	0.0719
30	5.4772	538.36	532.98	538.59	536.64	0.0977
60	7.7460	539.85	534.81	540.67	538.44	0.2102
90	9.4868	541.69	535.23	541.74	539.55	0.2796
180	13.4164	544.11	538.08	543.27	541.82	0.4213
360	18.9737	546.24	540.58	546.07	544.30	0.5760
480	21.9089	546.89	541.28	546.99	545.05	0.6233
720	26.8328	545.97	540.93	544.89	543.93	0.5531
1140	33.7639	542.86	538.74	544.01	541.87	0.4244
2880	53.6656	540.55	536.79	541.98	539.77	0.2933
4320	65.7267	538.63	534.88	539.46	537.66	0.1610

Quadro 4.2. – Resultados do ensaio da argamassa ACM à absorção de água por capilaridade.

t (min)	t ^{1/2} (min)	ACM 1 (g)	ACM 2 (g)	ACM 3 (g)	ACM Média (g)	ΔM _{ACM} / S
0	0.0000	372.89	368.99	365.78	369.22	0.0000
5	2.2361	375.58	372.76	369.29	372.54	0.2077
10	3.1623	377.26	374.48	370.42	374.05	0.3021
15	3.8730	378.84	375.22	372.71	375.59	0.3981
30	5.4772	380.25	375.91	372.97	376.38	0.4473
60	7.7460	381.73	377.95	375.45	378.38	0.5723
90	9.4868	383.92	379.54	375.86	379.77	0.6596
180	13.4164	385.21	381.29	377.96	381.49	0.7667
360	18.9737	386.93	383.08	378.90	382.97	0.8594
480	21.9089	388.55	385.96	379.79	384.77	0.9717
720	26.8328	390.43	387.18	380.56	386.06	1.0523
1140	33.7639	392.26	389.33	382.49	388.03	1.1754
2880	53.6656	397.02	392.96	383.87	391.28	1.3790
4320	65.7267	406.53	397.82	391.04	398.46	1.8277

Em baixo, o gráfico relaciona as curvas representativas da variação da quantidade de água absorvida por unidade de área, com a raiz quadrada do tempo decorrido durante a absorção durante os 90 minutos iniciais, dando-nos desta forma os coeficientes de capilaridade médios, e clarificando acerca da velocidade com que a absorção de água no intervalo de tempo supracitado se processa.

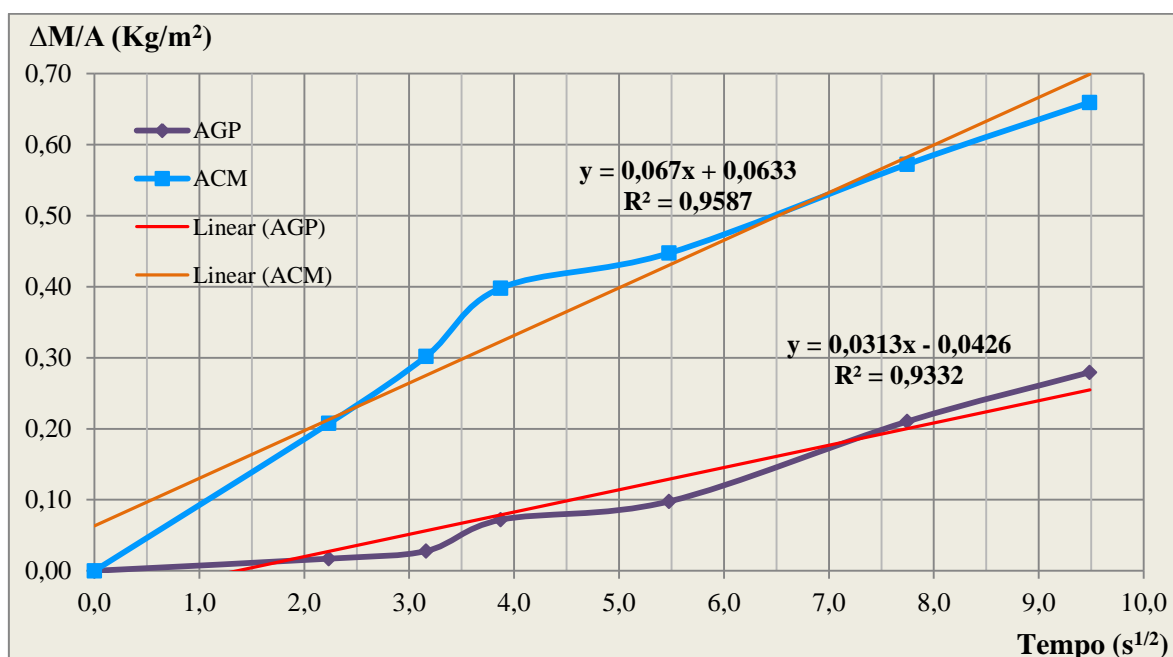


Figura 4.7. – Curva média de absorção de água por capilaridade dada em Kg/(m².min^{1/2}), determinada nos prismas das AGP e ACM, ao longo de um período de tempo total de 90 minutos.

As rectas de ajustamento às curvas da ACM e da AGP, respectivamente a laranja e a vermelho, permitem obter elevados coeficientes de correlação e o declive de cada uma das rectas, dando-nos este último parâmetro o coeficiente de absorção capilar em g/cm^2 . Relativamente ao coeficiente de correlação da AGP este é de 93,32% e a recta de ajustamento tem por equação $y = 0,0313x - 0,0426$, sendo o coeficiente de absorção capilar dado por $0,0313 \text{ g}/\text{cm}^2$ (coeficiente angular da recta de ajustamento). Quanto à ACM, o coeficiente de correlação é de 95,87% e a equação da recta de ajustamento é dada por $y = 0,0670x + 0,0633$, tendo o coeficiente de absorção capilar neste caso o valor de $0,0670 \text{ g}/\text{cm}^2$, superior a duas vezes o mesmo coeficiente, para a absorção capilar de água pelos prismas da AGP.

Relacionando agora os valores do coeficiente de absorção de capilar das duas argamassas produzidas durante esta campanha experimental, obtém-se o seguinte gráfico:

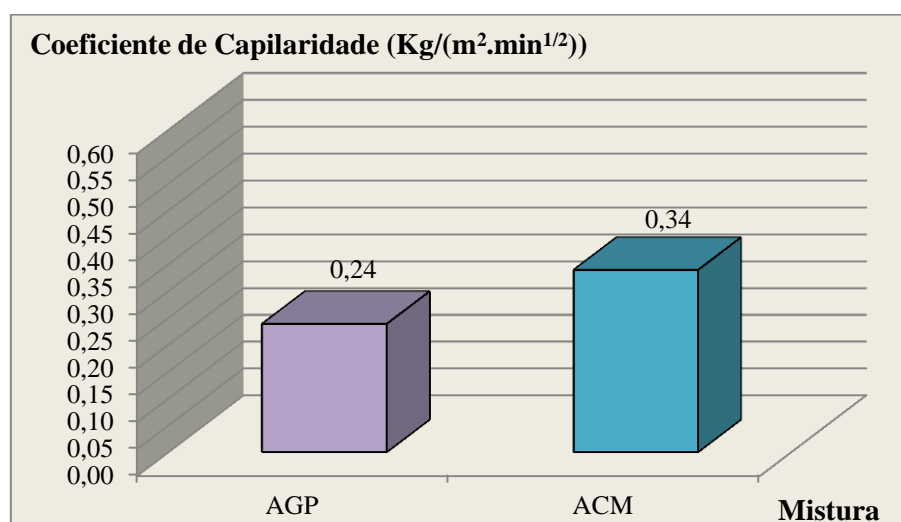


Figura 4.8. – Coeficiente de Capilaridade Média ($\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2})$) das argamassas geopolimérica e ACM.

É possível verificar do gráfico acima ilustrado, que a AGP assume um comportamento melhor que o provete de argamassa produzida com cal e metacaulino e sem activação alcalina, possuindo um coeficiente de absorção capilar mais reduzido, explicado pela estrutura microporosa deste último material, com maior teor em ar na mistura e consequentemente menor compacidade, levando a que os espaços intersticiais na sua estrutura sejam facilmente ocupados por moléculas de água.

Relativamente às curvas médias de absorção capilar até a um máximo de 72h, em que ambas as amostras das argamassas estiveram em contacto com uma fina película de água ($5\pm 1\text{mm}$), obteve-se o seguinte gráfico:

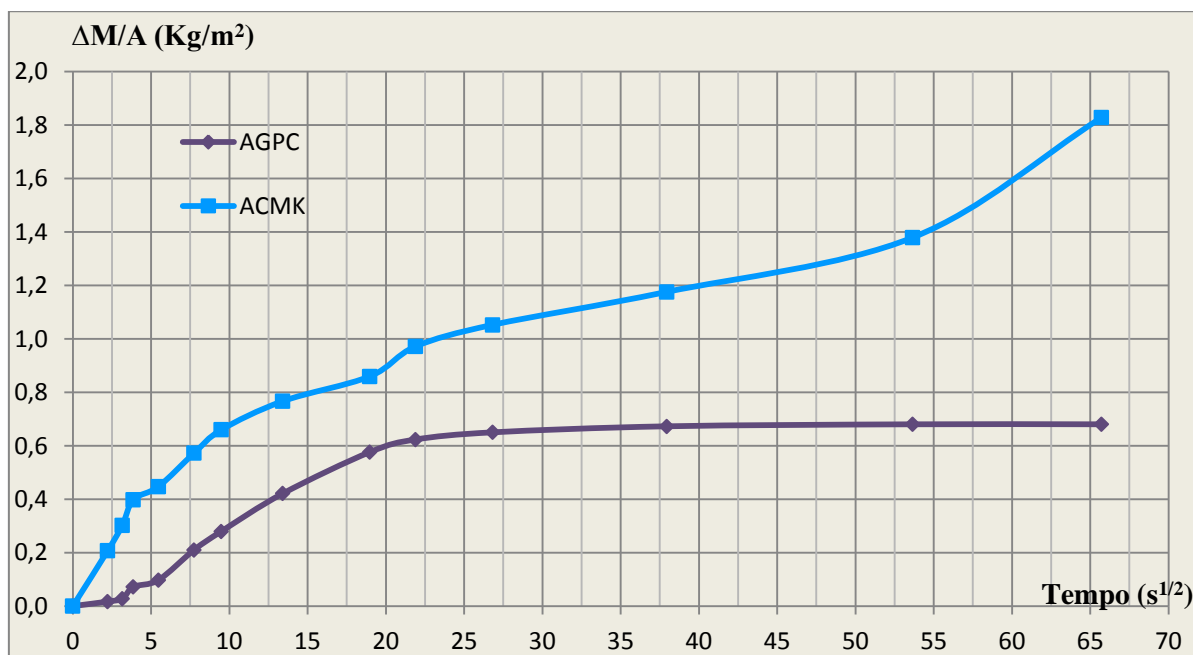


Figura 4.9. – Curva média de absorção de água por capilaridade dada em $\text{Kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{1/2})$, determinada nos prismas das AGP e ACM, ao longo de um período de tempo total de 72 horas.

Evidencia-se o comportamento díspar entre estas duas argamassas, não só por uma taxa inferior de absorção capilar nos primeiros 90 minutos iniciais, em que a absorção no ponto mais alto da curva média da AGP é uma vez e meia inferior à absorção média dos provetes prismáticos de ACM para o mesmo instante, como pela evolução da curva média de absorção capilar ao longo das 72 horas.

Como se pode notar a evolução média de ambas as amostras é bem diferente a partir das 8h em contacto com a água, possuindo ambos os segmentos de recta declives diferentes (Figura 4.9.).

No caso da ACM, apesar da absorção de água por capilaridade se fazer a um ritmo inferior aos instantes iniciais, em que a velocidade de absorção dada pelo coeficiente de absorção média assume assim um valor cerca de quatro vezes inferior à velocidade de absorção inicial, esta contínua a ser crescente no tempo.

Por fim, relativamente à ascensão da franja líquida média de ambas as argamassas nas primeiras 8 horas, evidencia-se um comportamento oposto àquele que foi anteriormente referido, e em que as amostras de argamassa geopolimérica absorviam a uma menor velocidade que os provetes prismáticos de ACM.

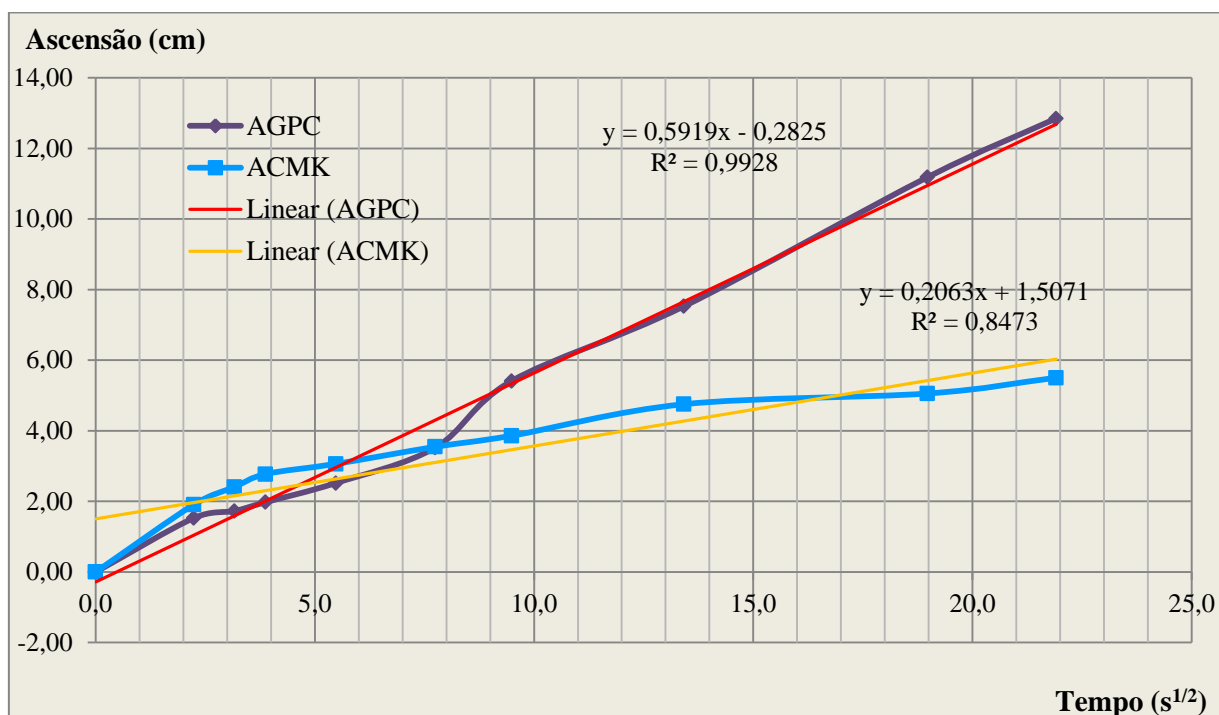


Figura 4.10. – Curvas de ascensão média da franja líquida (centímetros) determinada nos prismas da AGP e da ACM, ao longo de um período de tempo total de 8 horas.

Como é possível averiguar através da análise do gráfico acima ilustrado, nos 60 minutos iniciais do ensaio de absorção de água por capilaridade o corpo de prova da ACM, apresenta um maior valor de ascensão média da franja líquida, por comparação com a argamassa activada alcalinamente. Contudo após este período de tempo, a ascensão capilar da AGP faz-se de tal forma mais rápida, que ao fim das referidas 8 horas, o provete de argamassa geopolimérica encontra-se três vezes mais molhado que o provete de argamassa pozolânicas, constituída por metacaulino e cal aérea hidratada.

Conclusões Parciais relativas à Campanha Experimental

Da campanha experimental levada a cabo resulta a confirmação de que o processo de activação alcalina de um metacaulino, não requer tecnologia de ponta, altamente sofisticada e dispendiosa. No entanto, para que os valores de resistência mecânica apresentados se aproximem daqueles obtidos por outros investigadores [2, 3, 4] é fundamental conhecer-se a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do metacaulino através da análise química da composição mineralógica por fluorescência de raios X ou absorção atómica, procedendo posteriormente às devidas correcções molares de acordo com Davidovits, J., (1994).

Em outros estudos [2, 20, 21], após a cura à temperatura ambiente identificaram-se à superfície nas faces dos provetes de argamassa ou betão geopolimérico, sais brancos que se julgam ser carbonato de sódio. Durante esta campanha experimental, ao fim de sete dias após a cura, apenas alguns provetes apresentavam reduzida quantidade destes sais.

Segundo Teixeira Pinto, A., (2004), a ocorrência do fenómeno pode estar relacionada com a sobredosagem de activador na mistura, uma vez que a presença do ião de sódio em excesso (originando um ambiente excessivamente alcalino), tem como resultado a não retenção eléctrica deste elemento na estrutura do alumino-silicato (necessário para compensar o déficite de cargas do anião tetraédrico AlO_4), estando livre para poder reagir com as substâncias gasosas do meio ambiente. [2] Este aspecto, talvez um dos mais delicados e menos bem estudados do processo de activação alcalina, leva a que deva existir grande cuidado na utilização de activador (ou na sua concentração) para que o rácio Al/Na não seja superior a 1.

Tendo em conta a razão activador/metacaulino utilizada nesta campanha experimental, igualmente estudada por aquele autor [2], a saída de água carregada de catiões de sódio como consequência da não efectivação da reacção de activação alcalina, explica assim as menores resistências mecânicas atingidas por aquele investigador, para maiores quantidades de activador na mistura.

Conclui-se assim que as fracas resistências mecânicas atingidas durante esta campanha experimental estão relacionadas não só com a ausência de silicato de sódio como um dos intervenientes da reacção de activação alcalina, como poderão estar com a razão activador/ligante. Ainda assim os resultados atingidos, apesar de bastante inferiores aos de outras investigações ^[1, 3, 13], estão em sintonia com aqueles obtidos por Teixeira Pinto, A. (2004) utilizando hidróxido de sódio com concentração molar igual a 15M, como activador alcalino simples, e razão activador/ligante igual à unidade.

Todavia, tendo em conta a informação exposta na Figura 2.8., ilustrada no segundo capítulo deste trabalho, e proposta por Davidovits ^[52] para razões Si:Al baixas (da ordem de 2:1), sem intervenção tecnológica importante, são obtidas nos materiais activados alcalinamente, estruturas tridimensionais semelhantes aos zeólitos naturais, que favorecem a obtenção de altas resistências mecânicas, típicas dos ligantes dos materiais de construção. Ora de acordo com a composição química fornecida pela empresa Fradical (Anexo A.2.), o valor médio para esta razão situa-se exactamente em 2:1, relação sobredita como ideal para a obtenção de boas resistências mecânicas em materiais cimentícios activados alcalinamente, e que foi aqui testada.

Contudo, uma vez mais, devido à menor exactidão dos dados fornecidos recomenda-se que previamente ao fabrico de AGP seja, se possível, aprofundado o conhecimento das características físicas e químicas do precursor geopolimérico escolhido, através da realização da análise química da composição mineralógica por fluorescência de raios X ou absorção atómica, visando assim, em caso de necessidade, a correcção da percentagem de sílica reactiva disponível, seja por via da adição de silicato de sódio, ou por adição de pó de vidro, não limitando desta forma o campo de acção da reacção de activação alcalina apenas ao metacaulino.

Relativamente às características físicas, a maior compacidade verificada na argamassa AGP relativamente à ACM (propriedade muito relevante nos materiais à base de CPN em termos de garantia de elevados níveis de resistência mecânica), evidenciadas pelo menor teor de ar da pasta fresca, menor absorção de água por capilaridade, e menor retracção dos provetes prismáticos, não se assume como decisiva nos ligantes activados

alcalinamente, tendo em conta que a reacção de geopolimerização conduz, apesar de forma mais lenta, a ligações de ordem química entre a pasta e os agregados, situação que não ocorre nos ligantes hidráulicos à base de cimento, em que o ligante actua como cola, enrijecendo o esqueleto pétreo, sem contudo reagir com os agregados, obrigando a que uma elevada compacidade seja um factor primordial.

Ainda no que concerne à absorção de água por capilaridade, como se previa, a argamassa activada alcalinamente apresenta melhores resultados quando comparada com a ACM, possuindo menor coeficiente de absorção de água e menores diferenciais entre a massa média dos provetes saturados e dos provetes secos, contabilizada no período de tempo em que o nível de saturação da amostra era mais elevado para a argamassa geopolimérica (8 horas). Contudo quando comparada com uma argamassa tradicional à base de CPN, as argamassas geopoliméricas apresentam piores resultados, devido à macro porosidade característica da estrutura química dos zeólitos, referida no Capítulo II, e que permite que os espaços intersticiais da sua estrutura sejam facilmente ocupados por grandes moléculas como a água. Todavia, o carácter amorfo dos geopolímeros, resultante de um processo reactivo bem mais célere do que aquele que ocorre nos minerais naturais sobreditos, tem como consequência uma diminuição do tamanho dos vazios intermoleculares, prevendo-se uma permeabilidade destes materiais menor do que a que ocorre na natureza.

CAPITULO V

CONCLUSÕES

5.1. Conclusões

Em matéria de dispêndio de energia e emissão de anidrido carbónico, poderá afirmar-se que os materiais geopoliméricos apresentam um consumo de energia cerca de 50% inferior aos betões tradicionais constituídos por cimento CEM II com desempenho mecânico equivalente, sendo ainda o valor das emissões de dióxido de carbono associadas aos primeiros e cerca de 75% inferior ao dos materiais tradicionais comparados neste estudo. Concluindo assim, em linha com outros estudos ^[1, 31, 32] que os materiais activados alcalinamente apresentam-se como uma alternativa a ser considerada, na produção de materiais de construção de menor impacto ambiental. ^[5]

No entanto, apesar do valor das emissões de dióxido de carbono dos betões geopoliméricos serem 3,6 vezes inferiores às de um betão tradicional “melhorado”, será necessário no contexto da economia do carbono imputar às indústrias e materiais poluentes penalizações inequívocas que façam influenciar a competitividade dos betões executados com cimento Portland, face aos seus equivalentes de matriz geopolimérica, uma vez que os ligantes menos poluentes apresentam um valor no custo das matérias-primas duas a três vezes superior ao dos ligantes tradicionais, mostrando que por agora o cimento Portland não perderá a sua competitividade. ^[47]

Contudo, tendo em conta as notórias características resistentes dos betões geopoliméricos, ^[2] a utilização destes como betões de resistências superiores às resistências convencionais, permitem consideráveis reduções do consumo de aço e do próprio consumo de betão por redução da secção. Todavia a procura no mercado por betão pronto com classe de resistência superior a 35MPa é da ordem dos 10%, constituindo o uso generalizado de classes de resistência reduzidas, uma barreira aos betões de alto desempenho, não se traduzindo assim em vantagem alguma a utilização de betões activados alcalinamente no mercado de betão pronto. ^[47]

Prevendo talvez um maior interesse destes para a pré-fabricação de peças de betão de alta resistência e durabilidade ^[11] refere-se ainda como limitação na industrialização de betões activados alcalinamente, a ausência de normalização, importante até mesmo para garantir a segurança dos envolvidos no processo de fabrico, uma vez que as

soluções utilizadas para o processo de geopolimerização são altamente alcalinas, e portanto podem provocar queimaduras, enquanto o betão se encontra no estado fresco. Para além de que a ausência de normas de utilização irá impedir que o mercado utilize o produto, ainda que as pesquisas efectuadas até à data mostrem que este é tecnicamente viável. ^[5]

Importa ainda referir que não foram contabilizados a favor dos betões geopoliméricos, as características relativas à vida útil muito mais longa apresentada por estes e o facto de permitirem a colocação das estruturas em serviço muito mais cedo, reduzindo assim de forma substancial o prazo de conclusão das obras e o valor monetário que a estas está inerente. Acrescenta-se ainda o facto de estes poderem ser constituídos por resíduos, permitindo poupanças nas taxas de deposição em aterros, cujo custo é tendencialmente crescente. ^[1, 47]

Por fim, resta salientar que existe um grande caminho a ser percorrido, tanto no que diz respeito à penalização das emissões de dióxido de carbono, como na execução de normalização para os betões geopoliméricos, para que estes “novos” ligantes possam substituir (ainda que em parte), o cimento Portland na produção de betões, mesmo que as valências destes relativamente às características resistentes e de durabilidade sejam bastante superiores à de outros betões e que a sua análise do ciclo de vida exponha o grande potencial destes materiais para a redução do impacto ambiental da indústria cimenteira.

Relativamente à campanha laboratorial, conclui-se que as fracas resistências mecânicas obtidas, apesar de em linha com Teixeira Pinto, A. ^[2] para a mesma razão activador/ligante e concentração molar do reagente alcalino, são provenientes da ausência de correcção das razões molares definidas por Davidovits, J. ^[13] e apresentadas no Quadro 1.1., especificamente da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do metacaulino através da análise química da composição mineralógica por fluorescência de raios X. Como foi referido anteriormente, a reacção tendo por base um activador alcalino composto por silicato de sódio e hidróxido de sódio é mais rápida e completa que a de um activador simples devido à quantidade de sílica solubilizada, disponível para reacção com o alumínio tetraédrico do precursor geopolimérico.

5.2. Desenvolvimento Futuro

Relativamente ao potencial de industrialização dos betões geopoliméricos, refere-se o interesse em continuar a desenvolver algumas das investigações actuais acerca da questão dos activadores alcalinos, procurando melhorar o desempenho dos materiais referidos, não só em termos das suas propriedades físicas e químicas, como no que concerne aos custos destes através de melhorias no seu processo produtivo.

Para que sejam atingidas melhores resistências mecânicas nestes materiais, recomenda-se que em experiências posteriores, com recurso a uma solução básica de hidróxido de sódio com concentração de 15M, seja utilizada uma razão activador/metacaulino da ordem dos 0,85, como concluído em Teixeira Pinto, A. ^[2]. Para além da expectável melhoria dos resultados dos ensaios para determinação das resistências mecânicas ^[2], o tempo para completo endurecimento do material deverá baixar substancialmente., podendo ser inferior ao valor de 6h atingido com recurso a tratamento térmico, durante a realização deste estudo. Permitindo assim maior poupança de energia, e de quantidade total de activador, conduzido a um material final mais barato.

Importa ainda referir que uma menor razão entre estas duas substâncias afectará a trabalhabilidade do material, resultante de uma diminuição da fase líquida da mistura, prevendo a difícil obtenção de misturas compactas e homogéneas, caracterizadas por um reduzido número de vazios, pelo que se aconselha o maior rigor possível na produção das pastas frescas, bem como aquando da sua compactação nos moldes metálicos.

De acordo com diferentes autores ^[2, 26] as condições de cura são um dos factores mais importantes na elaboração de argamassas e betões activados alcalinamente, devendo estas ser cuidadosamente definidas *a priori* para a obtenção de materiais de elevado desempenho mecânico e de durabilidade. Assim sugere-se um estudo detalhado acerca do processo de cura de geopolímeros em ambiente seco e em ambiente húmido, recomendando-se a produção de um corpo de prova sujeito a uma fase de pré-cura, em uma atmosfera com uma humidade relativa de 95% e à temperatura ambiente $20\pm 1^{\circ}\text{C}$, antes da cura total em estufa à temperatura de $60-65^{\circ}\text{C}$, comparando posteriormente as suas características resistentes com outras argamassas.

Um outro tema interessante a desenvolver poderá ser a activação alcalina de escórias de alto-forno e de cinzas volantes, materiais reconhecidos por originarem produtos finais formados durante a presa do CPN, como os C-S-H, e comparar com a argamassa AGP ao nível da retracção, absorção de água por capilaridade e resistências mecânicas finais, utilizando o mesmo activador simples alcalino, de igual concentração e com semelhante razão activador/ligante. As diferenças obtidas entre estes três parâmetros, posteriormente analisadas com o desempenho ambiental de ambas as argamassas, darão origem a conclusões acerca do potencial do produto final, relacionando a presença ou não de algum cálcio, como um elemento químico que conduz a melhores resultados.

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] Torgal, F.P., Jalali, S. (2010). **“Cimento Portland Normal versus Ligantes Geopoliméricos: Durabilidade e Desempenho Ambiental”**, Teoria e Prática na Engenharia Civil, nº 15, pp. 1-9.
- [2] Teixeira Pinto, A. (2004). **“Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino”**. Tese de Doutoramento, Escola de Engenharia, Universidade do Minho.
- [3] Osório, P. (2006). **“Concepção de um Saferoom Anti-Tornado em Betão Geopolimérico”**. Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia Civil, Universidade do Minho – Escola de Engenharia, Guimarães.
- [4] Torgal, F.P., Jalali, S. (2008). **“Considerações acerca da Pré-fabricação com Betões à base de Ligantes Geopoliméricos”**. Congresso Nacional da Pré-fabricação em Betão, Lisboa.
- [5] Borges, P. H. R., Lourenço, T. M. F., Foureaux, A. F. S., Pacheco, L. S. (2014). **“Estudo Comparativo da Análise do Ciclo de Vida de Concretos Geopoliméricos e de Concretos à base de Cimento Portland Composto (CP II)”**. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 14, n. 2, pp. 153-168. ISSN: 1678-8621.
- [6] Mehta, P.K. (1994). **“Mineral Admixtures for Concrete – An Overview of Recent Developments”**, Proceedings of an Engineering Foundation Conference, University of New Hampshire, ASCE, pp. 243-256.
- [7] Sampaio, J., Sousa Coutinho, J., Sampaio, M.N. (2000). **“Melhoria do Desempenho de Betões pelo Metacaulino”**, 43º Congresso Brasileiro do Concreto.
- [8] International Energy Agency (IEA), World Business Council for Sustainable Development (WBCSD) (2009). **“Cement Technology Roadmap 2009 – Carbon Emissions Reductions up to 2050”**.

- [9] Müller, N., Harnisch, J. (2008) ***“A Blueprint for a Climate Friendly Cement Industry”***. Report of the WWF - Lafarge Conservation Partnership, Switzerland.
- [10] Bosch, P.I., (2011). ***“Hormigón de Bajo Impacto Ambiental elaborado con Materiales Activados Alcalinamente para su uso en Firmes Compactados con Rodillo”***. Proyecto fin de Grado, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Edificación, Universidad Politécnica de Valencia, Espanha.
- [11] Torgal, F.P., Jalali, S. (2009). ***“Ligantes Geopoliméricos: Uma Alternativa ao Cimento Portland?”***, Revista Ingenium nº 114, pp. 66-68, ISSN 0870-5968.
- [12] Ali, M.B., Saidur, R., Hossain, M.S. (2011). ***“A Review on Emission Analysis in Cement Industries”***, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, Issue 5, pp. 2252-2261.
- [13] Davidovits, J. (1994). ***“Properties of Geopolymer Cements”***, Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev, Ukraine, pp. 131-149.
- [14] Henriques, V. (2011). ***“Impacte Ambiental de Estruturas de Edifícios – A Produção de CO₂”***, Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia Militar, Instituto Superior Técnico, Academia Militar, Lisboa. pp.34.
- [15] Teixeira Pinto, A., (2006). ***“Introdução ao Estudos dos Geopolímeros”***, Geo-Pol – Cimento Geopolimérico, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- [16] Sousa Coutinho, J. (2006). ***“Materiais de Construção 2, 1ª Parte - Ligantes e Caldas”***, Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

- [17] Fragata, A., *et al* (2007). "***Incorporação de Resíduos de Vidro em Argamassas de Revestimento: Avaliação da sua Influência nas Características da Argamassa***", 2º Congresso Nacional de Argamassas de Construção (APFAC), Lisboa
- [18] Swamy, R. N. (1986). "***Cement Replacing Materials***", Editor R. N. Swamy, Glasgow-Surrey University Press, Concrete Technology and Design Vol.3.
- [19] Teixeira Pinto, A. (2002). "***Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina (Geopolimerização)***". Construção Magazine nº3, pp. 16-22, ISSN 1645-1767.
- [20] C. G. S., Lira, B. S., Costa, D. L., Menezes, R. R., Neves, G. A. (2013). "***Activação Alcalina de Resíduos Minerias com NaOH***", Revista Electrónica de Materiais e Processos da Universidade Federal da Campina Grande, Brasil, V.8.2., 106-109, ISSN: 1809-8797.
- [21] Barbosa, V., Thaumaturgo, C., Mackenzie, K.J. (1999). "***Synthesis and Characterization of Sodium Poly(sialate) Inorganic Polymer Based on Alumina and Silica***". Proceedings of the Second International Conference Geopolymère '99, Saint Quentin, pp. 65-78.
- [22] Glukhovskiy, V. D. (1994). "***Ancient, Modern and Future Cements***", First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev State Technical University, pp. 1-8.
- [23] Davidovits, J. (2006). "***Chemical Structure and Applications***", Geopolymer Institute, [online], [Consultado em 28 de Abril de 2013]. Disponível em WWW:<URL: <http://www.geopolymer.org/science/chemical-structure-and-applications>>
- [24] Duxton, P., *et al* (2007). "***Geopolymer Technology: The Current State Of The Art***", Journal of Materials Science, Vol. 42, Issue 9, pp. 2917-2933, ISSN 1573-4803.

- [25] Mendonça, C. (2007). ***“Ativação Alcalina e Inertização de Resíduos Industriais”***, Dissertação para Obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro.
- [26] Severo, C. G. S., Bezerra, I. M. T., Costa, D. L., Menezes, R. R., Neves, G. A. (2013). ***“Características, Particularidades e Princípios Científicos dos Materiais Ativados Alcalinamente”***, Revista Electrónica de Materiais e Processos da Universidade Federal da Campina Grande, Brasil, V.8.2., 55-67, ISSN: 1809-8797.
- [27] Davidovits, J. (2005). ***“Geopolymer Chemistry and Sustainable Development Solutions”***, Institut Geopolymere, Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005, pp. 9-15, ISBN: 2951482000.
- [28] Granizo, M.L. (1998). ***“Activación Alcalina de Metacaolin: Desarrollo de Nuevos Materiales Cementantes”***, Tese de Doutoramento, Universidade Autónoma de Madrid, Espanha.
- [29] Cabral, V., (1997). ***“Fundamentos acerca dos «Minerais de Argila» na perspectiva de Engenharia de Solos”***, Texto provisório, Parte B, pp. 36, Apontamentos da Cadeira de Geologia da Engenharia, Secção de Geotecnia Geral, Departamento de Engenharia Civil, ISEL.
- [30] Gardolinski, J., (2005). ***“Interlayer Grafting And Delamination of Kaolinite”***. Doctoral Thesis, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Germany.
- [31] Torgal, F.P., Jalali, S., Castro-Gomes, J.P. (2005). ***“Cimento Portland Versus Ligantes Geopoliméricos: Considerações Económicas sobre as Implicações do Mercado do Carbono no Custo dos Betões”***. Conferência de Engenharia, Inovação e Desenvolvimento, Universidade da Beira Interior, Covilhã.

- [32] Davidovits, J. (2006). **“Geopolymer Cement for Mitigation of Global Warming”**, Geopolymer Institute, [online], [Consultado em 28 de Março de 2013]. Disponível em WWW:<URL:http://www.geopolymer.org/applications/global-warming>
- [33] Duxton, P. *et al* (2007). **“The Role of Inorganic Polymer Technology in the Development of «Green Concrete»”**. Cement and Concrete Research, Vol. 37, Issue 12, pp. 1590-1597, ISSN 0008-8846.
- [34] Torgal, F.P., Jalali, S. (2008). **“Contributos do Betão para a Sustentabilidade da Indústria da Construção”**. Revista de Betão Pronto, APEB, pp. 37-42.
- [35] Torgal, F.P., Jalali, S. (2007). **“Construção Sustentável. O caso dos materiais de construção”**. 3º Congresso Nacional de Construção, Universidade de Coimbra.
- [36] Barreto Santos, M., Brito, J. (2008). **“O Panorama Nacional das Reacções Álcalis- Sílica em Betões”**. Revista da Universidade do Minho nº32, pp. 57-71.
- [37] Figueiredo, C. (2011). **“O papel do Metacaulino na proteção do Betão contra a ação dos Cloretos”**. Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Aveiro.
- [38] Torgal, F.P., Jalali, S. (2009). **“Ligantes obtidos por Activação Alcalina”**, Universidade do Minho, Guimarães, pp. 150, ISBN: 978-989-95961-4-6
- [39] Krivenko, P., Guziy, S. (2007). **“Fire Resistant Alkaline Portland Cements”**, Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization, 3rd Conference, pp. 333-347, Prague.
- [40] Coelho, A., Jalali, S., Torgal, F. P. (2010). **“Desempenho Comparado entre Argamassas Comerciais para a Reabilitação e Argamassas de Cal Aérea e Metacaulino”**, 3º Congresso Nacional de Argamassas de Construção (APFAC – Associação Portuguesa dos Fabricantes de Argamassas de Construção), Lisboa.

- [41] Tavares, T. (2008). ***“Reacção Pozolânica de Metacaulinos e Diatomites em Argamassas de Reabilitação”***. Dissertação para Obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Aveiro.
- [42] EN 1015-3 (1999). ***“Methods of Test for Mortar Masonry – Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)”***. European Committee for Standardization (CEN).
- [43] Palomo, A., Grutzeck, M.W., Blanco, M.T. (1999). ***“Alkali-activated Fly Ashes: A Cement for the Future”***. Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 1323-1329.
- [44] EN 1015-2 (1999). ***“Methods of Test for Mortar Masonry – Part 2: Bulk Sampling of Mortars and Preparation of Test Mortars”***. European Committee for Standardization (CEN).
- [45] EN 1015-6 (1998). ***“Methods of Test for Mortar Masonry – Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar”***. European Committee for Standardization (CEN).
- [46] EN 1015-7 (1998). ***“Methods of Test for Mortar Masonry – Part 7: Determination of air content of fresh mortar”***. European Committee for Standardization (CEN).
- [47] Aires, C. (2005). ***“Betões de Elevado Desempenho com Elevado Volume de Cinzas Volantes”***. Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil, Revista Engenharia Civil nº 23, pp. 55-64, ISSN: 0873-1152.
- [48] Santos, C. C., Rodrigues, J. P. (2011). ***“O Efeito das Altas Temperaturas nas Propriedades Mecânicas Residuais do Betão”***. Universidade de Coimbra, Segundas Jornadas de Segurança aos Incêndios Urbanos.

[49] EN 1015-11 (1999). ***“Methods of Test for Mortar Mansonry – Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar”***. European Committee for Standardization (CEN).

[50] EN 1015-18 (2002). ***“Methods of Test for Mortar Mansonry – Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar”***. European Committee for Standardization (CEN).

[51] E 393 (1993). ***“Determinação da Absorção de Água por Capilaridade”***. Documentação Normativa – Especificação LNEC, pp. 1-2, ISBN 0870-8592.

[52] Davidovits, J. (1991). ***“Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials”***, Journal of Thermal Analysis, Vol. 37, pp. 1633-1656.

ANEXOS

ANEXO A.1.

RETRACÇÃO						
AGP						
Datas	Prov. 1 [cm]	Prov. 2 [cm]	Prov. 3 [cm]	Média [cm]	ΔL [cm]	$\Delta L/L$ [$\mu m/m$]
29-May	14.75	14.41	14.57	14.5767	1.423	0.0890
30-May	14.75	14.41	14.57	14.5767	1.423	0.0890
31-May	14.75	14.41	14.56	14.573	1.427	0.0892
03-Jun	14.74	14.40	14.56	14.567	1.433	0.0896
04-Jun	14.74	14.40	14.56	14.567	1.433	0.0896
05-Jun	14.74	14.40	14.55	14.563	1.437	0.0898
06-Jun	14.74	14.39	14.54	14.557	1.443	0.0902
07-Jun	14.73	14.38	14.54	14.550	1.450	0.0906
08-Jun	14.73	14.38	14.53	14.547	1.453	0.0908
09-Jun	14.73	14.38	14.53	14.547	1.453	0.0908
10-Jun	14.73	14.38	14.53	14.547	1.453	0.0908
11-Jun	14.73	14.38	14.52	14.543	1.457	0.0910
12-Jun	14.73	14.38	14.52	14.543	1.457	0.0910
13-Jun	14.73	14.38	14.52	14.543	1.457	0.0910
14-Jun	14.73	14.38	14.52	14.543	1.457	0.0910
15-Jun	14.73	14.38	14.52	14.543	1.457	0.0910
16-Jun	14.73	14.38	14.52	14.543	1.457	0.0910
17-Jun	14.73	14.38	14.52	14.543	1.457	0.0910
18-Jun	14.73	14.38	14.52	14.543	1.457	0.0910
19-Jun	14.72	14.38	14.52	14.540	1.460	0.0912
20-Jun	14.72	14.38	14.51	14.537	1.463	0.0915
21-Jun	14.72	14.37	14.51	14.533	1.467	0.0917
22-Jun	14.72	14.37	14.51	14.533	1.467	0.0917
23-Jun	14.72	14.37	14.51	14.533	1.467	0.0917
24-Jun	14.72	14.37	14.51	14.533	1.467	0.0917
25-Jun	14.71	14.37	14.51	14.530	1.470	0.0919
26-Jun	14.71	14.37	14.51	14.530	1.470	0.0919
27-Jun	14.71	14.37	14.51	14.530	1.470	0.0919
28-Jun	14.71	14.37	14.51	14.530	1.470	0.0919
29-Jun	14.71	14.37	14.51	14.530	1.470	0.0919
30-Jun	14.71	14.37	14.51	14.530	1.470	0.0919
01-Jul	14.71	14.37	14.51	14.530	1.470	0.0919
02-Jul	14.71	14.37	14.51	14.530	1.470	0.0919

RETRACÇÃO						
ACM						
Datas	Prov. 1 [cm]	Prov. 2 [cm]	Prov. 3 [cm]	Média [cm]	ΔL [cm]	$\Delta L/L$ [$\mu m/m$]
29-May						
30-May						
31-May						
03-Jun	14.57	14.53	14.42	14.5067	1.493	0.09333
04-Jun	14.57	14.52	14.41	14.500	1.500	0.09375
05-Jun	14.56	14.52	14.40	14.493	1.507	0.0942
06-Jun	14.55	14.51	14.38	14.480	1.520	0.0950
07-Jun	14.54	14.51	14.37	14.473	1.527	0.0954
08-Jun	14.54	14.50	14.36	14.467	1.533	0.0958
09-Jun	14.53	14.49	14.35	14.457	1.543	0.0965
10-Jun	14.52	14.49	14.34	14.450	1.550	0.0969
11-Jun	14.50	14.45	14.33	14.427	1.573	0.0983
12-Jun	14.46	14.44	14.32	14.407	1.593	0.0996
13-Jun	14.44	14.42	14.32	14.393	1.607	0.1004
14-Jun	14.42	14.40	14.29	14.370	1.630	0.1019
15-Jun	14.42	14.39	14.28	14.363	1.637	0.1023
16-Jun	14.41	14.38	14.27	14.353	1.647	0.1029
17-Jun	14.40	14.37	14.26	14.343	1.657	0.1035
18-Jun	14.39	14.36	14.23	14.327	1.673	0.1046
19-Jun	14.38	14.35	14.21	14.313	1.687	0.1054
20-Jun	14.37	14.35	14.21	14.310	1.690	0.1056
21-Jun	14.37	14.34	14.20	14.303	1.697	0.1060
22-Jun	14.36	14.34	14.19	14.297	1.703	0.1065
23-Jun	14.36	14.33	14.19	14.293	1.707	0.1067
24-Jun	14.36	14.33	14.18	14.290	1.710	0.1069
25-Jun	14.35	14.32	14.17	14.280	1.720	0.1075
26-Jun	14.34	14.31	14.16	14.270	1.730	0.1081
27-Jun	14.33	14.30	14.15	14.260	1.740	0.1088
28-Jun	14.32	14.29	14.15	14.253	1.747	0.1092
29-Jun	14.32	14.28	14.15	14.250	1.750	0.1094
30-Jun	14.31	14.27	14.14	14.240	1.760	0.1100
01-Jul	14.31	14.27	14.14	14.240	1.760	0.1100
02-Jul	14.30	14.26	14.14	14.233	1.767	0.1104

ANEXO A.2.

ANEXO A.3.