



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Contribuição para o conhecimento sobre o efeito da utilização de material pozolânico no fabrico de betão

Inês Madail Silva Bastos



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Contribuição para o conhecimento sobre o efeito da utilização de material pozolânico no fabrico de betão

Inês Madail Silva Bastos

Nº 1040235

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geotécnica e Geoambiente, realizada sob a orientação do Professor Doutor José Augusto de Abreu Peixoto Fernandes, Professor Coordenador do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP.

Júri

Presidente

Doutor Helder Gil Iglésias de Oliveira Chaminé
Professor Coordenador, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutor José Augusto de Abreu Peixoto Fernandes
Professor Coordenador, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutor João Paulo Meixedo dos Santos Silva
Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutora Lídia Maria Gil Catarino
Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Dedico à minha família, amigos e namorado.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor José Fernandes pelas valiosas contribuições e orientação, pois sem elas não seria possível a conclusão deste trabalho.

Ao Engenheiro António Vieira, pelo incentivo, dedicação e motivação que sempre me procurou transmitir e a confiança que depositou em mim. Agradeço o contributo do seu precioso conhecimento sobre o assunto para melhorar o conteúdo deste trabalho, conduzindo-me nas interpretações do estudo. Tenho que agradecer ainda todo o tempo que gastou comigo a discutir pormenores do trabalho e à sua rápida orientação e apoio na superação dos diversos obstáculos.

À Professora Doutora Lídia Catarino, agradeço por toda atenção dispensada na realização e interpretação dos ensaios de Difrração de Raios X, Granulometria Laser e moagem, não esquecendo da ajuda imprescindível da Técnica D. Manuela na realização dos ensaios. Muito obrigada.

Expresso o meu agradecimento ao Professor Doutor Alcides Pereira, Director do Laboratório do Departamento de Ciências da Terra, da Universidade de Coimbra, pela facilidade cedida na utilização dos equipamentos para a realização dos ensaios.

Aos técnicos do Laboratório Central da Mota-Engil Engenharia e Construção, S.A, em especial ao Técnico José Pinto pela ajuda na realização do ensaio de Azul-de-Metileno. À Doutora Blandina Guedes pela atenção e auxílio valioso na calcinação das amostras e no ensaio da Perda ao Fogo. E o meu mais sincero agradecimento à Engenheira Carla Ferreira Sousa e ao Engenheiro Nuno Pinto pela sua disponibilidade e insistência para que a realização dos ensaios no CTCV fossem efectuados o mais rápido possível.

À Engenheira Maria Carlos Figueiredo, da Universidade de Aveiro, pela realização do Ensaio de Chapelle Modificado, um muito obrigada pela sua disponibilidade em ajudar.

À SIKA e ao Engenheiro Rui Oliveira, muito prestável, contribuindo com o adjuvante plastificante usado no fabrico do betão.

Ao CICCOPN pela execução do ensaio do Tempo de Presa e em especial ao Engenheiro Adriano Teixeira pelo auxílio.

Ao Director do Laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção (LGMC), do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP, pela facilidade de utilização dos materiais e dos equipamentos necessários para a realização do ensaio de Peneiração húmida, Espectrometria de Fluorescência de Raios X (equipamento portátil), Índice de Actividade e Ensaio à Compressão. Agradeço, também, aos técnicos pela ajuda preciosa, em especial ao Eng.º Rogério Pinheiro pela forma amiga e prestável na grande colaboração da parte experimental deste trabalho.

Palavras-Chave

Metacaulino, Materiais cimentícios, Betão com metacaulino, Pozolana, Activação alcalina, Resistência mecânica

Resumo

O presente trabalho, realizado no âmbito da Tese de Mestrado, tem como principal objectivo estudar as características pozolânicas dos materiais da zona de Arganil para substituição parcial do cimento Portland com o objectivo de intensificar certas qualidades devido à diminuição da porosidade do betão. Estas qualidades são interessantes quando se procura maior durabilidade. Para tal, foram realizados diversos ensaios para a caracterização física, química e mineralógica dos produtos. Os metacaulinos utilizados foram obtidos de amostras de argila submetidas a calcinação (750°C, durante uma hora), processo que permitiu a desidroxilação quase total da matéria-prima, transformando esta numa fase amorfa e irreversível, com propriedades pozolânicas. São apresentados os resultados dos ensaios de caracterização da matéria-prima, das condições de calcinação e do produto resultante da desidroxilação, nomeadamente a determinação da pozolanicidade e superfície específica e das características fundamentais para a aplicabilidade do produto. Descreve ainda o emprego do metacaulino em betões de resistência convencional. Estudou-se a influência do emprego do metacaulino (15% de substituição de cimento, em massa) na resistência à flexão e à compressão (aos 28 dias) em argamassas e o emprego de metacaulino (10%, 15% e 20% de substituição de cimento, em massa) na resistência à compressão (3, 7 e 28 dias) no betão.

Keywords

Metakaolin, pozzolan, Cement materials, concrete with metakaolin, alkaline activation, mechanic resistance

Abstract

This Master's Thesis, regards the study of the pozzolanic properties of the materials in the Arganil area, studying the possibility and implications of the partial substitution of Portland cement by metakaolin in the concrete composition. The purpose is to intensify some of the properties of the concrete by diminishing its porosity and consequently augment its durability. In order to do so, a wide range of tests of samples have been carried on, for the physical, chemical and mineralogical characterization of the samples. The metakaolin samples used for this work have been obtained from clay samples which had been submitted to calcinations (750 °C). This process originated an almost full dehydroxylation of the raw material, transforming this phase in an amorphous and irreversible phase with pozzolanic properties. The tests results of the raw materials are presented, as well as the results of the calcinations conditions and the resulting desidroxilation product, namely the determination of the pozzolanicty and specific surface as well as the fundamental properties for the end use of the product. It also regards the usage of metakaolin in standard resistance concrete. The influence of the usage of metakaolin has been studied (a 15% substitution of cement in mass) in the bending strength and compression (for 28 days), in mortars and the use of metakaolin (10%, 15% and 20% of cement substitution in mass), in the compression resistance (3, 7 and 28 days) in concrete.

Índice

1.	Introdução.....	29
1.1.	Fundamentação do trabalho.....	31
1.2.	Objectivos e metodologia	31
1.3.	Estrutura e conteúdo do trabalho.....	32
2.	Utilização de metacaulino no fabrico de betão	35
2.1.	Benefício do emprego de metacaulino no betão.....	37
2.2.	Breve introdução histórica sobre o metacaulino	41
2.3.	Produção	41
2.4.	Estrutura e propriedades do metacaulino	42
2.5.	Caracterização dos materiais utilizados no fabrico de betão	42
2.6.	Agregados.....	43
2.7.	Cimento Portland	44
2.8.	Activação alcalina do metacaulino.....	46
2.9.	Reacção pozolânica	47
2.9.1.	Factores que influenciam a actividade pozolânica	49
2.9.1.1.	Composição química	49
2.9.1.2.	Superfície específica.....	49
2.9.1.3.	Temperatura de reacção	50
2.10.	Durabilidade do Betão.....	50
2.11.	Degradação do betão e suas causas.....	54
2.11.1.	Causas mecânicas e físicas	56
2.11.2.	Causas químicas	59
2.11.3.	Ataques biológicos	65
3.	Procedimentos para os ensaios realizados	67
3.1.	Introdução – Justificação dos ensaios seleccionados	69
3.2.	Análise química quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	69
3.3.	Análise química quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X - equipamento portátil (FRXP).....	70
3.4.	Difracção de Raios X.....	74
3.5.	Perda de massa	76
3.6.	Perda ao fogo	76
3.7.	Análise granulométrica por Difracção de Raios laser (DRL).....	78
3.8.	Determinação do teor em cloretos.....	79

3.9.	Determinação do teor em sulfatos	80
3.10.	Determinação do teor em óxido de cálcio, sódio, potássio e magnésio.....	80
3.11.	Determinação do valor do Azul-de-metileno.....	81
3.12.	Ensaio de Chapelle Modificado	82
3.13.	Superfície específica	83
3.14.	Pozolanicidade.....	85
3.15.	Massa volúmica do Filler	86
3.16.	Índice de actividade.....	88
3.17.	Tempo de presa.....	95
3.18.	Resistência à compressão do betão	98
4.	Caracterização dos materiais	103
4.1.	Introdução. Justificação dos ensaios utilizados.....	105
4.2.	Geologia regional	105
4.3.	Caracterização do produto.....	110
4.3.1.	Difracção de Raios X	111
4.3.2.	Análise química Quantitativa – Espectrometria por Fluorescência de Raios X.....	120
4.3.3.	Análise química Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X – Equipamento Portátil (FRXP).....	121
5.	Estudo das propriedades químicas, mineralógicas e físicas dos metacaulinos	127
5.1.	Introdução	129
5.2.	Moagem	130
5.3.	Perda de Massa	130
5.4.	Perda ao fogo	131
5.5.	Análise granulométrica por Difracção de Raios Laser	131
5.6.	Teor em sílica e alumínio.....	135
5.7.	Teor em cloretos	135
5.8.	Teor em sulfatos.....	136
5.9.	Teor em óxido de Magnésio	136
5.10.	Teor em Óxido de Cálcio.....	137
5.11.	Teor em Óxido de Potássio e Óxido de Sódio	137
5.12.	Valor do Azul-de-Metileno – Determinação da qualidade dos finos	138
5.13.	Ensaio de Chapelle Modificado	139
5.14.	Superfície específica	140
5.15.	Pozolanicidade.....	140

5.16.	Massa volúmica das partículas.....	143
6.	Estudo das propriedades mecânicas do betão com incorporação de metacaulino de Catraia dos Poços.....	145
6.1.	Introdução.....	147
6.2.	Metacaulino necessário.....	147
6.3.	Resultados obtidos.....	148
6.3.1.	Índice de Actividade.....	148
6.3.2.	Tempo de presa.....	150
6.3.3.	Resistência à compressão.....	151
7.	Conclusões.....	153
8.	Bibliografia.....	159

Índice de Figuras

Figura 1: Constituintes do betão	43
Figura 2: Mudanças no conteúdo de hidróxido de cálcio durante a hidratação de um cimento Portland pozolânico.....	48
Figura 3: Posicionamento do metacaulino entre as partículas do cimento.....	48
Figura 4: Análise comparativa pela microscopia electrónica entre a pasta de referência apenas com cimento (esquerda) e a pasta com adição de 8% de Metacaulino (direita) em substituição do cimento.....	49
Figura 5: Micrografia do metacaulino	50
Figura 6: Influência da temperatura na actividade pozolânica (estudo feito em pastas de metacaulino com cal numa proporção de 1:1)	50
Figura 7: Perda de resistência com o aumento de temperatura em betão à base de cimento Portland e Betão com adição parcial de metacaulino.....	59
Figura 8: Representação esquemática da frente de carbonatação	62
Figura 9: Padrão de fissuração devido à carbonatação.....	62
Figura 10: Volume relativo dos produtos de corrosão (aumento percentual).	63
Figura 11: Efeitos da corrosão nas armaduras	63
Figura 12: Exposição de armaduras corroídas.....	64
Figura 13: Bloco de fundação de um edifício com nove anos de idade com padrão de fissuração típico de RAA	64
Figura 14: Reacção álcali-sílica. Medição da expansão em argamassas á base cimento Portland e de cimento geopolimérico.	65
Figura 15: Esquema ilustrativo do sistema Fonte – amostra – detector para XRF.	69
Figura 16: Equipamento portátil <i>Thermal Scientific Analyser Niton XL3t</i>	71
Figura 17: Moagem das amostras num almofariz.....	71
Figura 18: Peneiração das amostras.....	71
Figura 19: Amostra com dimensão inferior a 0,125 mm.....	72
Figura 20: Colocação do Filme de polipropileno.	72
Figura 21: Colocação da amostra.	72
Figura 22: Compactação da amostra.....	73
Figura 23: Colocação do papel de filtro.....	73
Figura 24: Colocação do enchimento.....	73
Figura 25: Identificação da amostra.....	74
Figura 26: Acção dos feixes de Raios X.....	74

Figura 27: Cadinhos no forno eléctrico.....	77
Figura 28: Cadinhos no exsiccador.....	77
Figura 29: Esquema de funcionamento da análise granulométrica por difracção de rio laser	79
Figura 30: Equipamento utilizado no ensaio Azul-de-metileno, com pormenor de ventoinha.....	81
Figura 31: Exemplo das manchas do Ensaio de Azul-de-Metileno.	82
Figura 32: Esquema de montagem	83
Figura 33: Permeabilímetro de Blaine.....	85
Figura 34: Diagrama para a determinação da pozolanicidade.....	86
Figura 35: Constituintes da argamassa: Areia, cimento e metacaulino.....	89
Figura 36: Molde de três prismas.....	89
Figura 37: Misturador.....	89
Figura 38: Início da preparação da argamassa.....	90
Figura 39: Preparação da argamassa.	90
Figura 40: Colocação da argamassa nos moldes.....	91
Figura 41: Compactador.....	91
Figura 42: Provetes em água à temperatura 20 ± 1 °C.	91
Figura 43: Equipamento utilizado para os ensaios à Flexão e à Compressão.....	92
Figura 44: Determinação da resistência à flexão.	93
Figura 45: Esquema do ensaio à flexão até à rotura.....	93
Figura 46: Obtenção dos meios primas do ensaio à Flexão.....	94
Figura 47: Ensaio à compressão.....	94
Figura 48: Aparelho de Vicat.....	95
Figura 49: Esquema do aparelho de Vicat.....	97
Figura 50: Agulha com acessório para determinar o fim de presa	97
Figura 51: Adjuvante Sikament 400 Plus.....	98
Figura 52: Molde de três provetes.....	99
Figura 53: Moldagem dos provetes.	99
Figura 54: Vibração dos provetes.....	99
Figura 55: Provetes desmoldados e identificados.	100
Figura 56: Equipamento utilizado.	100
Figura 57: Pormenor da formação da zona de Arganil.	105
Figura 58: Arganil – Pedreira de extracção de areia.	106
Figura 59: Catraia do Poços – Talude de uma escavação.....	106
Figura 60: Localização	107
Figura 61: Área geográfica	107

Figura 62: Enquadramento geológico regional da área em estudo no contexto da cartografia geológica de Portugal.....	108
Figura 63: Formação em estudo.....	109
Figura 64: Bacia sedimentar de S. Martinho da Cortiça – Sanguinheda	110
Figura 65: Desidroxilação da ilite	129
Figura 66: Moagem	130
Figura 67: Diagrama para a determinação da pozolanicidade da amostra ARG_P200_Calcinada	141
Figura 68: Diagrama para a determinação da pozolanicidade da amostra CPB_P200_Calcinada.	141
Figura 69: Diagrama para a determinação da pozolanicidade da amostra CPM_P200_Calcinada	142
Figura 70: Diagrama para a determinação da pozolanicidade da amostra CPB_P230_Calcinada.	142

Índice de Quadros

Quadro 1: Características físicas de algumas pozolanas.....	42
Quadro 2: Cimentos correntes segundo a	45
Quadro 3: Categorias de vida útil.....	51
Quadro 4: Classes de exposição.....	52
Quadro 5: Lista dos factores de degradação e o seu efeito sobre o desempenho do material, componente ou sistema.....	55
Quadro 6: Resistência à compressão como percentagem da resistência aos 28 dias.....	58
Quadro 7: Dosagem utilizada no fabrico do betão.	98
Quadro 8: Composição química obtida por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.	120
Quadro 9: Resultados da análise química com FRXP das amostras de Catraia dos Poços Base....	122
Quadro 10: Resultados da análise química com FRXP das amostras de Catraia dos Poços Mista.	123
Quadro 11: Resultados da análise química com FRXP da amostra de Arganil (Arg_P200).....	124
Quadro 12: Valores em gramas para a Perda de massa por calcinação das amostras estudadas	130
Quadro 13: Valores da perda ao fogo das três amostras.....	131
Quadro 14: Teores em Sílica e Alumínio das amostras calcinadas.	135
Quadro 15: Teor em Cloretos para as amostras.	136
Quadro 16: Teor em Sulfatos	136
Quadro 17: Teores em Óxido de Magnésio.	136
Quadro 18: Teores em Óxido de Cálcio.....	137
Quadro 19: Valores da Absorção Atómica (Amostras não Calcinadas).	137
Quadro 20: Valores da Absorção Atómica (Amostras Calcinadas).	137
Quadro 21: Valores das massas iniciais.....	138
Quadro 22: Valores para massas húmidas para ensaio e volume de solução corante utilizada. ...	138
Quadro 23: Valor para o resultado do Azul-de-Metileno (MB) e respectiva mancha.	139
Quadro 24: Resultados do ensaio Chappelle Modificado.....	139
Quadro 25: Superfície específica (cm ² /g).....	140
Quadro 26: Pozolanidade de Arg_P200_Calcinada.	141
Quadro 27: Pozolanidade de CPB_P200_Calcinada.	141
Quadro 28: Pozolanidade de CPM_P200_Calcinada.	142
Quadro 29: Pozolanidade de CPB_P230_Calcinada.	142
Quadro 30: Massa volúmica das partículas - ρ (Mg/m ³).....	143
Quadro 31: Quantidades necessárias de metacaulino e cimento Portland por ensaio.....	148
Quadro 32: Resultados do ensaio Índice de Actividade (valores obtidos aos 28 dias).....	149

Quadro 33: Determinação da consistência Normal.	150
Quadro 34: Determinação do início e fim de Presa.	150
Quadro 35: Resultados obtidos do ensaio à compressão.	151

Índice de Gráficos

Gráfico 1: Curva granulométrica do agregado (Areia de rio).....	88
Gráfico 2: Minerais identificados no método da Amostra Total em Pó para Arg_P200: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (mc(F)) – microclina; (Q) – quartzo; (F) – feldspato; (O(F)) – ortoclase; (k) – caulinite; (il) - ilite.	111
Gráfico 3: Minerais identificados no método da Amostra Total em Pó para CPM_P200: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (mc(F)) – microclina; (Q) – quartzo; (F) – feldspato; (k) – caulinite; (il) - ilite.	112
Gráfico 4: Minerais identificados no método da Amostra Total em Pó para CPB_TQ: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (mc(F)) – microclina; (Q) – quartzo; (F) – feldspato; (k) – caulinite; (il) - ilite.	112
Gráfico 5: Minerais identificados no método da Amostra Total em Pó para CPB_60-40: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (O(F)) – ortoclase; (Q) – quartzo; (F) – feldspato; (il) - ilite.	113
Gráfico 6: Minerais identificados no método da Amostra Total em Pó para CPB_140-60: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (mc(F)) – microclina; (K) - caulinite (Q) – quartzo; (F) – feldspato; (il) - ilite.....	113
Gráfico 7: Minerais identificados no método da Amostra Total em Pó para CPB_200-140: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (mc(F)) – microclina; (K) – caulinite; (Q) – quartzo; (F) – feldspato; (il) - ilite.....	114
Gráfico 8: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para Arg_P200 (até $2\theta = 30^\circ$): (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (K) – caulinite; (il) - ilite.	115
Gráfico 9: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para Arg_P200 (até $2\theta = 15^\circ$): (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (K) – caulinite; (il) - ilite.	115
Gráfico 10: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para Arg_P200 com glicol: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (K) – caulinite; (il) - ilite. .	115
Gráfico 11: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para Arg_P200 aquecida a 550°C : (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (il) - ilite.....	116
Gráfico 12: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPM_P200 (até $2\theta = 30^\circ$): (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (K) – caulinite; (il) – ilite; (Q) – Quartzo.....	116

Gráfico 13: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPM_P200 (até $2\theta = 15^\circ$): (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (K) – caulinite; (il) – ilite; (Q) – Quartzo.....	117
Gráfico 14: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPM_P200 com glicol: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (K) – caulinite; (il) – ilite.....	117
Gráfico 15: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPM_P200 aquecida a 550°C : (m) – moscovite.....	118
Gráfico 16: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPB_TQ (até $2\theta = 30^\circ$): (m) – moscovite; (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (K) – caulinite; (il) – ilite; (Q) - Quartzo.....	118
Gráfico 17: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPB_TQ (até $2\theta = 15^\circ$): (m) – moscovite; (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (K) – caulinite; (il) – ilite; (Q) - Quartzo.....	119
Gráfico 18: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPB_TQ com glicol: (m) – moscovite; (il) – ilite; (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) - clorite.	119
Gráfico 19: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPB_TQ aquecido a 550°C : (m) – moscovite; (il) – ilite.	119
Gráfico 20: Resultados da análise com XRF das amostras	121
Gráfico 21: Resultados da análise com XRF das amostras de Catraia dos Poços Base (CPB).....	122
Gráfico 22: Resultados da análise com XRF das amostras de Catraia dos Poços Mista (CPM)....	123
Gráfico 23: Resultados da análise com XRF da amostra de Arganil (Arg)	124
Gráfico 24: Resultado da Análise Granulométrica por DRL para a amostra de Arg_P200_Calcinada e Arg_P200_Calcinada (moída)	132
Gráfico 25: Resultado da Análise Granulométrica por DRL para a amostra de Arg_P200_Calcinada e Arg_P200_Calcinada (moída) – Volume Acumulado.....	132
Gráfico 26: Resultado da Análise Granulométrica por DRL para a amostra de CPB_P200_Calcinada e CPB_P60_Calcinada (moída)	133
Gráfico 27: Resultado da Análise Granulométrica por DRL para a amostra de CPB_P200_Calcinada e CPB_P200_Calcinada (moída) – Volume Acumulado.....	133
Gráfico 28: Resultado da Análise Granulométrica por DRL para a amostra de CPB_P200_Calcinada e CPB_P200_Calcinada (moída)	134
Gráfico 29: Resultado da Análise Granulométrica por DRL para a amostra de CPB_P200_Calcinada e CPB_P200_Calcinada (moída) – Volume Acumulado.....	134
Gráfico 30: Resistências à Flexão e à Compressão ao fim de 28 dias	149
Gráfico 31: Resistências à Compressão ao fim de 3, 7 e 28 dias.....	151

Índice de Equações

Equação 1: Produção do Cimento	37
Equação 2: Desidroxilação do Caulino	47
Equação 3: Reacção Pozolânica	47
Equação 4: Lei de Bragg	75
Equação 5: Determinação da Massa Constante.....	78
Equação 6: Determinação do Teor de Cloretos	80
Equação 7: Determinação do Teor de Sulfatos.....	80
Equação 8: Determinação do Valor do Azul-de-metileno.....	82
Equação 9: Determinação do Valor de Chapelle.....	83
Equação 10: Determinação da Superfície específica	85
Equação 11: Determinação da Massa Volúmica	87
Equação 12: Determinação da Força Máxima de Rotura por Flexão.....	93
Equação 13: Determinação da Resistência à Flexão	93
Equação 14: Determinação da Resistência à Compressão no índice de Actividade	94
Equação 15: Determinação da Resistência à compressão	101

Lista de Abreviaturas

Arg – Arganil

CPB – Catraia dos Poços Base

CPM – Catraia dos Poços Mista

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

CTCV – Centro Tecnológico de Cerâmica e do Vidro

DRL – Difracção de Raio Laser

FRX – Espectrometria de Fluorescência de Raios X

FRXP - Espectrometria de Fluorescência de Raios X (Equipamento portátil)

LCME – Laboratório Central da Mota-Engil, Engenharia e Construção, S.A

LGMC – Laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia

P200 – Material passado no peneiro nº 200 (0,074 mm)

P230 – Material passado no peneiro nº 230 (0,063 mm)

140-60 – Material passado no peneiro nº 60 (0,25 mm) e retido no peneiro nº 140 (0,106 mm)

60-40 – Material passado no peneiro nº 40 (0,425 mm) e retido no peneiro nº 60 (0,25 mm)

200-140 – Material passado no peneiro nº 140 (0,425mm) e retido no peneiro nº 200 (0,074 mm)

RAA – Reacção Álcalis-Agregado

RAC – Reacção Álcalis-Carbonato

RAS – Reacção Álcalis-Sílica

TQ – Produto tal e qual

1.1. Fundamentação do trabalho

No sentido de melhorar as características do betão, muitos investigadores tem procurado estimar o benefício do emprego de adições pozolânicas, como substituição parcial do cimento Portland, com o objectivo de conferir ao betão propriedades similares, mas superiores aos dos betões convencionais.

O presente trabalho é elaborado no sentido de contribuir para as pesquisas recentes acerca de materiais com potencial pozolânico, ricos em alumino-silicatos que possam ser activados alcalinamente melhorando as características de betões e argamassas, uma vez que esses materiais tem um grande potencial, apresentando um elevado grau de estabilidade, durabilidade e resistência mecânica.

Neste sentido, optou-se pela avaliação de uma argila caulinitica, proveniente da zona de Coimbra, a qual foi sujeita a vários testes, transformado em metacaulino, uma argila caulinitica de elevada finura e reactividade. A preferência pela utilização do metacaulino advém do facto de que, segundo Netto (2006), Pinto (2004), Coutinho & Sampaio (2001) e Nascimento (2009), devido à sua finura e reactividade, pode proporcionar uma melhoria de qualidade de betões e argamassas. Para isso, depois de submetido a ensaios qualitativos, quantitativos, físicos e químicos, o objectivo final foi o emprego desta pozolana em argamassas e betões para testar a resistência mecânica.

1.2. Objectivos e metodologia

O principal objectivo deste trabalho centra-se na avaliação da aptidão potencial de uma argila caulinitica, de uma área nova e praticamente desconhecida, tal como se encontra disponível a fim de obter um produto com propriedades pozolânicas para o emprego em argamassas e betão como substituição parcial do cimento Portland.

É portanto um estudo com domínio no campo dos Georrecursos e dos Materiais de Construção.

Os caulinos, embora apresentem variações de composição química, estão disponíveis no nosso país em quantidades confortáveis para se poder encarar com segurança a sua eventual utilização.

Os caulinos são produtos resultantes da desintegração dos feldspatos, constituintes básicos das rochas graníticas, ricos em caulinite, um mineral de argila que é constituído por camadas justapostas de folhas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumina (gibbsite), na presença de átomos de oxigénio e grupos hidroxilos OH.

Quando submetidos a temperaturas entre os 600 e os 900 °C perdem massa por desidroxilação e quebram a sua estrutura cristalina transformando-se em metacaulino, material amorfo e com propriedades pozolânicas.

Para a avaliação da aptidão da matéria-prima seleccionada tendo em vista o objectivo da investigação e o desenvolvimento do conhecimento, em especial a compreensão da forma como as propriedades dos materiais de origem influenciam a pozolanicidade, orientou-se o trabalho de acordo com a seguinte proposta:

- Selecção da matéria-prima, abundante e de fácil obtenção;
- Estudo das propriedades físicas e químicas da matéria-prima;
- Estudo das condições de calcinação da matéria-prima e análise dos principais factores que envolvem a produção do metacaulino, determinando a temperatura e tempo de exposição ideais necessários para a desidroxilação que garanta as alterações estruturais que potenciem a pozolanicidade;
- Estudo das propriedades físicas e químicas do produto calcinado, procurando conhecer as alterações obtidas e a sua importância para a qualidade do produto;
- Estudo das propriedades mecânicas do betão com substituição parcial de cimento Portland por metacaulino.

O presente trabalho guia-se pelas normas, procedimentos, e outras especificações conhecidas e adoptadas correntemente.

1.3. Estrutura e conteúdo do trabalho

Este trabalho está dividido em oito capítulos, especificadamente:

Capítulo 1 – Introdução - apresentação da fundamentação, objectivos e estrutura do trabalho realizado.

Capítulo 2 – Utilização de metacaulino no fabrico de betão - Justificação do uso de pozolanas no fabrico do betão e as suas vantagens. Neste capítulo também se faz uma breve introdução histórica sobre o metacaulino e a sua produção. Com mais pormenor são descritas as propriedades e estrutura do metacaulino em geral, assim como a sua activação alcalina e da reacção que lhe dá lugar bem como dos factores que influenciam a durabilidade e degradação do betão.

Capítulo 3 – Procedimentos para os ensaios utilizados - Neste capítulo descrevem-se as metodologias dos ensaios realizados e justificação para a sua utilização de acordo com o objectivo a atingir.

Capítulo 4 – Caracterização dos materiais – Neste capítulo é abordada a geologia regional da matéria-prima em estudo e a sua caracterização.

Capítulo 5 – Estudo das propriedades químicas e físicas dos metacaulinos – Serão avaliadas as principais propriedades do produto após tratamento térmico, que se julgam com interesse para o fim em causa.

Capítulo 6 – Estudo das propriedades químicas, físicas e mecânicas do betão com incorporação de metacaulino de Catraia dos Poços – Avaliação das principais propriedades do betão com adição parcial de metacaulino por cimento.

Capítulo 7 – Discussão dos resultados – Análise crítica dos resultados obtidos como forma de encontrar um suporte firme para a formulação das conclusões.

Capítulo 8 – Conclusões – Apontam-se as principais conclusões e perspectivam-se os domínios de aplicação mais adequados para a utilização prática dos materiais estudados.

2. Utilização de metacaulino no fabrico de betão

2.1. Benefício do emprego de metacaulino no betão

Existem diversas razões que justificam o emprego de materiais pozolânicos no fabrico de betão. Para além da melhoria das características do betão no que respeita à durabilidade, a utilização de materiais pozolânicos permite a utilização de alguns subprodutos industriais e reduz a necessidade de produção do cimento. O metacaulino, produzido a partir de argilas calcinadas, é um dos produtos pozolânicos possíveis de utilizar em substituição de uma percentagem do cimento. A sua produção a temperaturas inferiores às utilizadas no fabrico do cimento, permite diminuir as emissões atmosféricas resultantes da operação industrial.

O aumento da temperatura do planeta é ocasionado pela acumulação na atmosfera de gases como o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido de azoto (NO_2) e CFC's (clorofluorcarbonetos) provenientes do uso de combustíveis fósseis e processos industriais, sendo que o dióxido de carbono é o principal gás da atmosfera que tem a capacidade de absorver a radiação infravermelha do sol.

Na produção do cimento (Equação 1) é inevitável a grande emissão de dióxido de carbono proveniente da descarbonização do calcário (CaCO_3), assim como da queima de combustíveis fósseis durante o seu processo de fabrico, sendo responsável por 7 % das emissões mundiais de CO_2 .



Houve por isso necessidade de procurar fontes de energia renováveis que diminuam o consumo de combustíveis fósseis, esgotáveis e altamente poluentes, por produtos sustentáveis de acordo com as normas ambientais vigentes.

Assim, devido a essa necessidade o Protocolo de Quioto constitui um passo importante com objectivos vinculativos e quantificados de limitação e redução dos gases com efeito de estufa.

A utilização do metacaulino em substituição parcial do cimento em betão é uma ideia estimulante pois a sua utilização e substituição pode contribuir para a diminuição dessas emissões, tornando-se assim mais “amigo” do ambiente. De acordo com o estudo de Davidovits (1999) os ligantes geopoliméricos a partir do precursor metacaulino, apresentam uma série de vantagens sobre o cimento Portland, das quais a emissão de CO_2 até 6 vezes menos que o cimento Portland.

A transformação do caulino em metacaulino processa-se num prazo relativamente curto, cerca de uma hora, necessitando apenas de energia moderada, assumindo uma importância relativamente grande no consumo de energia.

Por outro lado, estudos conduzidos por diversos investigadores (Souza (2002); Sampaio *et al.* (2001)), vieram demonstrar que a utilização de certos materiais pozolânicos em substituição parcial do cimento no fabrico do betão, conduzem a uma melhoria das características do betão e aumento da respectiva durabilidade.

Uma estrutura é considerada durável se for capaz de manter o desempenho previsto durante a sua vida útil conservando os requisitos de projecto em termos de segurança, de funcionalidade e estética, sem custos de manutenção não previstos quando exposto a determinados ambientes, isto é, a capacidade deste material para resistir a ataques de natureza física ou química. Quando se fala em ataques ao betão deve-se dar mais interesse à matriz cimentícia, porque em termos gerais é a pasta de cimento endurecida que mais contribui para a deterioração do betão, pois esta fase porosa permite a entrada dos agentes externos nocivos ao betão.

A durabilidade do betão é prejudicada por vários factores, havendo, por isso, necessidade de tomar certas medidas que ajudam a controlar a sua degradação e conseqüentemente a sua vida útil.

Dentro dos principais factores que induzem essa redução de vida útil podem ser mencionados: o ciclo de gelo/degelo, a corrosão do aço de armadura, a erosão mecânica, a porosidade e o ataque químico exterior.

As normas NP EN 206-1 e EN 1992-1-1, especificam que os materiais que constituem o betão não podem conter substâncias nocivas em quantidades que coloquem em causa a sua durabilidade e/ou originar corrosão nas armaduras; impõem também um recobrimento mínimo de armadura, uma dosagem mínima de cimento, uma relação água/cimento e valores mínimos de classe de resistência. Contudo, mesmo com todos estes cuidados, é do conhecimento geral que as estruturas de betão armado e pré-esforçado se degradam rápida e prematuramente, causando uma diminuição da sua vida útil prevista.

A porosidade do betão, como já foi dito, é uma “porta aberta” para a entrada destes agentes erosivos (líquidos e gasosos) promovendo alterações químicas no seu interior que irão diminuir a sua durabilidade e instabilidade do cimento e armaduras.

O ataque por sulfatos deve-se à interacção físico-química entre os materiais do cimento hidratado e os iões sulfatos do meio, os quais são considerados os aniões mais agressivos para o betão e ocorre quando, no sistema poroso do betão, penetram por difusão, soluções de sulfatos provenientes da água do solo, do mar ou dos efluentes industriais.

Uma das formas de proporcionar ao betão maior durabilidade frente a estes ataques é diminuindo a sua permeabilidade e em especial a sua porosidade capilar de forma a reduzir a entrada de água dos agentes erosivos, evitando assim a degradação deste.

Foi, por este motivo, sugerido que a constituição dos cimentos e dos betões sofressem modificações passando-se a misturar, na composição dos cimentos, materiais muito finos e reactivos que ao mesmo tempo que exercem acções químicas de combinação, exercessem também acções físicas de ocupação de vazios (ex: metacaulino).

A utilização de metacaulino no betão provoca uma diminuição significativa na permeabilidade. Essa redução deve-se à segunda formação de silicato de cálcio hidratado, produto da reacção pozolânica com o CH livre da reacção de hidratação, na qual se liga quimicamente os alcalis do cimento, evitando a sua reacção, isto é, a reacção pozolânica, a qual ocorre após a hidratação do cimento (formação de hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2), leva a que os seus produtos de reacção se precipitem nos vazios da estrutura inicialmente constituída pelos produtos de hidratação do cimento. As partículas da pozolana são mais lentas a reagir que as do cimento. Assim, como as pequenas partículas de pozolana estão distribuídas pela massa do betão geram uma pasta mais homogénea diminuindo significativamente o número de vazios.

Dos vários casos de degradação do betão pode ainda referir-se a desintegração do betão causada pela reacção álcalis-agregado ou álcalis-sílica. A reacção álcali-agregado é uma reacção química que ocorre internamente na estrutura do betão, envolvendo os hidróxilos alcalinos provenientes do cimento e alguns minerais reactivos (sílica) presentes no agregado utilizado.

Resultado dessa reacção, são formados produtos que, na presença de água, expandem. O aumento de volume pode ser tão importante que origine o desenvolvimento de tensões internas nos betões, superiores à capacidade resistente destes, provocando por isso fissuras, deslocamentos e, em estado mais avançado, pode levar a comprometimentos da resistência e elasticidade do betão afectando a sua durabilidade.

No caso de ligantes do tipo geopolimérico, apesar do ambiente alcalino em que são gerados, não se verificam quaisquer sinais de expansão como consequência de uma reacção álcalis-sílica. Não se percebe ainda o porquê da ausência de reacções do tipo álcalis-sílica nos betões geopoliméricos, ou nos betões correntes em que se verifica uma substituição parcial de cimento Portland normal por metacaulino.

A adição de metacaulino, em substituição parcial ao cimento Portland (substituição em massa até 15%), produz mais produtos hidratados devido a reacção pozolânica (Cabrera & Lynsdale, 1996), aumentando a resistência à compressão, reduzindo o pH e, consequentemente, a concentração de iões hidroxila (OH^-) na água de poro, além de reduzir a permeabilidade de argamassas e betões (Coleman & Page, 1997).

Uma outra forma de combater a deterioração do betão devido aos vários factores descritos anteriormente é proceder à sua reparação. A retracção, a falta de aderência e de compatibilidade entre o material de reparação e o betão de suporte são parâmetros importantes quando se

pretende realizar esta operação. O sucesso numa reparação depende significativamente da resistência à fendilhação do material utilizado. A introdução de polímeros contribuiu para o aumento das resistências mecânicas e para a redução da permeabilidade.

Os ligantes geopoliméricos podem utilizar como matéria-prima qualquer material inorgânico constituído por sílica e alumina que usufrua de um tratamento térmico, que torne o material amorfo (mais reactivo). Davidovits (1994), com as investigações realizadas, recomenda no entanto que se respeitem determinadas razões atómicas para ser possível alcançar resultados óptimos quer ao nível mecânico quer ao nível da durabilidade.

No metacaulino:

$$0,2 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,48$$

$$3,3 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,5$$

$$0,8 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,6$$

É com o objectivo de melhorar/ultrapassar estas limitações que, em substituição parcial do cimento se utiliza ligantes com propriedades pozolânicas, ricos em alumino-silcatos, que possam ser activados alcalinamente, como é o caso do caulino que quando submetido a activação alcalina se transforma em metacaulino. Este produto, consoante o caulino de base, pode ser de maior ou menor finura, obter maior ou menor superfície específica e apresentar cor branca, creme, ou rosada.

Segundo várias fontes, betões constituídos com materiais obtidos por activação alcalina apresentam em geral, maior resistência mecânica, resistências altas à temperatura, ao choque térmico, à corrosão química e à abrasão, maior durabilidade e estabilidade. Para além de conseguirem todos estes comportamentos, conseguem-nos em muito menos tempo que betões constituídos apenas com cimento Portland.

Este fenómeno deve-se ao facto de os cimentos de base alcalina reagirem com sistemas de alumino-silcatos convertendo-se em fases amorfas ou semi-cristalinas, imobilizando as partículas de pó que eventualmente não tenham entrado nessa reacção.

Em suma, quando comparamos os betões convencionais (apenas com cimento Portland) com betões obtidos com adição parcial de metacaulino, estes últimos têm as seguintes vantagens:

- redução de CO_2 até 6 vezes menos, contribuindo para a redução do impacte ambiental;
- aumento da resistência à compressão e à flexão relativamente elevadas e em menor tempo;
- redução da permeabilidade (incluindo a permeabilidade do cloreto);
- aumento da resistência ao ataque químico;

- formam betões com resistência a altas temperaturas;
- redução de efeitos da reactividade álcali-sílica;
- menor volume, devido ao "acondicionamento de partículas", tornando-o mais denso.

As pozolanas mais finas, como o metacaulino, contribuem para o ganho de resistência mecânica e redução de água para a trabalhabilidade devido ao efeito físico das partículas na distribuição granulométrica do sistema.

2.2. Breve introdução histórica sobre o metacaulino

O caulino é uma argila fina e branca, resultante da decomposição de feldspatos e outros minerais de argila. Tem sido tradicionalmente utilizado na fabricação de porcelana, como um material de revestimento de papel e como um absorvente medicinal.

O termo caulino provém do nome da cidade chinesa Kauling, na província de Jiang Xi, na China. Kauling traduz-se livremente como "crista alta", montanha onde o caulino era extraído e utilizado principalmente na indústria cerâmica e do papel.

O primeiro uso documentado de metacaulino foi em 1962, quando foi incorporado no betão utilizado na Barragem de Jupirá, no Brasil.

2.3. Produção

A caulinite é o termo usado para o disilicato de alumínio hidratado - $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, principal constituinte do caulino, com a seguinte composição percentual aproximada: 13,96% de H_2O , 39,50% de Al_2O_3 e 46,54% de SiO_2 .

O caulino é quimicamente inerte num intervalo alargado de pH, é macio, não abrasivo, possui baixa condutividade de calor e de electricidade e sob condições normais de temperatura, é bastante estável mas, quando aquecido a altas temperaturas, o mesmo não acontece.

O metacaulino é obtido através do tratamento térmico da caulinite, quando esta é aquecida a uma temperatura entre 700°C e 800°C - calcinação. O produto calcinado é arrefecido rapidamente e reduzido a pó fino. O metacaulino formado desta maneira tem uma estrutura altamente desorganizada porque o tratamento térmico a que foi submetido rompe a estrutura da caulinite.

2.4. Estrutura e propriedades do metacaulino

Os metacaulinos são obtidos por desidroxilação quase total dos caulinos, isto é, por calcinação há a perda quase total da água de constituição com a correspondente alteração da coordenação do alumínio com o oxigênio.

A perda de massa teórica de um caulino puro no processo de calcinação corresponde a 13,76% em massa (Shvarzman, Kovler, Grader & Shter, 2003).

O caulino é um filossilicato, constituído de camadas alternadas de sílica e alumina em coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente.

O metacaulino normalmente contém 50-55% de SiO_2 e 40-45% de Al_2O_3 (Poon, Lam, Kou, & Wong, 2001), outros óxidos (Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO e MgO) podem também estar presentes, mas em pequenas quantidades.

As partículas do metacaulino são geralmente 0,5 a 5 microns de diâmetro (menor do que os grãos de cimento e maior do que partículas de sílica activa).

As propriedades físicas do metacaulino dependem muito da qualidade da matéria-prima de que advêm, da temperatura de calcinação e dos processos de acabamento. Estas propriedades, em comparação com outras pozolanas podem ser vistas no seguinte quadro (Quadro 1):

Quadro 1: Características físicas de algumas pozolanas (adaptado de Justice, 2005).

Material	Tamanho médio (10^{-6} m)	Superfície específica (m^2/g)	Forma das partículas	Peso específico
Cimento Portland	10-15	< 1	Angular, irregular	3,2
Cinzas volantes	10-15	0,2	Maioritariamente esféricas	2,2-2,4
Sílica activa	0,1-0,3	15-25	Esféricas	2,2
Metacaulino	1-2	15	Lamelar	2,4

O metacaulino pode ser classificado em função da sua reactividade de baixa, média ou alta reactividade, em função do nível de pureza.

2.5. Caracterização dos materiais utilizados no fabrico de betão

O betão é um dos materiais mais utilizados na construção civil. É proveniente da mistura de cimento, agregados grossos e finos e água, resultante do endurecimento da pasta do cimento (cimento e água); podendo também conter adjuvantes e/ou adições (Figura 1).

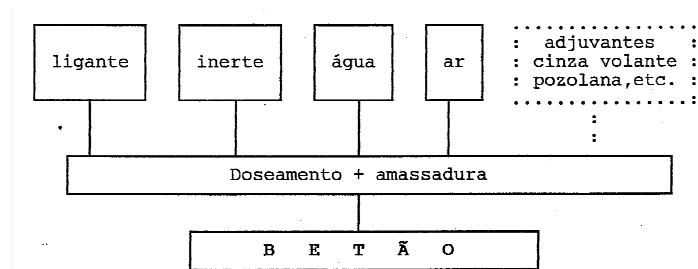


Figura 1: Constituintes do betão (Aroso, 1991).

Os agregados são os responsáveis pela resistência mecânica do betão; o ligante hidráulico, pela ligação entre os componentes do betão, protegendo os agregados das agressões exteriores, conferindo-lhe trabalhabilidade, coesão da mistura, sendo ainda o responsável pela resistência mecânica e impermeabilidade do betão mesmo debaixo de água; a água, pela hidratação do cimento, controlando a trabalhabilidade e embebendo a superfície dos agregados de modo a facilitar/melhorar a ligação entre eles.

As adições estão associadas ao cimento e têm a finalidade de melhorar o desempenho dos betões.

Quanto aos adjuvantes, estes quando adequadamente aplicados permitem caracterizar determinadas exigências para um betão.

A amassadura tem por objectivo cobrir a superfície de todas as partículas dos agregados com a pasta de cimento e criar uma massa homogênea de todos os constituintes do betão.

As propriedades do betão endurecido são muito importantes e dependem de variadíssimos factores. Também é de referir que as propriedades do betão endurecido não são estáticas e vão evoluindo ao longo do tempo.

Até aos finais da década de 80 o único requisito de qualidade de um betão era a sua resistência à compressão e, como consequência disso, observou-se uma degradação mais acelerada das estruturas com betão armado.

2.6. Agregados

Os agregados afectam profundamente o comportamento do betão ocupando, no geral, cerca de 70 – 80 % do volume.

Podem ser de origem natural - agregados naturais (godos e areias), agregados obtidos por britagem (britas, areias britadas), agregados artificiais (obtidos industrialmente para a produção de betão com determinadas características) ou reciclados de materiais previamente utilizados na construção (NP EN 206-1).

Geralmente, as partículas apresentam dimensões que variam de 0,1 mm a 20 cm, e estão dispersas pela pasta de cimento. A granulometria deve ir desde a areia fina ao agregado grosso, diminuindo o volume de vazios e a quantidade de cimento necessária.

Os agregados (finos e grossos) devem ser inteiramente envolvidos pela pasta de cimento para que haja uma produção homogênea do betão. A água de lavagem dos agregados deve ser totalmente eliminada para que não haja alteração na composição do betão.

Segundo Aroso (1991) as características mais importantes dos agregados para o fabrico de betão são as seguintes:

- resistência aos ciclos de molhagem e secagem;
- resistência aos ciclos de gelo e degelo;
- resistência às variações de temperatura;
- resistência à abrasão e ao desgaste;
- resistência mecânica e dureza;
- boa aderência à argamassa;
- granulometria;
- peso específico e baridade:
- teor de finos.

2.7.Cimento Portland

Em 1824, Joseph Aspdin descobriu e patenteou o pó de cimento como cimento Portland devido às semelhanças de seu produto final com um calcário extraído na região de Dorset (Inglaterra) e designado de Portland.

Joseph Aspdin com suas experiências, misturou, queimou e moeu argila e pó de pedra calcária retirado das ruas, transformando-as num pó fino e percebeu que obtinha uma mistura que depois de hidratada e seca se tornava tão dura quanto as pedras utilizadas nas construções e não se dissolvia em água.

O cimento Portland é classificado como um ligante hidráulico (material inorgânico finamente moído) que, por adição de água em quantidade conveniente, dá origem a uma pasta que possui características que lhe são peculiares como a trabalhabilidade e moldabilidade – no estado fresco, e alta durabilidade e resistência a cargas e ao fogo – no estado endurecido. É capaz de endurecer, tanto na água como ao ar e de aglomerar substâncias adequadas, para a produção de argamassas e betão, conservando a sua resistência mecânica, sendo por isso o ligante por excelência no século XX.

O cimento é composto essencialmente de silicatos de cálcio, aluminatos e ferro-aluminatos de cálcio e pequenas quantidades de óxido de cálcio, óxido de magnésio, sulfatos de sódio, potássio e cálcio e ainda traços de outros elementos.

Fisicamente é constituído por pequenos grãos de materiais diferentes mas a composição é estatisticamente homogénea.

Durante a produção do cimento esses materiais são combinados quimicamente, tendo como produto final o clínquer que contém compostos que serão responsáveis pelo processo das reacções químicas de hidratação do cimento.

Os cimentos correntes estão apresentados no seguinte quadro (Quadro 2):

Quadro 2: Cimentos correntes segundo a NP EN 197-1:2001.

Substância	Gama de concentração (% massa no cimento)
Clinquer de cimento Portland	45 - 100
Calcário	0 - 35
Cinzas volantes	0 -55

De acordo com a mesma norma acima indicada, os cimentos podem ser de diferentes tipos, sendo os mais usados:

- Cimento Portland CEM I 52,5 R
- Cimento Portland CEM I 42,5 R
- Cimento Portland de calcário CEM II/A-L 42,5 R
- Cimento Portland de calcário CEM II/B-L 42,5 R
- Cimento Portland de calcário CEM II/B-L 32,5 N
- Cimento Portland composto CEM II/B-M (V-L) 32,5 N
- Cimento pozolânico CEM IV/B (V) 32,5 N

Onde,

CEM I – Cimento portland (100% clínquer)

CEM II – cimento portland composto (\geq 65% clínquer)

CEM IV – cimento pozolânico (45% clínquer + 55% sílica de fumo, pozolana ou cinzas

volantes)

A – pequenas dosagens de aditivos

B – grandes dosagens de aditivos

L – calcário

V – cinzas volantes

M – misto

52,5; 42,5; 32,5 – classe de resistência à compressão em MPa, aos 28 dias, dependendo se o endurecimento for normal (N) ou rápido (R).

2.8. Activação alcalina do metacaulino

Foi Purdon quem, por volta de 1940 na Bélgica, propôs o princípio em que se baseia a activação alcalina quando nos seus trabalhos utilizou escórias activadas alcalinamente com hidróxido de cálcio. Mostrou ainda que, as composições de fase dos produtos formados são determinadas pelo pH do meio, pelo tipo de aluminosilicatos e pelas condições de síntese.

Segundo o mesmo autor, o processo desenvolve-se em duas etapas: na primeira haveria libertação de sílica, alumina e hidróxido de cálcio e numa segunda etapa haveria formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados assim como regeneração da solução caústica.

Tais produtos apresentam elevado comportamento mecânico e excelente durabilidade, sendo por isso semelhantes aos zeólitos naturais.

Davidovits (1991) utilizou o termo “geopolímeros”, para caracterizar um novo tipo de materiais ligantes, obtidos a partir da activação alcalina dos caulinos, com elevado interesse em vários sectores industriais e cujo comportamento em termos de durabilidade é semelhante ao dos materiais cerâmicos.

Para se obter melhores resultados, os alumino-silicatos têm de sofrer um tratamento térmico para que haja perda de água e alteração da coordenação do ião alumínio com o oxigénio. Como consequência destas alterações, o material perde a maior parte da sua estrutura cristalina, ficando praticamente amorfo, com alta entropia, conferindo-lhe uma nobre apetência para se combinar quimicamente.

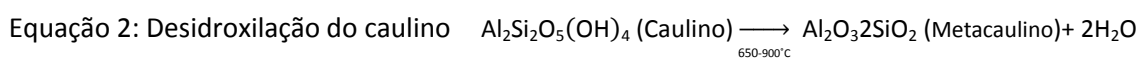
No caso dos caulinos (alumino-silicatos naturais que resultam da meteorização das rochas feldspáticas) quando submetidos a tratamento térmico conveniente, obtém-se a sua desidroxilação e a alteração acima referida, coordenação do alumínio, transformando-se em metacaulino que pode ser activado alcalinamente.

É importante referir ainda que o caulino tem um teor em cálcio nulo ou praticamente nulo, não se inserindo por isso na linha tradicional dos ligantes em que o cálcio tem um papel preponderante (cimento Portland). Assim, os sistemas ligantes de base alcalinas vieram alterar a noção de que o cálcio é o elemento preponderante dos ligantes minerais e pôr em evidência a receita básica de formação das rochas siliciosas na natureza.

A activação alcalina do caulino começa pela desidratação deste, provoca-se o aumento do teor em álcalis com catiões do tipo Na^+ ou K^+ e a partir da transformação da coordenação do alumínio de 6 para 4 consegue-se reorganizar a estrutura espacial do corpo sólido, estável e resistente.

O caulino é praticamente constituído por caulinite, a qual é estruturalmente caracterizada pela justaposição de duas lâminas T-O (tetraédrica de silício e octaédrica de alumínio e/ou magnésio). Na lâmina octaédrica, o alumínio está em coordenação com dois átomos de oxigénio e quatro hidroxilos (OH) e apresenta um comportamento estável.

Segundo Davidovits (1999), a desidroxilação do caulino deve ocorrer em intervalos de temperatura bem definidos, acima dos 600°C e abaixo dos 950°C (Equação 2).



Este intervalo foi assim definido porque até aos $450 - 500^\circ\text{C}$, a reacção é reversível, isto é, se se juntar água ao produto formado consegue-se obter de novo a sua hidratação. Acima desse intervalo o metacaulino já é um produto perfeitamente definido, muito mais reactivo e com propriedades pozolânicas, não sendo possível a reversibilidade da reacção. Por volta dos 950°C começa-se a verificar fases de cristalização de altas temperaturas, modificando o potencial de combinação química, logo o seu carácter amorfo.

2.9. Reacção pozolânica

Materiais pozolânicos definem-se como sendo materiais que possuem na sua composição silicatos ou sílico-aluminatos amorfos com nenhuma ou pouca actividade aglomerante, mas que em contacto com a água à temperatura ambiente reagem com o hidróxido de cálcio formando componentes com propriedades cimentíceas (Lea, 1971).

Actividade pozolânica define-se como a capacidade que determinada substância tem em reagir com o hidróxido de cálcio, isto é, quanto maior a quantidade de cálcio consumida pela pozolana, maior a sua actividade (Massaza, 1993).

De acordo com Metha (1987), a reacção pozolânica (Equação 3) ocorre devido à reacção entre a cal (básica) e os óxidos (ácidos) da pozolana, que são os principais responsáveis pela melhoria das características técnicas no betão.



Destacam-se três aspectos importantes da reacção pozolânica: a taxa da reacção é lenta e, portanto, a taxa de libertação de calor e de desenvolvimento da resistência serão lentos; a reacção consome hidróxido de cálcio em vez de produzi-lo, contribuindo para a durabilidade da pasta de cimento endurecida; os produtos da reacção (silicato de cálcio hidratado, C-S-H) têm uma área específica maior do que o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), logo são eficientes no preenchimento dos espaços capilares grandes, melhorando a resistência e a impermeabilidade do sistema.

Este processo pode ser observado através da Figura 2.

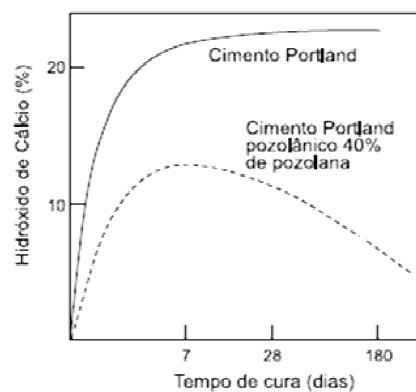


Figura 2: Mudanças no conteúdo de hidróxido de cálcio durante a hidratação de um cimento Portland pozolânico (Netto, 2006).

Esta reacção desencadeia-se porque a sílica e a alumina são vulneráveis ao hidróxido de cálcio, pela fraqueza e instabilidade de suas ligações estruturais no material original, como é o caso das argilas calcinadas.

O metacaulino, devido às suas características físicas, posiciona-se entre as partículas do cimento, preenchendo os vazios (acção de micro-filler), havendo assim uma melhor distribuição granulométrica resultando num melhor acondicionamento das partículas (Figura 3). O metacaulino reage com a água e com o hidróxido de cálcio (produzido pelo clínquer do cimento Portland) a temperaturas normais, formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H); caso contenha Al_2O_3 , podem formar aluminato de cálcio ou silicato aluminato hidratado.

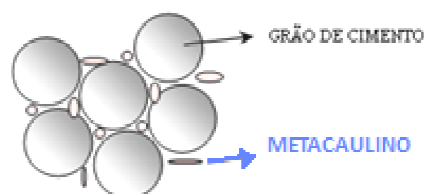


Figura 3: Posicionamento do metacaulino entre as partículas do cimento (<http://metacaulim.com>).

A Figura 4 permite estabelecer uma análise comparativa entre argamassas apenas com cimento e argamassas com adição de metacaulino em substituição do cimento, aos 28 dias. As regiões mais escuras representam os espaços vazios.

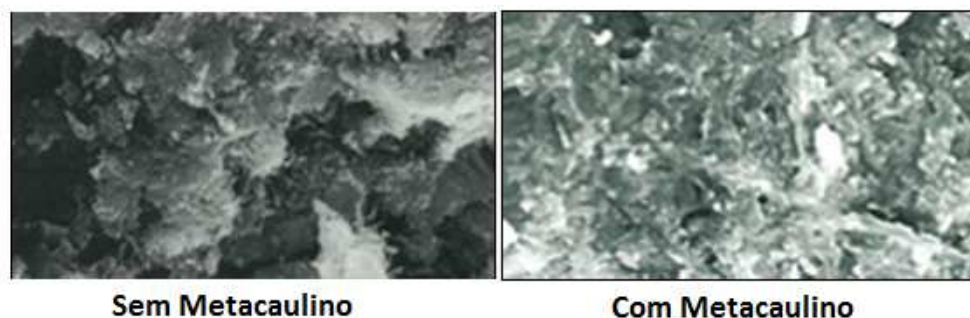


Figura 4: Análise comparativa pela microscopia electrónica entre a pasta de referência apenas com cimento (esquerda) e a pasta com adição de 8% de Metacaulino (direita) em substituição do cimento (<http://metacaulim.com>).

2.9.1. Factores que influenciam a actividade pozolânica

A actividade pozolânica é influenciada por vários factores, tais como a composição química das pozolanas, a superfície específica e a temperatura de reacção.

2.9.1.1. Composição química

Os materiais pozolânicos são ricos em sílica (SiO_2) e em alumina (Al_2O_3), com baixo teor de CaO . Como impurezas podem ocorrer: quartzo, micas, feldspato, componentes de ferro e materiais orgânicos.

Algumas argilas, embora com teores de sílica e alumina diferentes, podem, ainda assim, apresentar propriedades pozolânicas depois de submetidos a calcinação.

2.9.1.2. Superfície específica

A reactividade aumenta com a superfície específica do material, sendo esta tanto maior quanto menores forem as partículas que o compõem.

Comparando materiais da mesma espécie, pode-se dizer que, quanto maior a superfície específica do material maior é a facilidade de reacção com o hidróxido de cálcio. Esta facilidade deve-se ao facto de haver uma maior área de contacto entre os reagentes. Esta reacção é mais evidente nas primeiras idades. O metacaulino pode apresentar uma superfície específica que varia entre

aproximadamente 12.000 a 20.500 cm²/g, sendo este último valor obtido em pozolanas de alta reactividade.

O metacaulino, no seu aspecto morfológico apresenta-se de forma lamelar, não uniforme, disposta em camadas como se pode verificar na Figura 5.

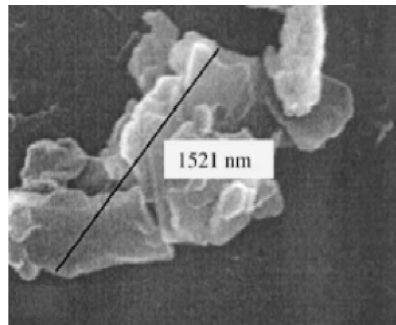


Figura 5: Micrografia do metacaulino (Nitta & John, 2007).

2.9.1.3. Temperatura de reacção

A velocidade, cinética, formação e estabilidade dos produtos de reacção são fortemente influenciados pela temperatura de reacção, como se pode observar na Figura 6.

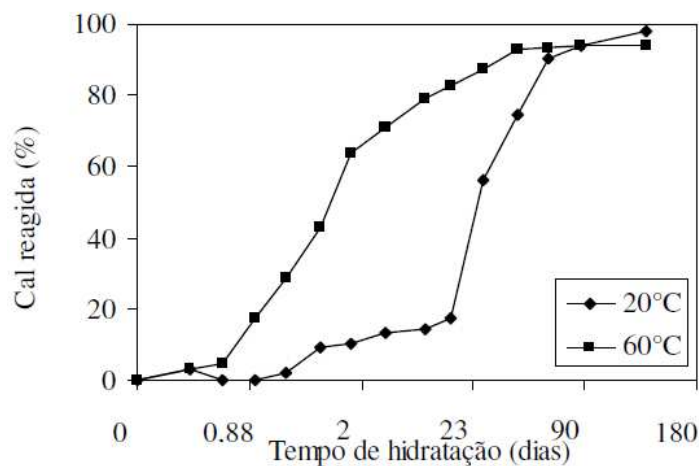


Figura 6: Influência da temperatura na actividade pozolânica (estudo feito em pastas de metacaulino com cal numa proporção de 1:1) (Nitta & John, 2007).

2.10. Durabilidade do Betão

Uma estrutura é considerada durável se durante a sua vida conservar os requisitos de projecto em termos de segurança, de funcionalidade e estética, sem custos de manutenção não previstos. Há

então necessidade de avaliar e classificar o grau de agressividade do ambiente e conhecer os materiais e a estrutura, para inferir da sua durabilidade e desempenho.

Quando se fala em durabilidade faz sentido introduzir o conceito de vida útil. A vida útil de uma estrutura será então o período de tempo durante o qual a estrutura satisfaz esses requisitos sem custos de manutenção não previstos. Entende-se por isso que a estrutura mantém as características iniciais de projecto até o grau de deterioração atingir um certo limite (mínimo aceitável) que irá depender de inúmeros factores tais como: tipo de elemento estrutural (viga, pilar, etc.), do aspecto exterior (estético), entre outros.

Por desempenho entende-se a capacidade de uma estrutura satisfazer os fins para que foi projectada, sob o ponto de vista da segurança, funcionalidade e do aspecto geral que apresenta durante a sua vida útil.

Não há experiência suficiente para afirmar qual é a duração máxima da vida útil do betão, mas no entanto sabe-se que não é um material com duração ilimitada.

O Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) elaborou a especificação E-378, na qual se estabelecem valores mínimos da dosagem de ligante e máximos da razão água/cimento que, uma vez cumpridos, permitem supor que o tempo de vida de um betão será da ordem dos 50 a 60 anos.

O limite mínimo de vida útil expectável para as estruturas de betão de acordo com o tipo de ambiente a que estão sujeitos é determinado pelos Eurocódigos.

Os Eurocódigos são um conjunto de normas europeias de responsabilidade do Comité Europeu de Normalização (Comité Técnico TC 250) que visa unificar critérios e normativas de cálculo e dimensionamento de estruturas. O Eurocódigo 0 (EC0 - Bases para o projecto de estruturas) determina qual a vida expectável das estruturas, com eventual manutenção mas sem necessidade de reparações (Quadro 3):

Quadro 3: Categorias de vida útil (Torgal & Jalali, 2008).

Vida útil		Exemplos
Categoria	Anos	
1	10	Estruturas temporárias
2	10 a 25	Partes estruturais substituíveis
3	15 a 30	Estruturas para a agricultura e semelhantes
4	50	Edifícios e outras estruturas comuns (p.e.: hospitais, escolas)
5	100	Edifícios monumentais, pontes e outras estruturas de engenharia

No que respeita ao ambiente, haverá que classificar a severidade de exposição em relação à durabilidade do betão (Quadro 4). As acções químicas e/ou físicas a que o betão está sujeito das quais resultam efeitos não considerados no projecto, são abordadas na norma NP EN 206-1 que define 6 classes de exposição:

Quadro 4: Classes de exposição (Fonte: NP EN 206-1).

1. Sem risco de corrosão ou ataque (X0)

Classe	Ambiente	Exemplos informativos onde podem ocorrer as classes de exposição
X0	Para betão não armado e sem metais embebidos: todas as exposições, excepto ao gelo/degelo, à abrasão ou ao ataque químico. Para betão armado ou com metais embebidos: ambiente muito seco.	Betão no interior de edifícios com muito baixa humidade do ar

2. Corrosão induzida por carbonatação

Quando o betão, armado ou contendo outros metais embebidos, se encontrar exposto ao ar e à humidade, a exposição ambiental deve ser classificada como se segue:

Classe	Ambiente	Exemplos informativos onde podem ocorrer as classes de exposição
XC1	Seco ou permanentemente húmido	Betão no interior de edifícios com baixa humidade do ar; Betão permanentemente submerso em água.
XC2	Húmido, raramente seco.	Superfícies de betão sujeitas a longos períodos de contacto com água; Muitas fundações.
XC3	Moderadamente húmido	Betão no interior de edifícios com moderada ou elevada humidade do ar; Betão no exterior protegido da chuva.
XC4	Ciclicamente húmido e seco	Superfícies de betão sujeitas ao contacto com a água, fora do âmbito da classe XC2

Nota: As condições de humidade são as do betão de recobrimento das armaduras ou de outros metais embebidos, mas, em muitos casos, as condições deste betão podem considerar-se semelhantes às condições de humidade do ambiente circunvizinho. Nestes casos, pode ser adequada a classificação do ambiente circunvizinho. Tal pode não ser aplicável, caso exista uma barreira entre o betão e o seu ambiente.

3. Corrosão induzida por cloretos não provenientes da água do mar

Quando o betão, armado ou contendo outros metais embebidos se encontrar em contacto com água, que não água do mar, contendo cloretos, incluindo sais descongelantes, a exposição ambiental deve ser classificada como se segue:

Classe	Ambiente	Exemplos informativos onde podem ocorrer as classes de exposição
XD1	Moderadamente húmido	Superfícies de betão expostas a cloretos transportados pelo ar
XD2	Húmido, raramente seco	Piscinas; Betão exposto a águas industriais contendo cloretos
XD3	Ciclicamente húmido e seco	Partes de pontes expostas a salpicos de água contendo cloretos; Pavimentos; Lajes de parques de estacionamento de automóveis

Nota: No que respeita às condições de humidade ver também a secção 2 deste quadro.

4. Corrosão induzida por cloretos da água do mar

Quando o betão, armado ou contendo outros metais embebidos, se encontrar em contacto com cloretos provenientes da água do mar ou exposto ao ar transportando sais marinhos, a exposição ambiental deve ser classificada como se segue:

Classe	Ambiente	Exemplos informativos onde podem ocorrer as classes de exposição
XS1	Ar transportando sais marinhos mas sem contacto directo com a água do mar	Estruturas na zona costeira ou na sua proximidade
XS2	Submersão permanente	Partes de estruturas marítimas
XS3	Zonas de marés, de rebentação ou de salpicos	Partes de estruturas marítimas

5. Ataque pelo gelo/degelo com ou sem produtos descongelantes

Quando o betão, enquanto húmido, se encontrar exposto a um significativo ataque por ciclos de gelo/degelo, a exposição ambiental deve ser classificada como se segue:

Classe	Ambiente	Exemplos informativos onde podem ocorrer as classes de exposição
XF1	Moderadamente saturado de água, sem produtos descongelantes	Superfícies verticais de betão expostas à chuva e ao gelo
XF2	Moderadamente saturado de água, com produtos descongelantes	Superfícies verticais de betão de estruturas rodoviárias expostas ao gelo e a produtos descongelantes transportados pelo ar
XF3	Fortemente saturado, sem produtos descongelantes	Superfícies horizontais de betão expostas à chuva e ao gelo
XF4	Fortemente saturado, com produtos descongelantes	Estradas e tabuleiros de pontes expostos a produtos descongelantes; Superfícies de betão expostas ao gelo e a salpicos de água contendo produtos descongelantes; Zona das estruturas marítimas expostas à rebentação e ao gelo

6. Ataque químico

Quando o betão se encontrar exposto ao ataque químico proveniente de solos naturais e de águas subterrâneas, conforme indicado no quadro 2, a exposição ambiental deve ser classificada como estabelecido abaixo. A classificação da água do mar depende da localização geográfica, aplicando-se assim a classificação válida no local de utilização do betão.

Classe	Ambiente	Exemplos informativos onde podem ocorrer as classes de exposição
XA1	Ligeiramente agressivo, de acordo com o quadro 2	
XA2	Moderadamente agressivo, de acordo com o quadro 2	
XA3	Fortemente agressivo, de acordo com o quadro 2	

Nota: Pode ser necessário um estudo especial para estabelecer condições de exposição relevantes quando há: valores fora dos limites do quadro 2; outros agentes químicos agressivos; água ou solos poluídos quimicamente; grande velocidade de água em conjunto com os agentes químicos do quadro 2.

2.11. Degradação do betão e suas causas

O betão é um dos materiais mais versáteis e mais usados na construção civil, tendo uma enorme durabilidade quando correctamente produzido (isto é, mantém a sua integridade estrutural, capacidade protectora e qualidade estética ao longo de determinado período de tempo, quando exposto ao meio ambiente) e desde que sujeito a condições normais de exposição. Como prova disso temos inúmeras construções realizadas nas últimas décadas, onde foi utilizado betão, e que ainda hoje estão em bom estado de funcionamento.

Sendo assim, a sua degradação resulta da alteração de uma ou mais propriedades (mecânicas, físicas e químicas), tanto na superfície do betão como no seu interior e pode ser acelerada provocando o encurtamento de vida útil. Os sintomas resultantes da sua degradação nem sempre se manifestam visualmente e podem ser de três tipos: fendilhação, destacamento e desagregação. Numa estrutura, estes três sintomas para além de se poderem manifestar simultaneamente podem ainda surgir várias formas do mesmo sintoma.

No caso do betão armado, o problema é ainda agravado pela presença do aço, que pode ser atacado sofrendo corrosão, seguida pela expansão e fissuração.

Os agentes de degradação podem ser definidos como um grupo de factores que podem lesar o desempenho de um material de construção, um componente ou um sistema (Ferreira, 2000).

O estudo teórico da composição do betão é um dos aspectos principais que influenciam a durabilidade do betão e consiste na indicação de um conjunto de parâmetros:

- tipo e dosagem de ligante;
- relação máxima água/cimento;
- tipo de agregado e a sua curva granulométrica;
- emprego de adjuvantes, cinzas vulcânicas, metacaulino, etc.;
- fabrico do betão (meios a empregar e cuidados a ter);
- transporte, colocação e cura do betão;
- controlo da qualidade a exercer.

São vários os agentes que atacam o betão provocando a sua degradação e conseqüente alteração/diminuição do material de desempenhar as suas funções. Podem ser de natureza mecânica, física, química ou combinação de ambas, biológicos e electromagnéticos (Quadro 5).

É também importante considerar o ambiente quando se fala de degradação do betão. Este deve considerar factores como a temperatura ambiente, a água, a humidade, a precipitação, o vento, a contaminação do ar e a radiação solar em determinado local e a sua devida variação com o tempo.

Quadro 5: Lista dos factores de degradação e o seu efeito sobre o desempenho do material, componente ou sistema (Fonte: Ferreira, 2000).

Factor de degradação	Processo	Degradação
Mecânicos		
Carregamento estático	Deformação	Deflexão, fendilhação, rotura
Carregamento cíclico	Fadiga, deformação	Deflexão, fendilhação, rotura
Carregamento por impacto	Fadiga	Vibração, deflexão, fendilhação, rotura
Biológicos		
Microrganismos	Produção de ácido	Lixiviação
Bactérias	Produção de ácido	Lixiviação
Químicos		
Água pura	Lixiviação	Desagregação do betão
Ácido	Lixiviação	Desagregação do betão
Ácido e gases ácidos	Neutralização	Despassivação do aço
Dióxido de carbono	Carbonatação	Despassivação do aço
Cloretos	Penetração, destruição de camada de passivação	Despassivação do aço
Despassivação do aço + H ₂ O + O ₂	Corrosão	Expansão do aço, perda de O e de aderência
Tensão + cloretos	Corrosão do aço	Rotura dos tendões de pré-esforço
Sulfatos	Pressão dos cristais	Desagregação do betão
Agregados (sílica) + alcalis	Reacção da sílica	Expansão, desagregação
Agregados (carbonato) + alcalis	Reacção do carbonato	Expansão, desagregação
Físicos		
Variação de temperatura	Expansão/contracção	Deformação restringida
Variação de humidade	Retracção e expansão	Deformação restringida
Baixa temperatura + água	Formação de gelo	Desagregação do betão
Sal descongelante + geada	Transferência de calor	Destacamento do betão
Gelo (mar)	Abrasão	Destacamento, fendilhação
Trânsito	Abrasão	Desgaste e rotura
Água corrente	Erosão	Danos superficiais
Água turbulenta	Cavitação	Cavidades
Electromagnéticos		
Electricidade	Corrosão	Expansão do aço e perda do Ø de aderência
Magnetismo	Corrosão	Expansão do aço e perda do Ø de aderência

A degradação das estruturas em betão é principalmente afectada pelo transporte de água e gases e agentes agressivos dissolvidos na água, pois são estes que com maior facilidade penetram na matriz porosa do betão – “permeabilidade do betão”.

O seu transporte é definido consoante a maior ou menor presença de poros e pelo seu tamanho e distribuição.

Através da utilização de razões A/C baixas e de materiais que, devido ao seu reduzido tamanho, preenchem os poros ou vazios é possível obter uma redução do número de vazios capilares e uma melhoria da resistência às condições de exposição agressivas.

Um betão correctamente estudado e fabricado pode ainda ser adulterado devido a um incorrecto transporte ou deficiente colocação e compactação em obra.

2.11.1. Causas mecânicas e físicas

- Ciclo de gelo/degelo

Este é um aspecto importante em locais onde haja grandes variações climáticas. O desempenho do betão quando se fala em ciclos de gelo/degelo depende do seu estágio de endurecimento.

Como se sabe, todos os betões são mais ou menos porosos e absorventes de água, se esta água é exposta a temperaturas inferiores a 0°C, congela e aumenta de volume. A pressão resultante desse aumento de volume fatura a superfície do betão.

Se o congelamento ocorrer antes do endurecimento, o processo de hidratação do cimento ficará pendente enquanto as temperaturas forem baixas e é retomado quando se inicia o degelo sem haver grande perda de resistência mesmo que a expansão da água tenha aumentado o volume de vazios.

Se o congelamento ocorrer após o endurecimento, mas antes de atingir a sua resistência final, a expansão devido ao congelamento da água resultará em perdas irreversíveis de resistência.

Quando o betão endurecido e saturado fica exposto a baixas temperaturas, a água retida nos poros capilares congela e dilata. Ao descongelar, verifica-se um aumento dos poros e o seu tamanho, que aumenta com a repetição dos ciclos de gelo-degelo, causando uma pressão de dilatação que provoca a fendilhação do betão, e naturalmente na sua deterioração.

- Tensões térmicas

A variação de temperatura provoca um aumento de volume nas estruturas do betão. Se as contracções e expansões são apertadas e as tensões de tracção resultantes forem maiores que a resistência do betão, poderá causar fendilhação.

- Deformação por retracção, fluência e fadiga

O betão pode estar sujeito tanto a condições de secagem ambiental como a carregamentos constantes. Estas condições podem reflectir-se em variações de volume do betão e estão ligadas à remoção de água da pasta de cimento.

Retracção:

O fenómeno da retracção está ligado a deformações na pasta de cimento, argamassa e betão, independentemente do carregamento, sendo sua principal causa a perda de água da pasta de cimento. Pode ocorrer no betão em estado plástico ou endurecido.

As reacções químicas ligadas ao endurecimento do betão prolongam-se durante muito tempo, alguns anos, e causam uma diminuição do volume designada por retracção de endurecimento, ou simplesmente retracção.

O conhecimento deste fenómeno e a sua evolução é realmente importante para controlar as suas causas e tentar minimizar os seus efeitos ((micro)fendilhação) no betão e são os principais pontos de entrada de humidade, dióxido de carbono e outros materiais nocivos.

Fluência:

A fluência do betão ou deformação lenta é observada quando o betão está perante uma tensão constante. Este processo é parcialmente reversível, sendo conhecido como uma propriedade viscoelástica.

O factor externo que mais influencia a fluência do betão é a humidade relativa do meio envolvente. Quanto menor a humidade relativa maior a fluência.

Fadiga:

A fadiga resulta do aumento de deformações através da aplicação repetida de uma carga ao longo do tempo.

A rotura por fadiga pode ocorrer no betão sujeito a tensões cíclicas ou carregamentos repetitivos, sempre inferiores à tensão máxima resistente.

- Ondas de choque (impactos)

O betão é um material heterogéneo susceptível de esfarelar quando é submetido a ondas de choque. Tal é devido às diferentes velocidades de propagação das ondas quando atravessam os diferentes constituintes do betão (agregados, cimento e a armadura).

Esta resistência ao choque é muito importante quando o betão é utilizado em situações de impactos repetidos, assim, é fácil perceber que a resistência ao choque de um betão será tanto maior quanto maior for a sua resistência à compressão.

- Abrasão

Abrasão é o processo que causa desgaste superficial no betão por enrolamento, escorregamento ou fricção repetida. Como depende da natureza da acção abrasiva e do tipo de serviço a que a

superfície irá estar exposta, a abrasão é muito difícil de ser avaliada. Contudo, sabe-se que é influenciada pela dureza do betão e da sua resistência superficial, pois a abrasão envolve a aplicação de tensões de elevada intensidade.

- Erosão e cavitação

A erosão é um aspecto relevante para as estruturas sujeitas ao desgaste pelo escoamento das águas.

É importante separar o desgaste provocado pelo transporte de partículas finas pela água dos estragos causados pela cavitação. Enquanto a erosão é o desgaste causado pela passagem abrasiva dos fluidos contendo partículas finas suspensas, a cavitação é a degradação da superfície do betão, isso é, perda de material, causada pela implosão de bolhas de vapor de água quando a velocidade ou direcção do escoamento sofre uma mudança brusca (Andrade, 2001).

Os estragos mecânicos provocados pelo desgaste podem levar a danos químicos no betão, pois águas com um pH ácido poderão lixiviar a cal ou corroer a superfície do betão.

- Estragos devido ao fogo/altas temperaturas

O betão não é combustível e não emite gases tóxicos quando exposto às altas temperaturas, embora seja um material, em que cada um de seus constituintes vai reagir de forma diferente à acção do fogo.

O aumento da temperatura nos elementos de betão causa redução na resistência característica e no módulo de elasticidade dos materiais (Quadro 6).

O efeito de altas temperaturas (ex: incêndio) no betão depende das temperaturas atingidas, do intervalo de tempo a que fica sujeito a elas e as suas características (tipo de cimento, razão A/C, tipo de agregados, dosagem de cimento e espessura de recobrimento).

Quadro 6: Resistência à compressão como percentagem da resistência aos 28 dias. (Fonte: Ferreira, 2000).

Temperatura máxima (°C)	20	200	400	600	800
Gama de resistência residual (%)	100	50-92	45-83	38-69	20-36

Os constituintes do betão e as armaduras quando expostos a altas temperaturas ($\geq 900^{\circ}\text{C}$) provocam a redução de resistência do betão e aceleram a degradação deste, tendo como consequência o aparecimento de fendas.

A permeabilidade do betão é um factor que possui elevado interesse quando se pretende que o betão obtenha elevada resistência ao fogo.

Como se pode observar na Figura 7, betões obtidos com adição parcial de metacaulino resulta em betões com resistências a altas temperaturas quando comparado com os betões convencionais.

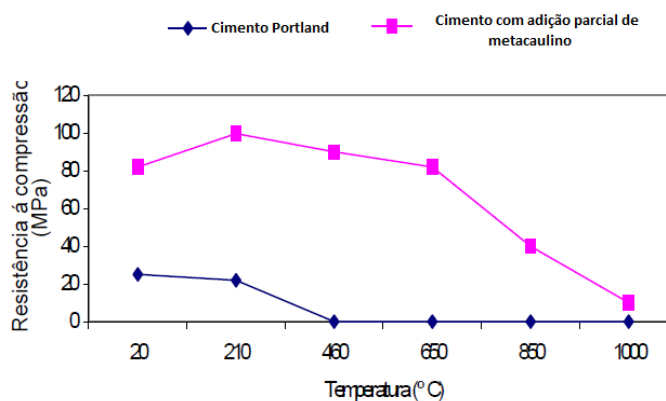


Figura 7: Perda de resistência com o aumento de temperatura em betão à base de cimento Portland e Betão com adição parcial de metacaulino (Fonte: Torgal *et al.*, 2005).

2.11.2. Causas químicas

Há situações em que a durabilidade do betão é fortemente determinada pela deterioração do betão resultante das reacções químicas de substâncias agressivas com os componentes do betão. Os processos de degradação química dependem da velocidade de transporte dos agentes químicos através do betão e da reacção deste com o betão.

A resistência do betão a estes ataques está intimamente ligada com a sua porosidade e permeabilidade das camadas superficiais, composição do cimento utilizado e condições sobre as quais endureceu. A maior parte dos problemas resultantes de ataques químicos surgem de substâncias agressivas que penetram e são transportadas para o interior do betão em direcção às substâncias com as quais reagem.

Quando um fluido agressivo ataca a superfície do betão, a sua deterioração é gradual e, se não for removido, vai aumentar a degradação do betão.

Betões elaborados com cimento Portland com adições pozolânicas têm demonstrado mais eficiência em relação ao cimento Portland normal que tem uma quantidade elevada de silicato tricálcico ($3CaOSi_2$) e que liberta uma quantidade relativamente elevada de iões cálcio durante a hidratação do cimento.

- Ataque de água pura

Denominada também de água dura, a água subterrânea, de lagos e de rios contém contaminações que podem ser prejudiciais ao betão (cloretos, sulfatos e bicarbonatos de cálcio e magnésio). Pode decompor determinados compostos do cimento, dissolvendo o hidróxido de cálcio presente e, embora em menor escala, os compostos de alumina.

Estas águas contêm pouco, ou nenhum, íão cálcio e, ao entrar em contacto com a pasta de cimento Portland tendem a dissolver os produtos contendo cálcio. O hidróxido de cálcio é o constituinte que, devido à sua solubilidade alta em água pura, é mais sensível à electrólise, ocorrendo a lixiviação.

Interessa portanto um betão com baixa permeabilidade para que a água enfrente dificuldade em penetrar para o interior do betão, provocando a lixiviação e, conseqüentemente, a perda de resistência do betão, para além de um aspecto esteticamente indesejável.

- Ataque ácido

Neste tipo de ataque, os ácidos reagem com os compostos de cálcio do cimento transformando-os em sais de ácido agressivo que, são lixiviados do betão, ou permanecem numa forma não aderente ao betão, causando uma perda gradual de resistência, perda de massa do betão e uma redução da sua secção.

Pode-se ainda dizer que, o ataque por ácidos é função da permeabilidade do betão e do pH do fluído em questão: para baixas permeabilidades e pH do agente agressivo maior que 6, a taxa de ataque químico será muito lenta para ser considerada.

Betões que utilizam o cimento Portland com pozolanas são mais resistentes que os betões fabricados com cimento Portland normal ou cimento aluminoso.

- Ataque de sulfatos

O ataque de sulfatos ocorre quando um betão muito poroso é penetrado por soluções de sulfatos.

Este tipo de ataques caracteriza-se pela reacção entre as soluções de sulfatos presentes no ambiente exterior e o aluminato tricálcico do cimento Portland hidratado (ou cimento que contenha clínquer) ou com a alumina do agregado causando expansões, fissurações, descamação, amolecimento e desintegração do betão, formando etringite e, em menor escala, gesso.

Quando os sulfatos, provenientes do meio envolvente ou dos próprios constituintes do betão, reagem com os aluminatos cálcicos hidratados e os compostos de alumina presentes na pasta de cimento dá-se a formação de etringite. A etringite é um sulfoaluminato de cálcio hidratado, fortemente expansivo que destrói a estrutura da matriz cimentícia causando a degradação do betão.

Através das fissuras de degradação, os agentes prejudiciais entram no material com uma maior facilidade, acelerando o processo de deterioração.

Os cimentos pozolânicos, com adições superiores a 30%, cimentos Portland resistentes aos sulfatos e os cimentos com escórias (> 65%), são os cimentos que oferecem maior resistência a

estes ataques, mas, não o tornam imune ao ataque por sulfatos em todas as situações nem em qualquer concentração. Estas adições contribuem para a durabilidade do betão em classes de agressividade moderada mas no entanto não evitam o ataque em betões de baixa qualidade (Lea, 1971).

- Estragos provocados pela água do mar

Neste ponto, apenas interessam as estruturas de betão que estão expostas a ambientes marinhos, estejam elas em contacto com a água do mar ou com a maresia.

A água do mar contém sulfatos que atacam o betão. Além da acção química, a cristalização dos sais nos poros pode provocar a degradação devido à pressão exercida pelos cristais salinos, nos locais onde há evaporação, acima da linha de água. O ataque só ocorre quando a água penetra no betão, portanto, o nível de impermeabilização do betão é bastante importante neste processo. Quando se trata de estruturas de betão armado, o ataque por cloretos tem como consequência a corrosão das armaduras.

As estruturas em ambientes marítimos estão sujeitas a vários ataques que resultam na deterioração do betão.

- Exposição aos sais

Este tipo de exposição provoca no betão a expansão cristalina dos sais dissolvidos na água imediatamente abaixo da superfície do betão gerando tensões que resultam na decomposição do betão.

- Carbonatação

A carbonatação é um dos mecanismos mais frequentes de deterioração do betão armado. Este fenómeno ocorre quando o dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera penetra na estrutura porosa do betão, levando a cabo uma série de reacções. Trata-se, essencialmente, de um fenómeno físico-químico decorrente da reacção entre os constituintes ácidos do meio, com o líquido intersticial (saturada por $\text{Ca}(\text{OH})_2$) existente nos poros do betão na presença de humidade. Como principal consequência dessa reacção dá-se a diminuição da alcalinidade do meio (aproximadamente um pH de 13 para 9), pois o hidróxido de cálcio é consumido, propiciando o início da corrosão das armaduras, causando a sua despassivação (Figura 8).

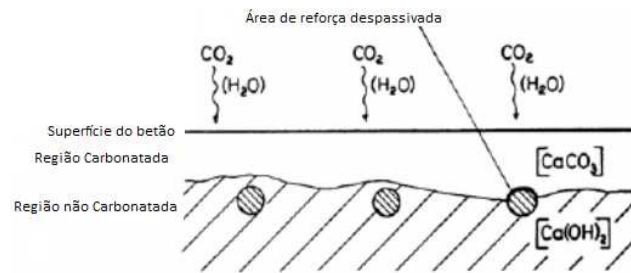


Figura 8: Representação esquemática da frente de carbonatação (Ferrari, 2008).

Para Metha e Monteiro (Metha & Monteiro, 1994), esse fenómeno, de natureza expansiva, pode levar ao aparecimento de elevadas tensões de tracção no betão, causando fissuração e o posterior destacamento do cobrimento do material, uma vez que o betão possui baixa resistência à tracção.

A transformação de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) em cristais de calcite (CaCO_3) traduz-se num aumento de volume de 11%, o que contribui para o preenchimento do sistema de vazios do betão (Simas, 2007).

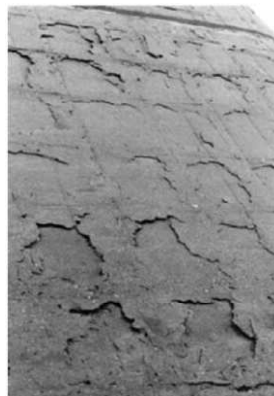


Figura 9: Padrão de fissuração devido à carbonatação (Simas, 2007).

Devido às reacções pozolânicas, o metacaulino reduz o teor de hidróxido de cálcio presente na pasta de cimento e também diminui a permeabilidade à água e à difusão iónica do sistema, contribuindo para o aumento da resistência do betão à carbonatação.

- Cloretos

Os cloretos alteram o tempo de presa do cimento e a velocidade de endurecimento, contudo não são perigosos, mesmo em doses muito altas, para o betão simples, uma vez que não formam compostos indesejáveis com os componentes do cimento. No entanto, quando se trata de betão armado ou pré-esforçado, a presença do ião cloro já é bastante relevante porque promove a

oxidação sob a forma de ferrugem das armaduras, sendo este, de acordo com muitas bibliografias sobre a durabilidade do betão, um dos principais causadores da corrosão de armaduras.

A armadura no interior do betão encontra-se protegida química e fisicamente. A protecção química é dada pela alta alcalinidade do betão ($\text{pH}=13$), favorecendo a formação de uma camada de óxidos de ferro estáveis (camada de passivação); a protecção física é da competência do betão de recobrimento, o qual impede a penetração de agentes agressivos responsáveis pela corrosão.

O betão, ao possuir uma estrutura porosa, não funciona como uma barreira perfeita contra os agentes protagonistas da corrosão e, portanto, a armadura será atacada e o processo de corrosão iniciar-se-á (Andrade, 2001).

A corrosão conduz à formação de óxidos e/ou hidróxidos de ferro, produtos de corrosão avermelhados, pulverulentos e porosos, denominados “ferrugem”

Os produtos finais da corrosão possuem um volume maior que o aço original (Figura 10), provocando tensões internas elevadas, gerando fissuração, destacamento do recobrimento do betão e decréscimo da resistência mecânica.

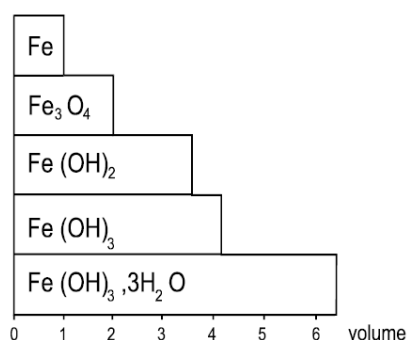


Figura 10: Volume relativo dos produtos de corrosão (aumento percentual) (Coutinho, 2006).

Esse efeito de expansão das armaduras, ou corrosão das armaduras, pode provocar a fendilhação (a), descamação (b), delaminação (c) e efeito nos cantos (d), acelerando o processo de corrosão (Figura 11).

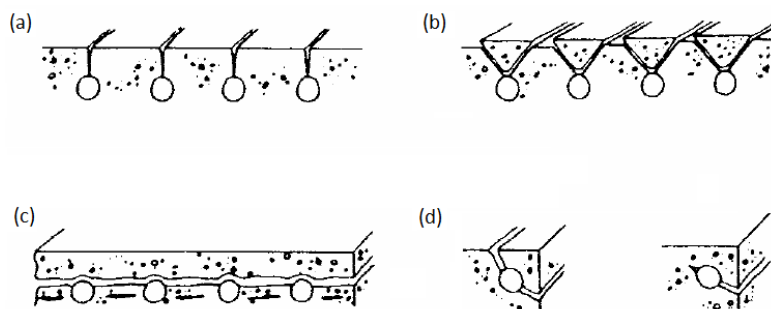


Figura 11: Efeitos da corrosão nas armaduras (Coutinho, 2006).

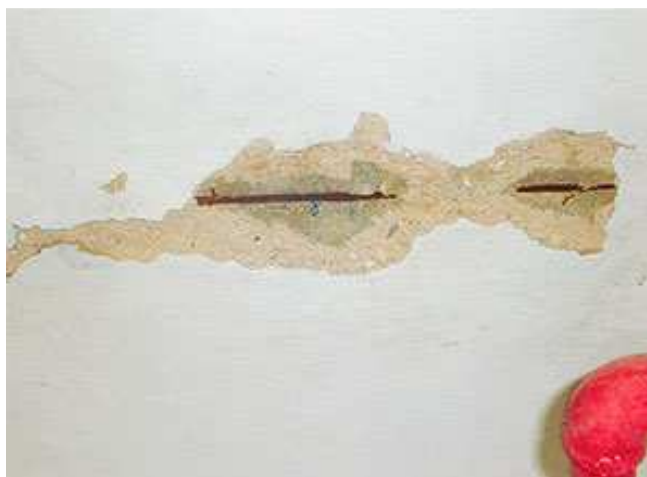


Figura 12: Exposição de armaduras corroídas (<http://revistatechne.com>).

A introdução de determinados materiais cimentícios reduz significativamente a permeabilidade do betão, aumentando a sua resistência, logo reduzindo a velocidade de corrosão.

- Ataque álcali-agregado (RAA)

A RAA ocorre, no interior do betão endurecido, devido ao processo químico que provém da reacção de alguns dos compostos mineralógicos do agregado com hidróxidos alcalinos provenientes do cimento, água de amassadura e agentes externos, dissolvidos na solução dos poros do betão. Dessa reacção resultam produtos que, na presença de humidade, expandem, podendo originar fissuras (Figura 13), aumento de permeabilidade, diminuição da resistência física e química e conseqüentemente rotura da estrutura, resultando em perda de resistência, elasticidade e durabilidade do betão.



Figura 13: Bloco de fundação de um edifício com nove anos de idade com padrão de fissuração típico de RAA (Andrade, 2006).

Os ligantes geopoliméricos obtido através do precursor metacaulino, apresentam betões imunes à reacção álcalis-agregado (Figura 14).

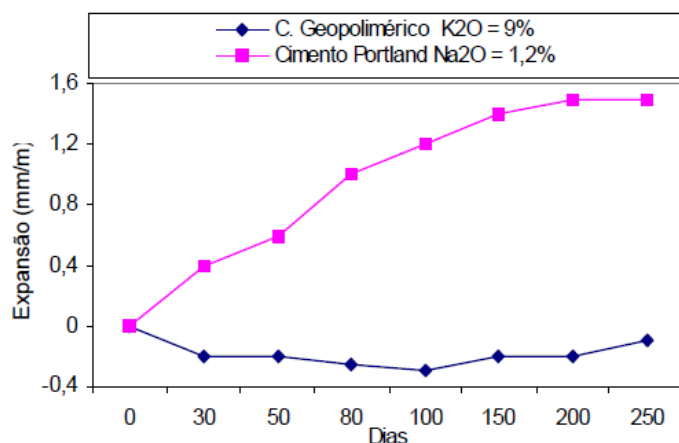


Figura 14: Reacção álcali-silica. Medição da expansão em argamassas á base cimento Portland e de cimento geopolimérico (Torgal *et al.*, 2005).

Reacção álcali-silica (RAS)

Certas rochas de natureza siliciosa, em contacto com os produtos de hidratação do cimento, ou seja com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, reagem originando um gel expansivo de cor branca e opaco de silica-cálcio ou alcali-silica-cálcio.

Os produtos de reacção absorvem a água e aumentam de volume, abrindo fendas no betão levando ao seu destacamento.

Reacção álcali-carbonato (RAC)

A reacção álcali-carbonato é um tipo de reacção onde os alcalis libertados da pasta de cimento ou de outras fontes reagem quimicamente com os agregados que contêm carbonatos.

Como resultado destas reacções, há a formação de uma zona de reacção, no máximo de 2 mm de largura, à volta das partículas dos agregados formando anéis. No interior desses anéis formam-se fendas paralelas e radiais à interface. A formação de uma rede de fendas pode leva à degradação do betão devido à perda de adesão do agregado com a pasta de cimento.

2.11.3. Ataques biológicos

A biodeterioração é a mudança indesejável nas propriedades do material, devido à acção de microorganismos.

Devido a várias características (rugosidade, porosidade, humidade, composição química, etc.) o betão é considerado receptivo a esse tipo de ataque. Estas características, quando combinadas com as condições ambientais desejáveis (humidade, temperatura e luminosidade), podem

provocar a biodegradação do betão e interferir também na sua estética. Os microorganismos actuam no betão de forma prejudicial tanto na pasta de cimento como nos agregados.

3. Procedimentos para os ensaios realizados

3.1. Introdução – Justificação dos ensaios seleccionados

Este trabalho tem como objectivo o estudo de três fracções argilosas resultantes de diferentes zonas da região de Arganil e Catraia dos Poços, no concelho de Arganil, distrito de Coimbra. Para este estudo foram seleccionados diferentes ensaios.

Assim, descrevem-se os ensaios necessários para avaliar as propriedades físicas e químicas da matéria-prima, as propriedades físicas e químicas do metacaulino obtido por calcinação da matéria-prima, bem como os ensaios realizados para determinar as características mecânicas do betão produzido com substituição parcial de cimento Portland por metacaulino.

3.2. Análise química quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

Este ensaio, realizado no CTCV, permite determinar não só uma análise qualitativa dos elementos químicos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 e elementos menores, metálicos e não metálicos) da amostra a analisar, mas também quantitativa, permitindo estimar a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Este ensaio foi realizado nas amostras Arg_P200, CPB_60-40, CPB_140-60, CPB_P200 e CPM_P200.

Segundo Rocha (2005) esse método possui as seguintes vantagens: alta velocidade analítica, alta resolução gráfica, sendo um método não destrutivo, multi-elementar e simultâneo.

A Espectrometria de Fluorescência de Raios X consiste em excitar os elementos químicos presentes na amostra através de uma fonte de radiação gama – Raios X, com determinada energia.

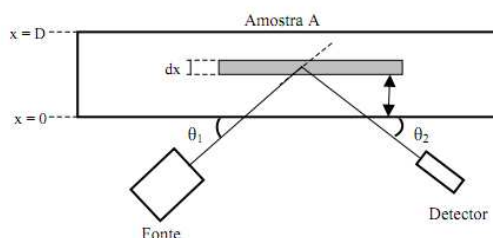


Figura 15: Esquema ilustrativo do sistema Fonte – amostra – detector para XRF (Belmonte, 2005).

Ao incidir na amostra, os raios X vão fazer com que os elementos químicos presentes na amostra se excitam, emitindo radiações específicas.

Parte da energia emitida é absorvida pelos átomos a partir de efeito fotoelétrico, mas parte da energia é dispersa.

Estas radiações características são dispersas por cristais analisadores ou dispersores, de modo a serem resolvidas e posteriormente captadas por detectores dos tipos proporcional e de cintilação. A radiação emitida é de menor energia do que a radiação X, sendo esta a chamada radiação fluorescente.

A amostra deve ser preparada com o objectivo de obter uma fracção de granulometria inferior a 0,074 mm e submetida a secagem em estufa, a temperatura de 110°C.

Os elementos maiores determinaram-se através de um vidro (ou pérola) obtido por fusão da amostra. Para a realização do ensaio, é misturado, num cadinho de platina apropriado, um grama de amostra e 5,5 gramas de fundente (mistura de metaborato e tetraborato de lítio, na razão de 34:66, respectivamente).

De seguida, coloca-se o cadinho no aparelho, no qual, e através de instruções programáveis, a amostra é fundida. Logo após a fusão é vazada para um prato de platina que funciona de suporte e molde. Quando arrefece, o disco obtido destaca-se facilmente do prato onde fora colocado. No disco de vidro obtido a distribuição dos elementos químicos é homogénea, não se colocando o problema da representatividade da fina camada do espécime que será interferida pelos raios X. Assim, os elementos Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg e Ca são quantificados.

Quanto aos elementos menores, estes são determinados através da preparação de uma pastilha prensada. Para isso, utiliza-se cerca de 10 gramas de amostra, em pó, à qual se adicionam 9 gotas de aglutinante, solução de Moviol a 2 %, que se deve misturar energeticamente, com auxílio de uma vareta de vidro. O preparado obtido é introduzido num molde metálico e é levado a uma prensa, onde é submetido a uma força de 15 toneladas/cm² durante um tempo mínimo de 30 segundos. A amostra fica pronta para análise logo que destacada do molde (Fernandes, 2007).

3.3. Análise química quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X - equipamento portátil (FRXP)

Este ensaio tem como objectivo determinar a existência de elementos químicos na amostra a analisar e identificá-los quantitativamente e qualitativamente.

Este método de ensaio foi realizado nos LGMC, no ISEP, sobre as amostras Arg_P200, CPB_P200, CPB_60-40, CPB_140-60, CPB_200-140, CPM_P200, CPM_60-40, CPM_140-60 e CPM_200-140 e sobre as amostras calcinadas Arg_P200_Calcinada, CPM_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada e CPB_P230_Calcinada.

O equipamento utilizado para realizar o ensaio foi o Equipamento portátil *Thermal Scientific Analyser Niton XL3t* (Figura 16).



Figura 16: Equipamento portátil *Thermal Scientific Analyser Niton XL3t*.

As amostras foram moídas (Figura 17) e seleccionadas por peneiração (Figura 18) até se obter quantidade suficiente de amostra com dimensão inferior a 0,125 mm (Figura 19).



Figura 17: Moagem das amostras num almofariz.



Figura 18: Peneiração das amostras.



Figura 19: Amostra com dimensão inferior a 0,125 mm.

Para a realização do ensaio preparou-se um copo de amostra XRF. Para isso, colocou-se um círculo de filme de polipropileno no topo do copo (Figura 20).

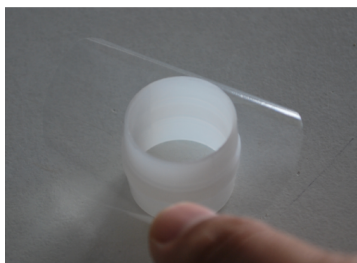


Figura 20: Colocação do Filme de polipropileno.

Colocou-se o copo com o filme para baixo, numa superfície lisa, e encheu-se com 5 g de amostra previamente preparada (Figura 21).



Figura 21: Colocação da amostra.

Para evitar a existência de vazios compactou-se a amostra (Figura 22).



Figura 22: Compactação da amostra.

Depois de compactada, colocou-se um disco de papel de filtro na amostra (Figura 23) e encheu-se o resto do copo com fibras de recheio de poliéster para evitar o movimento da amostra (Figura 24).

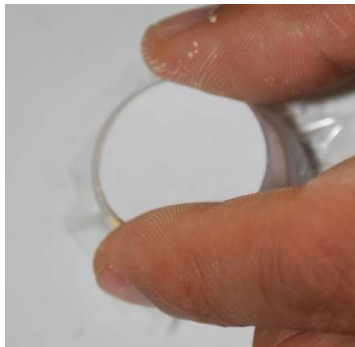


Figura 23: Colocação do papel de filtro.



Figura 24: Colocação do enchimento.

Por fim tapou-se o copo, identificaram-se as amostras (Figura 25) e realizou-se o teste.



Figura 25: Identificação da amostra.

3.4. Difraccção de Raios X

Este ensaio foi realizado nas instalações do Laboratório de raios X do Departamento de Ciências da Terra, da Universidade de Coimbra sobre as amostras Arg_P200, CPB TQ, CPB_60-40, CPB_140-60, CPB_200-140 e CPM_P200 com o objectivo de conhecer a composição mineralógica de cada produto.

A difracção de raios X é uma técnica que revela a estrutura cristalina das fases que compõem os materiais através das distâncias inter-atómicas, fazendo o uso dos raios X (Vlack, 1970).

A formação dos raios X ocorre quando um tubo com um filamento de tungsténio é aquecido e liberta, por emissão termo-iónica, um feixe de electrões que, devido à alta diferença de potencial, acelera no vácuo, atingindo a amostra – alvo a estudar (moída a 100 μm). Dessa colisão irradiam raios X em todas as direcções, com diferentes comprimentos de onda. Os raios são parcialmente absorvidos pela matéria a estudar, tanto mais quanto maior for o número atómico da substância e quanto maior o comprimento de onda dos próprios raios.

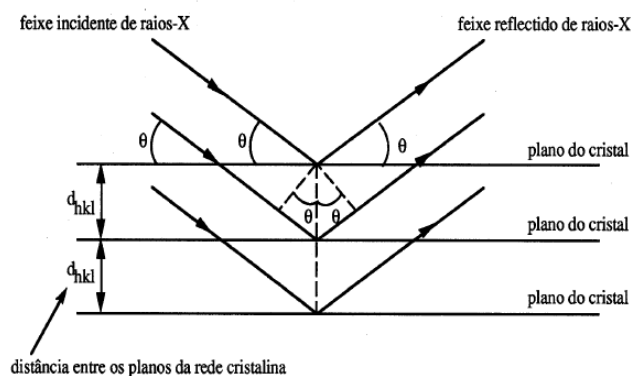


Figura 26: Acção dos feixes de Raios X (Hasparyk, 1999).

Este ensaio consiste na geração controlada dos Raios X sob um porta-amostra que contém o material a ser analisado. Parte dos Raios X que incidem na amostra são refractados segundo a Lei

de Bragg (Equação 4), e captados num mecanismo contador que converte os raios X em pulsos de corrente eléctrica.

Equação 4: Lei de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$

n: número de ondas

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difracção dos raios x

Dado que para um dado comprimento de onda do feixe de Raios X, a Lei de Bragg apenas se verifica para um certo ângulo θ de difracção, resulta da própria Lei que o valor de **d** (distância interplanar) fica inequivocamente determinado, ou seja, a reflexão é selectiva e a cada valor de **d** (correlativo a uma família de planos recticulados) corresponde um valor de θ específico.

A técnica de difracção de raios X é um método de identificação das fases cristalinas presentes num material, desde que se conheça a composição aproximada do mesmo. Por comparação entre fichas cristalográficas de referência de materiais puros com o difractograma obtido, conhece-se o material em análise.

Para este estudo foram utilizadas duas técnicas de Difracção de Raios X:

- Método da Amostra Total em Pó

Para a realização deste ensaio coloca-se um porta-amostra no difractómetro o qual é rodado com um ângulo θ na direcção do feixe de Raios X ao mesmo tempo que o detector incide na amostra com um ângulo de 2θ registando os sinais refractados (alturas dos picos registados) que são directamente proporcionais às intensidades dos efeitos de difracção (Gonçalves, 2008).

Neste ensaio as amostras têm de ser finamente moídas e uniformemente espalhadas na superfície do porta-amostra. Este ensaio preserva a amostra por ser uma técnica de análise não destrutiva.

- Método das Lâminas Sedimentadas

Trata-se de um método complementar de análise por Difracção de Raios X com o qual é possível individualizar alguns tipos de argila que pelo método da amostra total em pó nem sempre é possível.

Inicia-se o ensaio com a diluição da amostra em água destilada seguindo-se a passagem num cortador com o peneiro inferior a 63 μm , até se obter cerca de 100 g. O material passado é colocado num gobelé graduado e, em seguida, distribuído pelos vários copos que irão ser colocados na centrifugadora.

O material da amostra foi processado na centrifugadora, de marca Sorvall RC-5B Refrigerated, com o objectivo da lavagem com separação da água. Terminada a operação, juntou-se o conteúdo dos diferentes copos num gobelé de vidro que é colocado no agitador, até as partículas ficarem uniformemente distribuídas na água.

Entretanto preparam-se as lâminas que são cortadas ao meio, lavadas e passadas por álcool. Utiliza-se duas metades de uma lâmina para cada amostra por razões práticas, já que o processo de distribuição da amostra sobre as lâminas nem sempre decorre da forma mais conveniente - obter películas contínuas sem retracção.

Terminada a operação de agitação e dispersão da amostra, tomam-se cerca de 20 ml do líquido com pipeta com bomba e coloca-se num gobelé de vidro.

De seguida, com o auxílio de uma pipeta, distribui-se cuidadosamente o material pelas 2 lâminas, cobrindo toda a superfície e mantendo a tensão superficial do líquido.

As lâminas depois de preparadas ficam em repouso à temperatura ambiente até a água evaporar, transformando-se as partículas numa película sobre a lâmina pronta para a análise por Difracção de Raios X.

3.5. Perda de massa

As amostras de argila, quando calcinadas, perdem a água absorvida e a água constituinte ao mesmo tempo que se dá a destruição da estrutura cristalina, obtendo-se um metacaulino, de estrutura amorfa e com propriedades pozolânicas. Todo este processo leva a uma perda de massa.

As amostras foram calcinadas a 750°C durante uma hora.

3.6. Perda ao fogo

O ensaio da perda ao fogo consiste na determinação da perda de massa a 950°C das amostras Arg_P200_calcinada, CPM_P200_Calcinada e CPB_P200_Calcinada durante um determinado período de tempo de acordo com a norma NP EN 196-2 – Método de ensaio de cimentos. Parte 2:

Análise química dos cimentos. O ensaio foi realizado no LCME. O que se pretende é saber se a amostra ainda perde massa por calcinação à temperatura do ensaio.

Este ensaio inicia-se com a pesagem de um grama (m_i) de cada amostra, num cadinho previamente calcinado e tarado. Coloca-se o cadinho tapado, com a amostra no interior, no forno eléctrico a 950°C. Cinco minutos depois do aquecimento retira-se a tampa e deixa-se no forno durante 10 minutos para que, por calcinação ao ar, sejam retirados o anidrido carbónico, a água e oxidados quaisquer elementos oxidáveis eventualmente presentes (Figura 27).



Figura 27: Cadinhos no forno eléctrico.

Arrefece-se o cadinho no exsiccador, que contém sílica, à temperatura ambiente durante 30 minutos para retirar a humidade (Figura 28).



Figura 28: Cadinhos no exsiccador.

Por fim, pesa-se e determina-se a massa constante pela seguinte expressão (Equação 5):

Equação 5: Determinação da Massa Constante

$$PF (\%) = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100$$

onde:

m_i – massa da toma para ensaio inicial;

m_f – massa da toma para ensaio calcinada.

Este ensaio foi repetido duas vezes para verificação da massa constante em todas as amostras.

Normalmente, um cimento com elevada perda ao fogo resulta num cimento com baixa resistência mecânica (Jackson, 1998).

3.7. Análise granulométrica por Difracção de Raios laser (DRL)

A análise granulométrica por Difracção de Raios Laser tem como objectivo determinar a granulometria dos materiais finos. Este ensaio foi realizado no Laboratório Sedimentologia do Departamento de Ciências da Terra na Universidade de Coimbra e foi realizado sob as seguintes amostras: Arg_P200_calcinada e Arg_P200_calcinada (moída), CPB_P200_Calcinada e CPB_P200_Calcinada (moída), CPM_P200_Calcinada e CPM_P200_Calcinada (moída).

O princípio de funcionamento baseia-se na avaliação da taxa de luminosidade absorvida por uma solução em centrifugação contendo a amostra.

Nesta análise a dimensão das partículas tem de ser superior à longitude da onda luz que incide e o objectivo é a avaliação da distribuição das partículas - difracção da luz ou Difracção Fraunhofer.

Assim, quando um feixe de luz monocromático colimado de gás tungsténio-halogénio alcança uma quantidade de partículas, parte desta luz é sujeita a um espalhamento, outra parte é absorvida e a restante é transmitida.

Para a preparação da amostra começou-se por esmagar os grumos com uma espátula, seguindo-se o esmagamento e espalhamento com rolo, de modo a obter-se uma amostra mais uniforme.

De seguida, dilui-se a amostra no sistema de contagem em cerca de meio litro de água destilada pelo sistema incorporado no equipamento de marca Coulter.

A quantidade de amostra para diluição é regulada pelo aparelho que assinala o momento de paragem da introdução da mesma.

Na célula de medição a luz do feixe de radiação é desviada pelas partículas dispersas no líquido e captada por detectores (Figura 29). Os resultados são analisados por cálculos em matrizes invertidas.

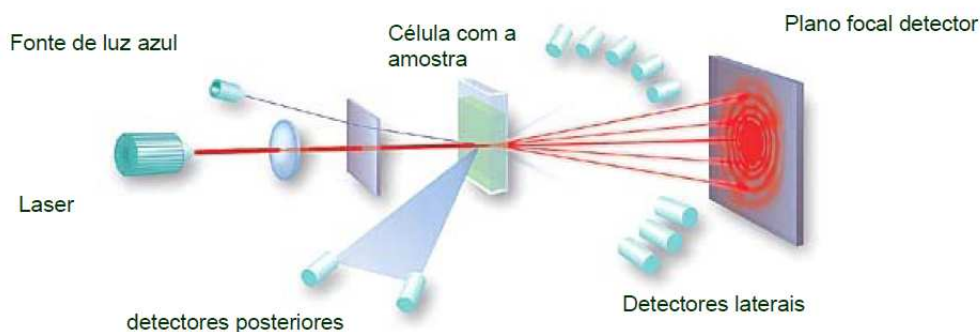


Figura 29: Esquema de funcionamento da análise granulométrica por difração de raios laser (Coutinho, 2006).

As leituras dos resultados são representadas num gráfico, onde se relaciona o diâmetro das partículas em μm , com a percentagem em volume. Estes resultados são rapidamente obtidos, visto que apenas alguns segundos são necessários para apreender 2.000 a 4.000 vezes os feixes de luz espalhados por milhares de partículas que passam simultaneamente através do feixe de laser.

Foram realizados 2 ensaios para cada amostra com o objectivo de verificar a homogeneidade e representatividade dos resultados.

A amostra para análise granulométrica foi reduzida por quarteamo.

3.8. Determinação do teor em cloretos

A determinação do teor em cloretos é determinada pela norma NP EN 196-2: Métodos de ensaios de cimentos – Análise química de cimentos e foi realizado no CTCV, sobre as amostras Arg_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada, CPM_P200_Calcinada.

Para realizar o ensaio começa-se por eliminar os sulfuretos presentes e decompor o cimento adicionando-lhe uma solução de ácido nítrico fervente. De seguida, empregando uma solução padrão de nitrato de prata, de volume conhecido, e depois de a solução entrar em ebulição, o cloreto dissolvido vai precipitar.

Este precipitado é lavado com ácido nítrico e rejeitado, ficando o filtrado e as águas de lavagem. Estes dois últimos são arrefecidos (abaixo de 25°C) e o nitrato de prata titulado com uma solução padrão de tiocianato de amónio, utilizando sal de ferro III como indicador.

O teor de cloretos, expresso em iões cloreto (Cl^-) em percentagem, é calculado pela seguinte equação (Equação 6):

Equação 6: Determinação do Teor de Cloretos
$$Cl^- = 0,8865 \times \frac{V_{18} - V_{17}}{V_{18} \times m_{26}} \quad (\%)$$

onde:

m_{26} – é a massa da toma de ensaio do cimento, em gramas;

V_{17} – e o volume da solução de tiocianato de amónio necessário para a titulação da solução de ensaio, em mm^3 ;

V_{18} – e o volume da solução de tiocianato de amónio necessário para a titulação do branco, em mm^3 .

3.9. Determinação do teor em sulfatos

A determinação do teor em sulfatos é determinada pela norma NP EN 196-2: Métodos de ensaios de cimentos – Análise química de cimentos e foi realizado no CTCV (Potenciometria. Eléctrodo selectivo), sobre as amostras Arg_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada, CPM_P200_Calcinada.

Através da adição de uma solução de cloreto de bário ($BaCl_2$) os iões de sulfato, postos anteriormente em solução por um ataque com ácido clorídrico do cimento, são precipitados entre pH 1,0 e 1,5. A precipitação é realizada na ebulição.

De seguida efectua-se a dosagem do sulfato por gravimetria.

O ião sulfato é expresso em SO_3 e o seu teor é calculado pela seguinte equação (Equação 7):

Equação 7: Determinação do Teor de Sulfatos
$$SO_3 = 34,3 \times \frac{m_{10}}{m_9} \quad (\%)$$

onde:

m_9 – é a massa da toma de ensaio do cimento, em gramas;

m_{10} – é a massa do sulfato de bário, em gramas.

3.10. Determinação do teor em óxido de cálcio, sódio, potássio e magnésio

A determinação do teor em óxido de cálcio livre é determinada pela norma NP EN 451-1: Métodos de ensaio de cinzas volantes – Determinação do teor de óxido de cálcio livre.

Para a determinação do valor em Óxido de Cálcio Livre foi realizado o ensaio de Espectrometria de Absorção Atómica (Chama).

Este ensaio foi realizado no CTCV sobre as amostras Arg_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada e CPM_P200_Calcinada.

3.11. Determinação do valor do Azul-de-metileno.

Este ensaio tem como objectivo quantificar a argila que a amostra possui e a sua superfície específica. Foi realizado no LCME de acordo com a norma NP EN 933-9: Ensaio das propriedades geométricas dos agregados. Parte 9: Determinação do teor de finos. Ensaio do Azul-de-Metileno.

As amostras ensaiadas foram Arg_P200_Calcinada, CPM_P200_Calcinada e CPB_P200_calcinada.

O ensaio inicia-se pesando-se 30 g de amostra, parte da restante amostra é colocada numa cápsula que vai à estufa durante 24 horas a 110°C com o objectivo de retirar a humidade à mesma.

Aos 30 g juntam-se 500 ml de água destilada num gobelé, coloca-se o agitador cerca de 10 mm acima da base do copo e enche-se a bureta com a solução de azul-de-metileno anteriormente montada sobre o gobelé (Figura 30).

Agita-se a mistura a 600 rpm durante 5 minutos.



Legenda:

- 1- Bureta com azul-de-metileno
- 2 - Agitador de ventoinha
- 3 - Gobelé com a mistura

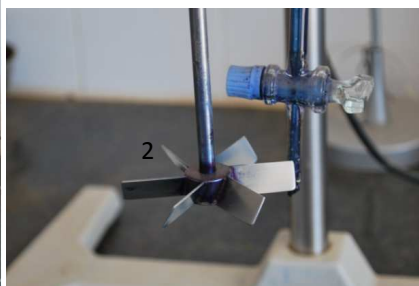


Figura 30: Equipamento utilizado no ensaio Azul-de-metileno, com pormenor de ventoinha.

Após a agitação de 5 minutos adiciona-se 5 ml de solução corante à amostra e, a 400 rpm, agita-se durante 1 minuto. Coloca-se, com a ajuda de uma vara de vidro, uma gota da suspensão no papel de filtro. Se não se formar uma mancha constituída por duas zonas (uma central mais escura e outra que a rodeia de cor mais clara – auréola), adiciona-se mais 5 ml de solução corante

e continua-se a agitação durante 1 min procedendo-se a outro ensaio da mancha. Quando a auréola aparecer continua-se a agitação sem mais adições de solução corante, efectuando-se ensaios da mancha em intervalos de 1 min. Se a auréola desaparecer durante os primeiros 4 min, adicionar mais uma dose de 5 ml de solução corante. Se a aureola desaparecer durante o quinto minuto, adicionar apenas 2 ml de solução corante. O ensaio só acaba quando a mancha permanecer visível durante 5 minutos (Figura 31).

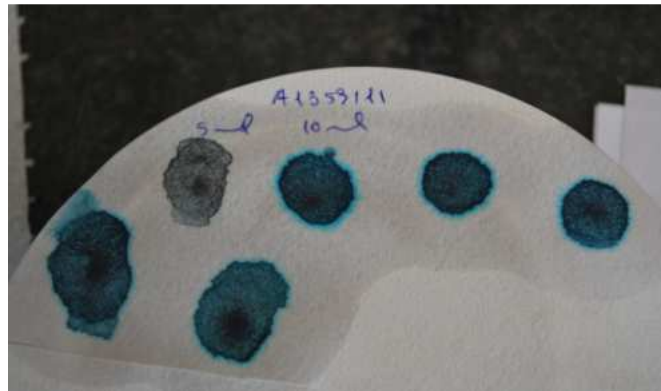


Figura 31: Exemplo das manchas do Ensaio de Azul-de-Metileno.

Todas as amostras foram ensaiadas na fracção 0/2 mm e o resultado do valor de azul-de-metileno – MB (Equação 8) é expresso em gramas de corante por quilograma da fracção e é dado pela seguinte equação:

Equação 8: Determinação do Valor do Azul-de-metileno $MB = \frac{V_1}{M_1} \times 10$

onde:

V_1 – volume total da solução de corante injectada;

M_1 – massa do provete em gramas.

3.12. Ensaio de Chapelle Modificado

Este ensaio é um método directo que serve para medir quantitativamente a actividade de uma pozolana através da medição da variação do teor de $Ca(OH)_2$. Ou seja, a pozolanicidade de um material é determinada pela quantidade de cal fixada pela pozolana, por meio da comparação de uma mistura de pozolana com óxido de cálcio, e outra sem pozolana.

Este ensaio foi realizado nos Laboratórios de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro pela norma NF P18-513 – Ensaio Modificado de Chapelle. Foram analisadas 4 amostras: Arg_P200_Calcinada, CPM_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada e CPB_P230_Calcinada.

O ensaio consiste em colocar 1 g da amostra a analisar juntamente com 1 g de óxido de cálcio (CaO) numa solução aquosa. Essa solução, depois de preparada é colocada, a 90° C, em banho-maria sob agitação, durante um período de 16 horas. De seguida determina-se a quantidade de óxido de cálcio que não reagiu pela seguinte expressão (Equação 9):

Equação 9: Determinação do Valor de Chapelle $\text{mg de Ca(OH)}_2 \text{ fixadas} = 2 \times \frac{(V_1 - V_2)}{V_1} \times \frac{74}{56} \times 1000$

A Figura 32 representa esquematicamente o equipamento utilizado para a realização do ensaio.

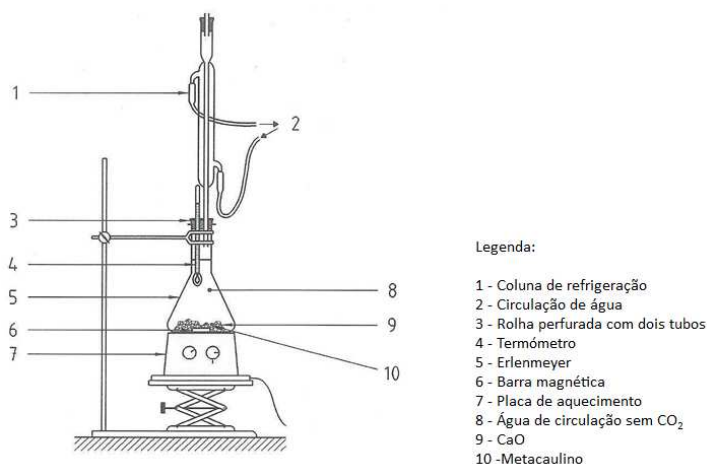


Figura 32: Esquema de montagem (NF P18-513).

Os resultados são expressos em mg de Ca(OH)₂ fixados por grama de pozolana. Para que o material ensaiado seja considerado uma pozolana é necessário que o mesmo material apresente um índice de consumo de óxido de cálcio de pelo menos 330mg. Quanto maior a quantidade de óxido de cálcio consumida, maior a pozolanicidade do material.

3.13. Superfície específica

A determinação da superfície específica segue a metodologia da norma NP EN 196-6: Método de ensaio de cimentos. Parte 6: Determinação da finura, de acordo com Método de Blaine (permeabilidade ao ar) e foi realizado no CTCV.

As amostras estudadas foram CPM_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada e Arg_P200_calcinada e CPB_P230_Calcinada.

A superfície específica de um cimento é a área superficial das partículas por unidade de massa do cimento (expresso, por ex., em m^2/kg ou cm^2/g).

Com a diminuição do diâmetro das partículas, a área de superfície resultante do grau de divisão aumenta consideravelmente. Assim, a superfície específica de uma partícula é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas.

Como se sabe, a determinação da superfície específica dos produtos calcinados e reactivos é de elevado interesse neste estudo uma vez que, quanto maior for a superfície específica mais intensa será a reacção pozolânica.

O grau de finura neste estudo foi determinado pelo Método de Blaine, método que determina a superfície específica a partir da quantidade de um gás inerte adsorvido à superfície das partículas, ou seja, determina o tempo que determinado volume de ar, sob pressão variável, demora a atravessar uma camada compactada de material fino (cuja superfície específica se pretende avaliar) com dimensões e porosidade especificadas.

Segundo a norma, o método de Blaine não é aplicável a pós muito mais finos que o cimento Portland tais como sílica de fumo ou cinzas volantes e então utilizam-se métodos de adsorção de gás, em geral de azoto.

Para iniciar o ensaio é necessário prepara a amostra a analisar, agitando-a durante 2 minutos num recipiente fechado para que os grumos desapareçam. Depois de repousar mais 2 minutos, com o auxílio de uma vareta seca e limpa e com o objectivo de distribuir os finos pela amostra, ela é remexida cuidadosamente.

O ensaio inicia-se colocando a superfície cónica da célula na abertura cónica do tubo manométrico (se necessário utiliza-se um pouco de lubrificante para assegurar a estanqueidade entre a célula, manómetro e na torneira), com o cuidado de não provocar alterações na amostra.

Tapa-se a célula com um bujão apropriado.

Abrir a torneira e, com uma aspiração prudente, levar o nível do líquido à marca superior (a) – Figura 33. De seguida, fecha-se a torneira certificando que o nível se mantém sempre constante. Caso não aconteça, verificam-se as vedações e repete-se o passo anterior até se manter um nível constante.

Abre-se a torneira e, com uma aspiração moderada, leva-se o nível do líquido até à marca superior. Fecha-se a torneira e retira-se o bujão da célula. O líquido manométrico começa a escoar.

Ao escoar, quando o líquido passar pela segunda marca b (Figura 33) e liga-se o cronómetro. Quando o líquido passar na terceira marca (c) – Figura 33, pára-se o cronómetro. Regista-se o tempo (t).

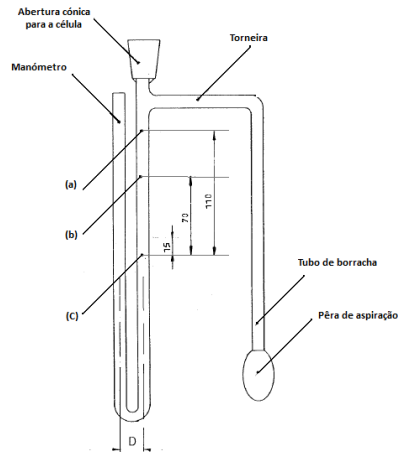


Figura 33: Permeabilímetro de Blaine (NP EN 196-6).

A superfície específica é calculada através da Equação 10:

Equação 10: Determinação da Superfície específica
$$S = \left(\frac{524,2 \times k \times t^{\frac{1}{2}}}{\rho} \right) (\text{cm}^2/\text{g})$$

onde:

t – tempo medido (s)

k – constante do aparelho

ρ – massa volúmica (g/cm^3)

É importante para este ensaio que o laboratório seja mantido a uma temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e humidade relativa inferior a 65 %.

3.14. Pozolanicidade

“A pozolanicidade é determinada comparando a concentração de ião cálcio, expresso em óxido de cálcio, presente na solução aquosa em contacto com o cimento hidratado, depois de um período de tempo determinado (8 a 15 dias), com a quantidade de ião cálcio que faz saturar uma solução da mesma alcalinidade” (Norma NP EN 196-5).

Este ensaio foi realizado no CTCV sobre as amostras Arg_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada, CPM_P200_Calcinada e CPB_P230_Calcinada seguindo a metodologia da norma NP EN 196-5: Método de ensaio de cimentos. Parte 5: Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos, utilizada na determinação da pozolanicidade dos cimentos.

Segundo a mesma norma para proceder ao ensaio são necessários 20 g do cimento pozolânico para 100 ml de água. Após misturar vigorosamente com a água, a solução é colocada na estufa, de 8 a 15 dias (tempo para atingir o equilíbrio), a 40°C.

No final mede-se a quantidade de Ca(OH)_2 presente na solução e compara-se com a quantidade que satura um meio com a mesma alcalinidade. O ensaio é repetido duas vezes.

O cimento satisfaz o ensaio, isto é, dá um resultado positivo, se a concentração de íão cálcio na solução for inferior à concentração de saturação, ou seja, se o ponto se situar abaixo da curva (1) da Figura 34.

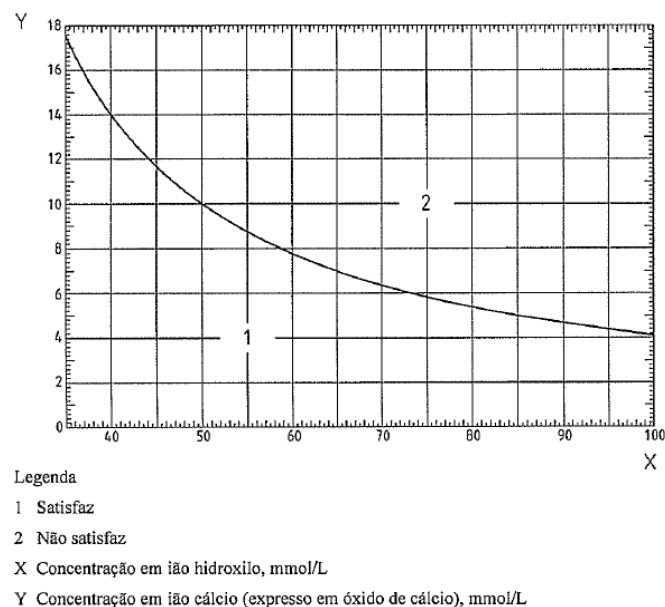


Figura 34: Diagrama para a determinação da pozolanicidade (Norma NP EN 196-5).

O resultado é expresso com a média das duas determinações.

Se o cimento satisfizer o ensaio aos 8 dias não é necessário continuar até aos 15 dias.

3.15. Massa volúmica do Filler

A determinação da massa volúmica segue a metodologia da norma NP EN 1097: Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 7: Determinação da massa volúmica do Filler (Método do Picnómetro) e foi realizado no CTCV.

As amostras ensaiadas foram CPM_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada e Arg_P200_Calcinada e CPB_P230_Calcinada.

O Método do Picnómetro é um método que permite determinar o volume das amostras de forma irregular.

Para a realização do ensaio toma-se uma amostra de pelo menos 50 g antes da secagem, que é aquecida a 110 °C até massa constante, seguindo-se o arrefecimento durante 90 min num exsicador. Se, na amostra, se verificar a presença de grumos esta deverá ser pulverizada com o auxílio de uma espátula.

Depois de arrefecida a amostra, peneira-se o filler no peneiro 0,125 mm.

Para a determinação da massa volúmica são preparados 3 provetes distintos, um picnómetro calibrado e um líquido de massa conhecida.

Para cada um dos provetes pesa-se o picnómetro com rolha, limpo e seco – m_0 . Enche-se o picnómetro com 10 g de filler e volta-se a realizar a pesagem – m_1 . Acrescenta-se o líquido necessário para cobrir a amostra.

Tapa-se o picnómetro com a rolha, coloca-se no secador a vácuo e durante 30 minutos e esvazia-se com o auxílio de uma bomba de vácuo a $(3,0 \pm 0,3)$ KPa.

Depois de restabelecida a pressão do ar no exsicador, retira-se o picnómetro e enche-se com líquido.

Mergulha-se o picnómetro sem a rolha em banho-maria a uma temperatura de aproximadamente 25 °C de modo a que a parte exterior fique cerca de 2 a 3 mm acima da superfície da água. Após 60 minutos coloca-se a rolha no picnómetro provocando a subida de uma certa quantidade de líquido pelo tubo capilar.

Seca-se a extremidade superior do tubo capilar e retira-se o picnómetro do banho-maria e arrefece-se, colocando o picnómetro debaixo de água fria corrente evitando a propagação do líquido para fora do tubo capilar.

Seca-se cuidadosamente a parte exterior do picnómetro e pesa-se a massa do picnómetro, do provete e do líquido – m_2 .

Este ensaio é repetido para cada provete.

Por último calcula-se a massa volúmica do filler, em Mg/m^3 (Equação 11).

Equação 11: Determinação da Massa Volúmica

$$\rho_f = \frac{m_1 - m_0}{V - \frac{m_2 - m_1}{\rho_l}}$$

onde,

ρ_f – massa volúmica real do filler a 25°C (mg/m^3)

m_0 – massa do picnómetro vazio com a rolha (g)

m_1 – massa do picnómetro com o filler (g)

m_2 – massa do picnómetro com o filler e cheio de líquido (g)

V – volume do picnómetro (ml)

ρ_l – massa volúmica do líquido (mg/m^3)

3.16. Índice de actividade

O ensaio para a determinação do índice de actividade baseia-se no cálculo da tensão de rotura de argamassas. Este ensaio teve como base a norma NP EN 196-1 – Métodos de ensaios de cimentos. Determinação da resistência mecânica e foi realizado no LGMC|ISEP.

O ensaio foi realizado com as amostras Arg_P200_calcinada, CPM_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada e CPB_P230_Calcinada.

Corresponde à razão (em percentagem) entre a resistência à compressão de provetes normalizados de mistura preparados com determinada percentagem (em massa) da adição em estudo e a restante de cimento de referência, e a resistência à compressão de provetes normalizados de argamassa preparados apenas com cimento de referência (provetes de controle), ambos ensaiados com a mesma idade e condições.

Para a preparação da argamassa foi usada uma areia de rio 0/2 (Gráfico 1) e cimento Portland de calcário CEM II/B-L classe 32,5 N (Figura 35).

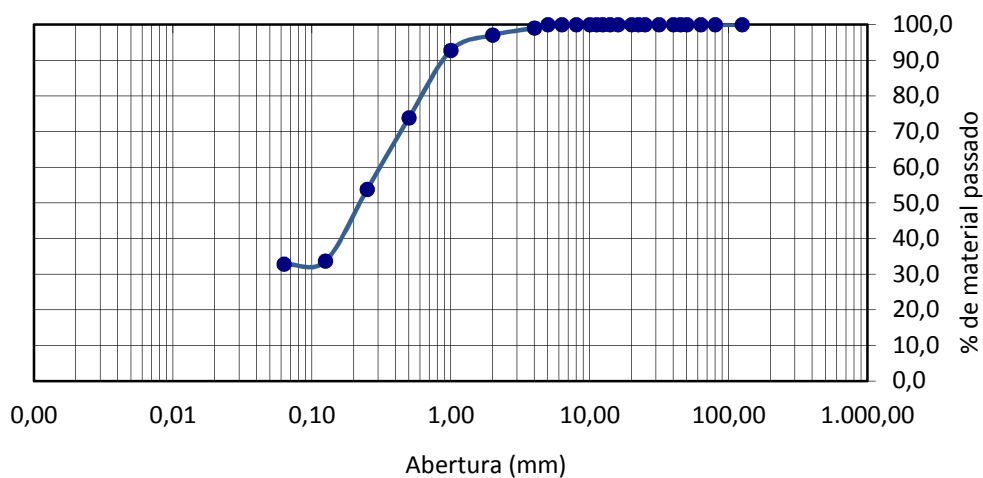


Gráfico 1: Curva granulométrica do agregado (Areia de rio).



Figura 35: Constituintes da argamassa: Areia, cimento e metacaulino.

No trabalho em estudo foram realizados três provetes de controlo e três provetes para cada amostra com uma substituição de 15% do cimento pelas respectivas amostras. No total foram realizados 12 provetes.

A resistência à compressão é obtida em provetes equivalentes a cubos de 40 mm de aresta que provêm de prismas 40x40x160mm (Figura 36) que são primeiramente ensaiados à flexão de modo a se obterem meios prismas.

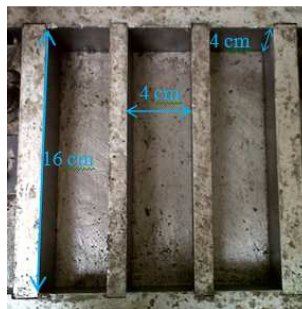


Figura 36: Molde de três prismas.

Na realização do ensaio foi utilizada água da rede pública.

A amassadura foi realizada mecanicamente, num misturador (Figura 37) com dimensões e características normalizadas e segundo um procedimento determinado.



Figura 37: Misturador.

Este ensaio é realizado em três fases: preparação da argamassa, moldagem dos provetes e ensaio dos provetes à flexão e à compressão. O ensaio realiza-se aos 28 dias.

Inicia-se a preparação da argamassa dos provetes de controlo misturando, no misturador, 250 g de água com 450g de cimento e mistura-se durante 30 segundos na velocidade 1 (movimento lento) – Figura 38.



Figura 38: Início da preparação da argamassa.

De seguida coloca-se 1350g de areia e mistura-se na velocidade 2 (movimento rápido) durante 30 segundos; raspa-se o misturador durante 15 segundos; deixa-se repousar durante 75 segundos e mistura-se na velocidade 2 durante mais 60 segundos – Figura 39.



Figura 39: Preparação da argamassa.

Após a preparação da argamassa procede-se à moldagem dos provetes.

A argamassa é colocada em moldes (Figura 40) onde é compactada em duas camadas num compactador (cada camada enche $\frac{1}{2}$ da altura do molde) no qual, por cada camada, o molde cai de uma altura de 10 mm com uma frequência de um choque por segundo, durante um minuto (60 choques).



Figura 40: Colocação da argamassa nos moldes.

Após a realização dos choques, completa-se o enchimento dos moldes e liga-se o compactador (Figura 41) para 60 choques.



Figura 41: Compactador.

Por fim alisa-se a superfície dos moldes, cobre-se com uma folha de acetato e identifica-se. Após 24 horas, desmoldam-se os provetes e colocam-se em água à temperatura ambiente ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) de modo a que a altura da água acima dos provetes seja maior que 5 mm (Figura 42).



Figura 42: Provetes em água à temperatura $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Na preparação dos provetes com substituição de 15% do cimento por pozolana o procedimento é exactamente o mesmo com a excepção da quantidade de cimento. Como há uma substituição parcial deste por 15% de metacaulino, passa-se a ter 382 g (85%) de cimento e 68 g (15%) de metacaulino, estes dois são misturados precedendo-se à realização da argamassa da mesma maneira dos provetes de controlo.

Após os 28 dias, realizou-se os ensaios à flexão e à compressão dos provetes. Os provetes foram retirados da água aproximadamente 20 minutos antes de serem ensaiados e secos à temperatura ambiente.

O ensaio propriamente dito consiste em submeter os provetes à flexão e posteriormente um dos meios provetes à compressão, num equipamento normalizado da Controls, Modelo 65 – L11G2/C (Figura 43).



Figura 43: Equipamento utilizado para os ensaios à Flexão e à Compressão.

Ensaio à Flexão:

No ensaio à flexão (Figura 44), o provete é colocado de modo a receber, a meio vão, uma carga vertical que aumenta gradualmente ao ritmo 0,05 Mpa/s até à rotura, registando-se a força máxima de rotura por flexão).



Figura 44: Determinação da resistência à flexão.

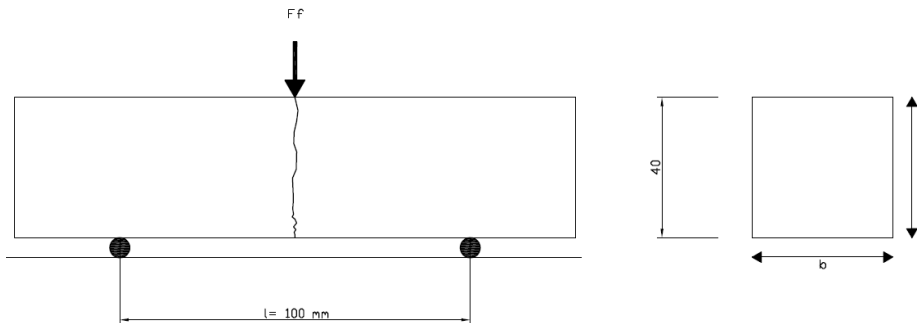


Figura 45: Esquema do ensaio à flexão até à rotura.

Calculando a média da força máxima de rotura por flexão dos três valores do ensaio (Equação 12) a resistência à flexão é dada por R_f (Equação 13).

Equação 12: Determinação da Força Máxima de Rotura por Flexão

$$M_{\text{máx}} = \frac{F_f}{2} \times \frac{l}{2} = \frac{F_f l}{4}$$

Equação 13: Determinação da Resistência à Flexão

$$R_f = \frac{F_f l / 4}{bh^2 / 6} = \frac{1,5 F_f l}{b^3}$$

onde:

F_f – carga aplicada no centro do prisma, na rotura (N)

l – distância entre os apoios (mm)

b – lado da secção quadrada do prisma (mm)

h – lado da secção quadrada do prisma (mm)

Os resultados são expressos em Mpa.

Ensaio à Compressão:

Do provete ensaiado à flexão obtêm-se dois prismas (Figura 46) que são então ensaiados à compressão, num equipamento normalizado.



Figura 46: Obtenção dos meios prismas do ensaio à Flexão.

Para iniciar o ensaio à compressão primeiro centra-se o meio prisma nos pratos da máquina (Figura 47).

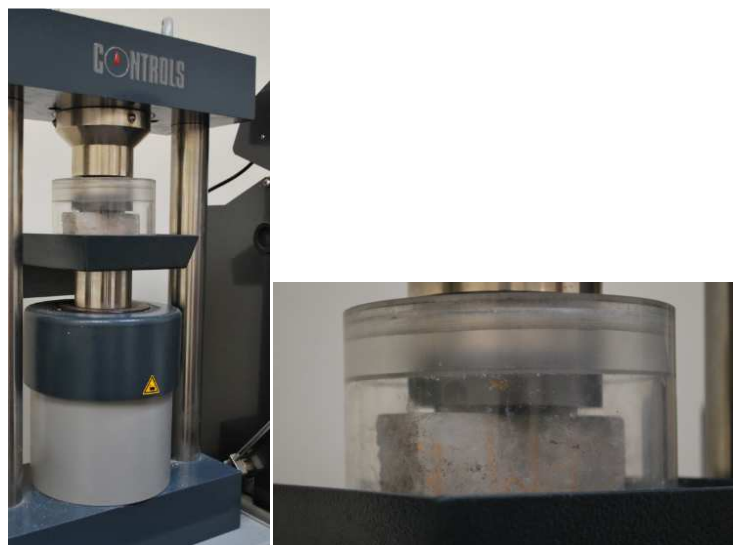


Figura 47: Ensaio à compressão.

Depois de colocado e centrado o prisma, é-lhe aplicada uma carga gradual crescente, continuamente, ao ritmo 0,5 Mpa/s, até à rotura. Regista-se a força máxima de rotura por compressão.

Para determinar a resistência à compressão (R_c) é necessário calcular a média da força máxima de rotura dos seis meios provetes e, em seguida, utilizar a Equação 14.

Equação 14: Determinação da Resistência à Compressão no índice de Actividade

$$R_c = \frac{F_c}{A_s}$$

onde:

F_c – Carga máxima de rotura à compressão (N)

A_s – Área da secção ((0,05x0,05) m²)

Os resultados são expressos em MPa.

3.17. Tempo de presa

Para a determinação do tempo de presa foi usada a metodologia da norma NP EN 196-3 Métodos de ensaio do cimento. Determinação do tempo de presa e expansibilidade e foi realizado no CICCOPN.

O estudo foi feito em betão constituído apenas por cimento, e com substituição de 10 e 20 % de cimento por metacaulino (amostra: CPB_P230_Calcinada).

O tempo de presa é determinado medindo a resistência de uma pasta de cimento à penetração de uma agulha com 1mm² de secção, sob a acção de um peso de 300 g – Aparelho de Vicat (Figura 48).

Distinguem-se dois períodos para o tempo de presa: o início e o fim. O primeiro refere-se ao tempo decorrido entre a amassadura e a perda de plasticidade; o segundo é o tempo necessário para que a pasta adquira o endurecimento suficiente para ser capaz de resistir a certa pressão.



Figura 48: Aparelho de Vicat (NP EN 196-3).

Preparação da argamassa da pasta de cimento:

Inicia-se a preparação da argamassa dos provetes de controlo misturando, no misturador, 250 g de água com 450g de cimento num misturador normalizado durante 30 seg. na velocidade 1.

De seguida coloca-se 1350g de areia e mistura-se na velocidade 2 durante 30 segundos; raspa-se o misturador durante 15 segundos; deixa-se repousar durante 75 segundos e mistura-se durante mais 60 segundos, na velocidade 2.

Enchimento do balde:

Coloca-se a pasta de cimento no molde de Vicat, ligeiramente oleado, até encher, sem compactação. Retira-se o excesso com um objecto rectilíneo, até se obter uma superfície superior lisa.

Ensaio de penetração:

Regular o aparelho de Vicat previamente munido de uma sonda, fazendo-o descer até à placa de base que vai ser utilizada e ajustar a marca ao zero da escala. Levantar a sonda até à posição de espera.

Colocar o molde e a placa de base no eixo da sonda do aparelho de Vicat. Baixar a sonda com cuidado até que entre em contacto com a pasta. Fazer uma pausa de 1 a 2 segundos nesta posição (a sonda deve penetrar verticalmente no centro da pasta). Efectuar a leitura da escala no fim da penetração ou 30 segundos depois da libertação da agulha, conforme um ou outro destes dois limites de tempo ocorra primeiro.

Registar a leitura da escala, que indica a distância entre a extremidade da agulha e a placa de base.

Repetir o ensaio com pastas de teores de água diferentes até que se encontre uma que conduza a uma distância de 6 ± 1 mm, entre a sonda e a placa de base (considera-se uma pasta com consistência normal)

Determinação do início de presa:

Vão-se fazendo leituras em intervalos de tempo sucessivos (10 min), com o aparelho de Vicat (Figura 49), munido com uma agulha de Vicat, até ao momento em que a agulha já não consegue atravessar a pasta até ao fundo, ficando a 4 ± 1 mm da base.

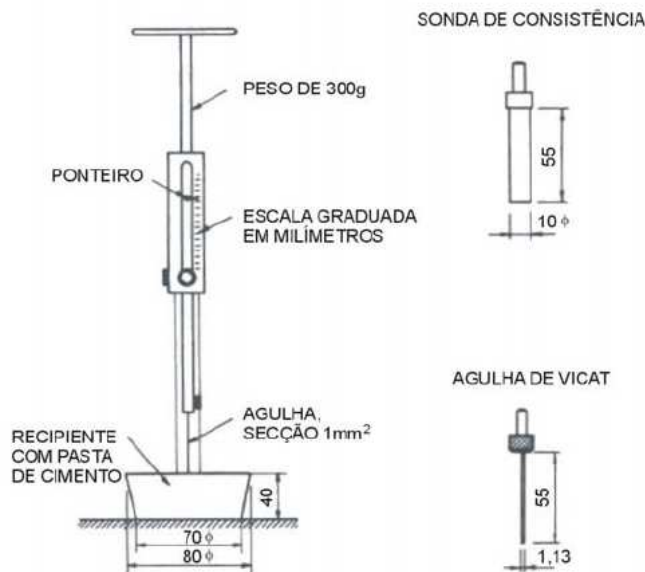


Figura 49: Esquema do aparelho de Vicat (Coutinho, 2006).

Determinação do fim de presa:

O fim de presa é determinado com uma agulha semelhante provida de um anel com 5 mm de diâmetro (a agulha de 1mm² de secção é substituída por esta no ensaio de fim de presa) de modo a que a extremidade da agulha se projecta 0,5 mm para além da aresta deste acessório (Figura 50). O fim de presa é atingido quando a agulha, pousada na superfície do bloco de ensaio, deixe a sua marca, ou seja, sem que o acessório circular imprima qualquer sinal, isto é, a agulha penetra menos que 0,5 mm.

No fim de presa, a face do provete ensaiada é a que inicialmente esteve em contacto com a placa de base.

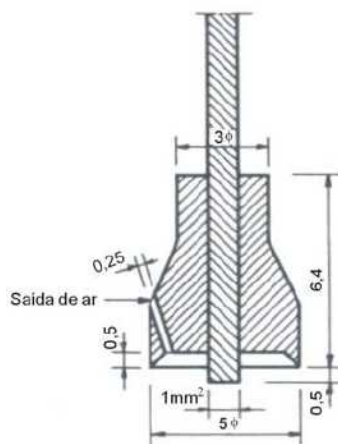


Figura 50: Agulha com acessório para determinar o fim de presa (Coutinho, 1988).

3.18. Resistência à compressão do betão

Este ensaio teve como base a norma NP EN 12390-3 – ensaios do betão endurecido. Resistência à compressão dos provetes e foi realizado no LGMC|ISEP.

Este ensaio tem como princípio submeter provetes (cúbicos) à compressão numa máquina de ensaio normalizada, registando a carga máxima suportada pelo provete.

Tem como objectivo comparar resistências entre provetes Padrão (apenas com cimento) e com provetes de mistura (com 10, 15 e 20% de metacaulino).

Os provetes são ensaiados até à rotura, regista-se a carga máxima suportada pelos provetes e calcula-se a resistência à compressão do betão.

A resistência à compressão é determinada em provetes de diferentes misturas, betão preparado apenas com cimento de referência – Padrão e os restantes com substituição de 10, 15 e 20% de cimento por metacaulino CPB_P230_Calcinada.

As idades em que foi determinada a resistência à compressão foram: 3, 7 e 28 dias.

Para a formulação do betão foi utilizada a seguinte dosagem (Quadro 7):

Quadro 7: Dosagem utilizada no fabrico do betão.

Denominação	% Metacaulino	CEM II 32,5 R (Kg/m ³)	Metacaulino (Kg/m ³)	Areia 0/2 (Kg/m ³)	Areia 0/4 (Kg/m ³)	Brita 6/14 (Kg/m ³)	Água (Lts/m ³)	Adjuvante Tipo P 540 (Lts/m ³)
Padrão	0	355	0	400	410	975	176	2,8
10%	10	320	35	400	410	975	176	2,8
15%	15	300	55	400	410	975	176	2,8
20%	20	283	72	400	410	975	176	2,8
Módulo de finura ASTM		-	-	1,81	3,62	6,53	-	-
Massa volúmica		3100	2600	2610	2620	2640	1000	1000

O adjuvante utilizado, Sikamente 400 Plus, fornecido pela SIKA, é um adjuvante superplastificante/forte redutor de água e retardador de presa para betão (Figura 51).



Figura 51: Adjuvante Sikament 400 Plus.

No trabalho em estudo foram realizados três provetes para cada idade e três provetes para cada mistura. No total foram realizados 36 provetes.

A resistência à compressão é obtida em provetes cúbicos de 50 mm de aresta (Figura 52).



Figura 52: Molde de três provetes.

O ensaio foi realizado com água da rede pública.

A amassadura foi realizada mecanicamente num misturador com dimensões e características normalizadas e segundo um procedimento determinado.

Após a preparação do betão procede-se à moldagem dos provetes.

O betão é colocado em moldes (Figura 53) e posteriormente compactado numa mesa vibratória (Figura 54).



Figura 53: Moldagem dos provetes.



Figura 54: Vibração dos provetes.

Por fim, alisa-se a superfície dos moldes e coloca-se por cima uma folha de acetato e identifica-se. Após 24 horas desmoldam-se os provetes, identificam-se (Figura 55) e colocam-se em água à temperatura ambiente ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) de modo a que a altura da água acima dos provetes seja maior que 5 mm.



Figura 55: Provetes desmoldados e identificados.

Os provetes foram retirados da água, aproximadamente 20 minutos antes de serem ensaiados e removeu-se o excesso de humidade das suas superfícies.

Antes de ensaiar os provetes as superfícies da máquina (Figura 56) foram limpas cuidadosamente para remover qualquer material ou resíduo estranho às superfícies do provete.



Figura 56: Equipamento utilizado.

Depois de colocado e centrado o prisma, é-lhe aplicada uma carga gradual crescente, continuamente, ao ritmo 1,5 KN/s até à rotura. Regista-se a força máxima de rotura por compressão.

Para determinar a resistência à compressão (R_c) – Equação 15 é necessário calcular a média da força máxima de rotura dos três provetes e de seguida utilizar a seguinte equação:

Equação 15: Determinação da Resistência à compressão $R_c = \frac{F_c}{A_c}$ (Mpa)

onde:

F_c – Carga máxima de rotura à compressão (N) – média dos três provetes

A_c – área da secção transversal do provete na qual a força de compressão foi aplicada (mm^2)

Os resultados são expressos em MPa.

4. Caracterização dos materiais

4.1. Introdução. Justificação dos ensaios utilizados

Neste ponto, a investigação tem como objectivo a caracterização dos materiais finos argilosos de amostras retiradas de diferentes pontos na zona de Arganil.

Nesse sentido, aborda-se de uma forma resumida a geologia regional, seguindo-se para os resultados obtidos nos seguintes ensaios:

- Granulometria
- Análise Química por Fluorescência de Raios X;
- Análise Química Quantitativa por Fluorescência de Raios X – Equipamento Portátil;
- Difracção de Raios X

Estes ensaios têm como função dar a conhecer as propriedades físicas e químicas da matéria-prima.

4.2. Geologia regional

O caulino é uma argila constituída pelo seu mineral principal, a caulinite, a qual ocorre associada a outros minerais penalizantes, como o quartzo, as micas, os feldspatos e várias formas de óxido de ferro e titânio.



Figura 57: Pormenor da formação da zona de Arganil.

As amostras para a realização deste estudo provêm de duas regiões muito próximas: Arganil (Figura 58) e Catraia do Poços (Figura 59).



Figura 58: Arganil – Pedreira de extracção de areia.



Figura 59: Catraia do Poços – Talude de uma escavação.

O jazigo da Catraia integra uma formação geológica com interesse económico que ocorre nas chamadas “Arcoses da Lomba do Alvite”, entre S. Martinho da Cortiça e Sanguinheda, concelho de Arganil, distrito de Coimbra (Figura 60), sensivelmente na parte central da área geográfica abrangida pelas Cartas Militares, nos 220, 221, 231 e 232, à escala 1:25000 (Figura 61), distando cerca de 35 Km da cidade de Coimbra.

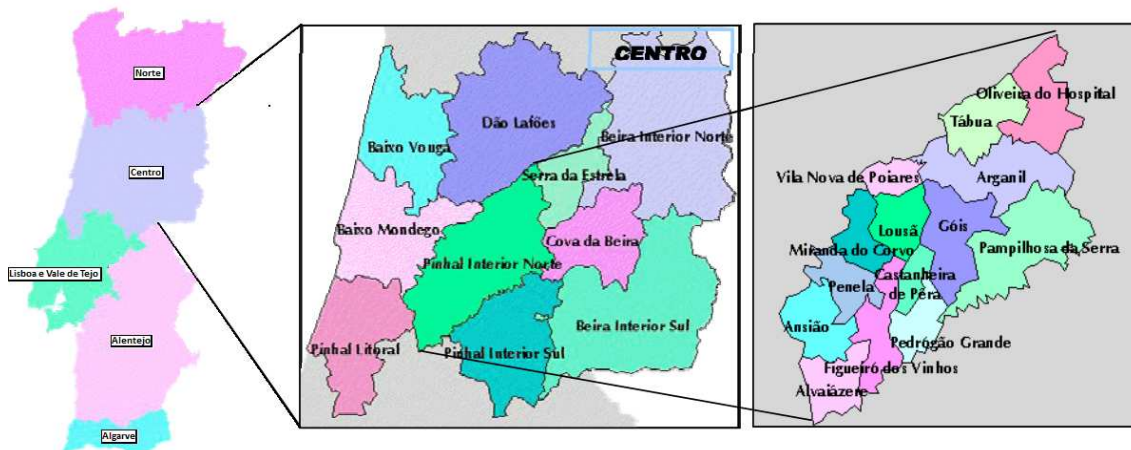


Figura 60: Localização (<http://apambiente.pt>).



Figura 61: Área geográfica (Cartas militares nº 220, 221, 231 e 232).

A formação da Lomba do Alvite é composta por arenitos arcóscicos que integram camadas individuais de cor esbranquiçada com espessura geralmente inferior a 3 m, mas com elevada continuidade lateral; estas camadas podem integrar na matriz argilosa teores de caulino que materializem recursos exploráveis.

Na região de Arganil, encontram-se formações detríticas de idade cretácica e terciária (Figura 62), que se traduzem num enchimento sedimentar com 440 metros, no máximo, de profundidade.

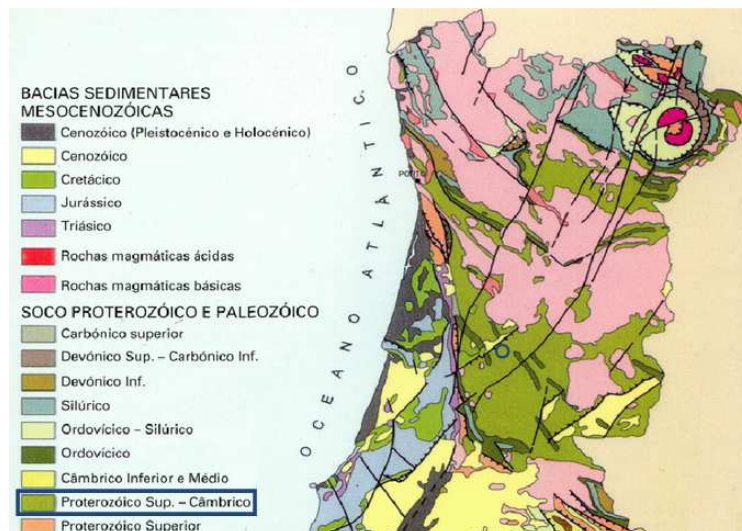


Figura 62: Enquadramento geológico regional da área em estudo no contexto da cartografia geológica de Portugal (adaptado de LNEG, 2011).

Nesta região encontra-se, do antigo para o mais recente, as seguintes unidades:

- Complexo Xisto – Grauváquico

Esta unidade, correspondente ao “bed-rock”, é constituída principalmente por xistos argilosos, de cor amarelada a avermelhada, afectados por um metamorfismo de baixa a média pressão, encontrando-se atravessado frequentemente por filões de quartzo leitoso.

Encontra-se muito fracturado por falhas verticais e subverticais, de direcção aproximada NE/SW, N10°-25°W, NW/SE, N70°W e N60°E.

- Grés do Buçaco

O jazigo de Catraia é constituído por arcoses grosseiras (rocha sedimentar detrítica, composta por grãos de quartzo, feldspato, alguns fragmentos líticos e uma matriz cimentícia, ou seja, é um arenito com elevado teor de feldspatos) mal calibradas, apresentando corpos lenticulares conglomeráticos, com calhaus de quartzo e quartzito. Possuem uma matriz caulínica muito abundante, constituída com quantidades variáveis de ilite, montemorilonite e óxidos de ferro.

Possui cor branca ou branca-amarelada, por vezes com manchas avermelhadas.

Mais para o topo desta unidade os sedimentos vão ficando mais finos e a estratificação entrecruzada é frequente.

Apresenta derivação quase unicamente granítica, sem contribuição do material xistento.

É afectada pelas mesmas falhas que o “bed-rock”.

A formação em estudo (Figura 63) apresenta uma forma irregular, com uma área de 4 Km². Apresenta maior desenvolvimento na direcção NW/SE e espessura máxima na vizinhança de Sanguinheda.

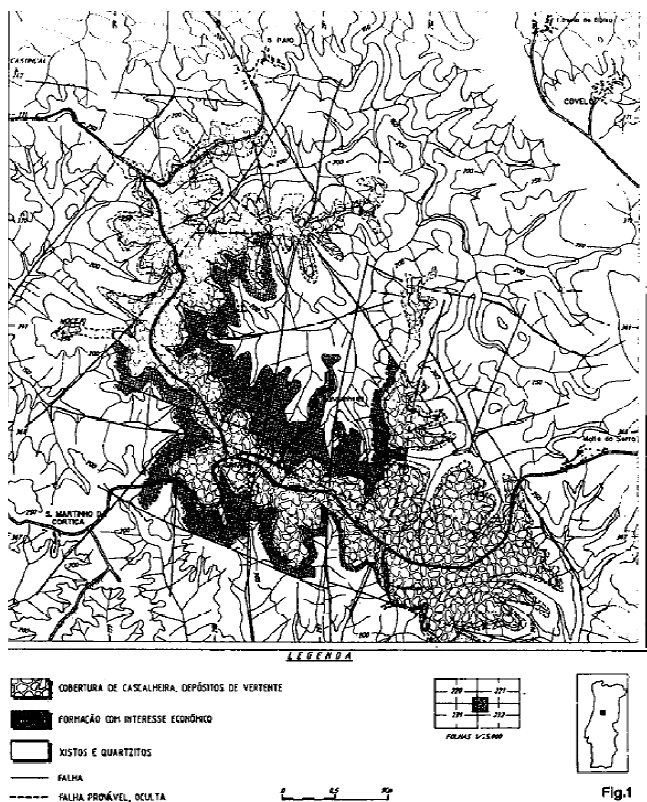


Figura 63: Formação em estudo (Grade *et al.*, 1994).

Segundo o Instituto Geológico e Mineiro, a deposição desta formação deu-se em zonas de soco deprimidas tectónicamente. Desta reactivação tectónica resultou a preservação e forma actual. A tectónica compartimentou o soco em blocos, condicionando a posição do grés em extensas bacias (Grade *et al.*, 1994).

O grés não apresenta vestígios de material xistento devido ao facto da sua sedimentação ser anterior à fase erosiva do substrato xistoso, sendo os granitos do maciço antigo a sua fonte alimentadora.

Após a sedimentação seguiram-se fases de movimentação das falhas e períodos erosivos que, unidos geraram depósitos grosseiros (com material xistento) que dão origem aos depósitos de cobertura (níveis superiores).

A reactivação das falhas também afectou o corpo arcósico, ficando este também compartimentado em blocos (Figura 64).

- Nível superior (cobertura de cascalheira, depósitos de vertente)

Esta formação apresenta sempre material xistento, proveniente so complexo Xisto-Grauváquico, o que conjectura a existência de uma fase erosiva muito intensa.

Estes depósitos possuem uma estrutura muito complexa onde os elementos de quartzo, quartzito e xisto estão alternados com lenticulas argilosas e leitos arenosos.

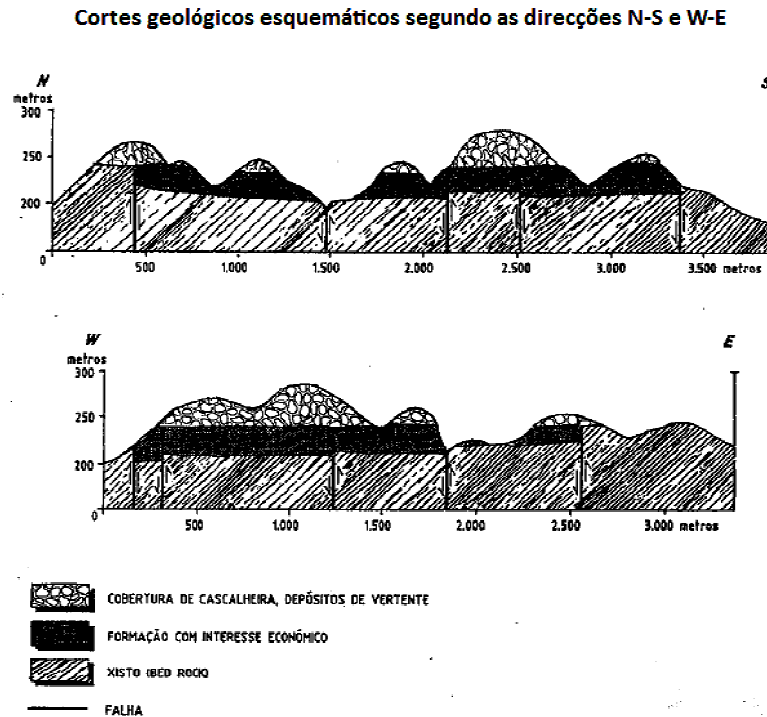


Figura 64: Bacia sedimentar de S. Martinho da Cortiça – Sanguinheda (Fonte: Grade *et al*, 1994).

No caso prático, foram dadas as seguintes nomenclaturas às amostras de Catraia dos Poços: CPB e CPM. A primeira foi recolhida a uma cota inferior, sendo constituída principalmente por argila, sendo então esta a Base. A segunda foi retirada de um talude, e pelo facto de possuir várias colorações foi dado o nome de Mista.

4.3. Caracterização do produto

Este ponto focou-se sobre a caracterização dos produtos antes de qualquer tratamento ou alteração.

Para a determinação quantitativa e qualitativa dos elementos químicos foi realizado o ensaio Espectrometria de Fluorescência de Raios X, para verificar particularmente se nos produtos

estudados há maioritariamente a presença de sílica e alumínio, minerais essenciais para a obtenção de propriedades pozolânicas depois de desidroxilados.

Para o conhecimento dos compostos cristalinos dos produtos realizou-se o ensaio de Difracção de Raios X, onde se evidenciam, através de picos, os principais elementos constituintes.

No ensaio Análise Granulométrica por Difracção de Raios Laser foi possível determinar a granulometria dos finos.

As argilas mais utilizadas para a produção de pozolana são as caulinites, montmorilonites e as ilites (Santos, 1992).

4.3.1. Difracção de Raios X

No método da Amostra Total em Pó, é utilizado o conteúdo de uma amostra representativa, com o objectivo de identificar os minerais constituintes. De seguida são apresentados os seis gráficos das amostras Arg_P200, CPM_P200, CPB_TQ, CPB_60-40, CPB_140-60 e CPB_200-140 respectivamente.

Na amostra **Arg_P200** (Gráfico 2) observam-se picos de grande intensidade em $2\theta = 26,84^\circ$, relacionados com o quartzo + moscovite + ilite. A moscovite possui um pico em $2\theta = 8,87^\circ$ e os feldspatos encontram-se em $2\theta = 27,47^\circ$. Os picos de menor intensidade encontram-se em $2\theta = 12,37^\circ$ e ao $2\theta = 38,54^\circ$ correspondem à clorite e à caulinite, respectivamente.

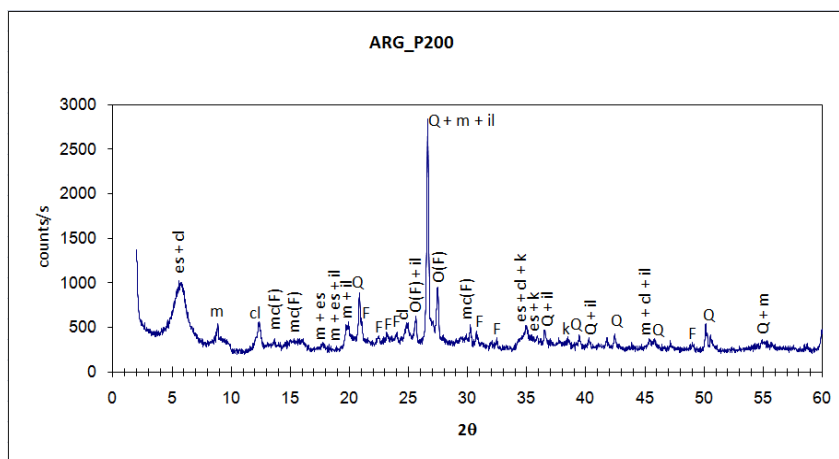


Gráfico 2: Minerais identificados no método da Amostra Total em Pó para Arg_P200: (es) – esmectite (montmorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (mc(F)) – microclina; (Q) – quartzo; (F) – feldspato; (O(F)) – ortoclase; (k) – caulinite; (il) – ilite.

Para amostra **CPM_P200** (Gráfico 3) os picos de maior intensidade são os do quartzo+ moscovite+ ilite e feldspatos em $2\theta = 26,66^\circ$ e $2\theta = 27,55^\circ$ respectivamente. E com menor evidência em $2\theta = 12,39^\circ$ temos a presença de caulinite, mineral com interesse para o estudo.

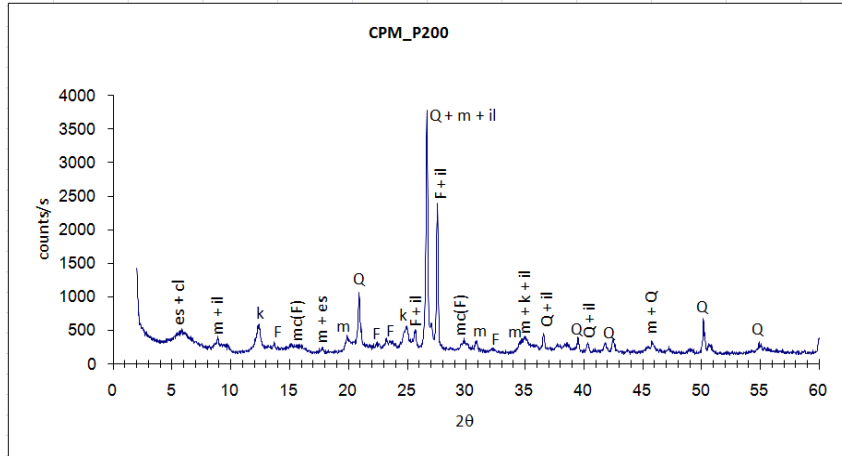


Gráfico 3: Minerais identificados no método da Amostra Total em Pó para CPM_P200: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (mc(F)) – microclina; (Q) – quartzo; (F) – feldspato; (k) – caulinite; (il) - ilite.

O ensaio DRX na amostra **CPB_TQ** (Gráfico 4) tal como nas amostras anteriores realça a presença do mineral quartzo em $2\theta = 26,66^\circ$, havendo também feldspatos $2\theta = 27,52^\circ$. Em menor destaque pode ser assinalada a presença de micas (moscovite e ilite), clorite, esmectite (montemorilonite) e caulinite.

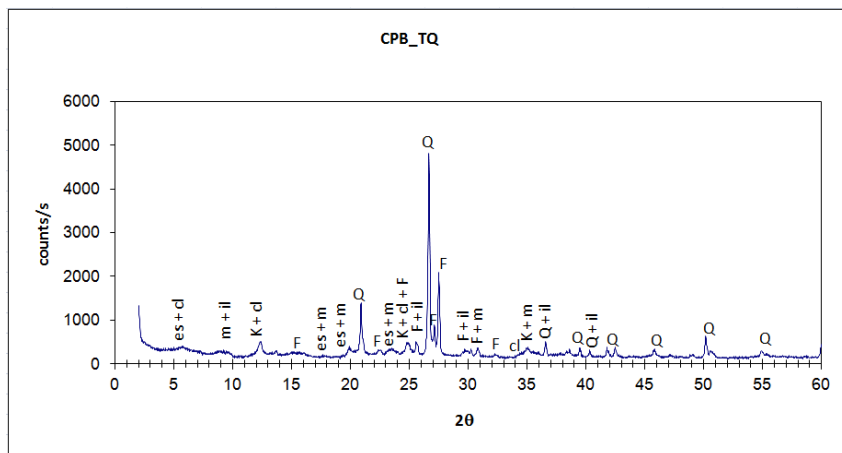


Gráfico 4: Minerais identificados no método da Amostra Total em Pó para CPB_TQ: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (mc(F)) – microclina; (Q) – quartzo; (F) – feldspato; (k) – caulinite; (il) - ilite.

No Gráfico 5, correspondente à amostra **CPB_60-40**, o pico de grande evidência coincide com o quartzo, moscovite e ilite. Nos restantes picos é possível determinar a presença de feldspatos, provavelmente microclina e ortoclase, clorite e esmectite.

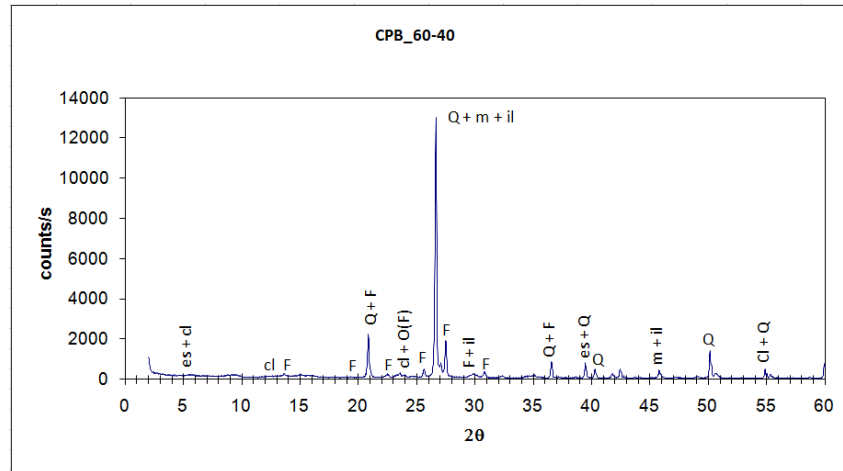


Gráfico 5: Minerais identificados no método da Amostra Total em Pó para CPB_60-40: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (O(F)) – ortoclase; (Q) – quartzo; (F) – feldspato; (il) - ilite.

Pela análise do Gráfico 6, correspondente à amostra **CPB_140-60**, conclui-se que o quartzo, a ilite e a moscovite marcam a sua presença distinguindo-se muito melhor que os restantes minerais constituintes, como a clorite e a esmectite que se apresentam no gráfico nos picos mais suaves.

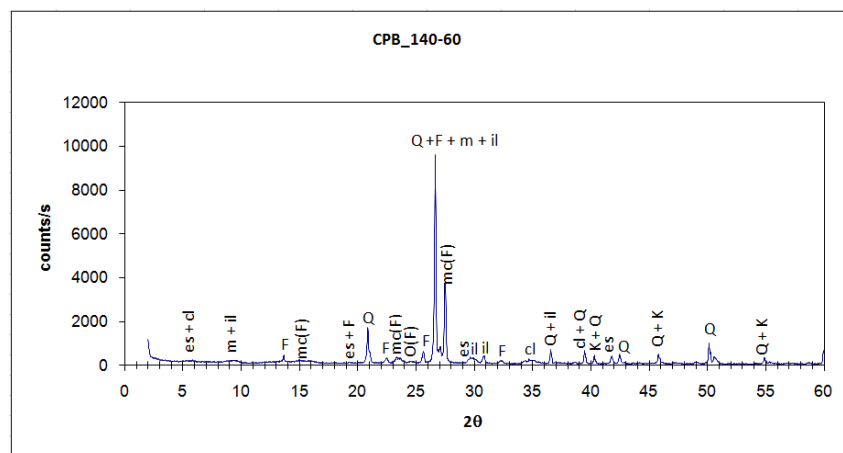


Gráfico 6: Minerais identificados no método da Amostra Total em Pó para CPB_140-60: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (mc(F)) – microclina; (K) - caulinite (Q) – quartzo; (F) – feldspato; (il) - ilite.

Bem marcada na amostra **CPB_200-140** (Gráfico 7) está a presença do quartzo, do feldspato e das micas (moscovite e ilite), os quais se apresentam no gráfico como o pico mais elevado. Não tão marcados existem também minerais como a clorite, caulinite e esmectite (montemorilonite)

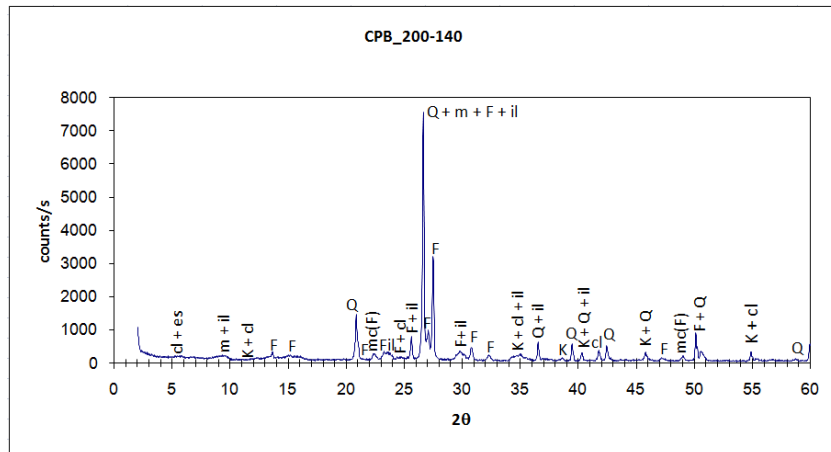


Gráfico 7: Minerais identificados no método da Amostra Total em Pó para CPB_200-140: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (mc(F)) – microclina; (K) – caulinite; (Q) – quartzo; (F) – feldspato; (il) - ilite.

Nos gráficos em cima representados podemos observar, para as diferentes amostras, a composição qualitativa dos minerais.

No método das Lâminas Sedimentadas é utilizada a fracção fina da amostra com o objectivo de evidenciar alguns tipos de materiais argilosos.

Esta análise revela-se mais adequada para uma análise mais detalhada dos minerais argilosos.

- Para Arganil:

Nos gráficos 8 e 9 estão apresentados os resultados da Difracção de Raios X pelo método das lâminas sedimentadas para a amostra Arg_P200. Verifica-se que a caulinite está mais evidenciada do que no método anterior, da amostra total em pó. O maior pico observado nos materiais argilosos, materiais com interesse para o referido estudo (caulinite), dá-se quando $2\theta=12,27^\circ$.

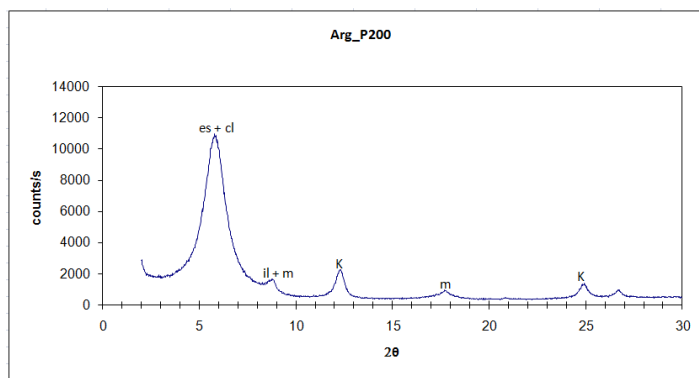


Gráfico 8: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para Arg_P200 (até $2\theta = 30^\circ$): (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (K) – caulinite; (il) - ilite.

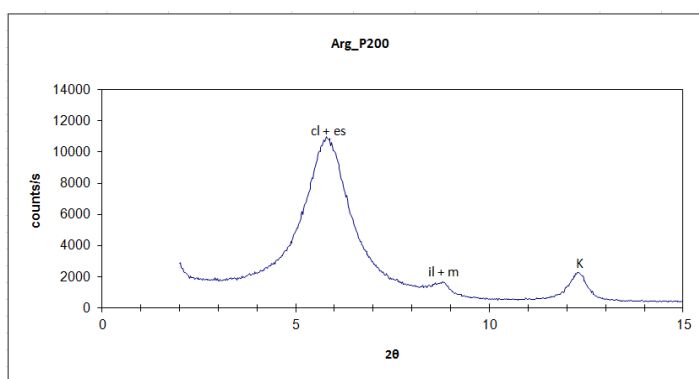


Gráfico 9: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para Arg_P200 (até $2\theta = 15^\circ$): (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (K) – caulinite; (il) - ilite.

Depois de tratada com glicol (Gráfico 10) a amostra confirma a presença dos minerais clorite, esmectite, caulinite, ilite e moscovite. Em relação ao gráfico anterior (Gráfico 9), a presença de esmectite é confirmada pela variação de valores de reflexão de $5,8\text{\AA}$ para valores menores em 2θ .

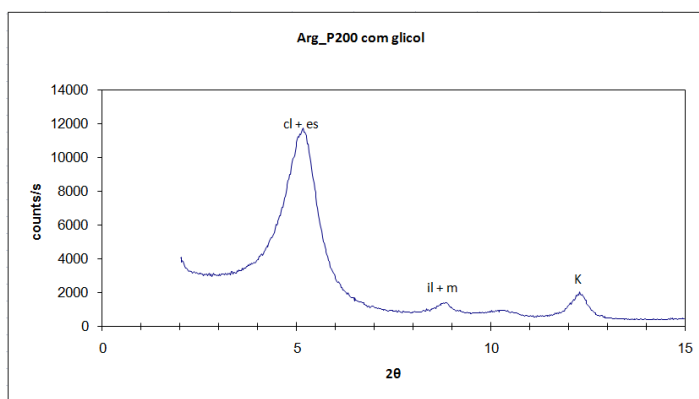


Gráfico 10: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para Arg_P200 com glicol: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (m) – moscovite; (K) – caulinite; (il) - ilite.

No entanto, quando aquecida a 550°C, Gráfico 11, deixam de ser identificados os minerais moscovite e caulinite. O pico da clorite e da caulinite desaparece.

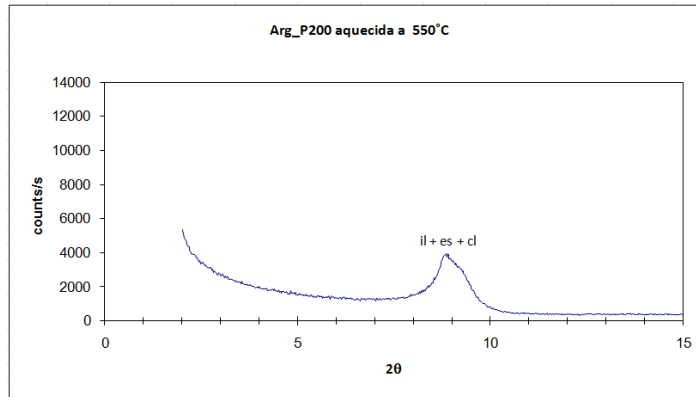


Gráfico 11: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para Arg_P200 aquecida a 550°C: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (il) - illite.

- Para Catraia dos Poços Mista:

Neste caso (Gráfico 12) é evidente a presença de minerais argilosos, nomeadamente a caulinite que nesta amostra apresenta-se como um dos minerais mais marcados. De seguida observa-se a presença de illite, clorite e esmectite.

O maior pico observado nos materiais argilosos dá-se quando $2\theta=12,41^\circ$ a illite apresenta-se mais evidente em $2\theta=8,83^\circ$.

Apresentam-se ainda pequenos picos de quartzo.

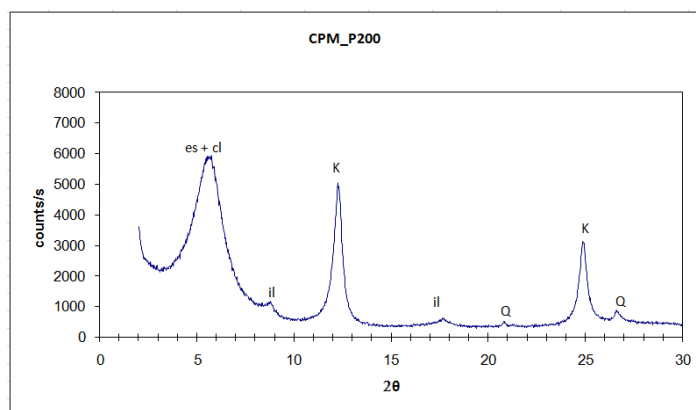


Gráfico 12: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPM_P200 (até $2\theta = 30^\circ$): (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (K) – caulinite; (il) – illite; (Q) – Quartzo.

Após ser tratada com glicol (Gráfico 14) a amostra confirma a presença dos minerais clorite, esmectite, caulinite e ilite.

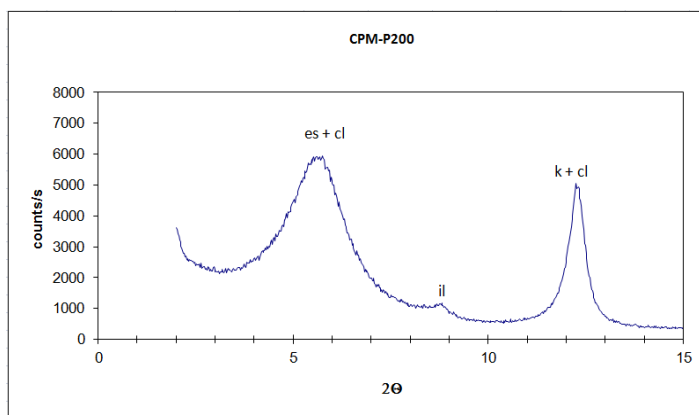


Gráfico 13: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPM_P200 (até $2\theta = 15^\circ$): (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (K) – caulinite; (il) – ilite; (Q) – Quartzo.

Em relação ao gráfico anterior, a presença de esmectite é confirmada pela variação de valores de reflexão de $5,8 \text{ \AA}$ para valores menores em 2θ (Gráfico 14).

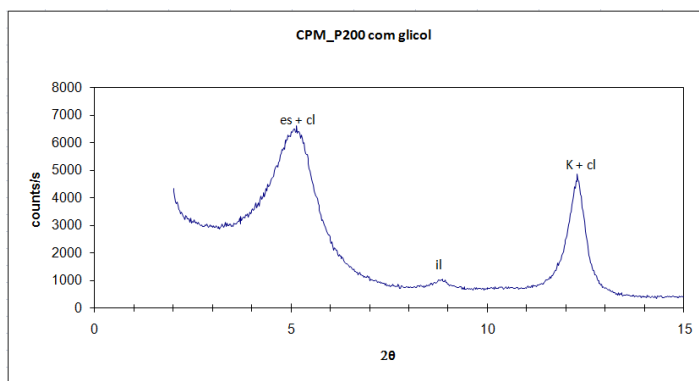


Gráfico 14: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPM_P200 com glicol: (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (K) – caulinite; (il) – ilite.

Ao aquecer a amostra a 550°C (Gráfico 15) apenas se identifica o mineral moscovite.

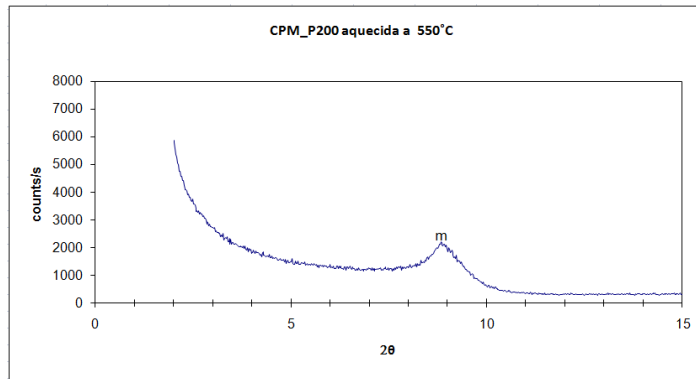


Gráfico 15: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPM_P200 aquecida a 550°C: (m) – moscovite.

- Para Catraia dos Poços Base:

A amostra de Catraia dos Poços base apenas foi analisada no produto tal e qual, pois pensou-se ser o necessário para estudar a amostra.

O Gráfico 16 evidencia a presença mais acentuada de esmectite, clorite e caulinite. Não tão marcada é a presença de ilite, de moscovite e de quartzo.

O pico de maior evidência, para a caulinite, observa-se quando $2\theta=12,305^\circ$.

A esmectite e a clorite marcam presença aos $5,835^\circ$.

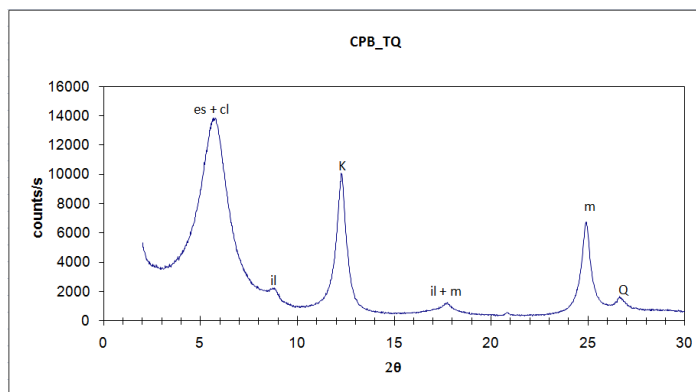


Gráfico 16: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPB_TQ (até $2\theta = 30^\circ$): (m) – moscovite; (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (K) – caulinite; (il) – ilite; (Q) – Quartzo.

Quando se analisa o gráfico da amostra tratada com glicol (Gráfico 18) a presença de esmectite é confirmada pela variação de valores de reflexão de $5,8 \text{ \AA}$ (Gráfico 17) para valores menores em 2θ .

– Gráfico 17. Em ambos os gráficos é notório o pico marcado pela caulinite quando 2θ é, aproximadamente, $12,42^\circ$.

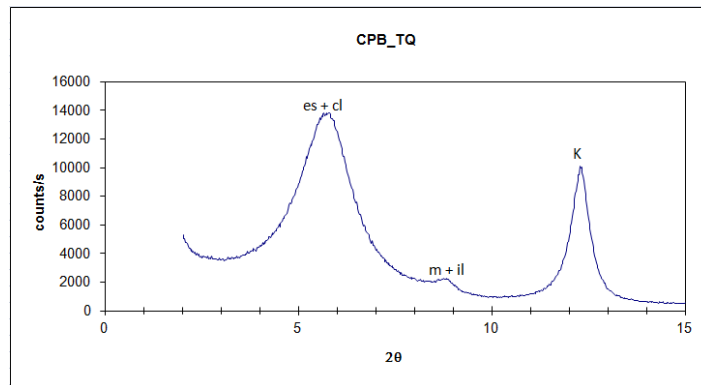


Gráfico 17: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPB_TQ (até $2\theta = 15^\circ$): (m) – moscovite; (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) – clorite; (K) – caulinite; (il) – ilite; (Q) - Quartzo.

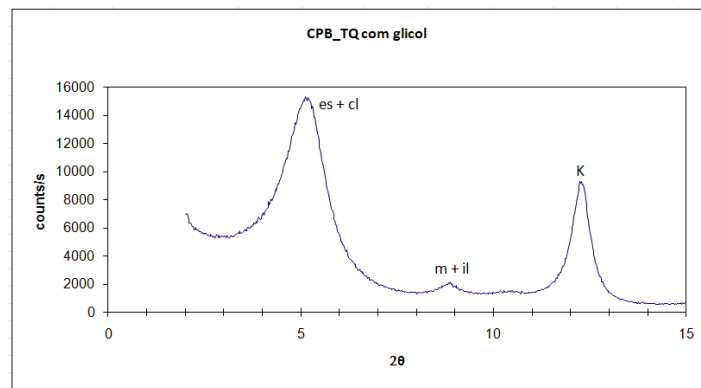


Gráfico 18: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPB_TQ com glicol: (m) – moscovite; (il) – ilite; (es) – esmectite (montemorilonite); (cl) - clorite.

Ao submeter a amostra a uma temperatura de 550°C (Gráfico 19), deixa de ser possível identificar os minerais caulinite, esmectite e clorite, marcado apenas presença a ilite e a moscovite.

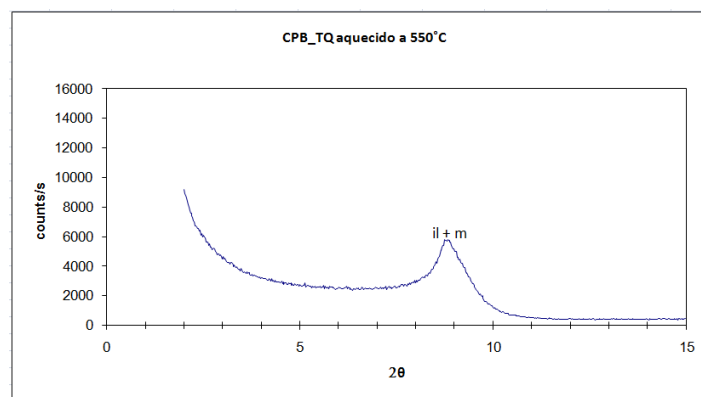


Gráfico 19: Minerais identificados pelo método das Lâminas Sedimentadas para CPB_TQ aquecido a 550°C : (m) – moscovite; (il) – ilite..

4.3.2. Análise química Quantitativa – Espectrometria por Fluorescência de Raios X

Através do estudo da constituição das amostras por Fluorescência de Raios X (Quadro 8), realizado no CTCV sobre as amostras Arg_P200, CPM_P200, CPB_60-40, CPB_140-60 e CPB_P200 foi possível comprovar que as amostras Arg_P200 e CPM_P200 têm na sua composição majoritariamente sílica (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3) e em menor percentagem potássio (K_2O), feldspato, micas e compostos de ferro e titânio (Fe_2O_3 e TiO_2).

As restantes amostras, de Catraia dos Poços Base (CPB_60-40, CPB_140-60, CPB_P200), em comparação com as anteriores são também constituídas majoritariamente por sílica e alumínio, mas este último em valores relativamente mais baixos. Possui também na sua constituição, compostos de ferro e potássio (K_2O).

Quadro 8: Composição química obtida por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.

Composição química					
Amostras	Arg_P200	CPM_P200	CPB_60-40	CPB_140-60	CPB_P200
Óxido	Massa (%)				
SiO_2	61	65	87	81	77
Al_2O_3	21	20,2	7,6	11	12,2
Fe_2O_3	3,9	2,2	0,15	0,3	0,31
CaO	-	-	-	-	-
MgO	2,3	0,8	-	-	-
Na_2O	-	-	-	-	-
K_2O	4,4	5	5,1	7,4	8,6
TiO_2	0,49	0,66	-	-	0,4
MnO	-	-	-	-	-
P_2O_5	-	-	-	-	-

Comparando o especificado pela norma C 618 ASTM verificamos que o CPB_P200 possui 89,2% de sílica e alumínio, valor bastante superior ao mínimo de 70 % especificado pela mesma norma. Além disso verificamos que esta amostra contém apenas 12,2% de alumina dada a presença da ilite em substituição parcial da caulinite.

A sílica (SiO_2) apresenta-se nas amostras como quartzo, mineral cuja composição é o silício na forma de óxido.

Os feldspatos estão presentes em todas as amostras representados pelo potássio (K_2O).

O ferro presente nas amostras é o responsável pela coloração laranja (ou laranja-avermelhada) das amostras e está representado pelo óxido de ferro (Fe_2O_3) e pelo óxido de titânio (TiO_2).

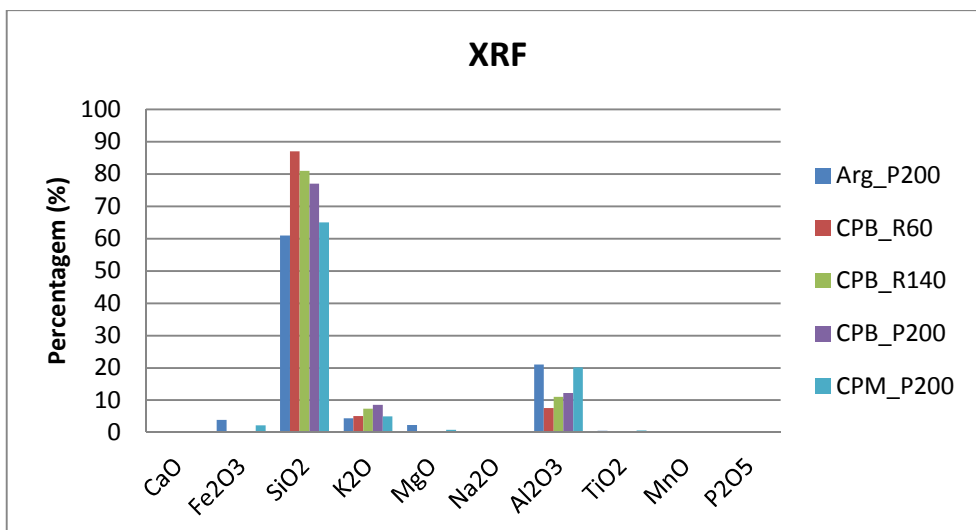


Gráfico 20: Resultados da análise com XRF das amostras

Analisando o Gráfico 20 é notória a percentagem maioritária de compostos de sílica e alumina nas amostras relativamente aos restantes elementos.

Comparando amostras com a mesma composição química, o grupo das amostras CPB, podemos ainda concluir que à medida que diminui o tamanho das partículas aumenta a representatividade dos elementos, com a excepção da sílica.

Ainda nestas amostras, em comparação com as restantes não foi possível encontrar óxido de magnésio (MgO) nem óxido de titânio (TiO₂).

Depois de analisados os resultados, podemos concluir que estamos perante produtos com potencialidades pozolânicas, uma vez que possuem maioritariamente sílica e alumínio.

4.3.3. Análise química Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X – Equipamento Portátil (FRXP)

Este ensaio foi realizado no LGMC|ISEP, com o objectivo de comparar valores com o ensaio de FRX acima descrito. Em todas as amostras foram encontrados mais elementos químicos por este ensaio do que pelo FRX.

Quadro 9: Resultados da análise química com FRXP das amostras de Catraia dos Poços Base.

FRXP				
Parâmetro analítico	Valores Obtidos			Unidades
	CPB_60-40	CPB_140-60	CPB_P200	
Nb ₂ O ₅	0	0,003	0,004	%
Al ₂ O ₃	10,282	8,990	8,345	%
FeO	0,297	0,3344	0,320	%
Fe ₂ O ₃	0,330	0,371	0,355	%
K ₂ O	7,726	6,069	6,198	%
SiO ₂	71,815	66,642	69,194	%
TiO ₂	0,215	0,371	0,553	%
MnO	0,000	0,000	0,006	%
Cl	0,029	0,032	0,025	%
PbO	0,006	0,006	0,005	%
RbO ₂	0,026	0,024	0,024	%
SrO	0,008	0,007	0,007	%
V ₂ O ₅	0,000	0,028	0,037	%
ZnO	0,000	0,000	0,000	%
ZrO ₂	0,000	0,044	0,135	%

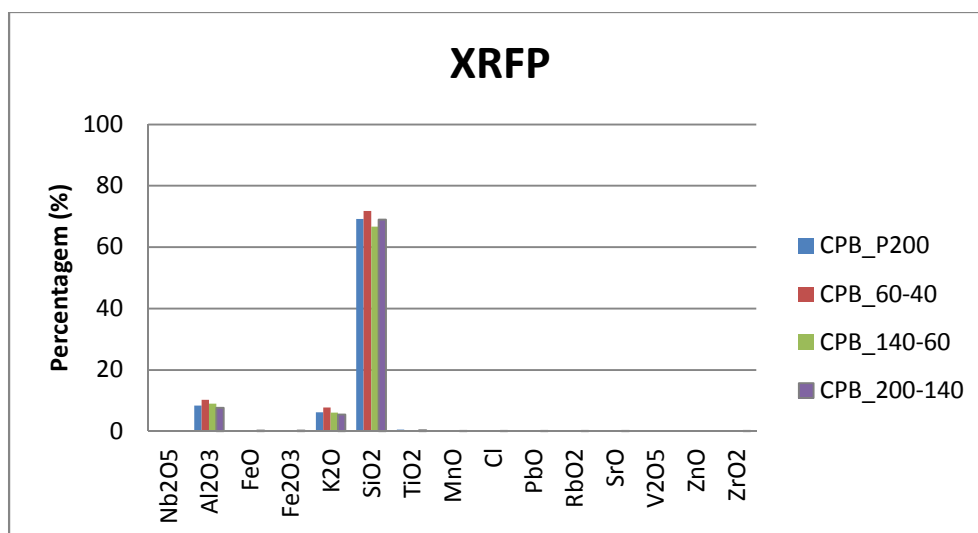


Gráfico 21: Resultados da análise com XRF das amostras de Catraia dos Poços Base (CPB).

Nas amostras de Catraia dos Poços Base, comparando os valores do FRXP (Quadro 9) com os do FRX (Quadro 8) observa-se uma diferença relativamente grande de valores quando comparamos a sílica e o alumínio.

Quadro 10: Resultados da análise química com FRXP das amostras de Catraia dos Poços Mista.

FRXP					
Parâmetro analítico	Valores Obtidos				Unidades
	CPM_60-40	CPM_140-60	CPM_200-140	CPM_P200	
Nb ₂ O ₅	0,000	0,000	0,000	0,004	%
Al ₂ O ₃	10,259	8,929	8,738	10,919	%
FeO	0,315	0,325	0,324	2,212	%
Fe ₂ O ₃	0,350	0,361	0,360	2,459	%
K ₂ O	8,156	6,592	6,238	3,618	%
SiO ₂	71,564	65,500	66,453	58,964	%
TiO ₂	0,091	0,186	0,278	0,430	%
MnO	0,000	0,000	0,008	0,009	%
Cl	0,025	0,030	0,032	0,070	%
PbO	0,007	0,024	0,004	0,003	%
RbO ₂	0,027	0,008	0,023	0,019	%
SrO	0,006	0,008	0,000	0,005	%
V ₂ O ₅	0,032	0,000	0,000	0,035	%
ZnO	0,000	0,000	0,000	0,003	%
ZrO ₂	0,005	0,027	0,045	0,054	%
CaO	0,000	0,000	0,000	0,202	%

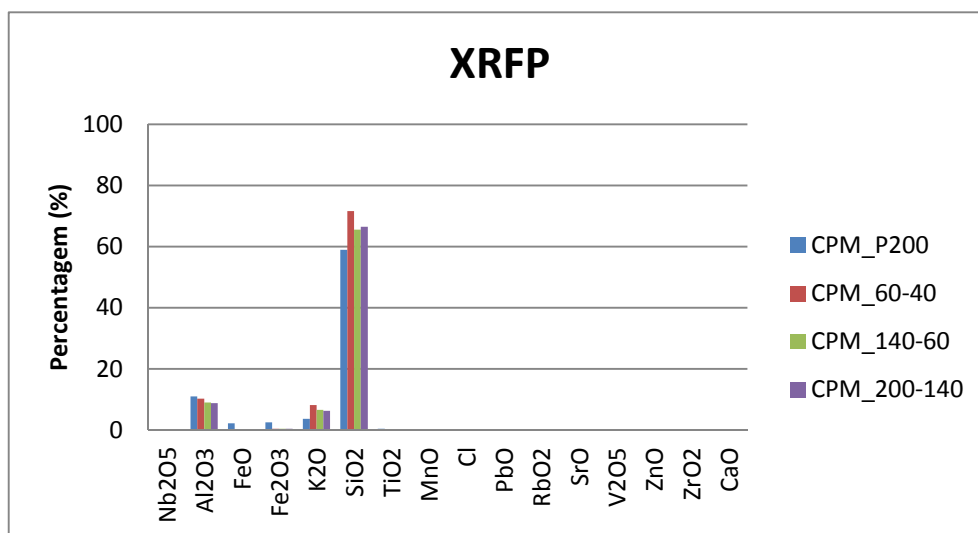


Gráfico 22: Resultados da análise com XRF das amostras de Catraia dos Poços Mista (CPM).

Na amostra de Catraia dos Poços Mista (Gráfico 22), o valor de sílica e alumina é de 58,96% e 10,91% respectivamente, enquanto no FRX os valores são de 65% e 20,2% respectivamente.

Quadro 11: Resultados da análise química com FRXP da amostra de Arganil (Arg_P200).

FRXP		
Parâmetro analítico	Valores obtidos	Unidades
Nb ₂ O ₅	0	%
Al ₂ O ₃	13,674	%
FeO	3,338	%
Fe ₂ O ₃	3,710	%
K ₂ O	3,200	%
SiO ₂	51,922	%
TiO ₂	0,330	%
MnO	0,037	%
Cl	0,052	%
PbO	0,000	%
RbO ₂	0,015	%
SrO	0,015	%
V ₂ O ₅	0,032	%
ZnO	0,008	%
ZrO ₂	0,022	%
CaO	0,158	%
As ₂ O ₃	0,004	%

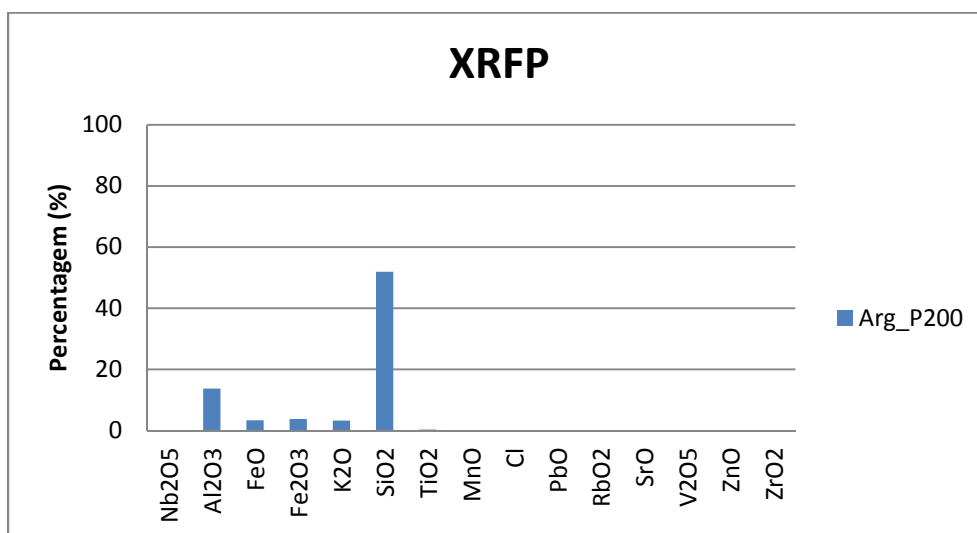


Gráfico 23: Resultados da análise com XRFP da amostra de Arganil (Arg).

Na amostra de Arganil (Gráfico 23), a alumina está presente em cerca de 13,67% enquanto no FRX é de 21%, para o parâmetro SiO_2 o valor do FRXP é de 51,92% enquanto no FRX é de 65%. O ensaio de FRX apresenta sempre valores superiores ao do FRXP.

Na comparação entre os dois ensaios realizados por análise química quantitativa e por FRXP verificamos diferenças nos resultados encontrados. No entanto consideramos que o método FRXP é uma ferramenta adequada a trabalhos de campo e investigação rápida para identificação dos constituintes da amostra.

5. Estudo das propriedades químicas, mineralógicas e físicas dos metacaulinos

5.1. Introdução

Neste ponto focou-se a caracterização dos produtos obtidos por calcinação, de forma a conhecer as propriedades físicas e químicas dos produtos calcinados – Metacaulino.

Para essa determinação foram realizados os seguintes ensaios:

- Perda ao Fogo;
- Difracção de Raios Laser;
- Teor em Sílica e Alumínio;
- Teor em Cloretos;
- Teor em Sulfatos;
- Teor em Óxidos (de Cálcio, de Magnésio, de Potássio e de Sódio);
- Determinação da Qualidade dos Finos: Ensaio de Azul-de-Metileno;
- Ensaio de Chapelle Modificado;
- Determinação da Pozolanicidade;
- Superfície Específica;
- Massa Volúmica.

A escolha da temperatura de calcinação e o tempo de exposição foi tomada de acordo com o conhecimento do estudo de diversos autores e publicações conhecidas.

A perda de água na ilite ocorre num intervalo mais alargado de temperatura do que na caulinite e caracteriza-se pela existência de dois ou mais picos endotérmicos. As desidroxilação total pode ocorrer a temperaturas superiores a 800°C (Figura 65). Contudo, alguns estudos verificam que a desidroxilação pode estar praticamente concluída aos 740°C. Por este facto, seleccionamos como temperatura de calcinação só 750°C, adoptando um tempo de exposição de uma hora.

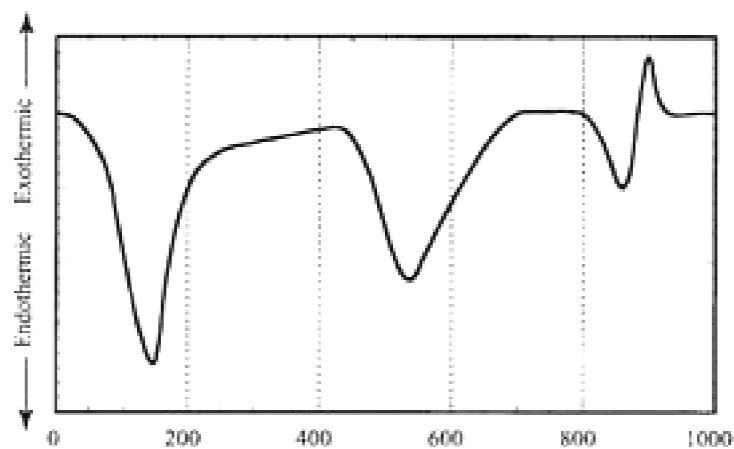


Figura 65: Desidroxilação da ilite (Gllagher & Elsevier, 2003).

5.2. Moagem

Com o objectivo de obter melhores resultados, foi realizada, na Universidade de Coimbra, a moagem das amostras (Figura 66). A grelha utilizada foi de 0,25 mm.



Figura 66: Moagem.

5.3. Perda de Massa

Os valores da perda de massa por calcinação (750°C, durante 1 hora) das amostras estudadas são os seguintes:

Quadro 12: Valores em gramas para a Perda de massa por calcinação das amostras estudadas.

Amostra	Antes Calcinação (g)		Após Calcinação (g)		Perda de Massa por Calcinação (%)
	Com tabuleiro	Sem tabuleiro	Com tabuleiro	Sem tabuleiro	
CPB_P200	4357	416	4329	388	6,73
Arg_P200	4259	318	4221	280	11,95
CPM_P200	4478	537	4446	505	5,96
CPB_P230	9919	2037	9768	1886	7,41

Peso do tabuleiro = 3941 g

Pode-se concluir, com base no Quadro 12, que a amostra que evidencia um valor maior para a perda de massa é a amostra Arg_P200.

5.4. Perda ao fogo

De acordo com a norma NP EN 196-2, para cada amostra (CPM_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada e Arg_P200_Calcinada) foram realizados 3 ensaios da perda ao fogo. Cada ensaio foi repetido duas vezes para que a representatividade dos resultados seja confirmada.

A $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$, dá-se a calcinação da amostra à qual é retirada a água e anidrido carbónico e oxidados quaisquer elementos oxidáveis.

Os valores da massa da amostra para os três ensaios estão representados no Quadro 13.

Quadro 13: Valores da perda ao fogo das três amostras.

Amostra	CPM_P200_Calcinada			CPB_P200_Calcinada			Arg_P200_Calcinada		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Provete									
Massa do cadinho antes de ignição (g)	20,98 38	17,41 64	20,31 37	20,01 96	20,02 02	20,03 14	17,81 66	21,36 91	19,96 10
Massa do provete inicial (g) - m_i	1,000 6	1,000 5	1,000 5	1,000 4	1,000 8	1,000 2	1,000 3	1,000 7	1,000 6
Massa do cadinho após ignição (g)	21,97 67	18,40 94	21,30 61	21,01 24	21,01 28	21,02 30	18,80 19	22,35 43	20,94 59
Massa do provete após ignição (g) - m_f	0,992 9	0,993 0	0,992 4	0,992 8	0,992 6	0,991 6	0,985 3	0,985 2	0,984 9
Perda por ignição em cada provete (%)	0,77	0,75	0,81	0,76	0,82	0,86	1,50	1,55	1,57
Perda por ignição da amostra: PF (%)	0,78			0,81			1,54		

O ensaio da Perda ao Fogo apresentou valores semelhantes para as amostras CPB_P200_calcinada e CPM_P200_calcinada e um valor bastante superior na amostra de Arg_P200_Calcinada.

Podemos concluir que as amostras de Catraia dos Poços Mista e Catraia dos Poços Base, amostras que possuem valores inferiores, embora incompleta a desidroxilação estava praticamente realizada.

A amostra de Arganil possui um valor superior de perda de massa que, em nosso entender, é imputável à possível maior presença de matéria orgânica já que a argila utilizada no estudo é resultante de uma lavagem para produção de areias que, à data do estudo, se realizava numa parte superficial da massa mineral.

5.5. Análise granulométrica por Difracção de Raios Laser

Nos gráficos seguintes (24, 25, 26, 27, 28 e 29) podemos observar a distribuição granulométrica das partículas constituintes das amostras Arg_P200_Calcinada e Arg_P200_calcinada (moída),

CPB_P200_Calcinada e CPB_P200_Calcinada (moída), CPM_P200_Calcinada e CPM_P200_Calcinada (moída).

O ensaio foi repetido 2 vezes para assegurar uma representatividade e as curvas foram obtidas pela média dos valores do ensaio.

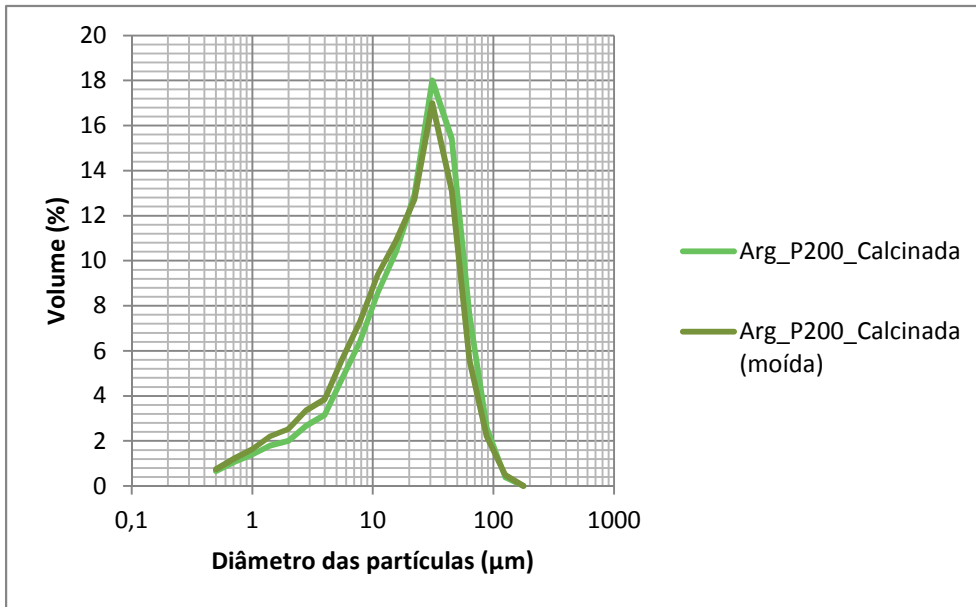


Gráfico 24: Resultado da Análise Granulométrica por DRL para a amostra de Arg_P200_Calcinada e Arg_P200_Calcinada (moída).

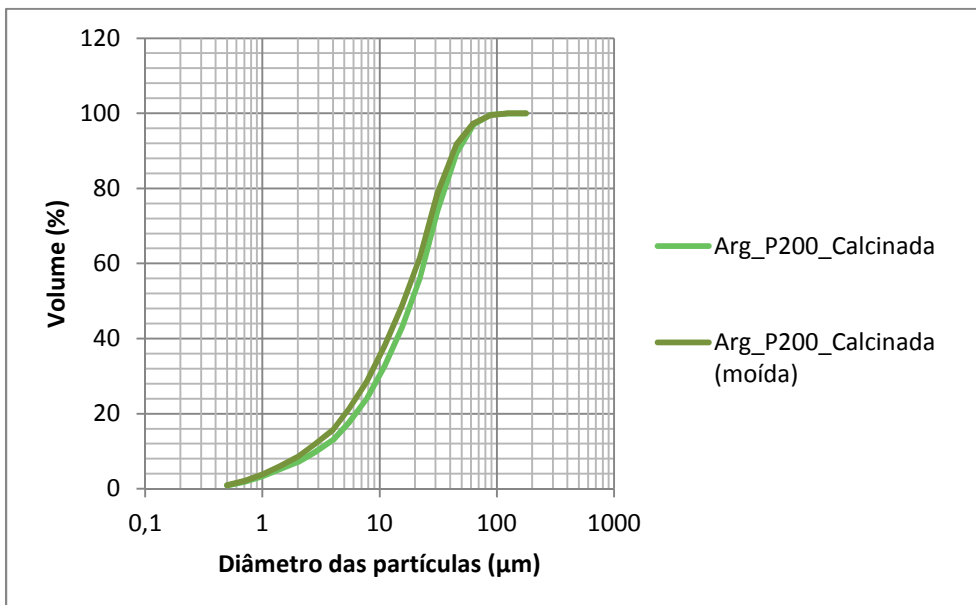


Gráfico 25: Resultado da Análise Granulométrica por DRL para a amostra de Arg_P200_Calcinada e Arg_P200_Calcinada (moída) – Volume Acumulado.

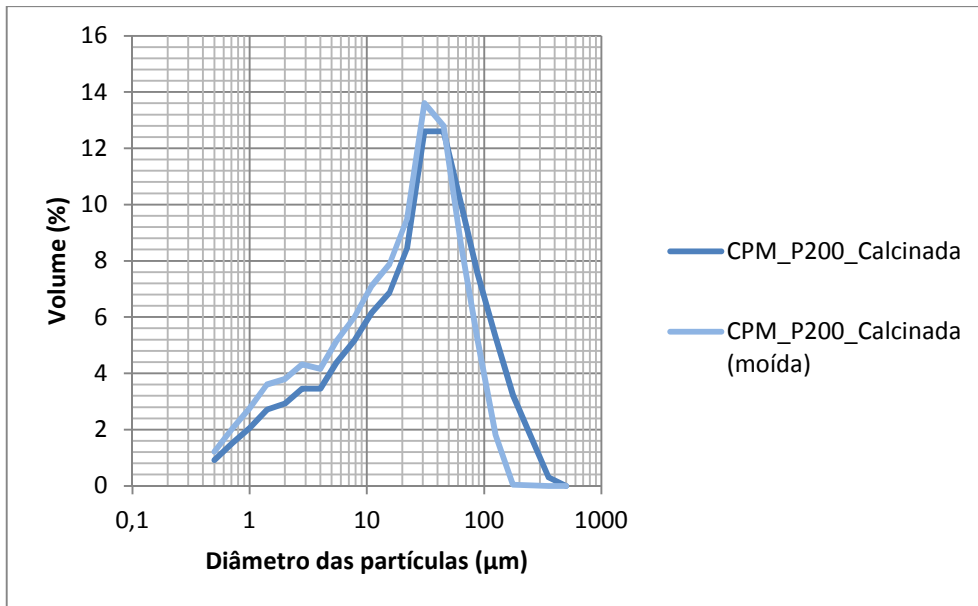


Gráfico 26: Resultado da Análise Granulométrica por DRL para a amostra de CPB_P200_Calcinada e CPB_P60_Calcinada (moída).

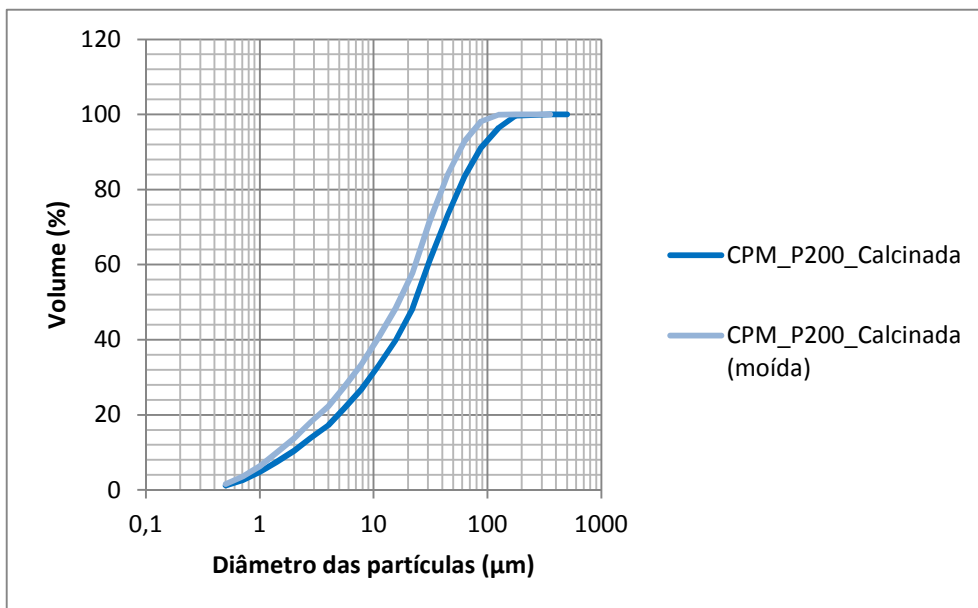


Gráfico 27: Resultado da Análise Granulométrica por DRL para a amostra de CPB_P200_Calcinada e CPB_P200_Calcinada (moída) – Volume Acumulado.

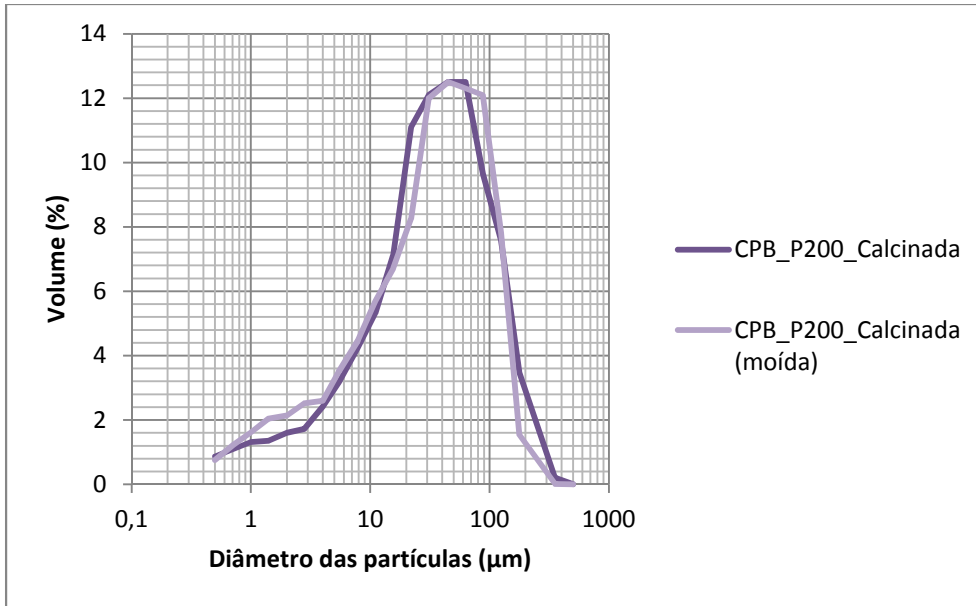


Gráfico 28: Resultado da Análise Granulométrica por DRL para a amostra de CPB_P200_ Calcinada e CPB_P200_Calcinada (moída).

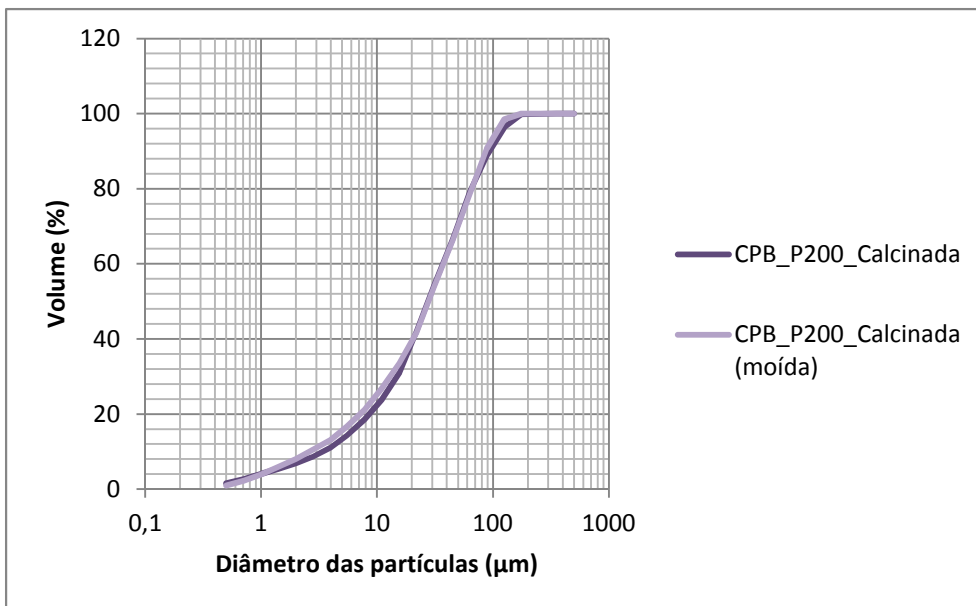


Gráfico 29: Resultado da Análise Granulométrica por DRL para a amostra de CPB_P200_ Calcinada e CPB_P200_Calcinada (moída) – Volume Acumulado.

A análise dos gráficos anteriores, relativamente às amostras Arg_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada e CPM_P200_Calcinada permite concluir que:

- Para a amostra Arg_P200_Calcinada (Gráfico 24 e Gráfico 25) a dimensão média das partículas antes da moagem era de 20 µm e depois de moída diminuíram para 18 µm. Superfície específica = 5842 (cm²/g).

- Para a amostra CPB_P200_Calcinada (Gráfico 26 e Gráfico 27) a dimensão média das partículas antes da moagem e depois da moagem é praticamente a mesma, 28 μm .
Superfície específica = 1674 (cm^2/g).
- Para a amostra CPM_P200_Calcinada (Gráfico 28 e Gráfico 29) antes da moagem as partículas tinham uma dimensão média de 25 μm e depois de moídas passaram a ter dimensão média de 18 μm .
Superfície específica = 2984 (cm^2/g).

Com os dados obtidos é possível comprovar que as partículas com menores dimensões têm uma maior superfície específica.

Todas as amostras foram peneiradas no peneiro nº 200. Ainda assim observaram-se partículas com dimensões superiores a 74 μm , tal facto deve-se à posterior aglomeração das partículas.

5.6. Teor em sílica e alumínio

Para a determinação do teor em sílica e alumínio foi utilizado o ensaio de FRXP.

Quadro 14: Teores em Sílica e Alumínio das amostras calcinadas.

Amostras	Teores (%)	
	Sílica (SiO_2)	Alumina (Al_2O_3)
Arg_P200_Calcinada	34,49674	9,855632
CPM_P200_Calcinada	60,57359	19,8303
CPB_P200_Calcinada	45,95429	13,99553
CPB_P230_Calcinada	74,42491	27,19935

Assim, analisando o Quadro 14 podemos concluir que tal como os metacaulinos de boa reactividade também as amostras em estudo possuem valores de sílica na ordem dos 50-60% e apesar de o teor em alumina não ser o desejado, na ordem dos 30%, são valores satisfatórios. Este facto pode dever-se à presença de ilite em substituição da caulinite.

5.7. Teor em cloretos

O teor de Cloretos, determinado através do Potenciometria – Eléctrodo Selectivo, sobre 3 amostras (Quadro 15), tem como objectivo determinar o teor em cloretos.

Quadro 15: Teor em Cloretos para as amostras.

Teor em Cloretos (%)		
Arg_P200_Calcinada	CPB_P200_Calcinada	CPM_P200_Calcinada
<0.005 ^{L.Q.} %	<0.005 ^{L.Q.} %	0.005 %

Segundo a norma NP EN 197-1 o teor máximo de cloretos admitido no fabrico de betão é de 0,10 %. Então, podemos concluir que os produtos estudados são adequados para a substituição parcial de cimento Portland normal na composição de betão uma vez que os seus valores de teor em cloretos não têm expressão.

5.8. Teor em sulfatos

O teor de Sulfatos foi determinado pelo método Gravimetria – Precipitação com BaCl₂ sobre 3 amostras (Quadro 16) com o objectivo de determinar o teor em sulfatos.

Quadro 16: Teor em Sulfatos.

Teor em Sulfatos (%)		
Arg_P200_Calcinada	CPB_P200_Calcinada	CPM_P200_Calcinada
<0.05 %	<0.05 %	0.05 %

As normas NP EN 197-1 e ASTM C-618 apontam como teor máximo de sulfatos admitido numa pozolana para o fabrico de betão os valores 3,5% e 0,05%, respectivamente. Assim, podemos concluir que os produtos estudados são adequados para a substituição parcial de cimento Portland normal na composição de betão.

5.9. Teor em óxido de Magnésio

O teor em Óxido de Magnésio foi determinado pelo método Espectometria de Absorção Atómica (chama) sobre 3 amostras (Quadro 17).

Quadro 17: Teores em Óxido de Magnésio.

Teor em Óxido de Magnésio (%)		
Arg_P200_Calcinada	CPB_P200_Calcinada	CPM_P200_Calcinada
2,3 ± 0,3 %	0,72 ± 0,08 %	0,68 ± 0,08 %

5.10. Teor em Óxido de Cálcio

O teor em Óxido de Cálcio foi determinado pelo método Espectometria de Absorção Atômica (chama) sobre 3 amostras (Quadro 18).

Quadro 18: Teores em Óxido de Cálcio.

Teor em Óxido de Cálcio (%)		
Arg_P200_Calcinada	CPB_P200_Calcinada	CPM_P200_Calcinada
<0,5 ^{l.q.}	<0,5 ^{l.q.}	<0,5 ^{l.q.}

5.11. Teor em Óxido de Potássio e Óxido de Sódio

Este ensaio tem como objectivo conhecer os parâmetros K₂O e Na₂O de um produto supostamente pozolânico, do tipo metacaulino, para a substituição parcial de cimento Portland no fabrico de betão.

Quadro 19: Valores da Absorção Atômica (Amostras não Calcinadas).

Absorção atômica			
Parâmetro analítico	Arg_P200	CPB_P200	CPM_P200
K ₂ O	4,4 ± 0,4 %	7,4 ± 0,7 %	5,0 ± 0,5 %
Na ₂ O	<0,5 ^{l.q.}	<0,5 ^{l.q.}	<0,5 ^{l.q.}

Quadro 20: Valores da Absorção Atômica (Amostras Calcinadas).

Absorção atômica			
Parâmetro analítico	Arg_P200_Calcinada	CPB_P200_Calcinada	CPM_P200_Calcinada
K ₂ O	4,3 ± 0,5 %	4,9 ± 0,6 %	0,4 ± 0,6 %
Na ₂ O	0,41 ± 0,05 %	0,33 ± 0,04 %	0,42 ± 0,05 %

Na amostra de Arganil, há uma grande diferença quando analisamos o parâmetro Na₂O antes e depois da calcinação, provocando esta o seu aparecimento na composição química da amostra. Na amostra de Catraia dos Poços Base, há alteração dos parâmetros MgO e Na₂O antes e depois da calcinação. Na amostra de Catraia dos Poços Mista, há também duas alterações significativas nos óxidos de sódio e potássio antes e depois da calcinação. O facto de calcinar a amostra provocou uma diminuição do óxido de potássio de 5 para 0,4 %, respectivamente, e levou ao aparecimento de óxido de sódio.

5.12. Valor do Azul-de-Metileno – Determinação da qualidade dos finos

Este ensaio é utilizado quando se pretende caracterizar e classificar a qualidade dos finos. O ensaio da mancha Azul-de-Metileno (MB) foi realizado nos laboratórios da Mota-Engil – LCME nas amostras Arg_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada, CPM_P200_Calcinada, segundo a norma NP EN 933-9.

No Quadro 21 estão indicados os valores de massas iniciais utilizados nos ensaios.

Quadro 21: Valores das massas iniciais.

Toma de teor em água	Fracção ensaiada: 0/0,125 mm			
	Amostras	Arg_P200_Calcinada	CPB_P200_Calcinada	CPM_P200_Calcinada
	Massa da cápsula – P	12,46	7,55	10,13
	Massa da cápsula + solo húmido – P ₁	17,06	11,85	15,11
	Massa da cápsula + solo seco – P ₂	17,02	11,81	15,08

Para o cálculo do valor do Azul-de-metileno (MB) é necessário o valor da massa húmida do provete e o volume total de solução corante utilizada em cada ensaio, Quadro 22.

Quadro 22: Valores para massas húmidas para ensaio e volume de solução corante utilizada.

Parâmetros	Amostras		
	Arg_P200_Calcinada	CPB_P200_Calcinada	CPM_P200_Calcinada
Massa húmida do provete de ensaio (g) – M ₀	30	30	30
Volume de solução corante utilizada (ml) – V ₁	17	25	24

O Quadro 23 mostra os valores obtidos no Ensaio de Azul-de-Metileno para as amostras estudadas:

Analisados os resultados podemos concluir que o valor de MB mais baixo é o da amostra Arg_P200_Calcinada e o mais alto é o da amostra CPB_P200_Calcinada.

Os valores obtidos são todos inferiores ao valor de 10 g_{corante}/Kg.

Quadro 23: Valor para o resultado do Azul-de-Metileno (MB) e respectiva mancha.

Amostra	Fracção (mm)	MB (g _{corante} /Kg)
Arg_P200_Calcinada 	0/0,125	5,7
CPB_P200_Calcinada 		8,3
CPM_P200_Calcinada 		8

5.13. Ensaio de Chappelle Modificado

Este ensaio tem como objectivo determinar a pozolanicidade de um material. Foi determinado no Laboratório de Engenharia Civil e Materiais de Construção, na Universidade de Aveiro, através da norma NF P18-513.

Para o cálculo consideraram-se os valores médios obtidos na titulação de 2 tomas de amostra. Os valores apresentados no relatório de ensaio foram arredondados à décima.

Os resultados obtidos para as diferentes amostras ensaiadas são os seguintes (Quadro 24):

Quadro 24: Resultados do ensaio Chappelle Modificado.

Amostras	V ₁	V ₂	mg Ca(OH) ₂ (*)
Arg_P200_Calcinada	31,2	27,1	343,6
CPB_P200_Calcinada	31,2	26,2	420,0
CPM_P200_Calcinada	31,2	26,3	411,5
CPB_P230_Calcinada	31,2	25,9	445,4

V₁ – volume de HCl 0,1N, em ml, necessários à dosagem de 25 ml da solução final obtida no ensaio em branco

V₂ – volume de HCl 0,1N, em ml, necessários à dosagem de 25 ml da solução final obtida no ensaio na pozolana

*mg de Ca(OH)₂ fixados por grama de pozolana

Observações:

- Preparação da amostra: Secagem a 105±5°C

Segundo Rocha (2005), o valor mínimo considerado para pozolanas de baixo desempenho, incluindo o metacaulino de baixa reactividade, é de 330mg de CaO/g.

Ao observar o Quadro 24 podemos concluir que ambas as amostras reagem acima do valor limite de 330 mg CaO/g, ou seja, que o metacaulino estudado possui reactividade pozolânica. A que

possui menor reactividade é a amostra de Arganil (Arg_P200_Calcinada) que se encontra muito perto do limite e a que possui maior reactividade é a amostra CPB_P230_Calcinada.

Ao comprar as amostras CPB_P200_Calcinada e CPB_P230_Calcinada podemos ainda afirmar que há aumento da reactividade pozolânica com a diminuição do diâmetro médio das partículas.

5.14. Superfície específica

Este ensaio foi realizado nas instalações do laboratório do CTCV pelo Método de Blaine (NP EN 196-6), para as amostras Arg_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada, CPM_P200_Calcinada e CPB_P230_Calcinada.

No Quadro 25 apresentam-se as superfícies específicas das quatro amostras.

Quadro 25: Superfície específica (cm²/g).

Superfície Específica (cm ² /g)	
Arg_P200_Calcinada	5842
CPB_P200_Calcinada	1674
CPM_P200_Calcinada	2984
CPB_P230_Calcinada	4464

Analisando o Quadro 25 verifica-se que a amostra que possui maior superfície específica é a Arg_P200_Calcinada e a que possui menor superfície específica é a amostra CPB_P200_Calcinada. Comparando amostras com a mesma composição química (amostra CPB_P200_Calcinada e a amostra CPB_P230_Calcinada) e fazendo uma comparação entre os resultados do DRL, como era de esperar, podemos concluir que quanto menor a dimensão das partículas maior a superfície específica avaliada.

5.15. Pozolanicidade

Este ensaio determina a capacidade que alguns produtos têm de reagir com hidróxido de cálcio libertado do cimento durante a fase de hidratação do betão e foi realizado segundo a norma NP EN 196-5 nos laboratórios do CTCV sobre as amostras Arg_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada, CPM_P200_Calcinada e CPB_P230_Calcinada.

Quadro 26: Pozolanicidade de Arg_P200_Calcinada.

Pozolanicidade		
Amostra	Parâmetro analítico	Valor Obtido (mmol/l)
Arg_P200_Calcinada	CaO	5,2
	OH ⁻	57,9

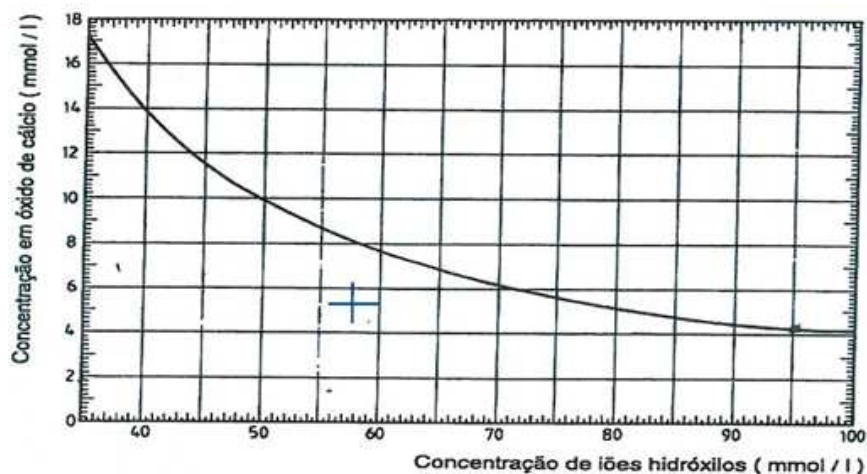


Figura 67: Diagrama para a determinação da pozzolanicidade da amostra ARG_P200_Calcinada.

Quadro 27: Pozolanicidade de CPB_P200_Calcinada.

Pozolanicidade		
Amostra	Parâmetro analítico	Valor Obtido (mmol/l)
CPB_P200_Calcinada	CaO	5,7
	OH ⁻	60,2

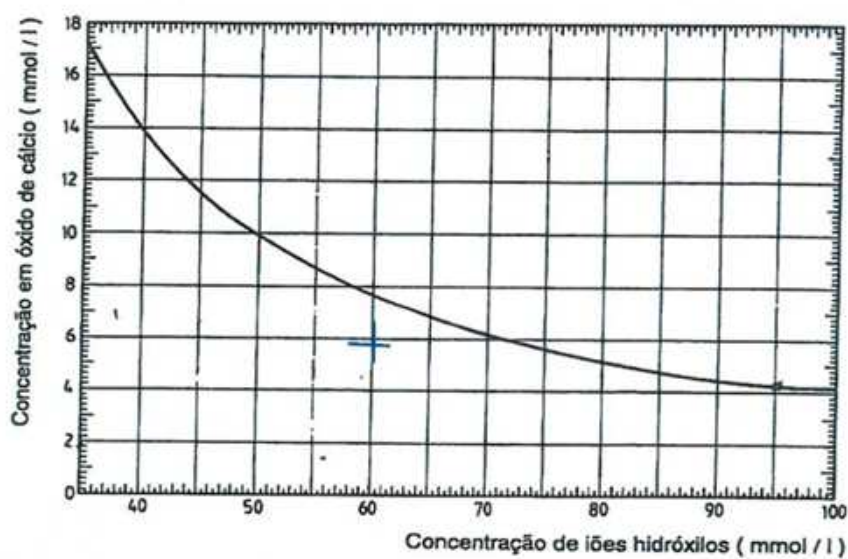


Figura 68: Diagrama para a determinação da pozzolanicidade da amostra CPB_P200_Calcinada.

Quadro 28: Pozolanicidade de CPM_P200_Calcinada.

Pozolanicidade		
Amostra	Parâmetro analítico	Valor Obtido (mmol/l)
CPM_P200_Calcinada	CaO	5,4
	OH ⁻	58,8

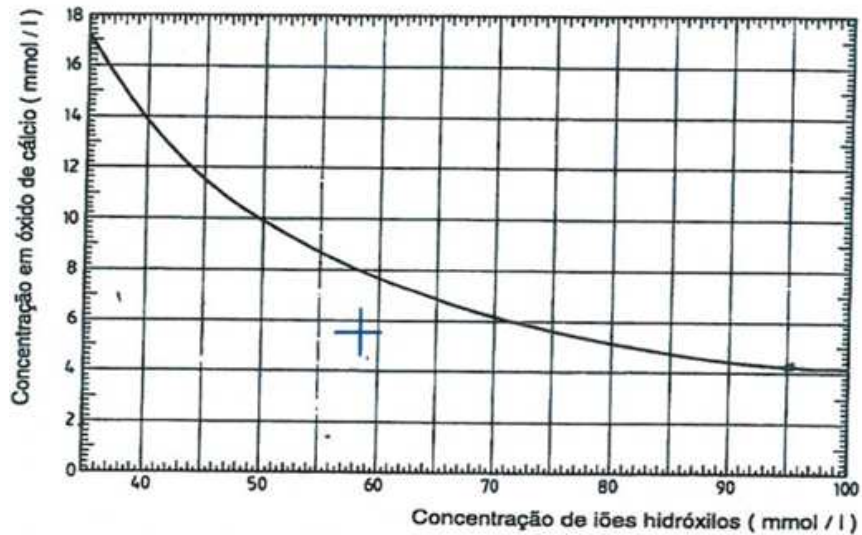


Figura 69: Diagrama para a determinação da pozolanicidade da amostra CPM_P200_Calcinada.

Quadro 29: Pozolanicidade de CPB_P230_Calcinada.

Pozolanicidade		
Amostra	Parâmetro analítico	Valor Obtido (mmol/l)
CPB_P230_Calcinada	CaO	6,3
	OH ⁻	63,8

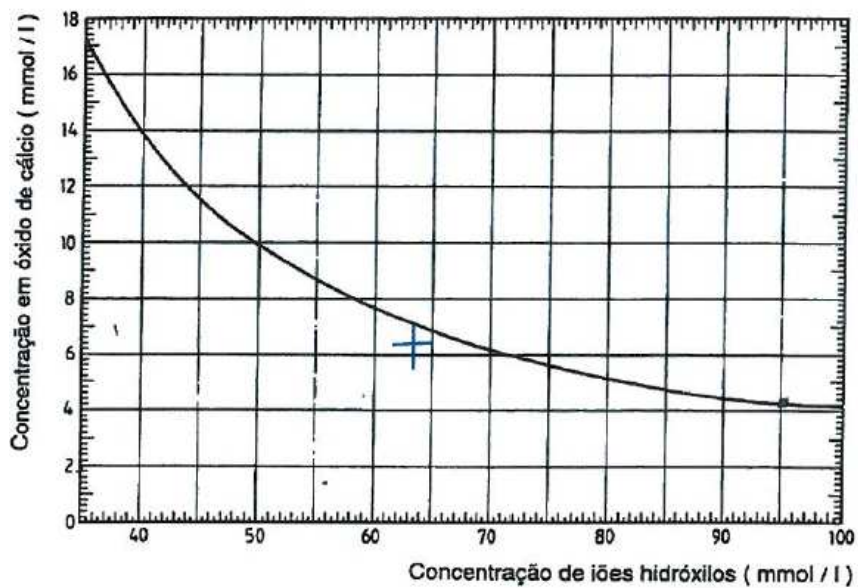


Figura 70: Diagrama para a determinação da pozolanicidade da amostra CPB_P230_Calcinada.

Analisando os gráficos anteriores podemos concluir que as amostras estudadas possuem carácter pozolânico uma vez que se encontram abaixo do limite, o que significa que os produtos analisados têm a capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio.

Comparando estes resultados com os resultados do ensaio de Chapelle Modificado verificamos que todas as amostras apresentam reactividade moderada.

5.16. Massa volúmica das partículas

Este ensaio foi realizado segundo a norma NP EN 1097-7 a partir do método do picnómetro e foi realizado no CTCV sobre as amostras Arg_P200_calcinada, CPB_P200_Calcinada, CPM_P200_Calcinada e CPB_P230_Calcinada.

Quadro 30: Massa volúmica das partículas - ρ (Mg/m³).

Massa volúmica - ρ (Mg/m³)	
Arg_P200_Calcinada	2,55
CPB_P200_Calcinada	2,58
CPM_P200_Calcinada	2,59
CPB_P230_Calcinada	2,58

Ao analisar o Quadro 30 verifica-se que as amostras possuem uma massa volúmica muito semelhante.

**6. Estudo das propriedades mecânicas do betão com incorporação de metacaulino de
Catraia dos Poços**

6.1. Introdução

Nesta fase final do trabalho foi estudado o comportamento mecânico do metacaulino como substituição parcial do cimento Portland em argamassas e betões.

Para isso foram realizados alguns ensaios que julgámos ser os indicados e os necessários para este estudo, tais como:

- Índice de Actividade
- Tempo de Presa
- Resistência à compressão

Para o estudo do Índice de Actividade foram realizadas misturas com 0% e 15% de substituição de diferentes amostras (Arg_P200_Calcinada, CPM_P200_Calcinada, CPB_P200_Calcinada e CPB_P230_Calcinada) por cimento Portland.

Para os restantes ensaios apenas foi utilizado a amostra CPB_P230_Calcinada.

Com o objectivo de saber qual a percentagem óptima de substituição de metacaulino por cimento Portland, nos ensaios ao betão foram realizadas várias misturas com diferentes percentagens de substituição (0%, 10%, 15% e 20%).

As percentagens de 0% referem-se aos provetes padrão (ou controle), são provetes que, na sua composição, apenas incorporam cimento Portland, para que haja forma de comparar resultados.

O depósito escolhido para os ensaios do betão foi o depósito de Catraia dos Poços uma vez que é um depósito conhecido, possui um grande volume e não se encontra explorado.

6.2. Metacaulino necessário

Para o ensaio do **Índice de Actividade** das argamassas foram realizadas cinco misturas:

- Padrão: 0% de metacaulino, o que significa que nesta mistura apenas havia cimento Portland.
- 15% Arg_P200_Calcinada
- 15% CPM_P200_Calcinada
- 15% CPB_P200_Calcinada
- 15% CPB_P230_Calcinada

Para o ensaio do **Tempo de Presa** apenas foi usada uma amostra (CPB_P230_Calcinada) e foram realizadas três misturas:

- Padrão

- 10% CPB_P230_Calcinada
- 20% CPB_P230_Calcinada

Para o ensaio à **Compressão** foram realizadas quatro misturas:

-Padrão: 0% de metacaulino, o que significa que nesta mistura apenas havia cimento Portland.

- 10% CPB_P230_Calcinada
- 15% CPB_P230_Calcinada
- 20% CPB_P230_Calcinada

O Quadro 31 apresenta as quantidades de necessárias de metacaulino e cimento Portland utilizada por ensaio para as diferentes misturas.

Quadro 31: Quantidades necessárias de metacaulino e cimento Portland por ensaio.

Nomenclatura usada	Quantidades (g)	
	Índice de Actividade	
	Cimento Portland	Metacaulino
Padrão	450	0
15%	382,5	67,5
	Tempo de Presa	
	Cimento Portland	Metacaulino
Padrão	500	0
20 %	400	100
	Ensaio à Compressão	
	Cimento Portland	Metacaulino
Padrão	399,375	0
10%	360,0	39,375
15%	337,5	61,875
20%	318,375	81,0

6.3. Resultados obtidos

6.3.1. Índice de Actividade

Realizado nas instalações do ISEP, este ensaio seguiu a norma NP EN 196-1. O Quadro 32 apresenta os resultados do ensaio Índice de Actividade.

Quadro 32: Resultados do ensaio Índice de Actividade (valores obtidos aos 28 dias).

Resistência à compressão (Mpa)		Relação entre resistências (%)
Padrão	19,7	0
Arg_P200_Calcinada	14,3	72,85206
CPM_P200_Calcinada	18,5	94,12811
CPB_P200_Calcinada	17,8	90,35757
CPB P230_Calcinada	22,897	116,404
Resistência à Flexão (Mpa)		Relação entre resistências (%)
Padrão	4,6	0
Arg_P200_Calcinada	3,5	76,46633
CPM_P60_Calcinada	4,3	93,84504
CPB_P60_Calcinada	4,5	97,90007
CPB P230_Calcinada	5,080	110,3548

O Gráfico 30 apresenta as resistências à flexão e à compressão das diferentes misturas.

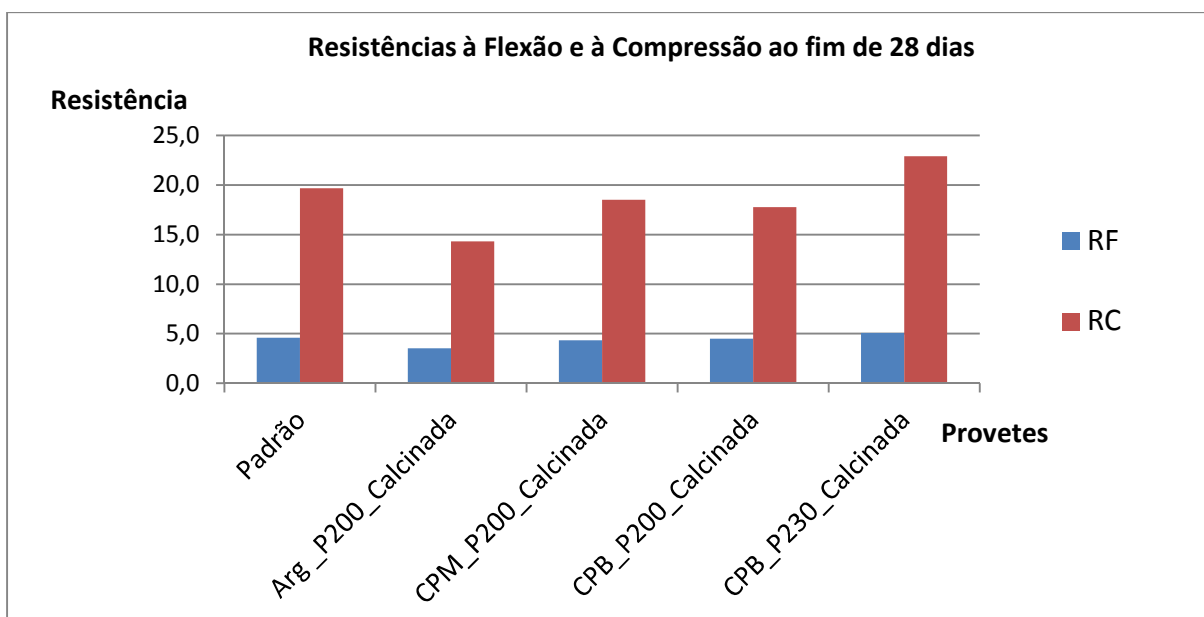


Gráfico 30: Resistências à Flexão e à Compressão ao fim de 28 dias

Analisando o Quadro 32 e o Gráfico 30 podemos concluir que, a mistura que obteve melhores resultados tanto na resistência à compressão como em resistência à flexão foi a realizada com a amostra CPB_P230_Calcinada. As restantes amostras obtiveram, embora não muito, valores inferiores aos obtidos nas amostras Padrão.

A amostra de Arganil (Arg_P200_Calcinada) é a amostra que possui um menor índice de pozolanicidade, o que vem confirmar um índice de actividade mais baixo.

No caso da amostra CPB_P230_Calcinada, amostra que obtém um melhor índice de actividade, é a que possui um maior índice de pozolanicidade.

6.3.2. Tempo de presa

Este ensaio foi realizado no CICCOPN e seguiu o procedimento da norma NP EN 196-3. Os resultados obtidos estão indicados nos Quadros 33 e 34.

Quadro 33: Determinação da consistência Normal.

Determinação da Consistência Normal			
Mistura	Padrão	10 % Metacaulino	20 % Metacaulino
Massa de cimento - m (g)	500	500	500
Volume de água utilizada – V (cm ³)	130	141	150
Valor obtido no aparelho de Vicat (6 ± 2 mm)	6	4	8
Quantidade de água de amassadura = V/m x 100 (%)	26	28,2	30

Quadro 34: Determinação do início e fim de Presa.

Determinação do tempo de presa			
Mistura	Padrão	10 % Metacaulino	20 % Metacaulino
Distância entre a extremidade da agulha e a placa de base do princípio de presa (6 ± 3 mm)	8	9	4
Princípio de Presa (min)	145	150	140
Fim de Presa (min)	240	240	240

De notar que os tempos de presa são semelhantes (Quadro 34) mas, no caso da adição com metacaulino, gastou muito mais água para se atingir a mesma consistência (Quadro 33). Ou seja, o provete só com cimento e sujeito aos tempos de presa continha menos água que o provete com metacaulino sujeito aos tempos de presa. No entanto, ambos apresentam a mesma consistência. Quer isto dizer que se adicionarmos a mesma quantidade de água a mistura com metacaulino apresenta-se muito seca, menos trabalhável.

6.3.3. Resistência à compressão

Este ensaio foi realizado nas instalações do ISEP. Para a sua realização foram efectuadas quatro amassaduras distintas: uma apenas com cimento Portland e as restantes três com 10, 15 e 20 % de substituição parcial em massa de cimento Portland por metacaulino (CPB_P230_Calcinada). Os resultados obtidos estão indicados no Quadro 35.

Quadro 35: Resultados obtidos do ensaio à compressão.

Resistência à Compressão (Mpa)			
Dias	3 dias	7 dias	28 dias
Padrão	22,28	30,45	38,95
10 % CPB_P230_Calcinada	21,52	30,48	43,48
15 % CPB_P230_Calcinada	17,63	27,04	42,99
20 % CPB_P230_Calcinada	16,27	25,21	38,61

O Gráfico 31 apresenta as resistências à compressão ao fim de 3, 7 e 28 dias, respectivamente.

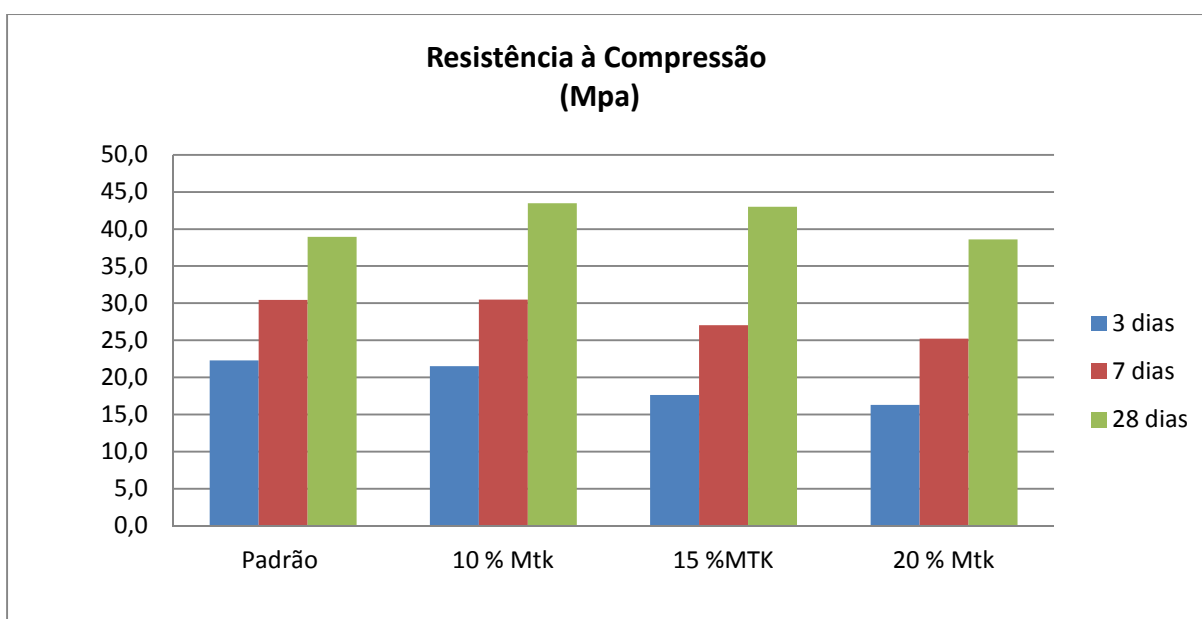


Gráfico 31: Resistências à Compressão ao fim de 3, 7 e 28 dias.

Ao observar o Gráfico 31 verifica-se que a percentagem de substituição que obtém melhores resultados de resistência à compressão é a substituição de 10%, uma vez que apresenta valores superiores aos 7 e 28 dias.

Podemos ainda concluir que a substituição de parte do cimento por pozolanas faz com que o betão passe a ter menores resistências iniciais, em função das reacções pozolânicas serem mais lentas.

7. Conclusões

7. Conclusões

A ideia principal deste trabalho foi de analisar as propriedades físicas e químicas de produtos aparentemente constituídos por feldspatos meteorizados ou caulinizados, o mais próximo possível do seu estado natural, com possibilidade de proporcionar grande volume de exploração e sem aplicação conhecida até à data, que quando calcinados permitem obter produtos com propriedades pozolânicas.

Estes produtos calcinados trazem diversas vantagens quando incorporados parcialmente no fabrico de betão em substituição em massa do cimento Portland, material convencionalmente utilizado.

Para tal foram também realizados ensaios para conhecer as propriedades mecânicas do betão com incorporação parcial de metacaulino.

O estudo foi realizado em três amostras diferentes: Arganil, Catraia dos Poços Base e Catraia dos Poços Mista.

Inicialmente e com o objectivo de se obter materiais argilosos com interesse para o estudo, foi realizado o ensaio de peneiração húmida com o auxílio do peneiro nº 200 (0,074 mm) para estudar os finos.

Inicialmente foram realizados ensaios para caracterizar os finos argilosos, ou seja, para conhecer as propriedades físicas e químicas da matéria-prima.

Para conhecer a matéria-prima começou-se por realizar o ensaio Difracção de Raios X no qual foi possível determinar os minerais presentes nas amostras em estudo. Assim, maioritariamente, todas as amostras possuem, como era de esperar uma vez que provêm da alteração do granito, materiais constituintes do granito (micas (moscovite e ilite), feldspatos (microclina e ortoclase), clorite, caulinite e, principalmente, o quartzo) e esmectite.

Outro dos ensaios realizados sobre a matéria-prima foi a Análise Química Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X e Análise Química Quantitativa por Espectrometria Fluorescência de Raios X - Equipamento Portátil. Com estes ensaios foi possível determinar a presença, ou não, de elementos químicos como a sílica e o alumínio, principais elementos quando se pretende obter um produto para desenvolvimento de propriedades pozolânicas. Em todas as amostras observou-se, com algumas diferenças entre os dois ensaios, a presença de certos constituintes nomeadamente sílica e alumínio em maiores quantidades e elementos menores como o potássio e o ferro.

Posteriormente as amostras foram calcinadas a uma temperatura de 750°C, durante uma hora, de modo a obter uma estrutura amorfa e com propriedades pozolânicas.

No ensaio da Perda de Massa por Calcinação (750°C, durante 1 hora) obtiveram-se, para todas as amostras, valores muito inferiores aos que vários autores consideram valores admissíveis (13 a 14 %). A amostra Arg_P200 foi a que evidenciou valores superiores para a perda de massa por calcinação, 11,95%.

No ensaio da Perda ao Fogo, realizado a 950°C, prova-se que em todas as amostras há uma perda muito pequena o que significa que no ensaio da Perda de Massa por Calcinação, a 750°C, foi praticamente suficiente para retirar toda a água presente na estrutura e obter então uma estrutura amorfa.

O ensaio da análise granulométrica por Difracção de Raios Laser foi fundamental para conhecer a distribuição das partículas das amostras calcinadas, antes e depois da moagem. O produto Arg_P200_Calcinada passou a ter 50% das partículas com dimensões inferiores a 18µm quando, antes de moídas, apresentavam uma dimensão média de 20 µm; a amostra CPB_P200_Calcinada não teve alterações significativas da dimensão média das partículas, ficando igualmente com 50% das partículas abaixo de 28µm; a amostra CPM_P200_Calcinada passou de 25µm para 50% das partículas abaixo de 18µm. Foi então possível concluir que estes produtos são de difícil modificação granulométrica pelo que houve uma baixa evolução da granulometria dos produtos.

Os ensaios realizados para a determinação do teor em óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de potássio, óxido de sódio, teores em sílica, alumínio, cloretos e sulfatos apresentaram valores satisfatórios, uma vez que, são inferiores aos valores aceitáveis para um produto do tipo metacaulino destinado ao uso do fabrico do betão em substituição parcial do cimento Portland.

Na realização do ensaio para a determinação da qualidade dos finos das amostras, ensaio do Azul-de-Metileno, observou-se que a amostra CPB_P200_Calcinada possuía valores mais altos de MB e a amostra Arg_P200_Calcinada a que tinha valor mais baixo, no entanto todas as amostras estudadas têm valor de Azul-de-Metileno inferior a 10g_{corante}/Kg, sendo por isso produtos de boa qualidade.

Para conhecer o grau de reactividade pozolânica foi realizado o ensaio modificado de Chapelle, através do qual foi possível concluir que as amostras possuem reactividade pozolânica, sendo a amostra CPB_P230_Calcinada a que possui valores mais altos de reactividade. Neste ensaio foi ainda possível confirmar que a actividade pozolânica aumenta com a diminuição da dimensão média das partículas.

Para enfatizar estes resultados foi realizado o ensaio de Pozolanicidade, o qual comprovou a pozolanicidade dos produtos.

O ensaio para determinar a superfície específica das partículas indica que a amostra Arg_P200_Calcinada possui 5.842 cm²/g, a amostra CPM_P200_Calcinada 2.984 cm²/g, CPB_P200_Calcinada 1.674 cm²/g e a amostra CPB_P230_Calcinada um valor de 4.464 cm²/g. Este

ensaio permitiu, ainda, perceber os resultados do ensaio da Perda de Massa por Calcinação realizado nas mesmas amostras. Assim, a amostra que possui maior superfície específica é a mesma amostra que possui um maior valor de Perda ao Fogo, facto que deverá estar associado à maior quantidade de água presente na amostra por possuir maior superfície específica.

Para alcançar o objectivo final do estudo, procurou-se conhecer a resistência do betão incorporando metacaulino em substituição parcial do cimento Portland.

O Índice de Actividade revelou, para a amostra CPB_P230_Calcinada, valores satisfatórios tanto na resistência à compressão como na resistência à flexão, 22,9 MPa e 5,1 Mpa respectivamente, contra 19,7 MPa e 4,6 MPa dos provetes padrão. As restantes amostras estudadas obtiveram valores inferiores aos valores padrão, mas mesmo assim são valores satisfatórios uma vez que não são significativamente inferiores.

Para prosseguir o estudo, foi realizado o ensaio à compressão apenas para a amostra CPB_P230_Calcinada, aos 3, 7 e 28 dias, onde foi possível determinar que quando comparada com os provetes padrão, os provetes de mistura com 10% obtiveram melhores resultados aos 7 e 28 dias. A resistência à compressão aumenta ao longo do tempo devido ao facto de as reacções químicas de hidratação, concomitantemente, as reacções pozolânicas estarem a ocorrer ao longo do tempo, o que justifica o facto de ao 3º dia a mistura de 10% de substituição ainda não adquirir melhores resultados que a amostra Padrão.

Foi ainda possível concluir que para misturas de 15 e 20 % de metacaulino não se obtém boas resistências, pelo que não é rentável a sua substituição em valores superiores ao que pensamos ser óptimo, 10%.

Por último foi realizado o ensaio do Tempo de Presa no qual revelou a pouca variabilidade relativamente aos tempos de presa das diferentes misturas ensaiadas.

É certo que todos os produtos, uns mais que outros, são produtos reactivos ainda que não de alta reactividade, possivelmente devido ao baixo teor em alumínio (Al_2O_3) presente ou até mesmo aos baixos valores de superfície específica. Outra das razões que poderá estar em causa será a temperatura de calcinação, que poderia ter sido superior a 750°C ou durante um período de tempo maior (> 1 hora).

Perspectiva de estudo e desenvolvimentos futuros

Ficam abertas portas a uma investigação mais pormenorizada e ainda ao esclarecimento de algumas interrogações que foram aparecendo no desenrolar deste trabalho sendo necessário reformulá-las, explorá-las e/ou confirmá-las.

Uma vez que a temática abordada neste trabalho não se esgotou e certamente poderá ser alvo de futuros desenvolvimentos, apresentam-se algumas sugestões que podem contribuir para preencher algumas lacunas nos conhecimentos actuais, relativamente às características e propriedades dos betões com incorporação de metacaulino. A investigação efectuada concentrou-se nos resultados obtidos aos 3, 7 e 28 dias. Seria interessante determinar os resultados ao 90 e 180 dias de idade para saber a evolução da reacção pozolânica e, assim, confirmar ou não a sua veracidade.

Pode ainda ser incluído em trabalhos futuros a determinação da porosidade do betão assim como ensaios de permeabilidade, comparando os resultados padrão com as diferentes percentagens de substituição de cimentos por metacaulino.

Tendo em vista uma solução ambiental para os subprodutos resultantes da produção de agregados, da produção de areia graníticas ou de qualquer exploração cuja constituição seja essencialmente materiais argilosos, seria interessante utilizar nesses materiais, que na sua maioria possuam sílica, alumínio e principalmente caulinite, de muito pequena dimensão, a mesma metodologia aqui apresentada para avaliar o seu potencial pozolânico.

8. Bibliografia

8. Bibliografia

- Agredo, J. T.; Gutiérrez, M. G.; Gutiérrez, C. (2008). Desempeño de morteros adicionados con metacaolín frente a la acción de sulfatos., (pp. 177-122). Universidade Nacional da Colombia.
- Aguiar, J. E. (2006). Avaliação dos ensaios de durabilidade do concreto armado a partir de estruturas duráveis. (p. 173). Universidade Federal de Minas Gérias: Dissertação de Mestrado.
- Andrade, J. J. (2001). Contribuição à previsão da vida útil das estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão das armaduras: iniciação por cloretos., (p. 277). Porto Alegre.
- Aroso, M. E. (1991). Durabilidade dos Betões: Degradação dos betões. Causas e efeitos. Reparação e reabilitação dos betões. Controlo e garantia da qualidade dos betões. (p. 300). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto: Dissertação de Mestrado.
- Belmonte, E. d. (2005). Espectometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo., (p. 176). Rio de Janeiro, Brasil.
- Bich, C. (2005). Contribution à l'etude de l'activation thermique du kaolin: Évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique. (p. 264). Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Lyon: Dissertação de Doutoramento.
- Bindiganavile, V., & Banthia, N. (2001). Fiber reinforced dry-mix shotcrete with metakaolin. *Cement & Concrete Composites* , 23, pp. 503-514.
- Cabrera, J., & Lynsdale, C. (1996). The effect of superplasticisers on the hydration of normal Portland cement. *L'Industria Italiana del Cimento* , pp. 532-541.
- Coleman, N., & Page, C. (1997). Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing MK: lime hydration. *Cement and concrete research* , pp. 147-154.
- Coutinho, J. d. (2001). *Ataque por Sulfatos*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Coutinho, J. d. (2006). *Materiais de Construção 2. 1ª Parte - Ligantes e Caldas*. FEUP.
- D., G. (2008). *Caracterização mineralógica por Difração de Raio X e o Método Rietveld da fracção argila de um Latossolo vermelho distrófico em três manejos diferentes*. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- Davidovits, J. (1999). Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology. *Proceedings of the Second International Conference Geopolymère '99* , pp. 9-40.
- Davidovits, J. (1999). *Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology*.
- Davidovits, J. (1991). Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Thermal Analysis* , 1633-1656.
- Davidovits, J. (1994). Geopolymers: Man-Made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. *Journal of Materials education* 16 , 91-139.
- Fernandes, J. A. (2007). *Gestão de Recursos Minerais*. Porto: Isep.
- Ferrari, M. N. (2008). Corrosão das armaduras devido à ação dos íons cloreto no concreto. (p. 79). Santa Maria, Brasil: Dissertação de Licenciatura.
- Ferreira, R. M. (2000). *Avaliação de ensaios de durabilidade do betão*. Escola de Engenharia da Universidade do Minho: Dissertação de Mestrado.

Gllagher, P., & Elsevier, R. B. (2003). *Handbook of Thermal Analysis and Calometry. Applications to inorganic and miscellaneous materials.*

Gonçalves, A. (2007). Modelação da durabilidade do betão segundo a especificação LNEC E 465. In *Seminário: Materiais em Ambiente Marítimo*. Funchal: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.

Grade, J., Moura, A. C., Amarante, M., Botelho, A., Ramos, F., Moreira, M., et al. (1994). *Boletim de Minas. Jazigo da Catraia: Fonte alternativa de fundentes feldspáticos para a indústria cerâmica* (1 ed., Vol. 31). Lisboa: Instituto Geológico e Mineiro.

Gutiérrez, J. C., Baena, O. J., & Tobón, J. I. (2006). Efectos de la metacaúlín en el cemento pórtland. 131-141.

Hasparyk, N. P. (1999). *Investigação dos mecanismos da reação álcali-agregado – efeito da cinza de casca de arroz e da sílica ativa*. Goiânia: Dissertação de Doutoramento.

He, C., Makovicky, E., & Osbæck, B. (1994). Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite. pp. 337-354.

Jackson, P. J. (1998). Portland cement: classification and manufacture. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Fourth Ed. Ed. by Peter C. Hewlett, Arnold*.

Jalali, S., Peyroteo, A., & Ferreira, M. *Metakaolim in a concrete - Beneficial impact on performance parameters*. Artigo.

Justice, J. M. (2005). Evaluation of metakaolins for use as supplementary cementitious materials. (p. 149). Georgia: Dissertação de mestrado.

Khatib, J. M., & Wild, S. (1996). Pore size distribution of metakaolin paste. (10, Ed.) *Cement and Concrete Research*, 26, pp. 1545-1553.

Lapa, J. S. (2008). Patologia, Recuperação e Reparo das Estruturas de Concreto. (p. 56). Universidade Federal de Minas Gerais: Monografia para especialização em Construção Civil.

Lea, F. M. (1971). The Chemistry of Cement and Concrete. *Chemical Publishing Company Inc.*, p. 727.

Lima, L., P. R., & Filho, R. D. (2008). *Uso de metacaulinita para incremento da durabilidade de compósitos à base de cimento reforçados com fibras de sisal*. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído.

Lima, R. B., Silva, A. S., & Costa, F. N. *Reacção álcali-agregado e seus efeitos na construção de edifícios*. Artigo.

Lima, S. A., & Rossignolo, J. A. (2009). Análise da pozolanicidade da cinza da casca da castanha do caju pelo método de Difractometria de Raios X. 14, pp. 680-688.

MacDonald, S. (2003). *The investigation and repair of historic concrete*. Dundee, Scotland.

Massaza, F. (1993). *Pozzolanic Cements. Cement & Concret Composites*.

Massazza, F. C. (1979). *Aspects of the pozzolanic activity and properties of pozzolanic cements*.

Metha, P. K. (1987). *Natural Pozzolan. In: Supplementary Cementing Materials*.

Metha, P., & Monteiro, P. J. (1994). *Concreto: Estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: Pini.

Nascimento, R. M. (2009). *Estudo da aditivção do metacaulim de alta reatividade, produzido por meio do método de calcinação Flash em cimento Portland*. Universidade Federal do Panamá. Curitiba: Dissertação de Mestrado.

Netto, R. M. (2006). *Materiais Pozolânicos*. Universidade Federal de Minas Gerais: Monografia para especialização em Construção Civil.

Newman, J., & Choo, B. S. (2003). *Advanced Concrete Technology. Constituent Materials*.

Nitta, C., & John, V. M. (2007). Materiais pozolânicos: o metacaulim e a sílica ativa. In *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado.

Nogueira, K. A. (2010). Reação Álcali-Agregado: Diretrizes e Requisitos da ABTN NBR 15577/2008. (p. 93). Universidade de Minas Gerais: Monografia de Licenciatura.

Nsambu, R., & A., G. O Desempenho Mecânico, Físico e de Durabilidade de Argamassas de Reparação de Elementos de Betão., (p. 12). Artigo.

Pereira, J. O. (2010). Contribuição para o Conhecimento das Propriedades Pozolânicas da Fracção Fina Resultante da Produção de Areia de Origem Granítica. (p. 181). Instituto Superior de Engenharia do Porto. Porto: Dissertação de Mestrado.

Pinto, A. T. (2006). Introdução ao Estudo dos Geopolímeros. (p. 92). Geo-Pol.

Pinto, A. T. (2004). Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino. (p. 450). Escola de Engenharia da Universidade do Minho: Dissertação de Doutoramento.

Poon, C., Lam, L., Kou, C., & Wong, Y. a. (2001). Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. pp. 1301-1306.

Proença, A. M. (2011). A influência do metacaulino no controlo da reacção álcalis-sílica. (p. 18). Artigo: 1as Jornadas de Materias de Construção.

Rocha, G. G. (2005). *Caracterização Microestrutural do Metacaulim de Alta Reatividade*. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado.

Rojas, M. F., & Cabrera, J. (2002). *The effect of temperature on the hydration rate and stability of hydration phases of metakaolin – lime – water systems. Cement and Concrete Research* (Vol. 32).

S., L. A. (2006). *Contribuição ao estudo das propriedades térmicas do concreto convencional na presença de adições minerais*. Universidade Federal de Goiás: Dissertação de Mestrado.

Sampaio, J., Coutinho, J., & Sampaio, N. (2001). Melhoria do desempenho de betões pelo metacaulino. *43º Congresso Brasileiro do Concreto* .

Santos, P. S. (1992). *Ciência e Tecnologia de argilas*. 2 ed. revisada e ampliada, São Paulo: Edgard Blücher, 1992

Shvarzman, A., Kovler, K., Grader, G., & Shter, G. (2003). *The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite*.

Simas, M. d. (2007). *Sistemas de protecção do betão face à carbonatação*. Lisboa: Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa. Dissertação de Mestrado.

Souza, P. S. (2002). *Estudo da viabilidade do uso de argilas calcinadas, como metacaulim de alta reatividade (MCAR)*. Brasil.

Torgal, F., & Jalali, S. (2008). A durabilidade do betão de acordo com a norma NP EN 206-1:2007. *Betão* .

Torgal, F., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2005). *Ligantes geopoliméricos: Uma alternativa ambiental ao cimento portland no contexto da economia do carbono*. Associação Portuguesa das Empresas de Betão pronto (APEB).

Velho, J. L. (2005). *Mineralogia Industrial - Princípios e Aplicações*. Lisboa: Lidel -Edições Técnicas, Lda.

Vlack, L. H. (1970). *Princípios de ciência dos materiais*. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda.

Sites consultados

<http://revistatechne.com.br> (consultado em 09-06-2011)

<http://metacaulim.com> (consultado em 11-05-2011)

<http://apambiente.pt> (consultado em 5-05-2011)

<http://cm-arganil.pt> (consultado em 21-04-2011)

<http://cimpor-portugal.pt> (consultado em 12-03-2011)

<http://civil.fe.up.pt> (consultado em 22-08-2011)

<http://futureng.wikidot.com> (consultado em 14-06-2011)

Normas e Especificações

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2000. NP EN 196-1: Métodos de ensaios de cimentos. Determinação da resistência mecânica.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2006. NP EN 196-2: Métodos de ensaios de cimentos – Análise química de cimentos.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2000. NP EN 196-3 Métodos de ensaio do cimento. Determinação do tempo de presa e expansibilidade.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2006. NP EN 196-5: Método de ensaio de cimentos. Parte 5: Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 1990. NP EN 196-6: Método de ensaio de cimentos. Parte 6: Determinação da finura.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2001. NP EN 197-1 Cimento. Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2007. NP EN 206-1. Betão. Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2006. NP EN 451-1: Métodos de ensaio de cinzas volantes – Determinação do teor de óxido de cálcio livre.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2002. NP EN 933-9: Ensaio das propriedades geométricas dos agregados. Parte 9: Determinação do teor de finos. Ensaio do Azul-de-Metileno.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2002. NP EN 1097: Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 7: Determinação da massa volúmica do Filler (Método do Picnómetro).

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2006. NP EN 12390-3: Ensaio do betão endurecido. Resistência à compressão dos provetes

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1992 Especificação E-378. Betões, Guia para a utilização de ligantes hidráulicos.

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, 2011. Carta Geológica de Portugal.

NF P18-513 – Ensaio Modificado de Chapelle.

Eurocódigo 0 - Bases para o projecto de estruturas