



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Contribuição para o conhecimento das propriedades pozolânicas da fracção fina resultante da produção de areia de origem granítica.

Joana Oliveira Pereira



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Contribuição para o conhecimento das propriedades pozolânicas da fracção fina resultante da produção de areia de origem granítica

Joana Oliveira Pereira

Nº 1040780

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 Eng.º António Rodrigues Vieira, Equiparado a Assistente do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP e 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

Engenheiro António Rodrigues Vieira

Equiparado a Assistente, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutora Lídia Maria Gil Catarino

Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Dedico aos meus pais e à minha avó Armandina

Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível com o apoio das pessoas que me rodeiam ao dar-me todo o seu incentivo, amizade e carinho. Por tudo isso, agradeço imenso a todos.

Ao Engenheiro António Vieira, pela orientação incansável, meticulosa, pela disponibilidade e apoio incondicional, sem o qual não conseguiria atingir os objectivos desta tese, tendo sido uma ajuda extremamente preciosa e valiosa. Muito obrigada pela amizade e pelo privilégio de poder trabalhar consigo.

Ao Professor Doutor José Fernandes, meu co-orientador, manifesto um profundo agradecimento pelos conselhos, críticas e sugestões na revisão da tese, o meu sincero muito obrigado pela atenção.

À Professora Doutora Lídia Catarino, pela sua disponibilidade e pela forma amiga como me ajudou na realização dos ensaios de Difracção de Raio X, Granulometria Laser e DSC/TG, relativamente aos quais sempre esclareceu todas as minhas dúvidas, não esquecendo da ajuda imprescindível da Técnica D. Manuela na realização dos ensaios.

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

Agradeço ao Professor Doutor Carlos Góis, à Direcção do Laboratório de Energia e Detónica da Universidade de Coimbra, pela ajuda e facilidade outorgada na utilização do equipamento para a realização do ensaio DSC/TG.

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

Ao Director do Laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção (LGMC), do Departamento de Engenharia Geotécnica e Geoambiente do ISEP, pela facilidade de utilização dos materiais e dos equipamentos necessários para a realização do ensaio de peneiração húmida, do ensaio de análise granulométrica por peneiração húmida e espectrometria de fluorescência de Raios X

(portátil). Agradeço, também, aos técnicos pela ajuda preciosa, em especial ao Rogério que sempre foi prestável e disposto a ajudar-me, um muito obrigada.

A todos os professores que me acompanharam durante estes anos de faculdade, contribuindo para o meu enriquecimento pessoal e intelectual.

Ao Luís, agradeço-lhe o amor, amizade e paciência para comigo nesta etapa da minha vida, que sem o auxílio dele seria muito mais difícil de alcançar.

Aos meus pais, sem eles nada seria possível, a eles lhes devo tudo, obrigada por serem quem são.

À minha avó que tanto me ajuda e que tanto amor me dá, sem ela não seria metade da pessoa que sou. Obrigada Vó, por tudo.

Palavras-Chave

Metacaulino, Desidroxilação, Pozolana, Ligantes, Activação alcalina

Resumo

O presente estudo diz respeito a um trabalho de pesquisa no âmbito de uma Tese de Mestrado incluída no segundo ciclo de estudos do curso de Engenharia Geotécnica e Geoambiente, realizado sobre as condições de desidroxilação para a obtenção de metacaulino com propriedades cimentíceas, a partir da fracção argilosa proveniente dos finos residuais da produção de areias de natureza granítica.

O produto resultante da alteração e desintegração dos feldspatos constituintes dos granitos são ricos em caulinite. Na natureza e em particular no Norte de Portugal, existem significativos depósitos caulínicos com características potenciadoras para a produção de metacaulino.

O metacaulino utilizado neste estudo foi obtido de uma amostra de argila submetida a 750°C, por um período de tempo de 30 minutos, processo que permitiu a desidroxilação quase total da matéria-prima, transformando esta numa fase amorfa e irreversível, com propriedades pozolânicas.

Os metacaulinos, também conhecidos por geopolímeros, são produtos de fácil produção utilizando uma matéria-prima abundante e proporcionam a obtenção de novos produtos que permitem a substituição parcial do cimento Portland normal na composição das pastas de betão, com vantagens significativas no comportamento mecânico e na resistência aos agentes atmosféricos.

Neste estudo 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 das características fundamentais para a aplicabilidade do produto.

No âmbito da especialidade de Georrecursos, consideramos que este trabalho está perfeitamente adequado, já que, para além do estudo para o conhecimento das propriedades da matéria-prima, foi possível, através das alterações introduzidas com o tratamento térmico, obter um novo produto, cuja utilização terá importantes reflexos na sustentabilidade dos recursos naturais e sua utilização.

Keywords

Metakaolin, dehydroxylation, pozzolan, Binder, Alkaline activation

Abstract

This report concerns a research work under a Master's thesis included in the second cycle in the course of Geotechnical Engineering and Geo-environment, held on the conditions of dehydroxylation to obtain metakaolin with cementitious properties, from the fraction clayey waste from the production of fine sands of granitic nature.

The product of feldspar alteration and disintegration of the constituents of the granites are rich in kaolinite. In nature and in particular in northern Portugal, there are significant deposits kaolinitic with potential characteristics for the production of metakaolin.

The metakaolin used in this study was obtained by heating at 750°C during the exposure time of 30 minutes, a sample of clay, a process that allowed the almost total dehydroxylation of raw material, transforming it into a phase amorphous and irreversible, with pozzolanic .

The metakaolin, also known as geopolymers, are easy to produce using an abundant raw material and provide the development of new products that enable the partial replacement of ordinary Portland cement in the concrete composition of portfolios, with significant advantages in the mechanical behavior and resistance to weathering.

This report presents the results of studies on the characterization of raw materials, the conditions of calcination and dehydroxylation of the resulting product, namely the determination of pozzolanic and the fundamental characteristics for the applicability of the product.

Within the specialty of Geo-Resources, we believe that this work is perfectly appropriate given that, in addition to study for understanding the properties of raw materials made possible through changes to thermal treatment, get a new product whose use will have important consequences on the sustainability of natural resources and their use.

Índice

1	Introdução	27
1.1	Fundamentação do trabalho	29
1.2	Objectivos e metodologia.....	30
1.3	Estrutura e conteúdo do trabalho	31
2	Ligantes geopoliméricos.....	33
2.1	História dos ligantes geopoliméricos	35
2.2	Terminologia.....	40
2.3	Estrutura e propriedades dos geopolímeros.....	42
2.4	Metacaulino.....	46
2.5	Activação alcalina	47
2.6	Hidratação do cimento Portland e reacção pozolânica	48
2.7	Requisitos de durabilidade do betão.....	57
2.8	Factores que afectam a durabilidade do betão	58
2.9	Factores de degradação do betão.....	59
2.9.1	Causas físicas e mecânicas de degradação.....	61
2.9.2	Causas químicas de degradação.....	63
3	Ensaio realizados e respectivos procedimentos.....	65
3.1	Introdução	67
3.2	Análise Granulométrica.....	67
3.3	Análise Química Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raio X.....	69
3.4	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	70
3.5	Análise Química Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raio X (equipamento portátil) - (FRXP)	72
3.6	Ensaio de Difracção de Raios X.....	78
3.7	Ensaio de Perda ao fogo.....	83
3.8	Análise Granulométrica por Difracção de Raio Laser (DRL).....	85
3.9	Ensaio para Determinação da Superfície Específica.....	88
3.10	Ensaio para Determinação da Massa Volúmica do Filler	89
3.11	Ensaio para Determinação da Pozolanicidade.....	91
3.12	Determinação da temperatura e duração do tratamento térmico.....	91
3.13	Ensaio para Determinação do Teor em Cloretos.....	92
3.14	Ensaio para Determinação de Teor em Sulfatos.....	92

3.15	Ensaio para Determinação do Teor em Óxido de Cálcio Livre.....	93
3.16	Ensaio para Determinação do Valor do Azul-de-metileno.	93
4	Resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos finos argilosos da produção de areia granítica.	95
4.1	Introdução.....	97
4.2	Geologia regional	97
4.3	Caracterização do produto.	101
4.3.1	Análise Granulométrica.	101
4.3.2	Ensaio de Difrração de Raio X.....	103
4.3.3	Análise Granulométrica por Difrração de Raio Laser (DRL).....	107
4.3.4	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	108
4.4	Condições de calcinação da matéria-prima	110
4.4.1	Ensaio de Difrração de Raio X.....	111
4.4.2	Análise Granulométrica por Difrração de Raio Laser	117
4.4.3	Análise Química Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.....	119
4.4.4	Análise Química Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raio X (equipamento portátil) (FRXP).....	121
4.4.5	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	124
4.4.6	Perda ao fogo.	126
5	Resultados obtidos nos ensaios de caracterização do produto obtido por calcinação.....	129
5.1	Introdução.....	131
5.2	Difrração de Raio X	131
5.3	Análise Granulométrica por Difrração de Raio Laser	136
5.4	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	139
5.5	Teor em óxido de cálcio, óxido de magnésio e óxido de potássio.....	141
5.6	Teor em Cloretos.....	141
5.7	Teor em Sulfatos	142
5.8	Superfície Específica.....	142
5.9	Massa Volúmica do Filler.	143
5.10	Determinação da qualidade dos finos: Ensaio de Azul-de-Metileno.....	143
5.11	Determinação da Pozolanicidade	145
6	Conclusões	147
7	Bibliografia	155
8	Anexos.....	163

Índice de Figuras

Figura 1: Estruturas Poli(sialatos)	41
Figura 2: Zeólitos naturais.	43
Figura 3: Representação dos geopolímeros de acordo o método de Bragg; os átomos Si e Al são pequenos em comparação ao oxigênio O	44
Figura 4: Estrutura da caulinite. (a) – Exibição esquemática da lamela; (b) – visão superior; (c) visão inferior; (d) – visão da lamela-(Nascimento, 2009).	54
Figura 5: Influência do tempo sobre a fluência.	63
Figura 6: Peneiração com o auxílio do peneiro de 2 mm	68
Figura 7: Lavagem da amostra retido.	68
Figura 8: Estufa	68
Figura 9: Equipamento <i>Rheometric Scientific STA1500</i>	71
Figura 10: Balança analítica de precisão - Modelo Mettler AE240	72
Figura 11: Princípio de funcionamento do equipamento de Análise Química Quantitativa de Fluorescência de Raios X	73
Figura 12: Equipamento de moagem	74
Figura 13: Representação do copo de amostra FRXP com um círculo de filme de Polipropileno .74	
Figura 14: Colocação da amostra no copo de amostra FRXP	75
Figura 15: Representação da compactação da amostra	75
Figura 16: Demonstração de um disco de papel de filtro na amostra	76
Figura 17: Colocação de fibras de recheio de Poliéster no copo	76
Figura 18: Identificação dos copos correspondentes às amostras	76
Figura 19: Espectrómetro de Fluorescência de Raio X – Niton XL3t	77
Figura 20: Representação gráfica com o auxílio do programa NDTv V.6.5.2	77
Figura 21: Equipamento de Difração de Raio X e a ampola	79
Figura 22: Esquema geral do tubo de Raio X.	79
Figura 23: Cortador com o peneiro inferior a 63 microns.	80
Figura 24: Centrifugadora de marca Sorvall RC-5B Refrigerated e as amostras depois de centrifugadas.	81
Figura 25: Agitador	81
Figura 26: Lâmina utilizada.	81
Figura 27: Pipeta com bomba.	82
Figura 28: Colocação do material num gobelé menor	82

Figura 29: Distribuição do material pelas lâminas.....	83
Figura 30: Exsicador	83
Figura 31: Peneiro de 125 microns	84
Figura 32: Almofariz	84
Figura 33: Esmagamento dos grumos e espalhamento da amostra.....	85
Figura 34: Diluição da amostra no sistema de contagem.....	86
Figura 35: Apresentação gráfica da avaliação das partículas	86
Figura 36: Peneiração da amostra PTQ no peneiro de 2 mm.....	87
Figura 37: Pesagem da amostra PTQ depois da peneiração.....	87
Figura 38: Permeabilímetro de Blaine	89
Figura 39: Diagrama para a determinação de pozolanicidade	91
Figura 40: Agitador de ventoinhas com bureta	94
Figura 41: Papel de filtro com o material depositado formando auréolas.....	94
Figura 42: Mapa de Portugal e localização da pedreira.....	98
Figura 43: Carta Geológica de Portugal (Extracto da Carta Geológica de Portugal 5-C Barcelos, 1969)	98
Figura 44: Identificação dos minerais constituintes: Felspató potássico (K), Quartzo (Q), Moscovite (Mo), Cerisite (Cs), Plagioclase (P), Biotite (Bt) e Clorite (Cl),	100
Figura 45: Minerais identificados pelo Método da Amostra Total em Pó do PTQ. (Cl) - Clorite; (IL) - Ilite; (K) - Caulinite; (P) - Plagioclase(Albite); (M) - Moscovite; (Q) - Quartzo; (B) - Biotite; (F) - Feldspato; (O) - Ortoclase.	104
Figura 46: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PTQ (até $2\theta = 30^\circ$). (Cl) - Clorite; (IL) - Ilite; (K) - Caulinite; (P) - Plagioclase(Albite); (M) - Moscovite; (Q) - Quartzo; (F) - Feldspato.....	105
Figura 47: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PTQ (até $2\theta = 15^\circ$). (Cl) - Clorite; (IL) - Ilite; (K) - Caulinite; (P) - Plagioclase(Albite); (M) - Moscovite....	105
Figura 48: Minerais identificados pelo Método de Lâminas Sedimentadas na amostra PTQ com glicol. (Cl) - Clorite; (IL) - Ilite; (K) - Caulinite; (P) - Plagioclase(Albite), (M) - Moscovite.....	106
Figura 49: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PTQ aquecido a 550°C . (Cl) - Clorite; (IL) - Ilite; (P) - Plagioclase(Albite), (M) - Moscovite.....	106
Figura 50: Resultados da Análise Granulométrica por DRL da amostra PTQ.....	107
Figura 51: Resultados da Análise Granulométrica por DRL da amostra PTQ (volume acumulado)	108
Figura 52: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra PTQ com uma velocidade a $10^\circ\text{C}/\text{min}$	109

Figura 53: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra PTQ com uma velocidade a 20°C/min.....	109
Figura 54: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra PTQ com uma velocidade a 30°C/min.....	110
Figura 55: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra PTQ com uma velocidade a 40°C/min.....	110
Figura 56: Minerais identificados pelo Método da Amostra Total em Pó do P50. (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (B) – Biotite; (F) – Feldspato; (O) – Ortoclase.....	112
Figura 57: Minerais identificados pelo Método da Lâminas Sedimentadas para amostra P50 (até 2θ = 30°). (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (F) – Feldspato.....	112
Figura 58: Minerais identificados pelo Método da Lâminas Sedimentadas para amostra P50 (até 2θ = 15°). (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite.	113
Figura 59: Minerais identificados pelo Método da Lâminas Sedimentadas para amostra P50 com glicol. (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite.	113
Figura 60: Minerais identificados pelo Método da Lâminas Sedimentares para amostra P50 aquecido a 550°C. (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite.	114
Figura 61: Minerais identificados pelo Método da Amostra Total em pó da amostra P200. (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (B) – Biotite; (F) – Feldspato; (O) – Ortoclase.....	114
Figura 62: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra P200 (até 2θ=30°). (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (F) – Feldspato.....	115
Figura 63: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra P200 (até 2θ = 15°). (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite. ..	115
Figura 64: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra P200 com glicol. (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite.	116
Figura 65: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra P200 aquecida a 550°C. (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite.	116
Figura 66: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra P50.....	117
Figura 67: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra P50 (volume acumulado).....	117
Figura 68: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra P200.....	118
Figura 69: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra P200 (Volume acumulado).....	119

Figura 70: Resultado do ensaio de FRX da amostra P50.....	120
Figura 71: Resultado do ensaio de FRX da amostra P200.....	120
Figura 72: Resultados da análise com FRXP da amostra P50.....	122
Figura 73: Resultados da análise com FRXP da amostra P200.....	123
Figura 74: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra P200 a uma velocidade de 10°C/min.....	124
Figura 75: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra P200 a uma velocidade de 20°C/min.....	125
Figura 76: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra P200 a uma velocidade de 30°C/min.....	125
Figura 77: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra P200 a uma velocidade de 40°C/min.....	126
Figura 78: Minerais identificados pelo Método da Amostra Total em Pó para a amostra PC200_6. (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (B) – Biotite; (F) – Feldspato; (O) – Ortoclase.	132
Figura 79: Minerais identificados pelo Método da Amostra Total em Pó para a amostra PC200_7. (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (B) – Biotite; (F) – Feldspato; (O) – Ortoclase.	132
Figura 80: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_6 (até 2θ = 30°). (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (F) – Feldspato.....	133
Figura 81: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_6 (até 2θ = 15°). (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite.	133
Figura 82: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_6 com glicol. (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite.....	134
Figura 83: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_6 aquecido a 550°C. (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite.....	134
Figura 84: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_7 (até 2θ = 30°). (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (F) – Feldspato.....	135
Figura 85: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_7 (até 2θ = 15°). (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite.	135
Figura 86: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_7 com glicol. (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite.....	136
Figura 87: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_7 aquecido a 550°C. (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite.	136
Figura 88: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra PC200_6.....	137

Figura 89: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra PC200_6 (volume acumulado).....	137
Figura 90: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra PC200_7	138
Figura 91: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra PC200_7 (volume acumulado).....	138
Figura 92: TG/DSC da amostra PC200_6	139
Figura 93: TGA/DSC da amostra PC200_7	140
Figura 94: DSC para a amostra PC200_6 e PC200_7	140
Figura 95: Exemplo de uma da mancha de Azul-de-Metileno de PC50_7	143
Figura 96: Exemplo de uma da mancha de Azul-de-Metileno do PC200_7	143
Figura 97: Diagrama para a determinação da Pozolanicidade para amostra PC50_7	146
Figura 98: Diagrama para a determinação da Pozolanicidade da amostra PC200_7	146

Índice de Quadros

Quadro 1: Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes relativamente a cimentos obtidos por activação alcalina e cimentos alcalinos.	36
Quadro 2: Coeficientes de permeabilidade dos geopolímeros (cm/s).	46
Quadro 3: Abreviações e óxidos compostos do clínquer.....	49
Quadro 4: Composição mineralógica padrão de cimentos Portland	50
Quadro 5: Composição química: Ligantes antigos versus cimento Portland	55
Quadro 6: Factores de degradação e efeitos sobre o desempenho.	60
Quadro 7: Análise Granulométrica por Peneiração Húmida.....	102
Quadro 8: Composição química obtida através da Espectrometria de Fluorescência de Raio X.	119
Quadro 9: Resultados da análise com FRXP da amostra P50.....	122
Quadro 10: Resultados da análise com FRXP da amostra P200.....	123
Quadro 11: Valores da massa da amostra (g) – m	126
Quadro 12: Valores da massa da toma para ensaio inicial (g) - mi	127
Quadro 13: Valores da massa da toma para ensaio calcinado (g) - mf.....	127
Quadro 14: Valores de Perda ao Fogo %.....	127
Quadro 15: Valores da Absorção Atómica da amostra PC50_7	141
Quadro 16: Valores da Absorção Atómica da amostra PC200_7	141
Quadro 17: Teor em Cloretos para as amostras PC50_7 e PC200_7	142
Quadro 18: Teor em Sulfatos para as amostras PC50_7 e PC200_7	142

Quadro 19: Valores das massas iniciais	144
Quadro 20: Valores para o resultado do ensaio Azul-de-Metileno para amostra PC50_7	144
Quadro 21:Valores para o resultado do ensaio de Azul-de-Metileno para amostra PC200_7 ...	144
Quadro 22: Ensaio de Pozolanicidade da amostra PC50_7	145
Quadro 23: Ensaio de Pozolanicidade da amostra PC200_7	146

Índice de Gráficos

Gráfico 1: Resistência versus Temperatura	45
Gráfico 2: Comparação de taxa de dissolução em meio ácido com geopolímeros e cimento Portland.....	46
Gráfico 3: Estágios de hidratação, segundo o autor	51
Gráfico 4: Mudanças no conteúdo de hidróxido de cálcio ao longo da hidratação de um cimento Portland pozolânico.	56
Gráfico 5: Curva granulométrica da amostra PTQ.....	103

Índice de equações

Equação 1: Fórmula empírica do polissialato	41
Equação 2: Reacção da modificação da caulinite para metacaulino	47
Equação 3: Reacção pozolânica.....	55
Equação 4: Lei de Bragg.....	78
Equação 5: Perda ao Fogo.....	84
Equação 6: Superfície Específica.....	89
Equação 7: Massa Volúmica do Filer.....	90
Equação 8: Teor de Cloretos.....	92
Equação 9: Teor de Sulfatos.....	93
Equação 10: Valor de Azul de Metileno	94

Anexos

Anexo I: Resultado do Ensaio da Análise Química Quantativa para amostra P200.....	165
Anexo II: Resultado do Ensaio da Análise Química Quantativa para amostra P50.....	169

Anexos III: Resultado do Ensaio de Massa Volúmica do Filler da amostra PC200_7.....	173
Anexos IV: Resultado do Ensaio da Massa Volúmica do Filler da amostra PC50_7.....	177
Anexo V: Resultado do Ensaio de Superfície Específica (Método de Blaine) da amostra PC200_7.....	181
Anexo VI: Resultado do Ensaio Superfície Específica (Método de Blaine) da amostra PC50_7.....	185
Anexo VII: Resultado do Ensaio de Azul Metileno da amostra PC50_7 e PC200_7.....	189

LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Espectrofotometria Absorção Atômica (Chama)

CTCV – Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

DTA - *Differential Thermal Analyzer*

DRL – Difracção de Raio Laser

DRX – Difracção de Raio X

FRX – Espectrometria de Fluorescência de Raio X

FRXP – Espectrometria de Fluorescência de Raio X (Portatil)

IPN – Instituto Pedro Nunes

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

LGMC – Laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção

LEDAP – Laboratório de Energia e Detónica da Universidade de Coimbra

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil

PTQ – Produto tal e qual

P50 – Produto passado no peneiro nº 50

P200 – Produto passado no peneiro nº 200

PC50 – Produto passado no peneiro nº 50, calcinado a 750 °C durante 30 minutos.

PC200_6 – Produto passado no peneiro nº 200, calcinado a 650 °C durante 30 minutos

PC200_7 – Produto passado no peneiro nº 200, calcinado a 750 °C durante 30 minutos

TG – Termogravimetria

1 Introdução

1.1 Fundamentação do trabalho

São conhecidas as limitações do betão fabricado com cimento Portland normal quanto à sua durabilidade e resistência aos agentes atmosféricos. No entanto, grande parte dessas limitações são ultrapassadas quando na composição do betão e em substituição parcial do cimento, se utilizam ligantes com propriedades pozolânicas, ricos em alumino-silicatos, que possam ser activados alcalinamente. Os materiais obtidos por activação alcalina apresentam de um modo geral maior grau de estabilidade, durabilidade e resistência mecânica.

Este facto é comprovado na observação e estudos realizados por diversos investigadores (ex: Glukhovsky e Davidovits), em construções da antiguidade, designadamente no Coliseu de Roma, nas Pirâmides do Egipto, ou nas Termas de Caracala, onde foram utilizados materiais rochosos aglomerados artificialmente, patenteando até à data um notável comportamento mecânico, de durabilidade e de resistência às acções de meteorização.

É por isso evidente o interesse no desenvolvimento de sistemas ligantes alternativos que possam substituir parcialmente o cimento Portland normal e promover melhorias significativas das propriedades do betão.

A reintrodução de materiais cimentícios na composição do betão tais como cinzas volantes e escórias, conduziu à melhoria das condições de durabilidade daquele, tendo evidenciado o interesse em estudar e desenvolver sistemas ligantes alternativos, que cumpram e melhorem os objectivos de desempenho esperados e ao mesmo tempo contribuam para a diminuição dos problemas ambientais relacionados com o consumo de energia e a emissão de CO₂ no processo de fabrico do cimento Portland e para o melhor aproveitamento das matérias-primas minerais.

De acordo com alguns autores, no futuro, será necessária uma alteração significativa no fabrico do cimento Portland limitando a produção anual e reforçando a utilização de adições tais como o metacaulino, produto que, quando submetido a activação alcalina, permite um aumento das condições de durabilidade e resistência do betão.

A introdução do metacaulino na substituição parcial do cimento Portland normal para o fabrico de betão apresenta importantes vantagens técnicas, económicas e ambientais:

- Aumento da durabilidade do betão pela fixação do hidróxido de cálcio produzido na fase de hidratação do betão e melhor preenchimento dos vazios quando se utilizam materiais de elevada superfície específica;
- Aumento da resistência final do betão o que permite a diminuição da quantidade de ligante a utilizar para a mesma resistência;

- Diminuição do custo de produção do betão não só pela utilização de menor quantidade de cimento Portland normal, mas também pela substituição deste por produtos mais económicos.
- Potencial utilização de subprodutos de produção industrial e diminuição do consumo de matérias-primas.
- Diminuição dos impactes ambientais, pela diminuição da exploração das matérias-primas e menor consumo de energia na produção daquelas ou na produção do metacaulino.

Neste trabalho será dada ênfase ao estudo para o fabrico e caracterização de metacaulino a partir da fracção fina residual, caulínica, da produção de areias graníticas da região de Vila Verde. Para além das propriedades físicas e químicas da matéria-prima, serão ainda investigadas as condições de desidroxilação e a pozolanicidade do produto final.

1.2 Objectivos e metodologia

O principal objectivo deste trabalho centra-se no estudo da aptidão potencial de um caulino para a obtenção de características pozolânicas, envolvendo a pesquisa de várias condições complementares.

O presente trabalho tem em vista directamente o domínio no campo dos Georrecursos e indirectamente no campo da Engenharia Civil, já que o tipo de investigação que se utiliza tem como objectivo avaliar um conjunto de propriedades e características que possibilitem determinar o interesse do produto para aplicações industriais, nomeadamente na substituição parcial do cimento no fabrico de argamassas e betão.

O caulino é um filossilicato constituído por camadas alternadas de sílica e alumínio com coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Caulinite é o termo utilizado para designar o silicato hidratado de alumínio, principal constituinte do caulino. Quando submetido a temperatura próxima de 700°C por um determinado período de tempo (Ambroise, 1985), o caulino perde cerca de 14% da sua massa por desidroxilação, quebrando a estrutura organizada que possuía e transformando-se em metacaulino, produto amorfo com características pozolânicas.

Para concretizar o objectivo de avaliar a aptidão da matéria-prima seleccionada tendo em vista a investigação e desenvolvimento do conhecimento e 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 os valores ideais da temperatura e tempo de exposição 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;
- Verificação de possíveis aplicações do novo produto em função dos resultados obtidos.

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

1.3 Estrutura e conteúdo do trabalho

Este estudo está dividido em sete capítulos, designadamente:

Capítulo 1 – Introdução - onde se faz uma apresentação da fundamentação, objectivos, metodologia e estrutura do trabalho a realizar.

Capítulo 2 – Ligantes geopoliméricos - Descrição do estado actual de conhecimento dos ligantes geopoliméricos, sua estrutura, propriedades e terminologia. Este capítulo dará ainda ênfase ao que se entende por activação alcalina, mecanismos envolvidos na hidratação do cimento Portland e reacção pozolânica, 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 tendo em vista o objectivo a atingir.

Capítulo 4 – Caracterização da matéria-prima – Estudo das características físicas e químicas da matéria-prima para as diferentes granulometrias utilizadas, bem como as condições de calcinação ideais.

Capítulo 5 – Caracterização do produto obtido por calcinação – Serão avaliadas as principais propriedades do produto após tratamento térmico, que se julgam com interesse para a definição da sua adequabilidade para utilização industrial, nomeadamente na substituição parcial do cimento Portland nas pastas de argamassa e betão.

Capítulo 6 – Análise dos resultados – Análise crítica dos resultados obtidos como forma de encontrar uma base sólida para a formulação das conclusões.

Capítulo 7 – Conclusões – Apontam-se as principais conclusões e perspectivam-se os domínios de aplicação mais adequados para a utilização prática dos materiais produzidos.

2 Ligantes geopoliméricos

2.1 História dos ligantes geopoliméricos

Embora conhecidos desde a década de 50, o termo geopolímero só começou a ser utilizado depois de 1980, quando Davidovits desenvolveu materiais cimentícios por activação alcalina dos caulinos e entendeu dar esse nome aos alumino-silicatos sintéticos com propriedades pozolânicas e utilização potencial na substituição parcial do cimento Portland normal na composição das pastas de betão.

Com a mesma composição química, pois são como os zeólitos alumino-silicatos hidratados, divergem destes no aspecto da estrutura que não é cristalina mas é quase totalmente amorfa (Pinto, 2002).

Os zeólitos são minerais cristalinos naturais, compostos por alumino-silicatos hidratados de metais alcalinos (Na, K) e alcalino-terrosos, (Ca, Mg) que se formaram essencialmente quando as cinzas vulcânicas se depositaram em ambientes lacustres alcalinos.

A activação alcalina de aglomerantes hidráulicos à base de cimento Portland e escórias de alto-forno vem sendo realizada com sucesso desde a década de 40 em vários países do mundo (Quadro 1).

O trabalho de Féret (1939) foi considerado pioneiro neste estudo, já que evidência a importância da utilização de escórias misturadas com o clínquer de cimento Portland, processo que permitia obter maior resistência mecânica e maior resistência química aos betões.

Purdon, na década de 40, realizou trabalhos na Bélgica sobre ligantes obtidos por activação alcalina. Este autor utilizou escória activada alcalinamente com hidróxido de sódio (Torgal, *et al.*, 2008).

Purdon evidência que o processo se desenvolve em duas etapas. Na primeira etapa existiria libertação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, sucedendo-se a recuperação da solução cáustica. A partir dos resultados determinou que os hidróxidos de metais alcalinos actuam como catalisadores, tendo comprovado esta teoria através da lixiviação de hidróxidos alcalinos em quantidades idênticas expostas na mistura original (Torgal, *et al.*, 2008).

Pesquisadores da Ucrânia, Glukkovsky e Kryvenko, trabalharam no desenvolvimento de cimentos álcali-activados desde os anos 50 (geopolymer.com.br).

Na década de 50, Viktor Glukhovsky do Instituto de Engenharia Civil de Kiev, na Ucrânia, foi o primeiro investigador a realçar o facto dos cimentos utilizados na antiguidade Romana e construções Egípcias, terem uma extensa durabilidade em comparação com cimentos actuais, designadamente o cimento Portland (Pinto, 2002).

Quadro 1: Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes relativamente a cimentos obtidos por activação alcalina e cimentos alcalinos (Torgal, *et al.*, 2005).

Autor	Ano	Descrição
Féret	1939	Cimentos com escórias
Purdon	1940	Combinações álcalis-escórias
Glukhovsky	1959	Bases teóricas e desenvolvimento de cimentos alcalinos
Glukhovsky	1965	Primeiros cimentos alcalinos
Davidovits	1979	Termo “ Geopolimero”
Malinowski	1979	Caracterização de aquedutos milenares
Forss	1983	Cimento tipo F (Escórias – álcalis – superplastificante)
Langton e Roy	1984	Caracterização de materiais em edifícios milenares
Davidovits e Sawyer	1985	Patente do cimento “ Pyrament “
Krivenko	1986	Sistemas R2O – RO - SiO ₂ - H ₂ O
Malolepsy e Petri	1986	Activação de escórias sintéticas
Malek. et al.	1986	Cimentos de escórias com resíduos radioactivos
Davidovits	1987	Comparação entre betões correntes e betões milenares
Deja e Malolepsy	1989	Resistência ao ataque de cloretos
Kaushal et al.	1989	Cura adiabática de ligantes alcalinos com resíduos nucleares
Roy e Langton	1989	Analogias dos betões milenares
Majundar et al.	1989	Activação de escórias – C12A7
Talling e Brandstetr	1989	Activação alcalina de escórias
Wu et al.	1990	Activação de cimento de escórias
Roy et al.	1991	Presa rápida de cimentos activados alcalinamente
Roy e Silsbee	1992	Revisão sobre cimentos activados alcalinamente
Palomo e Glasser	1992	Metacaulino com CBC
Roy e Malek	1993	Cimento de escórias
Glukhovsky	1994	Betões milenares, modernos e futuros
Krivenko	1994	Cimentos alcalinos
Wang e Scrivener	1995	Microestrutura de escórias activadas alcalinamente

Glukhovsky estudou principalmente a composição química e mineralógica destas construções da antiguidade por Difracção de Raio X e Microscopia Electrónica e Óptica, tendo detectado compostos na maioria constituídos por uma matriz de natureza zeolítica, concluindo assim que eram formados por alumino-silicato alcalino hidratado de estrutura tridimensional.

Estas fases cristalinas são semelhantes às que se encontram no cimento Portland, embora com estrutura ligeiramente diferente pela presença de um zeólito, a analcite, um alumino-silicato alcalino hidratado (sódico), a quem se atribui a responsabilidade pela resistência ao desgaste das argamassas e betões antigos (Pinto, 2006).

O facto de os zeólitos encontrados nos cimentos antigos apresentarem um forte carácter amorfo (detectado na Difracção de Raios X), levou a concluir que se tratam do produto final estável de uma reacção de fases intermédias, em condições de temperatura e humidade bem precisas. Ou seja, os zeólitos não foram usados com matéria-prima na obtenção dos cimentos (em que se apresentariam como materiais cristalinos), mas são apenas o resultado final de um processo reactivo, completamente diferente do que se verifica no cimento Portland normal e que envolve alumino-silicatos, cal e outros materiais em meio alcalino (Pinto, 2006).

Glukhovsky considera que é errado pensar-se que a durabilidade dos betões antigos se deve à presença de geles de silicato de cálcio hidratados, quase sempre presentes na constituição química daqueles cimentos embora com uma relação Ca/Si mais baixa que nos cimento Portland normal. A composição química do cimento Portland normal é consideravelmente diferente dos cimentos antigos onde se regista a presença de óxidos anfotéricos (de alumínio, silício e ferro) e óxidos de metais alcalinos (sódio e potássio) (Pinto, 2004).

Este autor a partir dos seus estudos desenvolveu um novo tipo de ligante que designou de “solo-cimento”, produto que resultou da mistura de solo com silico-aluminatos com resíduos industriais alcalinos (Torgal, et al., 2008).

Glukhovsky fez um estudo importante sobre a activação de escórias, no qual identificou os produtos de hidratação como sendo compostos por silicato de cálcio hidratado e alumino-silicato de cálcio e sódio hidratados e deu conta que os minerais argilosos, quando submetidos a activação alcalina, formavam zeólitos (alumino-silicatos hidratados).

Viktor Glukhovsky classificou os activadores alcalinos em seis grupos (sendo M um ião alcalino), (Torgal, et al., 2008):

- 1) Alcalis, MOH;
- 2) Sais ácidos fracos, M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF;
- 3) Silicatos, $M_2O nSiO_3$;
- 4) Aluminatos, $M_2O nAl_2O_3$;
- 5) Aluminossilicatos de $M_2O Al_2O_3 (2-6)SiO_2$;
- 6) Sais ácidos fortes, M_2SO_4 .

Uma grande parte das investigações sobre ligações de activação-alcalina está relacionada com a activação de escória de alto-forno. As escórias de alto-forno são um subproduto da produção de

indústria de ferro com um elevado teor de cálcio, devido ao uso de carbonato de cálcio nas operações de calcinação. Sendo um material de baixo desempenho como ligante, que pode atingir alta resistência à compressão quando um alcalino activador é utilizado (Torgal, et al., 2008).

O Professor Francês Joseph Davidovits investigou a área da activação alcalina, baseando-se na obra de Vitruvius “*De Architectura*” (Séc. I, DC), tendo o seu estudo incidido sobre a polimerização de metacaulino, isto é, utilizou uma classe de materiais sólidos sintetizados pela reacção de um pó de sílico-aluminatos com uma solução alcalina. Das suas pesquisas resultou um novo produto cimentício pela activação alcalina do metacaulino que designou por “geopolímero” (Provis, et al., 2009).

Davidovits (1979) descreveu que este novo ligante é apropriado para o processo de estabilização de solos caulínicos ou lateríticos com cal ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$) utilizado por Romanos e Egípcios. Foi Davidovits que em 1979, num congresso de Egiptologia, formulou a hipótese das pirâmides do Egipto terem sido construídas há 4.500 anos com blocos moldados contendo geopolímeros. Esta afirmação é corroborada pelas investigações químicas e mineralógicas, onde se constatou que os blocos das pirâmides e de outras obras de arte foram construídas a partir de uma argila caulínica calcinada proveniente de Gizé, misturada com hidróxido de cálcio, carbonato de sódio e água. Assim, comprovou-se que as pirâmides não foram construídas por rocha calcária em que as camadas sedimentares estão dispostas entre si paralelamente, mas que aquelas foram construídas por um material organizado aleatoriamente com um ligante artificial.

Através dos estudos realizados com Difracção de Raios X sobre amostras das pirâmides de Cheops, Chefren, Teti e Sneferu foi possível detectar que o carbonato de cálcio (CaCO_3) é a fase cristalina que prevalece, tendo todavia sido descoberto um material amorfo formado por sílico-aluminatos e um zeólito do género da analcrite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Concluiu-se assim que, presentemente, as estruturas artificiais com geopolímeros são semelhante à composição química dos blocos das pirâmides.

A intensa durabilidade dos cimentos e argamassas antigas é encontrada na Grécia, Chipre, Síria, Itália e Egipto, em monumentos da Antiguidade Clássica, alguns já existentes há quase 9.000 anos, tal como acontece na cidade de Jericó. Vários autores relataram a existência de quase 40% de analcrite de zeólitos na composição das argamassas encontradas em Jericó no vale do rio Jordão e na Síria, em Tel-Ramad, construída 7.000 anos A.C.

Visto que estas antiguidades ainda se preservam após milhares de anos, considera-se que tais aptidões derivam dos materiais geopoliméricos, já que os resultados do comportamento em

geral dos cimentos actuais apresentam desgaste e modificação da estrutura em apenas algumas dezenas de anos.

Também Malinowsky (1979) tinha investigado construções antigas reparados com cimento Portland normal, tendo notado que a reparação se desintegrou depois de 10 anos, mostrando a sua baixa durabilidade (Provis, *et al.*, 2009).

Os ligantes geopoliméricos podem ser obtidos de qualquer matéria-prima que possua sílica e alumina e que depois de submetida a um tratamento térmico se torne amorfa. Contudo, Davidovits recomenda que se devem cumprir certas razões atómicas, para que se adquiram efeitos óptimos na durabilidade e resistência mecânica do betão (Pinto, 2002):

No activador,

$$\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 1,85$$

No metacaulino,

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

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

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

Entre o activador e o metacaulino,

$$10 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 25$$

As matérias-primas para ligantes geopoliméricos podem incluir cinzas, escórias, resíduos de minas e pedreiras, mesmo contendo metais alcalinos.

Uma extensa revisão centrada predominantemente na activação alcalina de escórias metalúrgicas foi recentemente publicada (Shi *et al.* 2006). A principal distinção a ser feita aqui é que a activação alcalina de escórias produz fundamentalmente um gel de silicato de cálcio hidratado (Richardson *et al.* 1994, Wang e Scrivener 1995, Shi *et al.* 2006), com o silício presente principalmente em estrutura unidimensional e algumas substituições de Al para Si e Mg para Ca, enquanto o gel geopolimérico apresenta uma estrutura tridimensional alcalina de alumino-silicato (Duxson *et al.* 2007) (Provis, *et al.*, 2009).

Palomo e Glasser (1992) publicaram o primeiro estudo detalhado científico de geopolímeros à base de metacaulino, seguido logo depois por uma série de três publicações extremamente valiosas (Rahier *et al.* 1996a, 1996b, 1997). Estas publicações lançaram as bases para um estudo mais amplo e profundo de geopolímeros com metacaulino na década que se seguiu, em especial com trabalhos dos grupos em Espanha (Granizo e Blanco 1998, Palomo *et al.* 1999, Alonso e Palomo 2001), Nova Zelândia (Barbosa *et al.* 2000, Barbosa e MacKenzie 2003), Alemanha (Kaps

e Buchwald 2002, Buchwald *et al.* 2003, Buchwald 2006) e Austrália (Yip e van Deventer 2003, Duxson *et al.* 2005, Perera *et al.* 2005, Singh *et al.* 2005, e Steveson Sagoe-Crentsil 2005) (Provis, *et al.*, 2009).

Possivelmente devido à dificuldade inerente associada com a análise científica detalhada dos geopolímeros heterogêneos de cinzas volantes, o nível de compreensão destes parece ter sido ultrapassado pelo dos geopolímeros com base no metacaulino (Provis, *et al.*, 2009).

2.2 Terminologia

Como já foi referido, o investigador Davidovits introduziu a designação de “Geopolímero”, para referir os polímeros inorgânicos de alumínio-silicato, formados a partir de materiais de origem geológica ou matérias-primas sintetizadas por hidróxidos alcalinos ou pela activação alcalina do silicato.

Resumindo, o geopolímero é a combinação de um produto rico em alumínio reactivo, como por exemplo as cinzas volantes (subproduto da combustão de carvão) ou o metacaulino (caulino calcinado), com uma solução alcalina.

Estes geopolímeros tem a capacidade de endurecer rapidamente a baixa temperatura (poucas horas a 30°C, alguns minutos a 85°C e pouquíssimos segundos sob a acção das micro-ondas) (Pinto, 2004), numa estrutura tridimensional característica dos tecto-silicatos, estáveis a alta temperatura e não são inflamáveis.

Davidovits também sugeriu que para a designação química dos geopolímeros à base de silico-aluminatos fosse utilizado o termo poli(sialato). As estruturas tridimensionais de silico-aluminatos amorfas a semi-cristalinas (Figura 1) são agrupadas em famílias de acordo como arranjo do silício e do alumínio (ver estrutura e propriedades dos geopolímeros) (Davidovits, 2002).

Sialato é uma forma simples para sílico-oxo-aluminato alcalino, podendo o agente alcalino ser sódico-potássico-lítico-cálcico e o termo (poli)sialato aplica-se a todos os geopolímeros que contenham pelo menos um dos elementos (Na, K, Li, Ca) (Si-O-Al).(Na, K, Li, Ca) – sialato (Davidovits, 2008).

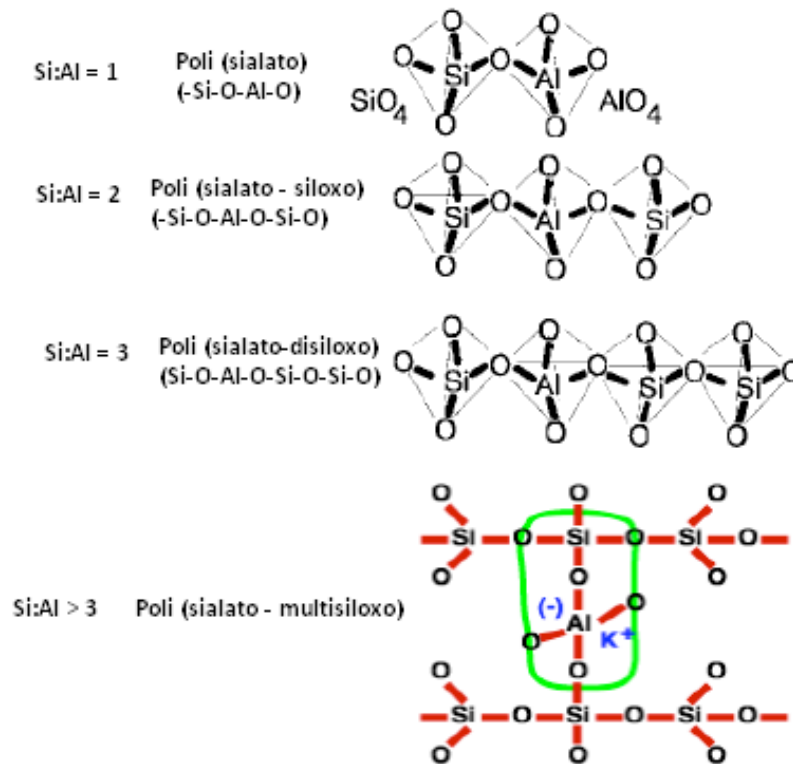


Figura 1: Estruturas Poli(sialatos) (Adaptado de Davidovits, 2002).

A fórmula empírica do polissialato representa-se pela equação 1:

$$M_n [-(SiO_2)_z - AlO_2]_n, wH_2O$$

Equação 1

em que:

- n é o grau de polimerização;
- M é um elemento alcalino predominante podendo ser um catião monovalente como o sódio (K^+) ou potássio (Na^+), produzindo diferentes tipos de polissialatos;
- w é o grau de hidratação e pode ter valores acima dos 7;
- z pode ser 1 para o poli(sialato), 2 para poli (sialato siloxo), 3 para poli (sialato disiloxo) ou Si/Al > 3 para poli (sialato multisiloxo).

Contudo, a designação “sialato” já era utilizada desde 1950, para identificar sais de ácido siálico, um monossacarídeo de nove átomos de carbono e um elemento essencial para vários sistemas bioquímicos do corpo humano.

O mesmo termo foi também utilizado para descrever polímeros orgânicos formados sob certas condições geológicas (como por ex. o carvão), apesar de algumas discussões especulativas do

contrário (Davidovits, 2008), estes materiais não se relacionam com os geopolímeros aluminossilicatos (Provis, *et al.*, 2009).

Academicamente, a expressão geopolímero é também descrita na literatura académica como “polímero mineral”, “polímero inorgânico”, “polímeros inorgânicos vítreos”, “ligantes cerâmicos alcalinos”, “cinzas alcalinas”, “solo-cimento” e uma variedade de outros nomes (Provis, *et al.*, 2009).

Em 2004 numa conferência que ocorreu em Portugal na UTAD, o investigador Palomo alega que o nome “Geopolímero” não deve ser empregue por se tratar somente de uma designação comercial.

Tal como acontece com o nome do cimento Portland que foi atribuído por Joseph Aspdin, em 1824, quando realizou o processo de fabrico de um ligante hidráulico ao misturar proporções bem definidas de calcário e argila, que depois de moído é calcinado num forno para formação do clínquer como qual se obtém o cimento. O nome Portland foi sugerido pela cor deste cimento ser semelhante à cor da rocha calcária da região de Dorchester, na ilha de Portland na Inglaterra, razão pela qual não é muito correcta a designação no resto do mundo.

Por regra, deve utilizar-se o termo “ligante com activação alcalina” e o termo “Geopolímero” deve ser só utilizado quando estamos na presença de um geopolímero, um zeólito de característica amorfa a semi-cristalina (Torgal, *et al.*, 2008).

2.3 Estrutura e propriedades dos geopolímeros

Estrutura

A estrutura da constituição química dos geopolímeros é análoga aos amorfos de polímeros orgânicos (zeólitos sintéticos).

Os zeólitos aluminossilicatos hidratados tem a composição química idêntica aos geopolímeros, embora sejam diferentes já que estes são praticamente amorfos. Este mecanismo acontece devido à velocidade da reacção que é rápida na fase líquida para a hidratação dos vectores de reacção nos geopolímeros (quase amorfos) e a velocidade que é lenta na fase aquosa dos zeólitos, o que leva à existência de cristais (Davidovits, 2008).

Os zeólitos exibem uma estrutura aberta e para equilibrar os aniões dos hidróxilos OH^- e O^{2-} existem transferências de iões sobre condições adequadas. Este zeólitos naturais (Figura 2) são análogos aos geopolímeros criados artificialmente, tendo como característica o elevado grau de

no início, no meio ou no final da sequência. Existem seis isomorfos: duas lineares, duas ramificadas e 2 ciclos;

- Com a dimensão Si/Al > 3 para poli (sialato multisiloxo). Identifica a cadeia Si-O-Al entre dois poli (siloxonate), silanol (poli) ou poli (sialate) (Figura 1).

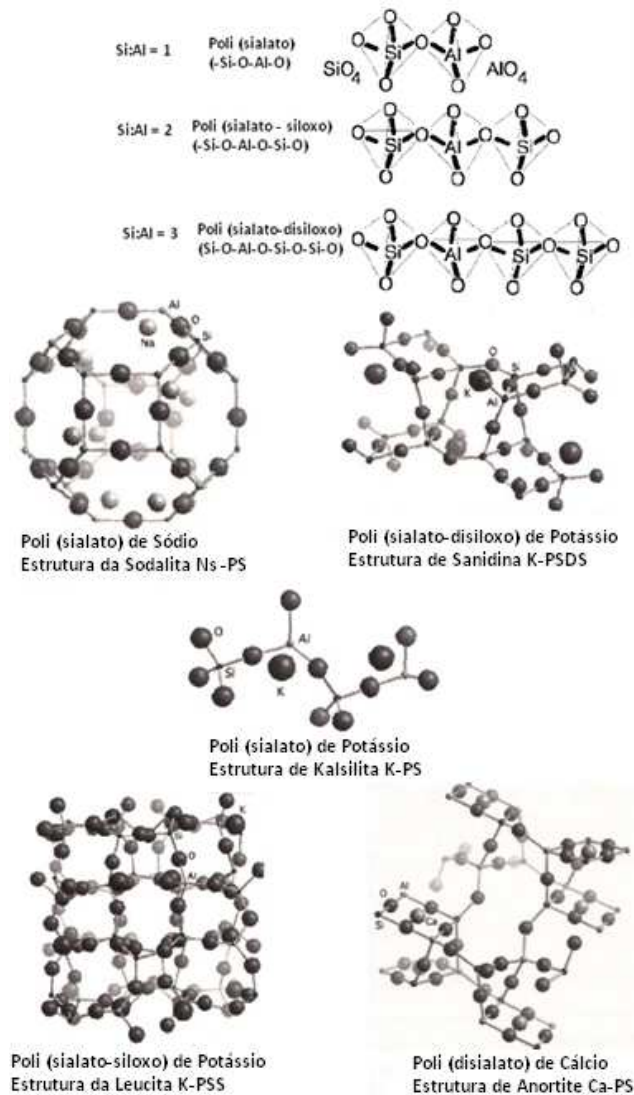


Figura 3: Representação dos geopolímeros de acordo o método de Bragg; os átomos Si e Al são pequenos em comparação ao oxigênio O (Adaptado de Davidovits, 2008)

Para relações Si/Al mais baixas são obtidas estruturas tridimensionais, do tipo zeolítico, que favorecem a obtenção de altas resistências mecânicas (Pinto, 2004).

Propriedades

As propriedades físicas e químicas que vão constituir o geopolímero resultam da natureza e do tipo do material utilizado.

Os ligantes geopoliméricos apresentam altas resistências mecânicas, resistência ao gelo-degelo, elevada inércia química e excelente comportamento ao fogo.

Os ligantes geopoliméricos exibem resistências à compressão até 20 MPa duas horas depois de aplicados e podem exceder os 100 MPa aos 28 dias.

A preparação dos geopolímeros normalmente é realizada a pressão e temperatura ambiente, embora quando se pretende uma porosidade baixa é aplicada uma certa pressão. Regularmente os geopolímeros têm a facilidade de obter valores da ordem dos 60 a 80 MPa para a resistência mecânica.

Davidovits representa o desenvolvimento da resistência mecânica da geopolimerização de um material de solos argilosos à temperatura ambiente e temperaturas variadas até valores de ordem dos 1000°C, comparando também o desenvolvimento da mesma resistência de caulinos não activados com o material obtido por cozedura convencional. Estas comparações estão representadas no Gráfico 1 (Pinto, 2006).

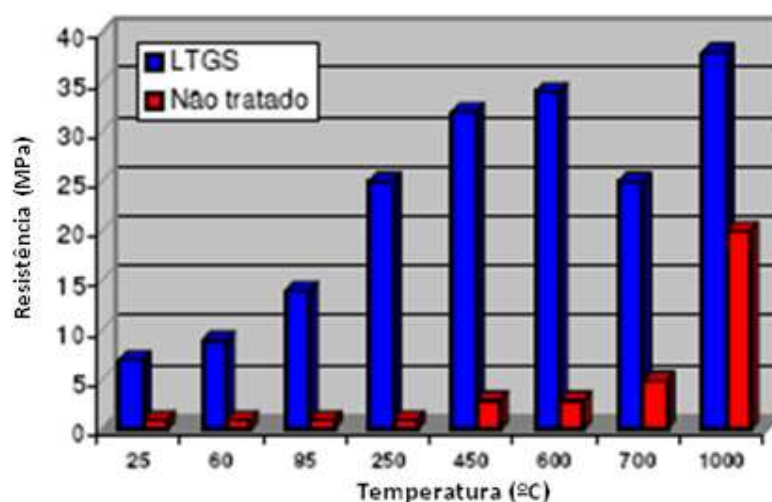


Gráfico 1: Resistência versus Temperatura (Pinto, 2006)

Os geopolímeros, de acordo com o Davidovits, são utilizados como revestimento de protecção, contra meios agressivos, dado que apresentam resistência ao sulfato e a elevadas temperaturas, o que resulta numa maior durabilidade das estruturas.

Como já foi dito atrás, as características dos geopolímeros dependem da composição dos materiais iniciais mas normalmente os geopolímeros exibem níveis muito baixos de lixiviação por águas correntes.

O comportamento das argamassas tradicionais do cimento Portland normal apresenta propriedades inferiores às obtidas quando tais argamassas são fabricadas com a substituição parcial do cimento por um geopolímero.

O cimento Portland é comparado no Gráfico 2 com a taxa de dissolução de amostras de geopolímeros em solução ácida de H₂SO₄ E HCL a 5%, com escórias de alto-forno e com um aluminato cálcico (Pinto, 2004).

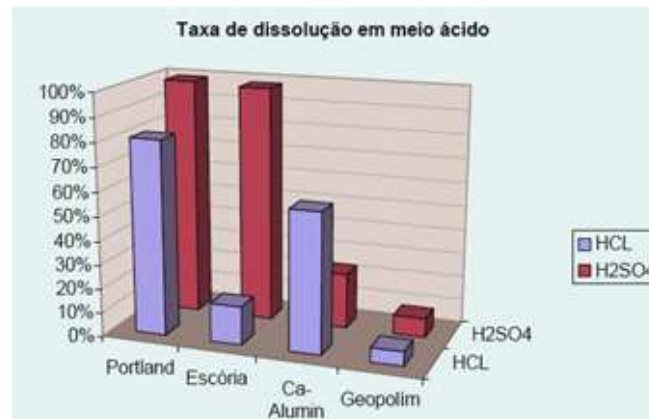


Gráfico 2: Comparação de taxa de dissolução em meio ácido com geopolímeros e cimento Portland (Pinto, 2004).

Os ligantes geopolímeros têm ainda a vantagem de poderem ser utilizados com imobilizadores de resíduos perigosos, devido aos valores inferiores de permeabilidade quando comparados com outros materiais correntes (Quadro 2).

Quadro 2: Coeficientes de permeabilidade dos geopolímeros (cm/s) (Davidovits, 2002).

Coeficiente de permeabilidade (cm/s)	
Areia	10 ⁻¹
Argila	10 ⁻⁷
Granito	10 ⁻¹⁰
Cimento Portland	10 ⁻¹⁰
Geopolímeros	10 ⁻⁹

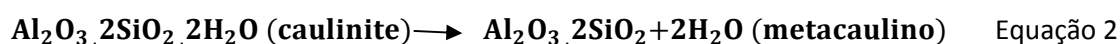
2.4 Metacaulino

O caulino é uma argila constituída essencialmente por caulinite [Al₂Si₂O₅ (OH)₄], estruturada por justaposição de duas lâminas – tetraédrica de silício e octaédrica de alumínio e/ou magnésio que só podem ser eliminadas em temperaturas acima de 500°C (Pinto, 2006).

A desidroxilação (perda dos hidroxilos OH que se agrupam dois a dois libertando uma molécula de água e deixando no seu lugar um oxigénio) realiza-se quando o caulino é aquecido entre 500° e 900°C, durante algum tempo, dependendo do tipo de caulino utilizado. Estes parâmetros

devem de ser cumpridos porque, de 450°C a 500°C a reacção é reversível devido ao *deficit* de coordenação IV e V do alumínio, ou seja, se juntarmos água ao produto consegue-se obter de novo a hidratação do caulino. Acima dos 900°C torna-se uma reacção irreversível, iniciando-se as fases de cristalização de alta temperatura (com a formação de γ -alumina, mulite e cristobalite) que modificam de maneira significativa o carácter amorfo do material e logo o seu potencial de combinação química (Pinto, 2006).

A reacção da modificação da caulinite através da desidroxilação para metacaulino é a seguinte (equação 2):



Após a desidroxilação, o caulino adquire uma estrutura amorfa e um potencial de reactividade elevado, tanto maior quanto menor for a % de Al^{VI} (Bergaya, et al., 2006).

Este material pozolânico com pouco ou mesmo nenhum valor cimentício, apresenta propriedades aglomerantes quando moído finamente e na presença de humidade, reage quimicamente com hidróxido de cálcio (CH) a temperaturas ambientes com intenção de obter constituintes com propriedades cimentícias (Lopez, 2009).

Palomo e Alonso concluíram que num ambiente altamente alcalino, a activação alcalina do metacaulino na presença de hidróxido de cálcio, conduz à formação de um alumino-silicato de sódio amorfo, com características idênticas ao gel geopolimérico (Yip, et al., 2005).

As diferenças na composição e microestrutura da matéria-prima, como é evidente são factores determinantes na microestrutura do produto final, isto é, o metacaulino pode adquirir maior ou menor superfície específica, maior ou menor grau de finura e com diferentes colorações (Pinto, 2006).

O metacaulino activado dá origem a uma matriz bastante homogénea, um gel com baixa relação Si/Al e um elevado grau de zeolitização (Fernández-Jiménez, et al., 2007).

2.5 Activação alcalina

A activação alcalina é um processo químico de hidratação de alumino-silicatos com materiais do tipo alcalino-terroso ou alcalino. Estes óxidos, em contacto com a água, hidratam e originam hidróxidos (ROH , $\text{R}(\text{OH})_2$), sais silicatados do tipo $\text{R}_2(\text{n})\text{SiO}_2$, sais de ácidos fracos (R_2CO_3 , R_2S , RF) ou sais de ácidos fortes (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em que o R é um ião alcalino como o Na, K ou Li (Pinto, 2006), ou alcalino-terroso como o Ca. Esta reacção processa-se num ambiente

altamente alcalino, que gera uma matriz cimentícia na qual o ligante reage quimicamente com os agregados, levando à constituição de substâncias com grande inércia química e bom comportamento mecânico.

O processo que permite a activação alcalina inicia-se com uma reacção de desidratação do caulino, provocando o aumento do teor em álcalis com catiões do género Na^+ ou K^+ e a modificação da coordenação do alumínio de 6 para 4, obtendo-se um metacaulino (Pinto, 2006).

Os ligantes resultantes por activação alcalina podem ser descritos em termos físicos em dois grupos:

- Activação alcalina de escórias de alto-forno, com o objectivo de gerar silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) com baixo peso molecular, a partir da activação de uma substância com elevada percentagem de óxido de cálcio com soluções alcalinas de baixa ou média concentração, isto é, soluções alcalinas contendo hidróxidos alcalinos, silicatos alcalinos e/ou carbonatos alcalinos.
- As substâncias compostas por alumino-silicatos puros, como por exemplo o metacaulino e alguns tipos de cinzas, que activados por soluções alcalinas com grande concentração geram uma reacção de polimerização.

De realçar que os alumino-silicatos, as cinzas vulcânicas e algumas cinzas volantes, contêm um teor de cálcio muito baixo ou mesmo nenhum, ao contrário do cimento Portland onde a presença de cálcio é fundamental (Pinto, 2004).

A indústria cerâmica foi umas das primeiras a utilizar o processo de activação alcalina, para que a energia requerida diminuísse, visto que a nos fornos de cozedura dos caulinos verifica-se um elevado valor de energia necessário (Pinto, 2004).

2.6 Hidratação do cimento Portland e reacção pozolânica

Hidratação do cimento Portland

O cimento Portland normal é constituído essencialmente por uma combinação de óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro.

A partir dos resultados de análises químicas, estes compostos são expressos em termos de óxidos. No Quadro 3 estão representados as abreviaturas para esses óxidos.

Quadro 3: Abreviações e óxidos compostos do clínquer (Netto, 2006)

Óxido	Abreviação	Compostos	Abreviação
CaO	C	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
SiO ₂	S	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Al ₂ O ₃	A	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Fe ₂ O ₃	F	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
MgO	M	4CaO.3Al ₂ O ₃ .SO ₃	C ₄ A ₃ S
SO ₃	\bar{s}	3CaO.2SiO ₂ .3H ₂ O	C ₃ S ₂ H ₃
H ₂ O	\bar{H}	CaSO ₄ .2H ₂ O	CSH ₂

O autor Netto referência que Peruzzi refere que o cimento Portland tem como constituintes essenciais os seguintes compostos: óxido de ferro (Fe₂O₃), cal (CaO), alumina (Al₂O₃), sílica (SiO₂), uma quantidade de magnésio (MgO), uma percentagem mínima de anidrido sulfúrico (SO₃) e os constituintes em quantidades mais reduzidas tais como impurezas, óxido de potássio (K₂O), óxidos de sódio (Na₂O), óxido de titânio (TiO₂) e ainda outras substâncias de pouca importância (Netto, 2006).

Segundo o autor Peruzzi, os restantes constituintes apresentam as seguintes proporções (Netto, 2006):

- MgO - 0,5% a 4%,
- SO₃ - 2% a 3,5%,
- Álcalis - 0,3% a 1,2%.

Depois de calcinados a elevadas temperaturas, a mistura perde a água e liberta o anidrido carbónico do carbonato de cálcio. O produto anidro que é arrefecido rapidamente para evitar transformações cristalinas prejudiciais designa-se por clínquer e é constituído pelos seguintes minerais (Pinto, 2006):

- Alite – Silicato tri-cálcico;
- Belite – Silicato bi-cálcico;
- Aluminato – Aluminato tri-cálcico;
- Ferrite – Alumino-ferrato tetra-cálcico.

Ao clínquer moído é acrescentado gesso (sulfato de cálcio) para regular a presa, já que os aluminatos, em especial o tri-cálcico, têm uma presa quase instantânea o que prejudica a utilização prática do cimento.

No Quadro 4, é indicada a composição mineralógica padrão de cimentos Portland.

Quadro 4: Composição mineralógica padrão de cimentos Portland (Netto, 2006)

Produtos	Fases Mineralógicas	Massa %
Alite (silicato tricálcico)	C ₃ S	50-70
Belite (silicato dicálcico)	C ₂ S	15-30
Aluminato tricálcico	C ₃ A	5-10
Ferrites alumínio tetracálcico	C ₄ AF	5-15

Segundo Faria (2004), o desenvolvimento das reacções de hidratação é directamente proporcional à evolução das propriedades do produto tal como a resistência, módulo de elasticidade, retracção, fluência, etc., desenvolvimento este que pode ser designado por “envelhecimento” do betão (Netto, 2006).

O endurecimento das pastas de cimento é provocado pela mistura do cimento Portland com a água, pelo que os seus constituintes passam por uma série de reacções químicas. As reacções com a água são chamadas de hidratação e os novos constituintes obtidos são conhecidos como produtos de hidratação ou hidratos (Lopez, 2009).

Da reacção de hidratação do silicato de cálcio resulta o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), um gel aglomerante que confere a resistência ao betão e o hidróxido de cálcio na quantidade de cerca de 20% da massa do cimento, um cristal de baixa resistência, solúvel em água e que não contribui para a resistência e durabilidade do betão. Os aluminatos de cálcio e ferro produzem um tri-sulfato-aluminato de cálcio (etringite) e um mono-sulfato-aluminato de cálcio (monosulfato).

A hidratação do cimento acontece lentamente ao longo da vida do betão, com parte dos compostos químicos a hidratarem-se desde algumas horas até a alguns anos.

Os compostos anidros não existem em equilíbrio com a solução aquosa, em que a água tem como função hidratar totalmente no final da acção. A natureza química e física dos compostos vão influenciar no comportamento do grau de ataque e grau de supersaturação, visto que, a composição das fases silicato de cálcio e do conteúdo da água são indispensáveis para a hidratação do cimento (Aroso, 1991).

Faria (2004), relaciona a existência de cinco estágios, na conexão das reacções de hidratação (método exotérmico) com a duração do tempo (Netto, 2006). Os cinco estágios com esta relação estão representados no Gráfico 3.

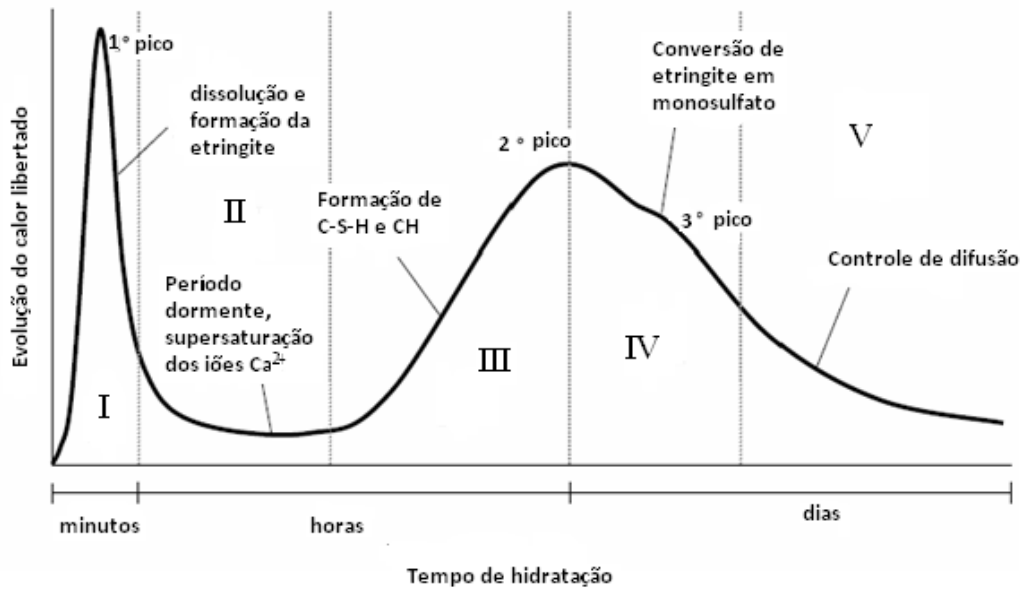


Gráfico 3: Estágios de hidratação, segundo o autor (Netto, 2006)

No estágio inicial (I), verifica-se o primeiro pico exotérmico no intervalo de tempo de quinze a vinte minutos (gráfico 3).

O primeiro pico é desenvolvido a partir da diluição do cimento na água, obtendo uma suspensão de íões, havendo uma libertação de grande quantidade de calor, devido à reacção do Al^{3+} com o gesso e a água do sistema.

É a partir desta reacção que se sucede o aparecimento de uma camada formada por agulhas diminutas denominando-se por etringite (Netto, 2006).

No segundo estágio o cimento ainda se conserva plástico entre duas a quatro horas, sendo este período também conhecido como o período dormente ou de indução. Enquanto existir gesso na solução no formato de íões SO_4^{2-} , continua a formação da etringite. Conclui-se a dissolução dos minerais do cimento aumentando a concentração dos íões na solução (Netto, 2006).

Ainda segundo aquele autor, o hidróxido de cálcio cristaliza e o C-S-H desenvolve-se na superfície do C_3S (alite), formando uma cobertura. A reacção transforma-se em difusão controlada, com o aumento de espessura dessa cobertura e do tempo que a água leva para penetrar na mesma. O C_2S (belite) hidrata a uma taxa mais lenta porque é um componente menos reactivo. Por isso, nota-se uma baixa libertação de calor neste estágio. Com o desaparecimento do SO_4^{2-} na solução vem a instabilidade da camada de etringite, causando a sua desintegração e dando fim ao período dormente.

O terceiro estágio ocorre entre quatro a oito horas, com libertação intensa de calor devido à taxa máxima de reacção, originando o segundo pico exotérmico (Netto, 2006).

Quando os iões de cálcio e de hidróxido atingem concentrações críticas, dá-se início à cristalização de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e de hidróxido de cálcio.

O quarto estágio situa-se no intervalo de tempo entre as oito a doze horas, em que a etringite reage com os iões Al^{3+} livres, ocorrendo a mudança de etringite em monossulfato, e originando-se o terceiro pico exotérmico.

O último e quinto estágio ocorre entre as doze e as catorze horas e é denominado controlo de difusão (Netto, 2006).

Hidratação dos Silicatos

A estrutura do C-S-H, resultado da hidratação dos silicatos, de acordo com Carvalho (2002), é pouco cristalina, formando um sólido poroso. A sua composição química é variável e depende de factores como a relação água/cimento, temperatura e idade de hidratação. Para a hidratação completa dos silicatos a sua composição aproximada é $C_3S_2H_3$.

De acordo com o mesmo autor a hidratação do C_3S produz 61% de $C_3S_2H_3$ e 39% de hidróxido de cálcio, enquanto a hidratação do C_2S gera 82% de $C_3S_2H_3$ e 18% de hidróxido de cálcio.

Em relação à durabilidade, cimentos com menor quantidade de hidróxido de cálcio são mais resistentes à água ácida e sulfática (Netto, 2006).

O hidróxido de cálcio (CH), também chamado Portlandite constitui cerca de 20 a 25% do volume do produto de hidratação (Heukamp, 2003).

Hidratação dos Aluminatos

De acordo com Carvalho (2002), a reacção do C_3A com a água é imediata, ocorrendo rapidamente a formação de hidratos cristalinos como: C_3AH_6 , C_4AH_9 , C_2AH_8 . Ocorre ainda a libertação de uma grande quantidade de calor e perda de trabalhabilidade da mistura. Para retardar esse último efeito adiciona-se uma pequena quantidade de gesso.

Segundo o mesmo autor, os produtos formados pela hidratação dos aluminatos são estruturalmente semelhantes, sendo que a reactividade do C_4AF é mais lenta que a do C_3A .

Entretanto, com o aumento do teor de alumina e redução da temperatura resultante da hidratação a sua reactividade (C_4AF) aumenta (Netto, 2006).

O gesso reage com o C_3A formando um mineral chamado etringite ($C_6AS_3H_{32}$). A etringite cristaliza sob a forma de pequenas agulhas prismáticas na superfície do C_3A , formando assim uma barreira e reduzindo a velocidade de hidratação do mesmo. Posteriormente, transforma-se

em monossulfatoaluminato de cálcio hidratado (monossulfato), devido à diminuição da concentração de sulfatos na mistura e aumento do teor de aluminatos. O monossulfato apresenta-se na forma de placas hexagonais delgadas (Sindhunata, 2006).

De acordo com Faria (2004), nas primeiras idades da reacção a formação de etringite é muito rápida, mas a respectiva taxa de formação diminui à medida que o restante de C_3A e C_4AF fica envolvido pelo produto formado. A etringite, segundo Carvalho (2002), é o primeiro hidrato a cristalizar devido à elevada relação sulfato/aluminato. Desta forma, pode-se dizer que a etringite contribui para o endurecimento e desenvolvimento da resistência inicial (Netto, 2006).

Reacção Pozolânica e consumo de CH

O nome Pozolana é proveniente da localidade Pozzuoli, cidade na baía de Nápoles, onde era explorada a cinza vulcânica, com propriedades cimentíceas, utilizada nas construções.

Após o declínio do Império Romano, deixou de se utilizar o material pozolânico, sendo retomado pelos renascentistas e humanistas italianos quando descobriram as pozolanas artificiais (Nascimento, 2009).

A pozolana é um material inorgânico, silicioso ou alumino-silicioso natural como cinzas vulcânicas, zeólitos, argilas e terras diatomáceas não calcinadas, materiais naturais provenientes da alteração da rocha-mãe em consequência de tempo ou por um fenómeno natural (Lopez, 2009).

A pozolana pode ser também artificial resultante de reacções químicas e físicas, como as argilas calcinadas, tal como a caulinite (Figura 4) que é constituída pelo empilhamento normal de lamelas do género 1:1, tal que cada lamela é formada por uma folha de tetraedros de sílica e uma folha de octaedros de gibbsite em que as lamelas são ligadas entre si pelas ligações de hidrogénio, criando uma estrutura coesa, com propriedades para produzir o metacaulino, este é uma pozolana comercial de alta qualidade (Nascimento, 2009).

A partir da acção da temperatura na produção das pozolanas artificiais, desde que não seja demasiado intensa para criar um novo sistema cristalino, consegue-se que a estrutura se desorganize (Rodrigues, 2004).

De acordo com a norma ASTM C 618-03, pode definir-se pozolana como sendo um material silicioso ou sílico-aluminoso, com poder aglomerante na presença de humidade à temperatura ambiente, reagindo quimicamente com o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento.

A norma ASTM C 618-03 determina que para um material se considerado pozolânico, é necessário que na sua composição química a soma de óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de sílica (SiO_2) e óxido de ferro (Fe_2O_3) seja superior a 70 % em massa (Lopez, 2009).

Na determinação da eficiência de uma pozolana em resistir a agentes atmosféricos, tanto em qualidade com em quantidade, é necessário determinar o óxido livre ou combinado e o óxido de cálcio na pozolana e no cimento (Rodrigues, 2004).

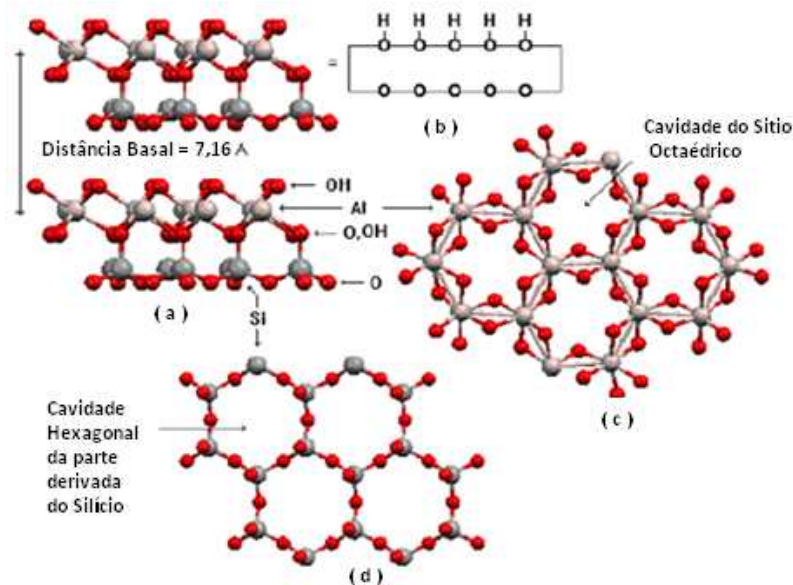


Figura 4: Estrutura da caulinite. (a) – Exibição esquemática da lamela; (b) – visão superior; (c) visão inferior; (d) – visão da lamela-(Nascimento, 2009).

Como já referido, a hidratação do cimento Portland produz cerca de 20% da sua massa na forma de hidróxido de cálcio. A adição de pozolanas em substituição parcial do cimento utilizado no fabrico do betão, especialmente as altamente reactivas, reagem e combinam-se com o hidróxido de cálcio, formando compostos estáveis de poder aglomerante, tais como aluminatos e silicatos de cálcio hidratados (Souza, 2003).

A reacção pozolânica desencadeia-se porque a sílica e a alumina são vulneráveis ao hidróxido de cálcio devido à fraqueza e instabilidade das suas ligações estruturais no material de origem, como no caso das argilas calcinadas (Netto, 2006).

Segundo Metha e Montero (1994), o uso de pozolanas, mesmo em pequenas quantidades, é capaz de consumir quase completamente o hidróxido de cálcio produzido na hidratação. A transformação do hidróxido de cálcio em silicato de cálcio hidratado faz com que o betão se torne mais resistente ao ataque aos ácidos e aos sulfatos (Souza, 2003).

Dal Molin (1995) através do uso de Difractogramas de Raio X verificou, já nas primeiras idades do betão, a redução dos picos de hidróxido de cálcio nas misturas com sílica activa, evidenciando o início das reacções pozolânicas (Souza, 2003).

De acordo com Mehta (1987), a reacção pozolânica difere principalmente das reacções que incluem isoladamente na hidratação do cimento Portland, na taxa em que os constituintes de hidratação são obtidos e não pela sua composição (Netto, 2006).

A reacção pozolânica pode ser representada pela equação 3 (Lopez, 2009):



Conforme afirma RICHARDSON (2000) *apud* SOUZA (2004), o C-S-H resultante da hidratação do cimento apresenta uma relação Ca/Si próxima de 1,7 a 1,8, variando pouco com a idade. Em função da adição de um material pozolânico (por exemplo a microssílica – material utilizado pelo autor – com teor de 20%), o CH resultante da hidratação é rapidamente consumido e a razão entre Ca/Si do C-S-H cai para 0,7 a 0,8, possivelmente como resultado da nucleação, que faz diminuir a quantidade de iões Ca^{2+} disponíveis na hidratação (Netto, 2006).

A relação Ca/Si dos ligantes com base no cimento Portland é bastante superior à relação Ca/Si nas pozolanas, como se pode verificar no Quadro 5, pelo facto das argamassas antigas (pozolanas) conterem uma quantidade alta de metais alcalinos, como o sódio ou potássio (Torgal, *et al.*, 2010).

Quadro 5: Composição química: Ligantes antigos versus cimento Portland (Torgal, *et al.*, 2010)

Constituinte	Ligante antigo %	Cimento Portland %
SiO ₂	42,0	19,1
Al ₂ O ₃	14,5	4,5
Na ₂ O,K ₂ O	4,21	-
CaO,MgO	39,2	61,4

A alumina reactiva ao existir em quantidades razoáveis nas pozolanas naturais ou argilas calcinadas, para além da constituição das fases de aluminato de cálcio serem beneficiadas, também substitui o silício na estrutura do C-S-H, fazendo com que no silicato de cálcio hidratado exista um aumento da relação Al/Ca, em que as fases hidratadas são chamadas de C-A-S-H (Lopez, 2009).

A estrutura interna das pozolanas é também umas das razões para a reactividade pozolânica, sendo esta elevada se a estrutura do estado cristalino estiver mais destruída. Esta reactividade é directamente proporcional à superfície específica, já que a reacção será facilitada devido ao aumento da superfície de contacto entre a sílica e hidróxido de cálcio e alumina (Rodrigues, 2004).

Os compostos hidráulicos essenciais obtidos na reacção pozolânica denominam-se por silicatos – aluminatos bicálcicos hidratados, silicatos de cálcio hidratados do grupo da tobermorite do tipo I ($n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$) e aluminatos de cálcio hidratados (Netto, 2006).

Mehta (1987), refere que a reacção pozolânica ocorre de maneira morosa, assim como o calor de hidratação e a taxa de progresso de resistência associado a essa reacção, embora a taxa de desenvolvimento da resistência e o calor de hidratação sejam elevados na hidratação do C_3S do cimento Portland. Na reacção de hidratação do cimento gera-se hidróxido de cálcio que numa reacção pozolânica é consumido, como se pode verificar no Gráfico 4 (Netto, 2006).

Com o aumento da temperatura a reacção pozolânica acelera, mantendo-se contudo lenta quando comparada com o desenvolvimento das reacções de hidratação do cimento exposto à temperatura ambiente.

A hidratação do cimento Portland exhibe um estado mais adiantado, enquanto a reacção pozolânica inicia-se entre sete e quinze dias depois da mistura.

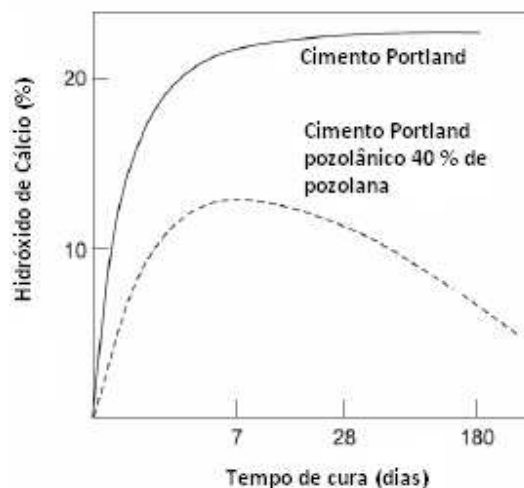


Gráfico 4: Mudanças no conteúdo de hidróxido de cálcio ao longo da hidratação de um cimento Portland pozolânico (Netto, 2006).

2.7 Requisitos de durabilidade do betão

A Norma NP 206-1, especifica que os materiais utilizados no fabrico do betão não podem ter quantidades de substâncias prejudiciais à sua durabilidade ou possam originar corrosão das armaduras.

Os requisitos da durabilidade do betão fundamentam-se nos requisitos tradicionais das condições de cura no qual o critério de desempenho é a resistência à compressão, nos procedimentos composição do betão, embora as características de qualidade adicionais, nomeadamente a absorção de água e migração do cloreto, são actualmente uma preocupação crescente (Ferreira, 2000).

Para um período adequado de vida útil da estrutura, é necessário seguir determinadas medidas com o objectivo de defender as estruturas das agressões ambientais a que estão expostas.

Segundo com a Norma NP EN 206-1, os requisitos para cada classe de exposição devem ser especificados em termos de:

- Tipos e classes de materiais constituintes permitidos;
- Máxima razão água/cimento;
- Mínima dosagem de cimento;
- Mínima classe de resistência à compressão do betão (opcional);
- Mínimo teor de ar do betão (quando relevante).

Esta Norma também refere que se o betão e os valores limites forem semelhantes, entende-se que o betão da estrutura obedece aos requisitos de durabilidade para o uso definido nas condições ambientais específicas, mas tal só se verifica desde que (Camões, *et al.*, 2006):

- O betão seja devidamente colocado, compactado e curado, face ao uso previsto;
- O betão tenha o recobrimento das armaduras mínimo exigido para a condição ambiental relevante;
- A classe de exposição apropriada seja seleccionada;
- Seja feita a manutenção prevista.

Os requisitos das classes de exposição podem ser estabelecidos através dos métodos de especificação do betão, fundamentados no desempenho que considerem a durabilidade e serem especificados em termos de parâmetros relacionados com o desempenho, degradação do betão num ensaio gelo/degelo.

De acordo com a norma NP EN 206-1 a classificação das acções ambientais tem em consideração os dois principais factores de ataque ao betão armado ou pré-esforçado:

- O ataque sobre o betão (ataque pelo gelo-degelo ou ataque químico);

- O ataque sobre as armaduras ou outros metais embebidos (corrosão induzida por carbonatação ou por iões cloreto) (APEB, 2008).

Para assegurar a durabilidade das estruturas são impostos limites a determinadas características do betão (excepto classe sem risco de corrosão) de acordo com a respectiva classe (LNEC E 464):

- Sem risco de corrosão ou ataque;
- Corrosão induzida por carbonatação;
- Corrosão induzida por cloretos não proveniente da água do mar;
- Corrosão induzida por cloretos da água do mar;
- Ataque pelo gelo/degelo com ou sem produtos descongelantes;
- Ataque químico.

2.8 Factores que afectam a durabilidade do betão

A vida útil de um betão é afectada por vários factores, que influenciam as propriedades e características essenciais do betão onde a durabilidade pode ser prejudicada ou não. Estes factores encontram-se nas várias fases de uma obra, nomeadamente no anteprojecto, projecto e construção.

Anteprojecto

No anteprojecto, deve-se ter em atenção a localização, a orientação, o conhecimento de níveis freáticos, a exposição das grandes superfícies a temperaturas ou a ventos, a existência de zonas industriais poluídas, solos com teor de sulfatos elevados e verificar o tipo de agregados para o fabrico de betão e os resultados anteriormente obtidos.

Projecto

Na fase do projecto deve dar-se atenção à segurança e à estabilidade da estrutura, tendo em consideração a durabilidade do betão quantificando as solicitações físico-mecânicas, as solicitações químicas, o equilíbrio dimensional da estrutura no seu todo, o estudo da composição do betão e do tipo e espessura do revestimento da superfície (Aroso, 1991).

Construção

Na fase de construção os parâmetros que têm influência na durabilidade dos betões são os seguintes (Aroso, 1991):

- Seguir à regra o projecto já estudado;
- Utilizar as dosagens inadequadas, nomeadamente quanto à relação água/cimento;
- Introduzir alterações ou adaptações ao projecto se necessário;
- Cumprir o plano de controlo de qualidade;
- Efectuar ensaios de conformidade do betão;
- Aplicação atempada de acções correctivas.

2.9 Factores de degradação do betão

A degradação do betão é consequência da sua natureza e das propriedades mecânicas, químicas, biológicas e electromagnéticas (Quadro 6).

O método de colocação, compactação, acabamento e cura ou a escolha errada da qualidade e quantidade dos constituintes necessários para o fabrico de betão em conformidade com o meio ambiente característico, são igualmente factores de degradação (Ferreira, 2000).

No exterior das estruturas os factores climáticos tais como a radiação solar, a temperatura, a humidade e a contaminação atmosférica também contribuem para a degradação do betão (Ferreira, 2000).

Existem três sintomas visuais básicos de degradação do betão numa estrutura: a fendilhação, o destacamento e a degradação.

Quadro 6: Factores de degradação e efeitos sobre o desempenho (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		
Microorganismos	Produção de ácido	Lixiviação
Bactéria	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 \varnothing e de aderência
Tensão + cloretos	Corrosão do aço	Rotura dos tendões de pré-esforço
Sulfatos	Pressão dos cristais	Desagregação do betão
Agregados (sílica) + álcalis	Reacção da sílica	Expansão, desagregação
Agregados (carbonato) + álcalis	Reacção do carbonato	Expansão, desagregação
Físicos		
Variação de temperatura	Expansão/Contração	Deformação restringida
Variação de humidade	Retração e expansão	Deformação restringida
Baixa temperatura + água	Formação do 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, perda de \varnothing e de aderência
Magnetismo	Corrosão	Expansão do aço, perda de \varnothing e de aderência

2.9.1 Causas físicas e mecânicas de degradação

Ciclo gelo/degelo

Sob a acção de temperaturas negativas, a água contida no betão congela e o conseqüentemente aumento de volume da ordem de 9% cria tensões que conduzem à fissuração.

A utilização do sal para acelerar o degelo é igualmente um dos factores que favorece a degradação, provocando a oxidação das armaduras, reduzindo a temperatura na superfície do betão e causando tensões internas pelas diferenças térmicas observadas (Aguiar, 2006).

Tensões térmicas

Devido à variação da temperatura observam-se variações volumétricas que originam fendilhação sempre que as contracções e expansões criarem tensões de tracção maiores do que a tensão resistente do betão.

Os choques térmicos, ou seja, as variações rápidas de temperatura, dinamizam a degradação nas estruturas, uma vez que a temperatura da superfície externa adapta-se instantaneamente, enquanto a superfície interna adapta-se mais lentamente (Lapa, 2008).

Deformação por retracção

A retracção é uma propriedade reológica do betão em consequência da perda de água e pode originar fissuras sempre que as forças de tracção são superiores à resistência à tracção.

Podemos distinguir dois tipos de retracção:

- Retracção plástica - Fenómeno causado pelas deformações produzidas no betão em estado fresco, por fenómenos ligados à hidratação da pasta, assentamento, evaporação superficial/exsudação, entre outros.
- Retracção higrométrica - Fenómeno que acontece desde a descofragem e/ou durante a fase de endurecimento do betão. Nesta retracção, quando existe um aumento de quantidade de agregados e uma redução da relação água e cimento na mistura, a retracção diminui. Para prevenir retracções higrométricas deve-se reforçar a matriz cimentícia com fibras sintéticas, adicionar agentes expansivos na fase plástica do betão e evitar a evaporação (Coutinho, 1997).

Abrasão

Abrasão consiste no processo de desgaste superficial do betão por atrito. A resistência do betão à abrasão é superior quando existe uma baixa relação água/cimento, e quando são utilizados agregados com bons índices de resistência à compressão (Lapa, 2008).

Erosão

A erosão é um fenómeno resultante da acção de agentes dinâmicos externos (ar, vento, água, gelo, seres vivos, entre outros) (Lapa, 2008).

Nos fluidos compostos por sólidos suspensos, a erosão da superfície do betão é provocada pela implosão de bolhas de vapor de água no escoamento a elevada velocidade (Ferreira, 2000).

Cavitação

A cavitação é um processo físico que se observa quando a velocidade da água é maior do que 12 m/s e as superfícies de contacto são irregulares.

Temperaturas elevadas

Podem provocar a degradação externa, através das alterações climáticas como a humidade do ar e o vento, ou interna através do calor produzido pela hidratação do cimento (Aguiar, 2006).

Fluência

A fluência é também conhecida como deformação lenta, observada quando o betão está perante a uma tensão constante, como um carregamento contínuo sob compressão, tracção ou cisalhamento. Este processo é parcialmente reversível, sendo conhecido como uma propriedade viscoelástica.

O betão sob carga está exposto a três tipos de deformação: elástica, plástica e viscosa, ou a uma combinação entre eles (Aguiar, 2006).

Existem dois géneros de fluência, a básica e por secagem. A humidade relativa do meio ambiente é um dos factores externos de tal modo que quanto menor for a humidade relativa maior será a fluência.

Na Figura 5 a seguir está representado a relação do tempo com a deformação.

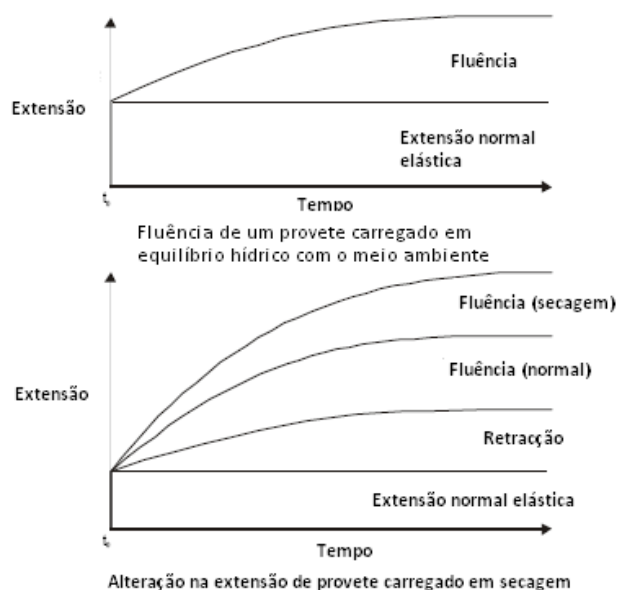


Figura 5: Influência do tempo sobre a fluência (Ferreira, 2000).

Fadiga

Dá-se a ruptura por fadiga em estruturas submetidas a tensões cíclicas e carregamentos repetitivos inferiores à tensão máxima resistente, ou quando estão sujeitas à acção do vento e do mar (Ferreira, 2000).

2.9.2 Causas químicas de degradação

A degradação química tem origem nas reacções álcali-agregados quando expostos a ataques químicos e a reacções bacteriológicas.

Ataque de Sulfatos

Na presença da humidade os sulfatos reagem com a pasta de cimento, originando a etringite e o gesso na reacção com o hidróxido de cálcio e o aluminato tri-cálcico, que ao expandir-se provocam a fendilhação do betão. A redução da relação água/cimento, a utilização de cimento resistente a sulfatos com teor reduzido de aluminato tri-cálcico ou adições de quantidades

adequadas de sílica activa, cinzas volantes ou metacaulino, aumentam a resistência aos sulfatos (Lapa, 2008).

Reacções álcali-agregado

Esta reacção pode originar expansões e fissuras graves nas estruturas de betão. O ataque de álcalis é uma reacção entre a sílica, o potássio, o sódio e hidróxido de cálcio constituintes do betão, criando um gel expansivo em volta dos agregados, produzindo uma fendilhação generalizada e podendo conduzir à desintegração total do betão. Este processo é acelerado com a entrada de humidade. Sendo uma reacção que pode passar despercebida durante alguns anos pode no entanto ser detectada em exames com microscopia electrónica (Lapa, 2008).

Carbonatação

O anidrido carbónico (CO_2), presente na atmosfera reage com a cal (obtida durante a hidratação do cimento), formando substâncias com pH mais baixo, processo que degrada todos os constituintes da hidratação do cimento.

Cloretos

Os iões cloretos chegam até ao betão através dos iões de cloro (CaCl_2), contidos nas impurezas da água de amassadura e nos agregados, água do mar e maresia, sais de degelo e processos industriais.

O cloreto de sódio pode conduzir à corrosão das armaduras de reforço e provoca uma reacção álcali-agregados se estes forem reactivos.

A relação água/cimento, a compactação e a cura são factores significativos que influenciam a qualidade do betão e têm uma relação directa com a penetração de cloretos. Esta penetração é favorecida pelas fissuras e a velocidade depende da abertura das fissuras e da qualidade do betão (Lapa, 2008).

Adições de quantidades adequadas de sílica activa, cinzas volantes ou metacaulino, aumentam a resistência aos cloretos por facilitarem a diminuição do índice de vazios do betão.

3 Ensaio realizados e respectivos procedimentos.

3.1 Introdução

Este trabalho têm como objectivo o estudo da fracção argilosa residual resultante da produção de areia granítica na Pedreira “Bouça do Menino”, localizada no concelho de Vila Verde, freguesia de Cervães, tendo-se seleccionado um conjunto de ensaios a seguir descritos, que julgámos serem suficientes para caracterizar o produto.

Para além das propriedades físicas e químicas da matéria-prima com interesse para o estudo, foram ainda avaliadas as condições de desidroxilação bem como as propriedades físicas e químicas do metacaulino produzido na calcinação.

Os ensaios foram realizados sobre 5 amostras, com as seguintes características:

- Produto tal e qual (PTQ) para a amostra de origem.
- Produto passado no peneiro 50 (P50).
- Produto passado no peneiro 200 (P200)
- Produto passado no peneiro 50 calcinado (PC50)
- Produto passado no peneiro 200 calcinado (PC200).
- As amostras P50 e P200 foram obtidas por peneiração húmida do produto tal e qual.

3.2 Análise Granulométrica.

A distribuição das partículas do produto foi determinada a partir da Análise Granulométrica. Esta análise teve como base a Especificação LNEC E 239-1970 “Análise Granulométrica por peneiração húmida”, realizado nas instalações do LGMC.

Este ensaio consiste na separação, por meio de um conjunto de peneiros, de um material em diversas classes granulométricas de granulometria decrescente. O método adoptado foi o da peneiração com lavagem. A massa retida nos diversos peneiros é relacionada com a massa total. Pesaram-se 1.000 g de solo seco do produto tal e qual e de seguida realizou-se a peneiração no peneiro de 2 mm (Figura 6).



Figura 6: Peneiração com o auxílio do peneiro de 2 mm

O material retido é lavado (Figura 7) e seco na estufa (figura 8) a 105°C, durante 24 horas. Da fracção passada naquele peneiro retiraram-se 100 g, as quais foram colocadas no agitador mecânico de peneiração, durante 15 minutos.



Figura 7: Lavagem da amostra retido



Figura 8: Estufa

3.3 Análise Química Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raio X

A Espectrometria de Fluorescência de Raio X é utilizada na determinação quantitativa e qualitativa dos elementos químicos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 e elementos menores) da amostra. Este ensaio foi realizado no CTCV.

O método por Espectrometria de Fluorescência de Raio X consiste em excitar os elementos químicos presentes na amostra, através de um feixe policromático de Raios X com determinada energia.

A interferência dos Raios X com os elementos químicos presentes na amostra faz com que estes emitam radiações características.

Estas radiações características são dispersas por cristais analisadores ou dispersores, de modo a que possam ser resolvidas e depois captadas por detectores dos tipos proporcional e de cintilação.

Para a preparação de amostra começa-se por tratar da amostra com o objectivo de obter uma fracção de granulometria inferior a 200 mesh e submete-se essa fracção a secagem em estufa, à temperatura de 110°C .

Os elementos maiores determinaram-se através de um vidro, ou pérola, obtido por fusão da amostra. Para o efeito, num cadinho de platina apropriado é misturado 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, após o que é vazada para um prato de platina que funciona de suporte e molde. Quando arrefece, o disco assim obtido destaca-se facilmente do prato onde havia sido 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.

Os elementos Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg e Ca são quantificados através do método atrás referido. Relativamente aos elementos menores, estes são determinados através da execução de uma pastilha prensada. Para tal, 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 eficazmente, com auxílio de uma vareta de vidro. O preparado assim obtido é introduzido num molde metálico que é levado a uma prensa, onde é submetido a uma força de 15 toneladas/ cm^2 durante um tempo mínimo de 30 segundos. A amostra fica pronta para análise logo que destacada do molde (Fernandes, 2007).

3.4 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), é a técnica utilizada para estudar certo tipo de materiais e a alteração das suas propriedades físicas quando submetidos a uma alteração de temperatura programada numa atmosfera controlada. Os ensaios foram realizados no IPN e no LEDAP.

Baseia-se na análise da diferença de energia fornecida à amostra em estudo e a um material de referência, em função da temperatura. A amostra e o material de referência são submetidos a uma taxa de aquecimento pré-determinada e o DSC mede o fluxo de calor envolvido em todo o processo. Quando uma amostra sofrer alguma transformação, irá absorver ou libertar calor. Sempre que a temperatura da amostra for diferente da referência, o equipamento fará variar o fornecimento de calor de modo a manter a diferença de temperatura nula.

A quantidade de energia por unidade de tempo fornecida aos elementos para manter este equilíbrio é proporcional ao calor libertado pela amostra, também por unidade de tempo. Esta característica de funcionamento é própria dos aparelhos tipo “*power-compensated*” DSC.

O equipamento *Rheometric Scientific STA1500* (Figura 9) utilizado nos ensaios descritos neste trabalho só tem uma câmara de aquecimento. Isto quer dizer que utiliza o princípio de funcionamento do DTA (*Differential Thermal Analyzer*), medindo a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, aquecidas pela mesma fonte de calor e colocadas simetricamente dentro da mesma câmara de aquecimento. Esta diferença de temperatura é proporcional à variação de fluxo de calor, e daí este aparelho ser normalmente apelidado de “*heat flux*” DSC. Neste caso, uma constante determinada na calibração, é usada pelo *software* de controlo do aparelho, que converte a diferença de potencial adquirida pelos termopares em energia por unidade de tempo (Brown, 1998).

O controlo da temperatura dentro do forno é realizado através de um gás de arrasto. O *STA1500* faz ensaios de DSC e TG (termogravimetria) simultaneamente.



Figura 9: Equipamento *Rheometric Scientific STA1500*

A termogravimetria (TG ou TGA, *Themogravimetric Analysis*) pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa de uma determinada amostra, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura. As variações de massa são detectadas por uma balança de alta precisão e as hastes da balança são compensadas electronicamente, de modo a que os pratos não se movam quando há variações no peso da amostra, condição essencial para manter a distância à fonte de calor ao longo do ensaio.

Se a taxa de aquecimento usada for constante (temperatura proporcional ao tempo), deve representar-se a temperatura no eixo das abcissas. No eixo das ordenadas é representada a percentagem de massa. A perda de massa é proporcional à área do pico endotérmico.

O controlo das condições de utilização do equipamento realiza-se através do *software "Plus V v5.44"* constituído por cinco módulos: *Package*, *Setup*, *Aquire*, *CRT Plot* e *Status*.

O módulo principal é o *Package* onde se podem modificar as configurações de sistema e através de alguns utilitários, fazer a gestão dos dados armazenados.

No módulo *Setup* ajustam-se os parâmetros definidos para o ensaio, a taxa de aquecimento e a temperatura máxima do forno. O módulo *Aquire* inicia e termina o ensaio e procede ao armazenamento dos dados. O *CRT Plot* permite visualizar, manipular e analisar os dados recolhidos. Por último, o módulo *Status* adquire algumas informações em tempo real da condição do forno ou da balança, assim como outros parâmetros medidos pelo equipamento.

As amostras de argila utilizadas neste estudo, quando calcinadas, perdem a água absorvida e a água constituinte. Estes efeitos produzem picos endotérmicos e perda de massa verificáveis nas curvas do DSC e TG, respectivamente.

A calcinação do caulino envolve a perda de água absorvida próximo dos 100°C e a desidroxilação acima dos 600°C, altura em que se forma a metacaulino. A temperatura mais elevada, o metacaulino transforma-se em compostos cristalinos: a 925°C vitrifica, a 1.100°C produz pseudo-mulite e a 1.400°C produz mulite-cristobalite (Ramachandran, *et al.*, 2002).

No presente estudo, o ensaio DSC foi utilizado para avaliar a temperatura de desidroxilação já que não era objectivo determinar a temperatura de recristalização.

Foram utilizadas amostras PC200_6 e PC200_7 com o objectivo de verificar o nível de desidroxilação obtido na calcinação a 650°C (PC200_6) e a 750°C (PC200_7), durante 30 min de exposição.

As amostras foram colocadas no cadinho e pesadas antes de se iniciar o ensaio, em balança analítica de precisão do modelo Mettler AE240 (Figura 10). Cada amostra com 219 mg foi em seguida colocada no forno que se encontrava à temperatura ambiente, próxima de 25°C. Selecionou-se a temperatura máxima de aquecimento nos 900°C, antes de existir a possibilidade de produzir a vitrificação da sílica e estabeleceu-se uma taxa de aquecimento de 10°C / min.

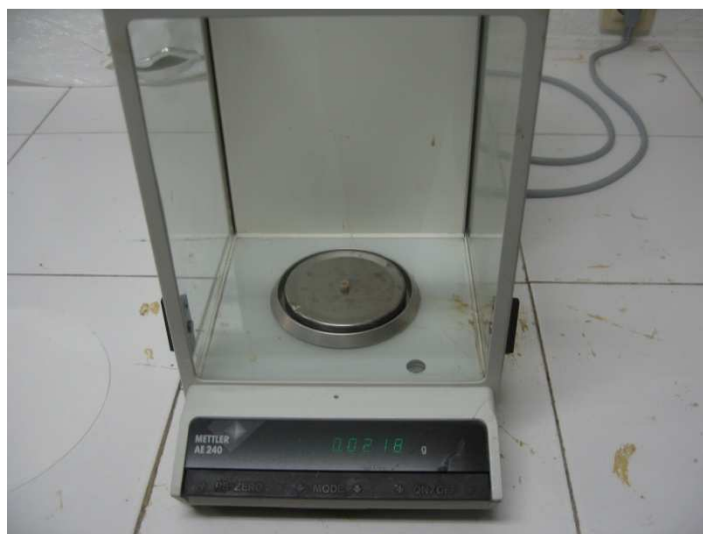


Figura 10: Balança analítica de precisão - Modelo Mettler AE240

3.5 Análise Química Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raio X (equipamento portátil) - (FRXP)

Este método de análise é utilizado para determinar a existência de elementos químicos na amostra e identificá-los, tanto qualitativamente como quantitativamente.

Este ensaio foi realizado no LGMC e utilizou o equipamento portátil *Thermal Scientific Analyser Niton XL3t* (Figura 11).

O processo de Fluorescência de Raio X designa-se pela capacidade dos átomos, no *estado fundamental*, terem a aptidão de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, atingindo um *estado excitado*.

Mede-se a variação da quantidade de luz transmitida, podendo assim efectuar uma determinação quantitativa dos elementos existentes. A determinação específica dos elementos é conseguida a partir de fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de selecção de comprimento de onda (shs.eesc.usp.br, 2010).

Um Raio X fluorescente é criado quando um Raio X de energia suficiente atinge um átomo da amostra e desaloja um electrão da sua órbita. O átomo recupera a estabilidade, preenchendo a vaga deixada na sua órbita interna com um electrão de um dos reservatórios do átomo de maior energia orbital. O electrão passa para ao estado de energia mais baixo libertando uma fluorescência de raios X, sendo a energia do Raio X igual à diferença específica de energia entre dois estados quânticos do electrão.

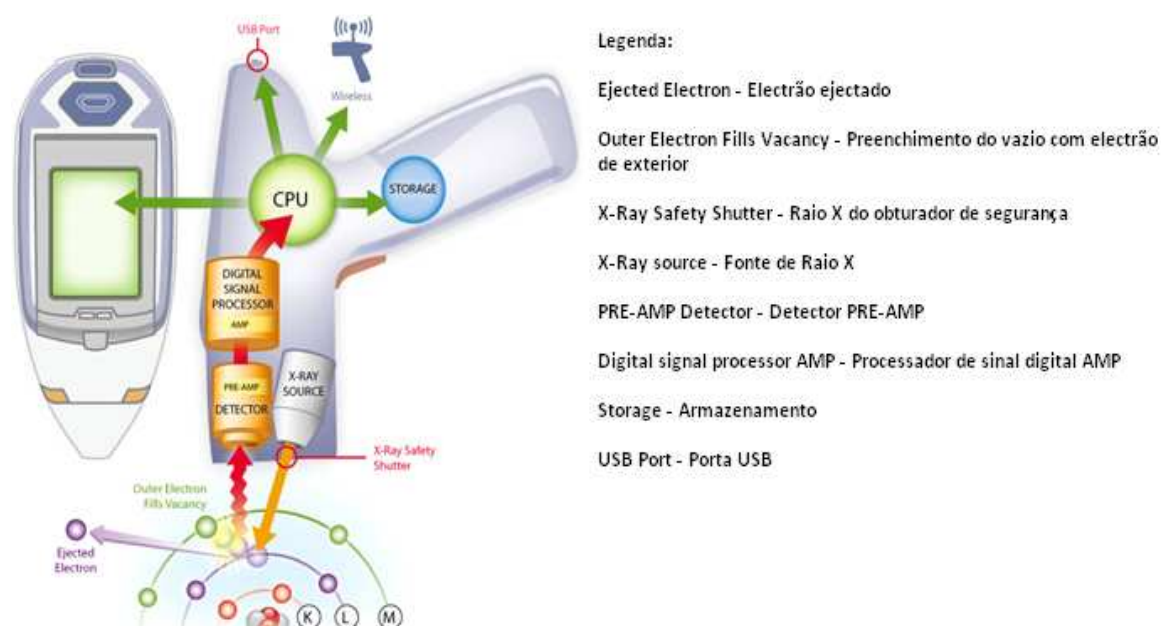


Figura 11: Princípio de funcionamento do equipamento de Análise Química Quantitativa de Fluorescência de Raios X (niton.com, 2010)

Quando uma amostra é avaliada com FRX, cada elemento presente na amostra emite seu próprio e único espectro de energia de raio X fluorescente.

Foram realizados três ensaios para cada uma das amostras P50 e P200.

As amostras P50 e P200 foram moídas (Figura 12) e seleccionadas por peneiração até se obter quantidade suficiente de amostra com dimensão inferior a 0,125 mm.



Figura 12: Equipamento de moagem

O ensaio iniciou-se com a preparação de um copo de amostra FRXP no topo do qual se colocou um círculo de filme de Polipropileno (Figura 13).

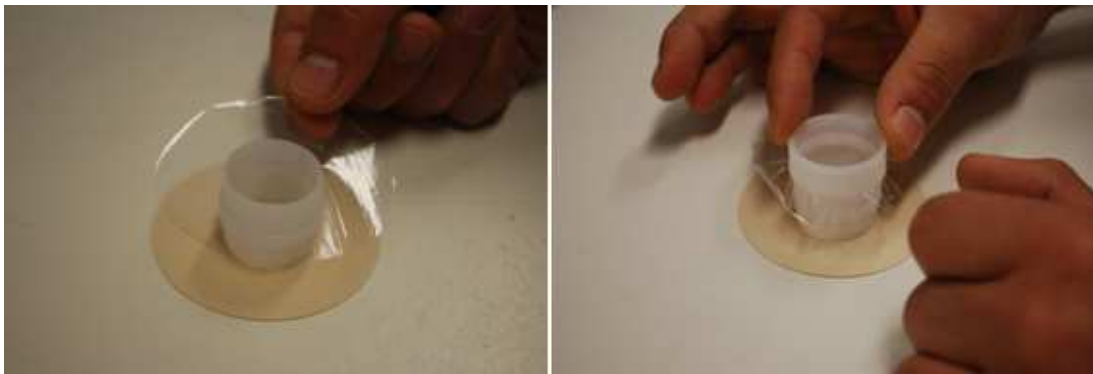


Figura 13: Representação do copo de amostra FRXP com um círculo de filme de Polipropileno

Colocaram-se no copo cerca de 5 gramas de amostra (Figura 14), certificando-nos que não existiam espaços vazios nem camadas irregulares, compactando a amostra com uma calçadeira, como demonstrado na Figura 15.



Figura 14: Colocação da amostra no copo de amostra FRXP

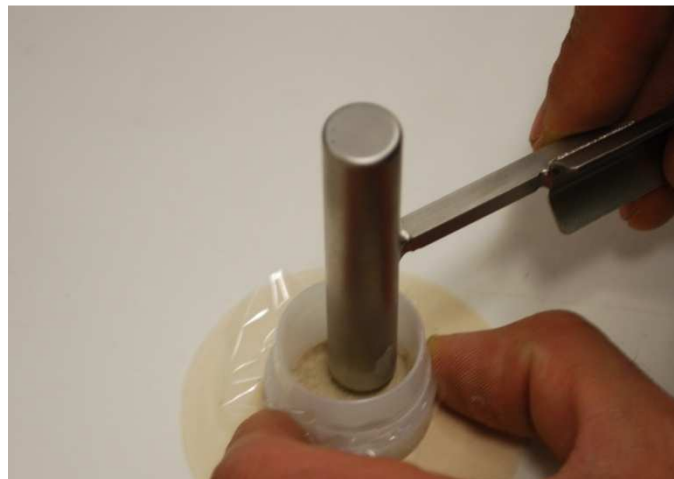


Figura 15: Representação da compactação da amostra

De seguida colocou-se um disco de papel de filtro sobre a amostra (Figura 16) e enchendo-se o resto do copo com fibras de Poliéster para evitar o movimento da amostra (Figura 17). O copo depois de tapado e identificado (Figura 18) está pronto para ser colocada e analisado no espectrómetro (Figura 19).

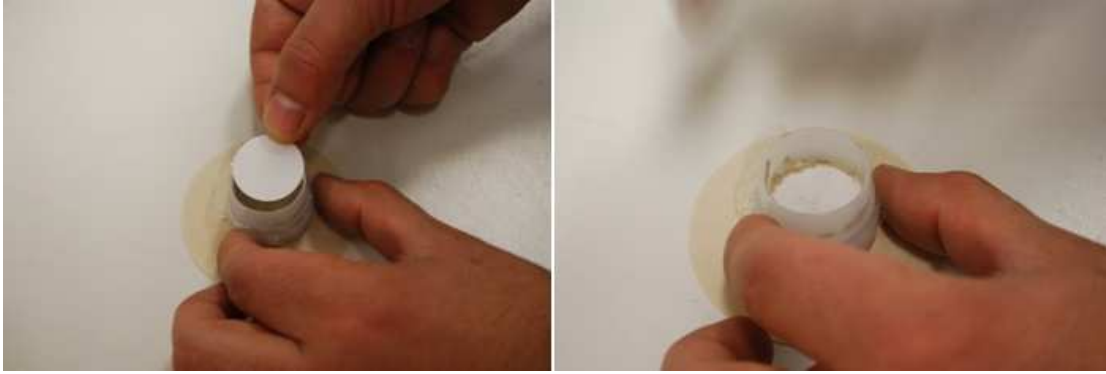


Figura 16: Demonstração de um disco de papel de filtro na amostra



Figura 17: Colocação de fibras de recheio de Poliéster no copo



Figura 18: Identificação dos copos correspondentes às amostras

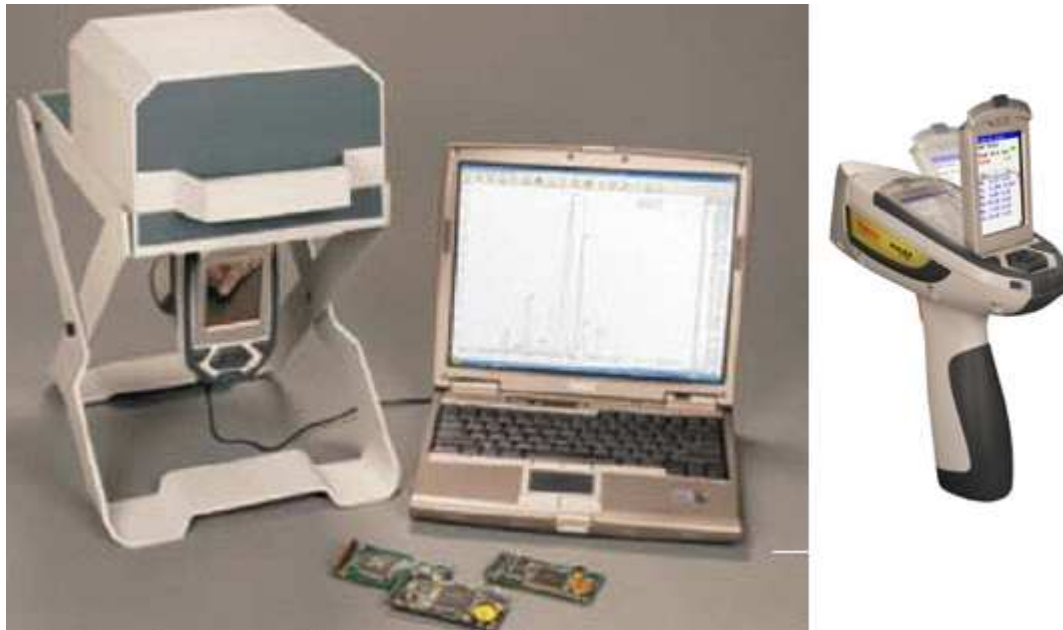


Figura 19: Espectrômetro de Fluorescência de Raio X – Niton XL3t

Com o auxílio do programa NDT_r V.6.5.2, são identificados e quantificados os elementos presentes na amostra (Figura 20).



Figura 20: Representação gráfica com o auxílio do programa NDT_r V.6.5.2

3.6 Ensaio de Difracção de Raios X.

A Difracção de Raio X assenta na periodicidade tridimensional da estrutura interna dos corpos cristalinos e no facto de o comprimento de onda dos Raios X ser da mesma ordem de grandeza das distâncias inter-atómicas (Pinto, 2004).

Este ensaio foi realizado nas instalações do Laboratório do Departamento de Ciências da Terra, da Universidade de Coimbra.

A Diffractometria de Raio X caracteriza a natureza microestrutural de materiais cristalinos presentes na amostra.

Nesta Diffractometria os Raios X ao atingirem a amostra são espalhados elasticamente sem perda de energia pelos electrões de um átomo. Depois do choque com o electrão, o fóton de Raio X muda a sua trajectória, conservando contudo a mesma fase e energia do fóton incidente. A onda electromagnética é imediatamente absorvida pelo electrão e reemitida, logo cada electrão actua como centro de emissão de Raio X (angelfire.com, 2010).

Se os átomos que geram o espalhamento estiverem ordenados de maneira sistemática como numa estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas das do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e os efeitos de Difracção de Raios X podem ser observados em vários ângulos.

A Difracção de Raio X é expressa segundo a lei de Bragg (equação 4), a qual considera dois ou mais planos de uma estrutura cristalina e estabelece a relação entre o ângulo de difracção e a distância entre os planos que a originaram que são característicos para cada fase cristalina.

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

Equação 4

onde

" λ " é o comprimento de onda da radiação incidente;

" n " é um número inteiro (ordem de difracção);

" d " à distância interplanar;

" θ " é o ângulo de incidência dos raios X (medidos entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

O equipamento utilizado está representado na Figura 21, e o tubo de Raio X é idêntico ao esquema geral representado na Figura 22. Diversos materiais distintos podem ser empregues como ânodo, sendo que neste caso utilizou-se o cobre (Cu) e a ampola, fonte de emissão de Raio X, é constituído por tungsténio e cobre.



Figura 21: Equipamento de Difracção de Raio X e a ampola

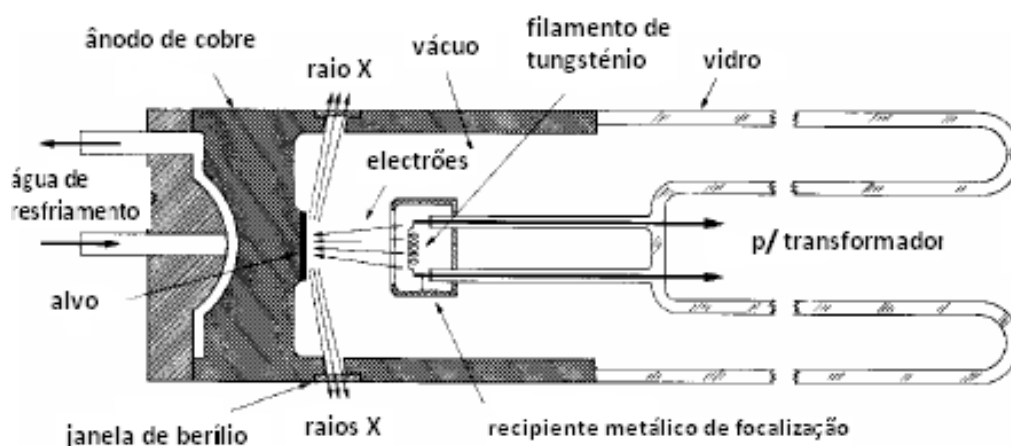


Figura 22: Esquema geral do tubo de Raio X (angelfire.com, 2010)

As técnicas de Difracção de Raio X utilizadas para este estudo foram o Método da Amostra Total em Pó e o Método da Lâmina Sedimentada.

Os ensaios foram realizados sobre as amostras PTQ, PC50, PC200, PC200_6 e PC200_7.

Método de Análise da Amostra Total em Pó.

A amostra tem de ser fina e uniformemente espalhada pela superfície de um porta-amostra. Coloca-se no difractómetro onde é rodada com um ângulo θ na direcção de um feixe de Raio X, enquanto o detector de Raio X roda sobre a mesma com um ângulo 2θ , registando os sinais

difractados, ou seja as alturas dos picos, directamente proporcionais às intensidades dos efeitos de difracção (Gonçalves, 2008).

Método da Lâmina Sedimentada.

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, como por exemplo a clorite.

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 (Figura 23), até se obter cerca de 100 g. O material passante obtido é colocado num gobelé graduado e, em seguida, distribuído pelos vários copos que irão ser colocados na centrífugadora.



Figura 23: Cortador com o peneiro inferior a 63 microns

O material da amostra foi processado na centrífugadora, de marca Sorvall RC-5B Refrigerated (Figura 24), 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 (Figura 25), até as partículas ficarem suspensas, ou seja, uniformemente distribuídas na água.

Entretanto preparam-se as lâminas (Figura 26) 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 para o objectivo a atingir que é o de obter películas contínuas sem retracção.



Figura 24: Centrifugadora de marca Sorvall RC-5B Refrigerated e as amostras depois de centrifugadas



Figura 25: Agitador

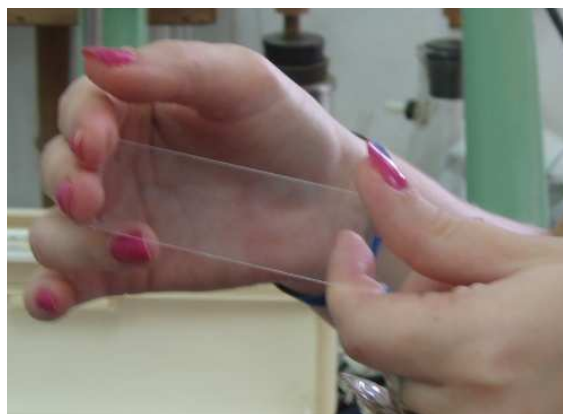


Figura 26: Lâmina utilizada

Terminada a operação de agitação e dispersão da amostra, tomam-se cerca de 20 ml do líquido com pipeta com bomba (Figura 27), e coloca-se esta quantidade num gobelé de vidro (Figura 28).



Figura 27: Pipeta com bomba



Figura 28: Colocação do material num gobelé menor

De seguida, com o auxílio de uma pipeta, distribui-se cuidadosamente o material pelas 2 lâminas (Figura 29), 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 Raio X.

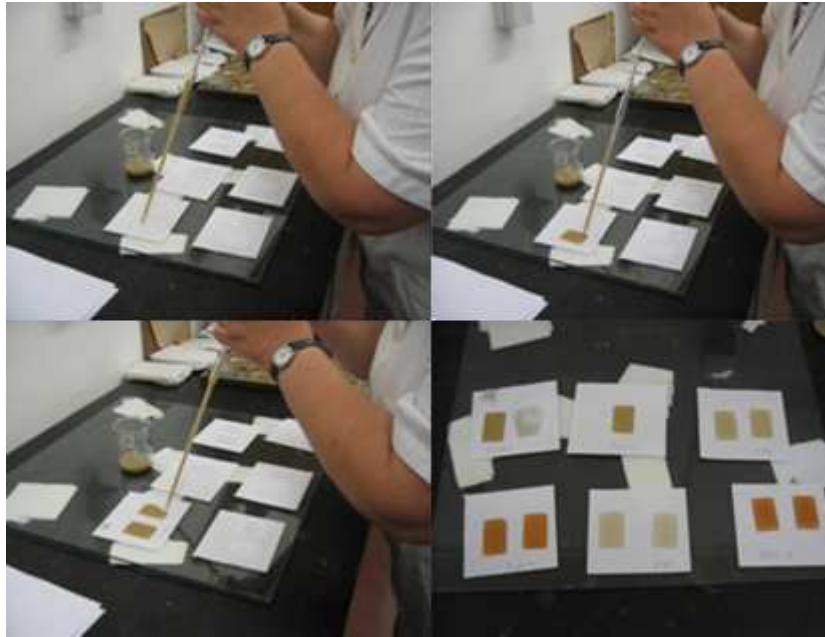


Figura 29: Distribuição do material pelas lâminas

3.7 Ensaio de Perda ao fogo.

Este ensaio teve como objectivo determinar a perda de massa da amostra por exposição ao fogo durante um determinado tempo e baseou-se nos procedimentos da norma NP EN 196-2. O ensaio foi realizado no LCME.

Por calcinação ao ar a $(950 \pm 25)^{\circ}\text{C}$ são retirados o anidrido carbónico e a água e oxidados quaisquer elementos oxidáveis eventualmente presentes.

Pesada a amostra inicial com cerca de $1,0 \text{ g } (\pm 0,0005)$, o cadinho com a amostra segue para o exsiccador com sílica (Figura 30), onde durante 30 min se retira a humidade. Terminada esta fase é novamente registado o peso do cadinho com a amostra (m_i).



Figura 30: Exsiccador

De acordo com a norma, a máxima dimensão das partículas a utilizar é de 100 µm, pelo que o material P50 (<297 µm), foi previamente passado no peneiro com abertura de 125 µm (Figura 31) sendo a fracção passada colocada num almofariz para redução do tamanho (Figura 32).



Figura 31: Peneiro de 125 microns



Figura 32: Almofariz

De seguida coloca-se o cadinho na mufla com a amostra novamente a 950°C durante 15 min, repetindo-se o ensaio duas vezes para verificação da massa constante. Por fim, regista-se a massa final das amostras calcinadas (m_f), calculando-se a perda de massa (equação 5).

Na perda ao fogo, realizaram-se 3 ensaios para as amostras P50 e P200.

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

Equação 5

3.8 Análise Granulométrica por Difracção de Raio Laser (DRL).

O ensaio teve como objectivo determinar a granulometria dos materiais finos. O princípio de funcionamento baseia-se na avaliação da taxa de luminosidade absorvida por uma solução em centrifugação contendo a amostra.

Este ensaio foi realizado nas instalações do Laboratório do Departamento de Ciências da Terra, da Universidade de Coimbra.

Nesta análise, baseada na difracção da luz (também designada de Difracção Fraunhofer), 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.

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 absorvido e a restante é transmitida.

A preparação da amostra iniciou-se com o esmagar os grumos com uma espátula, seguindo-se o esmagamento e espalhamento com rolo de modo a obter-se uma amostra mais uniforme (Figura 33).



Figura 33: Esmagamento dos grumos e espalhamento da amostra

De seguida a amostra é diluída no sistema de contagem em cerca de meio litro de água purificada pelo sistema incorporado no equipamento de marca Coulter (Figura 34).



Figura 34: Diluição da amostra no sistema de contagem

A quantidade de amostra para diluição é regulada pelo próprio aparelho que assinala o momento de paragem da introdução da amostra (Figura 35).

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

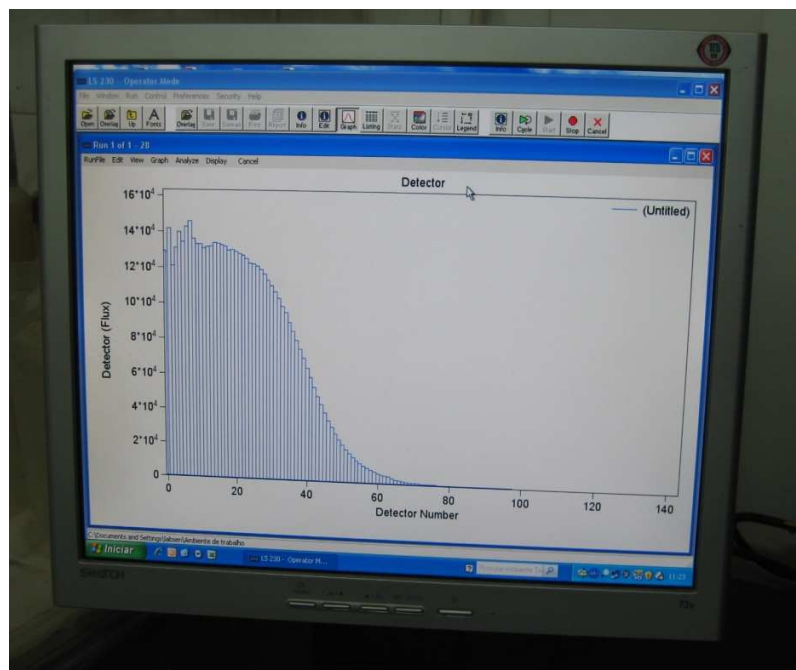


Figura 35: Apresentação gráfica da avaliação das partículas

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.

O ensaio foi realizado com as amostras do produto PTQ, P50, P200, PC200_6 e PC200_7.

Para cada amostra realizaram-se 3 ensaios com o objectivo verificar a homogeneidade e representatividade dos resultados.

Para o produto tal e qual (PTQ), foi necessário passar a amostra pelo peneiro de 2 mm (Figura 36), uma vez que o aparelho não aceita granulometria maior. Para reconstituição da curva do produto PTQ pesou-se a fracção inferior (Figura 37), a superior e o peso do prato. A amostra para análise granulométrica foi reduzida por quarteamento.



Figura 36: Peneiração da amostra PTQ no peneiro de 2 mm.

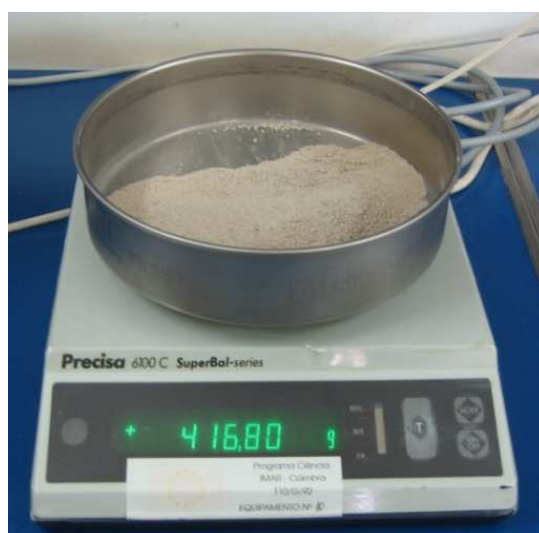


Figura 37: Pesagem da amostra PTQ depois da peneiração

3.9 Ensaio para Determinação da Superfície Específica.

A Superfície Específica é a área superficial das partículas por unidade de massa (m^2/kg ou cm^2/g). Este ensaio foi realizado no CTCV.

A finura de um cimento é determinada em termos da sua superfície específica, verificando o tempo que leva uma determinada quantidade de ar atravessar uma camada compactada da amostra com dimensões e porosidade especificadas.

No presente estudo a superfície específica foi determinada segundo a norma NP EN 196-6 de acordo com Método de Blaine (permeabilidade ao ar) e a massa volúmica de acordo com a norma NP EN 1097-7. Foram estudadas as amostras PC50_7 e PC200_7, calcinadas a $750^\circ C$. O conhecimento da superfície específica dos produtos calcinados e eventualmente reactivos é importante, já que quanto maior for a superfície específica maior será a reacção pozolânica.

Para o ensaio de Método de Blaine é necessário que o laboratório seja mantido a uma temperatura de $20 \pm 2^\circ C$ e humidade relativa inferior a 65 %.

Inicia-se o ensaio com a preparação da amostra. Agita-se a amostra a ensaiar durante 2 minutos num recipiente fechado para dispersar os grumos, esperam-se 2 minutos e remexe-se cautelosamente o pó resultante com o auxílio de uma vareta seca e limpa com o objectivo de distribuir todos os finos pela amostra.

Coloca-se a superfície cónica da célula na abertura cónica do tubo manométrico, usando se necessário um pouco de massa lubrificante leve com o objectivo de assegurar uma junta estanque entre a célula, o manómetro e na torneira. Deve-se ter cuidado para não originar alterações na amostra.

Tapa-se a entrada da célula com um bujão adequado.

Abre-se a torneira e com uma aspiração moderada levando o nível do líquido à marca superior (a)-Figura 38. Fecha-se a torneira e certifica-se de que o nível do líquido se mantém constante.

Abre-se a torneira e com uma aspiração moderada levando 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. Quando o líquido passa pela segunda marca (b) - Figura 38, coloca-se o cronómetro a funcionar e pára-se quando o líquido passa pela terceira marca (c) - Figura 38. Regista-se o tempo (t).

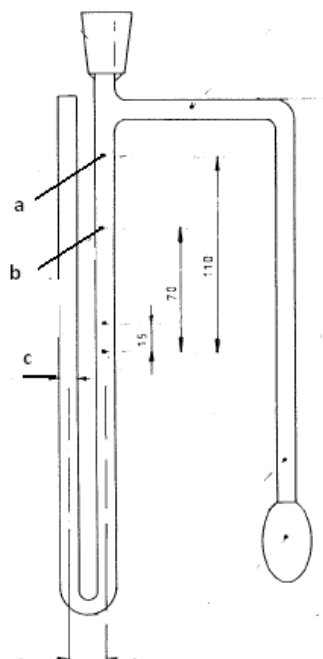


Figura 38: Permeabilímetro de Blaine
Fonte: Norma NP EN 196-6

A Superfície Específica é determinada pela seguinte expressão (equação 6):

$$S = \left(\frac{524,2 \times k \times t^2}{\rho} \right) (\text{cm}^2/\text{g}) \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

t – tempo medido (s)

k – constante do aparelho

ρ – massa volúmica (g/cm^3)

3.10 Ensaio para Determinação da Massa Volúmica do Filler

Este ensaio seguiu a metodologia da norma NP EN 1097-7 e foi realizado no CTCV.

Tomou-se uma amostra com uma massa mínima de 50 g antes da secagem que é realizada a $110 (\pm 5) ^\circ\text{C}$ até massa constante, seguindo-se o arrefecimento no exsicador durante pelo menos 90 min.

Verifica-se se na amostra existe a presença de grumos e se tal se confirmar, pulverizam-se e misturam-se com o auxílio de uma espátula.

Faz-se peneiração com lavagem do filler usando o peneiro de 0,125 mm. Reserva-se o material passado no peneiro.

Para a determinação da Massa Volúmica são utilizados três provetes separados, usando um picnómetro calibrado e um líquido de densidade conhecida. Realiza-se as pesagens, com uma precisão de 0,001g.

Pesa-se o picnómetro com tampa, limpo e seco (m_0). Preenche-se o picnómetro com 10 (± 1) g de filler da preparação de amostra e pesa-se novamente (m_1). Adiciona-se líquido suficiente para a amostra submergir completamente.

A adição do líquido é feita cuidadosamente para permitir a infiltração do filler no picnómetro.

Coloca-se a tampa no picnómetro que vai para o exsicador de vácuo e retira-se o ar com uma bomba de vácuo, durante 5 minutos, a menos de 3,0 kPa. Deixa-se o picnómetro no exsicador durante pelo menos 30 minutos.

Depois de restaurar a pressão do ar no exsicador, retira-se o picnómetro e enche-se com líquido. Coloca-se o picnómetro sem tampa em banho-maria a 25 ($\pm 0,1$)°C, de modo a que a parte superior esteja entre 2 a 3 mm acima do nível da água. Após 60 minutos coloca-se a tampa no picnómetro, provocando a que uma quantidade de líquido saia pelos capilares.

Seca-se a parte superior do capilar e remove-se o picnómetro do banho-maria. Resfria-se rapidamente o picnómetro na água fria, evitando a uma expansão do líquido para fora do capilar.

Seca-se cuidadosamente o exterior e pesa-se o picnómetro preenchido com a amostra e o líquido (m_2).

A Massa Volúmica das partículas do Filler (Mg/m^3) é calculada a partir da (equação 7):

$$\rho_f = \frac{m_1 - m_0}{v - \frac{m_2 - m_1}{\rho_l}} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

- m_0 é a massa do picnómetro com tampa vazia, em g.
- m_1 é a massa do picnómetro com o filler da amostra, em g.
- m_2 é a massa do picnómetro com o filler da amostra, coberto com líquido, em g.
- V é o volume do picnómetro, em mm.
- ρ_l é a massa volúmica do líquido a 25°C, em (Mg/m^3).
- ρ_f é a massa volúmica do filler a 25°C, em (Mg/m^3).

3.11 Ensaio para Determinação da Pozolanicidade.

A Pozolanicidade é a capacidade que alguns produtos têm de reagir com o hidróxido de cálcio libertado do cimento durante a fase de hidratação do betão, sendo obtida pela comparação de concentração de ião cálcio, expresso em óxido de cálcio, à temperatura ambiente e em presença da água, constituindo produtos que contém propriedades hidráulicas.

A Pozolanicidade pode ser avaliada por métodos directos (normalmente com o ensaio Chapelle modificado) ou por método indirecto (avaliação da resistência mecânica ao longo do tempo).

No presente estudo foi seguida a metodologia da Norma NP EN 196-5, utilizada para avaliar a pozzolanicidade dos cimentos. O ensaio foi realizado no CTCV.

Este ensaio tem como objectivo calcular as concentrações do ião hidroxilo e do ião cálcio (expresso em óxido de cálcio), com aproximação a 0,1 mmol/L, sendo o resultado expresso como a média após duas determinações.

A concentração do ião hidroxilo e do ião cálcio, expresso em óxido de cálcio, é representada num gráfico, considerando-se que o cimento satisfaz se o ponto se situar no lado inferior da curva (Figura 39).

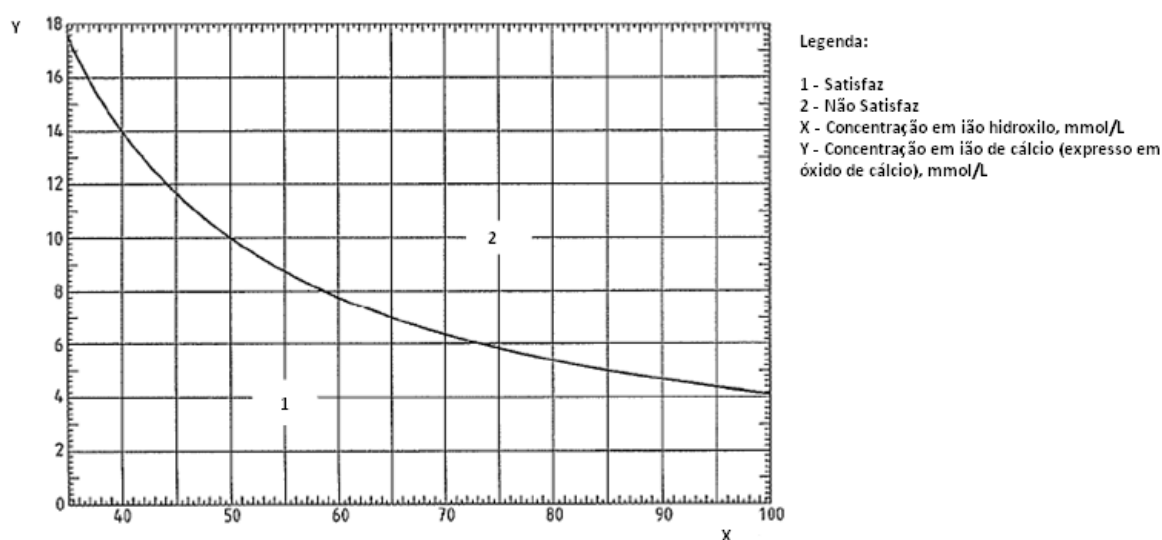


Figura 39: Diagrama para a determinação de pozzolanicidade

3.12 Determinação da temperatura e duração do tratamento térmico.

Inicialmente previa-se a realização de diversos ensaios de calcinação das amostras a temperaturas e tempos de exposição diferentes. O objectivo era obter, para esta matéria-prima específica, a temperatura e tempo de exposição ideais. Face ao elevado número de ensaios e realizar, decidiu-se, com base nos conhecimentos reportados por diversos autores na literatura

disponível, realizar apenas ensaios às temperaturas de 650°C e 750°C com um tempo de exposição de 30 minutos.

A verificação do estado de desidroxilação das amostras é obtida por *Differential Scanning Calorimetry*.

3.13 Ensaio para Determinação do Teor em Cloretos.

A determinação do Teor em Cloretos seguiu os procedimentos da norma NP EN 192-2 (Método de ensaio dos cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos). O ensaio foi realizado no CTCV. O método permite obter o teor total de cloretos e o resultado é expresso em ião cloreto (Cl⁻). O cimento é tratado com ácido nítrico diluído fervente para o decompor e para eliminar os sulfuretos. O cloreto dissolvido é precipitado utilizando um volume conhecido duma solução padrão de nitrato de prata. Depois da ebulição, o precipitado é lavado com ácido nítrico diluído e rejeitado. O filtrado e as águas de lavagem são arrefecidos abaixo de 25°C e o nitrato de prata residual é titulado com uma solução padrão de tiocianato de amónio, utilizando um sal de ferro (III) como indicador.

O teor de cloretos calcula-se, em percentagem, pela fórmula (equação 8):

$$Cl^- = 0,8865 \times \frac{(V_{18} - V_{17})}{V_{18} \times m_{26}} \quad \text{Equação 8}$$

onde:

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

V_{17} – é o volume da solução de tiocianato de amónio necessário para a titulação da solução de ensaio, em mm³;

V_{18} – é o volume da solução de tiocianato de amónio necessário para a titulação do branco, em mm³.

3.14 Ensaio para Determinação de Teor em Sulfatos.

A determinação do Teor em Sulfatos seguiu os procedimentos da norma NP EN 192-2 (Método de ensaio dos cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos). O ensaio foi realizado no CTCV.

Os iões de sulfato postos em solução por um ataque clorídrico do cimento são precipitados entre pH 1,0 e 1,5 por uma solução de cloreto de bário. A precipitação é realizada na ebulição.

A dosagem é em seguida efectuada por gravimetria e o ião sulfato expresso em SO₃.

O Teor de Sulfato (SO₃) em percentagem é calculado pela equação 9:

$$SO_3 = 34,3 \times \frac{m_{10}}{m_9}$$

Equação 9

Onde:

m_9 – é a massa da toma para ensaio de cimento, em g;

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

3.15 Ensaio para Determinação do Teor em Óxido de Cálcio Livre.

O método de referência para determinação do Teor em Óxido de Cálcio Livre nos cimentos e pozolanas é o descrito na norma NP EN 451-1:2006 (Métodos de ensaio das cinzas volantes. Parte 1). O ensaio foi realizado no CTCV.

Neste estudo o valor do Óxido de Cálcio Livre foi obtido por Espectrofotometria de Absorção Atômica (Chama).

3.16 Ensaio para Determinação do Valor do Azul-de-metileno.

O objectivo deste ensaio é quantificar a argila que amostra possui. Este ensaio foi realizado de acordo com a norma NP EN 933-9. O ensaio foi realizado no LCME.

Foram ensaiados os materiais PC50_7 e PC200_7.

Inicia-se o ensaio juntado água à amostra seca até se obter cerca de 200 g. Depois de pesada uma parte da amostra é colocada em estufa ventilada a 110°C durante 24 horas, com o objectivo de retirar a humidade à amostra.

O restante material é colocado num gobelé de vidro com capacidade próxima de 2 l. Juntou-se a amostra a 500 ml de água, pesou-se e colocou-se no agitador. Sobre o gobelé é colocada a bureta com a solução de Azul-de-Metileno (Figura 40).

Coloca-se a ventoinha cerca de 10 mm acima da base de gobelé. Liga-se o agitador, adiciona-se 5 ml de solução de azul-de-metileno à amostra com a água destilada e deixa-se agitar durante 5 minutos. Agita-se continuamente a 400 rotações por minuto durante o tempo de ensaio.



Figura 40: Agitador de ventoinhas com bureta

A cada minuto, até que apareça uma auréola, retira-se com o auxílio de uma vara de vidro, uma gota de suspensão e deposita-se num papel de filtro quantitativo e isento de cinzas (<0,010 %, 95 g/m², com espessura de 0,20 mm, uma velocidade de filtragem 75 segundos e tamanho dos poros de 8 microns). A auréola que se forma é constituída por uma zona central de material depositado com uma cor de azul-escuro, rodeada por uma zona húmida que ao estar saturada (positiva) é de cor azul claro. Para se verificar esse estado de saturação vão sendo colocadas gotas no papel de filtro com aumento da quantidade do corante até que a mancha permaneça visível durante 5 minutos (Figura 41).



Figura 41: Papel de filtro com o material depositado formando auréolas

O resultado é expresso em g de corante por kg de amostra testada sendo dado pela equação 10:

$$\mathbf{MB = \frac{V_1}{M_1} \times 10} \qquad \text{Equação 10}$$

Em que:

M_1 – É a massa do provete em g.

V_1 – É o volume total da solução corante injectada em ml.

4 Resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos finos argilosos da produção de areia granítica.

4.1 Introdução

Como já foi referido, a investigação conduzida neste estudo tem como objectivo conhecer os materiais finos argilosos resultantes da produção de areia granítica numa pedreira e as propriedades adquiridas após calcinação dos mesmos para obtenção de metacaulino.

Entendemos por bem iniciar esta análise com uma breve descrição geológica regional e dos mecanismos que conduziram à decomposição do granito.

Para o estudo das características da matéria-prima e do produto resultante após tratamento térmico, realizou-se uma série de ensaios.

Estes ensaios tem o objectivo de conhecer as propriedades físicas e químicas da matéria-prima produzida pelo centro industrial que designamos por produto tal e qual (PTQ), tendo sido realizados os seguintes ensaios:

- Análise Granulométrica por Peneiração Húmida;
- Análise Granulométrica de Difraccção de Raio Laser;
- Difraccção de Raios X;
- Calorimetria Diferencial de Varrimento e Termogravimetria

4.2 Geologia regional

As amostras para este estudo são provenientes da Pedreira “Bouça do Menino”, localizada na freguesia de Cervães, Concelho de Vila Verde (Figura 42).

O estudo do enquadramento geológico tem por base a notícia explicativa da folha 5-C de Barcelos, da Carta Geológica de Portugal (edição de 1969) à escala 1:50.000.

A região da pedreira de Cervães abrange terrenos de rochas magmáticas constituídas por formações geológicas correspondentes aos afloramentos graníticos não porfiróides de grão médio a grosseiro, predominantemente biotítico, conhecida por “mancha da Serra do Busto”, num festo que separa duas ribeiras afluentes do rio Cávado (Figura 43).



Figura 42: Mapa de Portugal e localização da pedra (europa-turismo.net)-(maps.google.pt, 2010;)

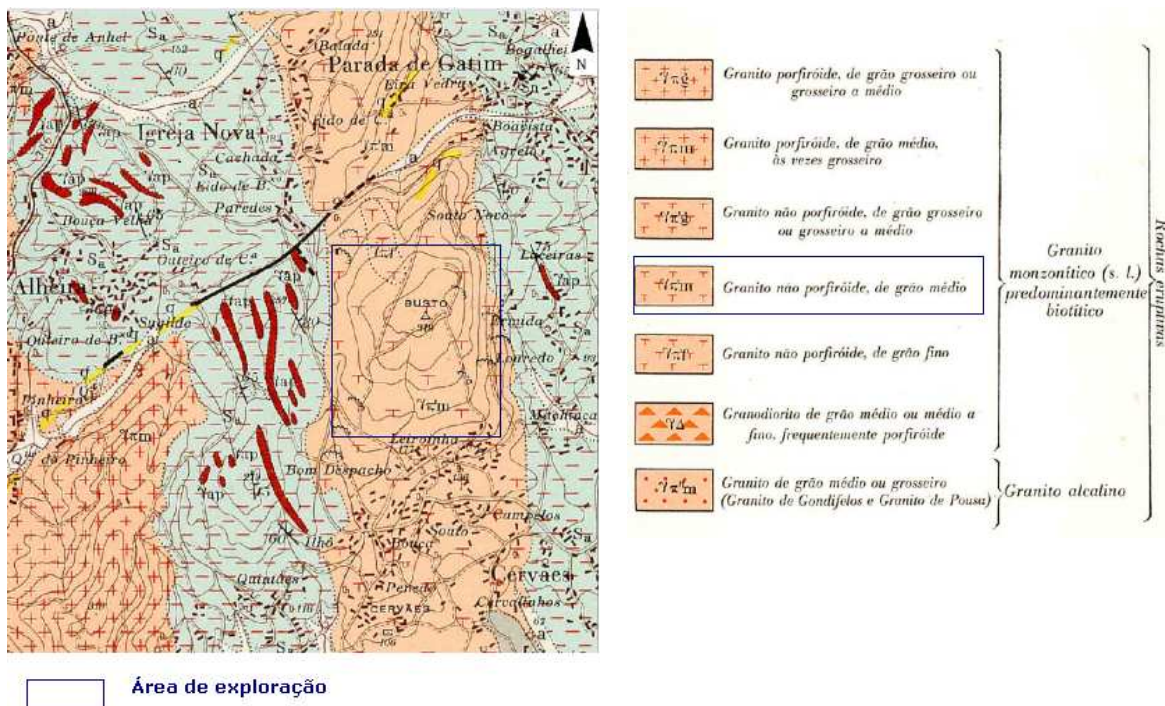


Figura 43: Carta Geológica de Portugal (Extracto da Carta Geológica de Portugal 5-C Barcelos, 1969)

A expressão cartográfica da referida mancha é a de um corpo geológico alongado segundo a orientação aproximadamente Norte-Sul (com mais de 10 km de afloramento contínuo para norte do Rio Cávado, e largura média bastante regular inferior a 2 km). Encontra-se encaixada

em terrenos metamórficos xistosos com numerosos veios e filões de quartzo e aplito-pegmatitos.

Fenomenologias geológicas regionais de importância significativa afectam esta mancha:

- A sul, e a cotas mais baixas, a cobertura por depósitos sedimentares plioquaternários areno-argilosas, claramente provenientes de desagregação meteórica desta mancha (depósitos de Ucha e Areias);
- A fracturação regional induzida pelo sistema de falhas N30E a N60E que atravessa diagonalmente o maciço;
- A proximidade aos maciços metamórficos envolventes, implicando contrastes de ductilidade com fracturação associada nos termos competentes, e eventuais vestígios de interacção geoquímica entre os granitos e o encaixante, como condicionantes da alteração e alterabilidade dos granitos.

Esta mancha contém duas micas, plagioclase muito alterada, de tipo oligoclase-andesina, com microclina escassa. O quartzo evidencia extinção ondulante, indicando fenómenos compressivos na altura da formação. A biotite tem halos pleocróicos e a apatite é frequente (C.Teixeira, et al., 1969).

O granito, durante milhões de anos esteve sujeito à sua decomposição, originando argilas residuais ou caulinos.

A caulinação ocorreu no ciclo de gliptogénese/sedimentação favorecendo a meteorização química, conseqüentemente ao produzir argila também ocorre a meteorização física, ou seja, os processos hidrotermais ou as condições climáticas anteriores e contemporâneas também favorecem ao processo de decomposição da rocha-mãe (Alves, et al., 2000).

O tipo de alteração e a natureza dos seus produtos é fortemente influenciado pelo clima e litologia. Os factores dominantes que controlam o modo como a meteorização evolui são a precipitação e a temperatura. Um maciço rochosos intensamente fracturado tende a alterar-se mais rapidamente que outro menos fracturado.

O solo residual proveniente da transformação por hidrólise da rocha granítica em saibro onde os feldspatos se transformam total ou parcialmente em argila depende grandemente das características herdadas da rocha mãe, principalmente no que respeita à mineralogia.

O granito da região onde foram recolhidas as amostras argilosas foi estudado com o auxílio do microscópico petrográfico tendo sido identificados os seguintes minerais constituintes: feldspato potássico, plagioclase, quartzo, moscovite, biotite, cerisite e clorite (Figura 44), sendo esta última mais evidente quando a rocha se encontra com sinais de meteorização.

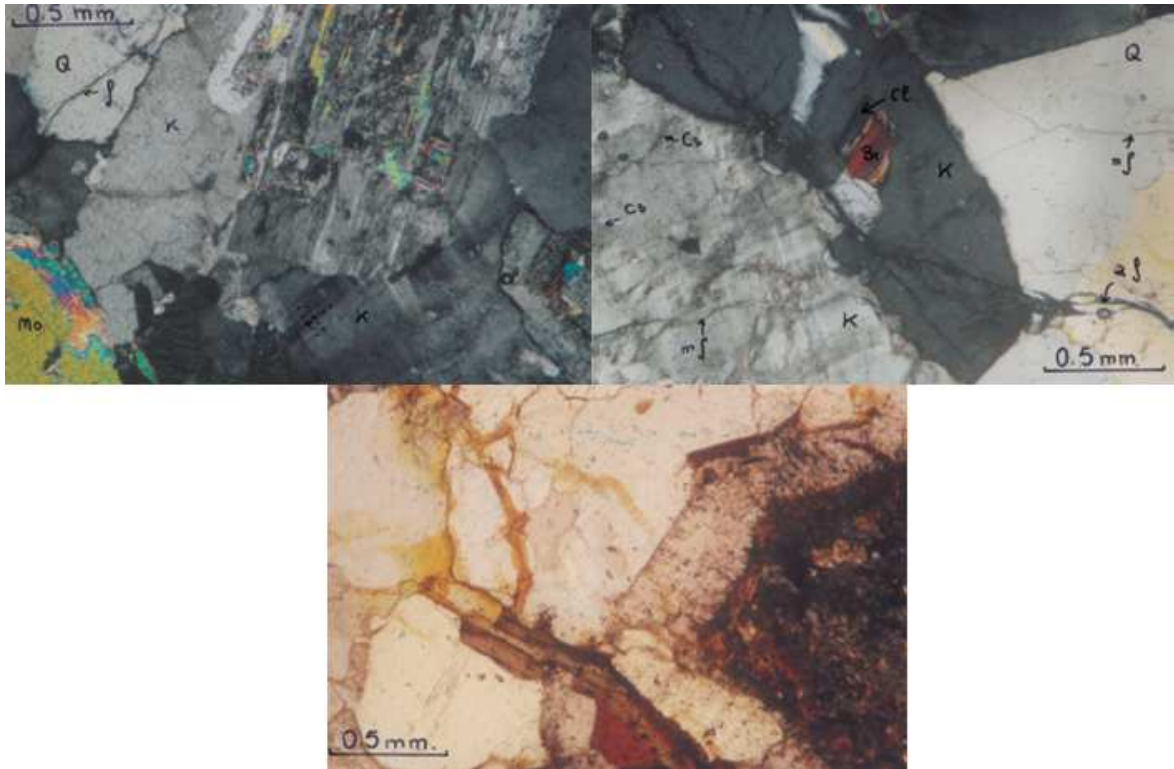


Figura 44: Identificação dos minerais constituintes: Felspato potássico (K), Quartzo (Q), Moscovite (Mo), Cerisite (Cs), Plagioclase (P), Biotite (Bt) e Clorite (Cl),

A amostra argilosa utilizada no estudo foi recolhida no depósito existente na pedreira. Trata-se do sub-produto residual do processamento de rocha para produção de areia por britagem e classificação com lavagem. A polpa resultante na fase de selecção e lavagem é tratada em espessador para clarificação e recuperação de água, constituindo as lamas o underflow do equipamento.

O caulino é pouco plástico, com alto nível de fusão e as suas partículas são grossas e de coloração mais clara que as argilas sedimentares. São constituídos por camadas justapostas de folhas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumina, na presença de átomos de oxigénio e grupos hidroxilos OH.

A argila é um silicato de alumínio hidratado, composto por alumínio (óxido de alumínio), sílica (óxido de silício) e água (prof2000.pt, 2010).

Na bacia do rio Cávado, as ocorrências de caulino estão relacionadas com bacias sedimentares Cenozóicas, resultantes da caulinização de materiais graníticos (Coelho, *et al.*, 2006).

4.3 Caracterização do produto.

Nesta fase o estudo debruçou-se sobre a caracterização do produto tal e qual (PTQ).

De modo a avaliar a granulometria do PTQ, realizou-se uma Análise Granulométrica por Peneiração Húmida e por Difracção de Raio Laser.

Para o conhecimento dos compostos cristalinos da amostra realizou-se o ensaio de Difracção de Raio X onde se evidenciam os picos característicos dos diferentes constituintes.

O ensaio DSC/TG foi realizado com o objectivo de verificar a influência da velocidade de aquecimento na desidroxilação.

4.3.1 Análise Granulométrica.

A granulometria do produto foi determinada como base na Norma LNEC E 239-1970 “Solos Análise Granulométrica por Peneiração Húmida”.

Estudou-se uma amostra do produto tal e qual (PTQ) de modo a conhecermos a constituição granulométrica proveniente da produção industrial.

Assim, pesaram-se 1.000 g de solo seco do produto tal e qual e de seguida realizou-se a peneiração com lavagem no peneiro de malha 2 mm. Da fracção passada naquele peneiro pesaram-se 100 g. Depois colocou-se a amostra no agitador mecânico de peneiração, durante 15 minutos. Os resultados obtidos estão representados no

Quadro 7.

A análise do

Quadro 7 e do Gráfico 5, permite constatar que o material passado no peneiro 50 é cerca de 97 % do total da amostra, concluindo-se que o produto tal e qual tem uma granulometria praticamente idêntica à do material que passa no peneiro 50. Cerca de 3% de material retido no peneiro 50 é constituído por partículas grossas de areia, resultante do processo industrial onde nem sempre é possível controlar devidamente as fugas nas superfícies de selecção dos crivos.

Nesta primeira análise verificou-se, desde logo, que a fracção de material passado no peneiro 50 era ainda demasiado grosseira e não iria ser a mais favorável para o estudo pretendido, pelo que se decidiu utilizar também uma granulometria mais fina constituída pelo produto passado no peneiro 200 e realizar ensaios a cada fracção para comparação dos resultados.

Quadro 7: Análise Granulométrica por Peneiração Húmida

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR PENEIRAÇÃO HÚMIDA				
Massa total da amostra (g)		$m_t =$	1000,00	
Massa retida no peneiro de malha 2,00 mm (n.º 10)		$m_{10} =$	17,00	
Massa passada no peneiro de malha 2,00 mm (n.º 10)		$m'_{10} =$	100,00	
Fracção retida no peneiro de malha 2,00 mm (n.º 10)				
Peneiros (mm)	Massa retida (g) (m_x)	% Retida ($N_x = (m_x/m_t) * 100$)	% Acumulada retida (N'_x)	% Acumulada que passa ($N''_x = 100 - N'_x$)
76,10				
50,80				
38,10				
25,40	0,00	0,0	0,0	100,0
19,00	0,00	0,0	0,0	100,0
9,51	1,35	0,1	0,1	99,9
4,76	1,80	0,2	0,3	99,7
2,00	17,00	1,7	2,0	98,0
<2,00	979,85			
TOTAL	1000,00			
Fracção passada no peneiro de malha 2,00 mm (n.º 10)				
Massa da amostra a ensaiar (g)		$N'_{10} = (m'_{10}/m_t) * 100 (\%) =$		
$m_a = 100$		<u>10,0</u>		
Peneiros (mm)	Massa retida (g) (m_x)	% Retida (Total) ($N_x = (m_x/m_a) * N''_{10}$)	% Acumulada retida (Total) (N'_x)	% Acumulada que passa (Total) ($N''_x = 100 - N'_x$)
0,850	2,57	0,3	2,3	97,7
0,425	3,23	0,3	2,6	97,4
0,250	6,38	0,6	3,2	96,8
0,106	31,75	3,2	6,4	93,6
0,075	4,18	0,4	6,8	93,2
<0,075	51,89			
TOTAL	100,00			

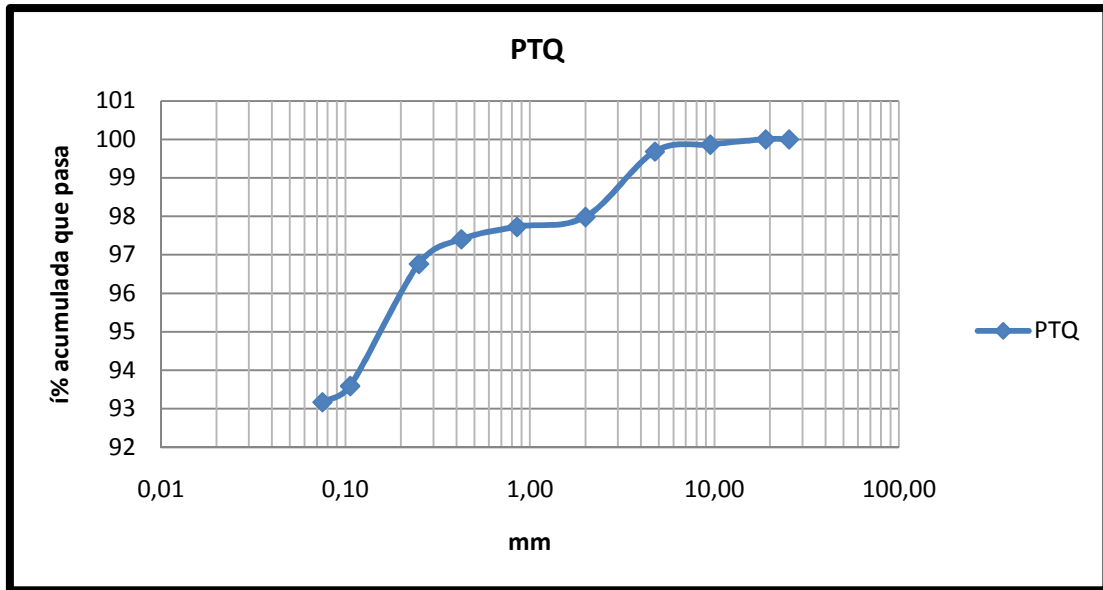


Gráfico 5: Curva granulométrica da amostra PTQ

4.3.2 Ensaio de Difracção de Raio X

Método da Amostra Total em Pó

No Método da Amostra Total em Pó utiliza-se todo o conteúdo de uma amostra representativa, procurando identificar os seus constituintes.

Na Figura 45, está representado o gráfico do ensaio à amostra PTQ, onde se podem observar os compostos cristalinos qualitativamente.

Neste diafractograma a identificação dos diferentes minerais constituintes permite confirmar a existência dos minerais da rocha que deu origem à amostra (descrito na geologia regional).

Os picos com mais intensidade estão relacionados com o quartzo, a ilite e moscovite, a moscovite e o feldspato, enquanto os de menor intensidade e com importância para este estudo são a clorite e a caulinite.

O pico da ilite e moscovite encontra-se a $2\theta = 9,7^\circ$ e do quartzo em $2\theta = 26,6^\circ$. A moscovite tem um pico de menor intensidade do que os elementos cristalinos anteriores em $2\theta = 27,9^\circ$ e para o feldspato o pico encontra-se em $2\theta = 27,5^\circ$. Em picos de pequena intensidade identifica-se a caulinite em $2\theta = 35,2^\circ$ e o pico da clorite encontra-se no $2\theta = 54,8^\circ$.

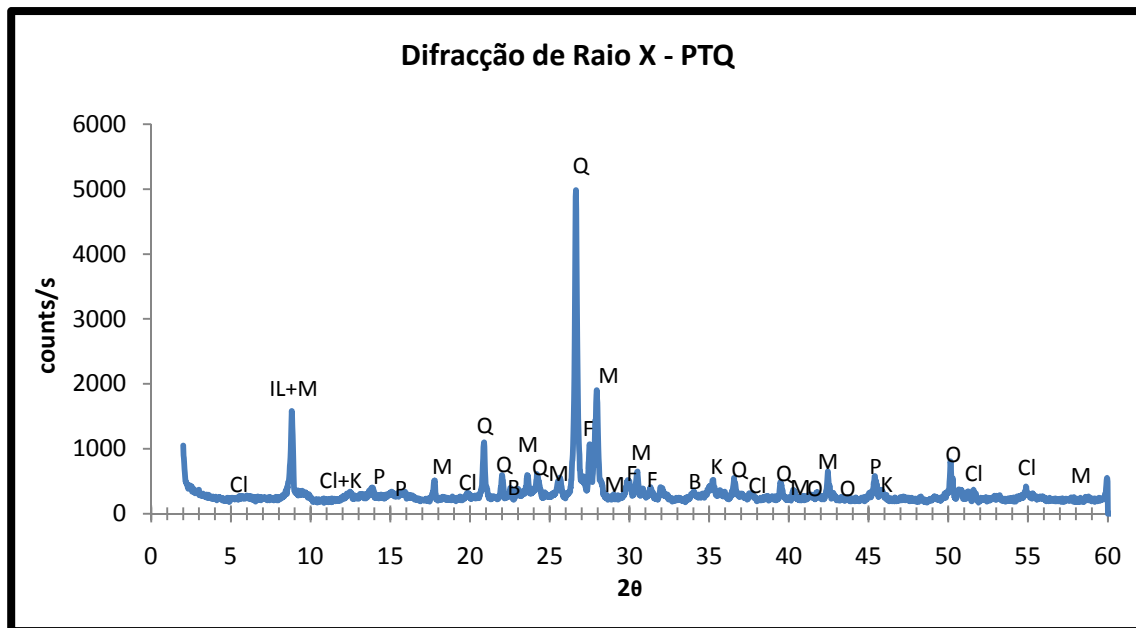


Figura 45: Minerais identificados pelo Método da Amostra Total em Pó do PTQ. (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Muscovite; (Q) – Quartzo; (B) – Biotite; (F) – Feldspato; (O) – Ortoclase.

Método das Lâminas Sedimentadas

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

A Figura 46 e a Figura 47 apresentam os difractogramas relativos ao ensaio das Lâminas Sedimentadas da amostra PTQ. A Figura 46 está representada até ao $2\theta = 30^\circ$, enquanto a Figura 47 está representada até $2\theta = 15^\circ$. A análise até $2\theta = 15^\circ$ revela-se mais adequada para uma análise detalhada dos componentes argilosos. Neste caso, a clorite e a caulinite evidenciam-se com maior intensidade conforme esperado para este tipo de análise. O maior pico de intensidade verifica-se a $2\theta = 12,5^\circ$.

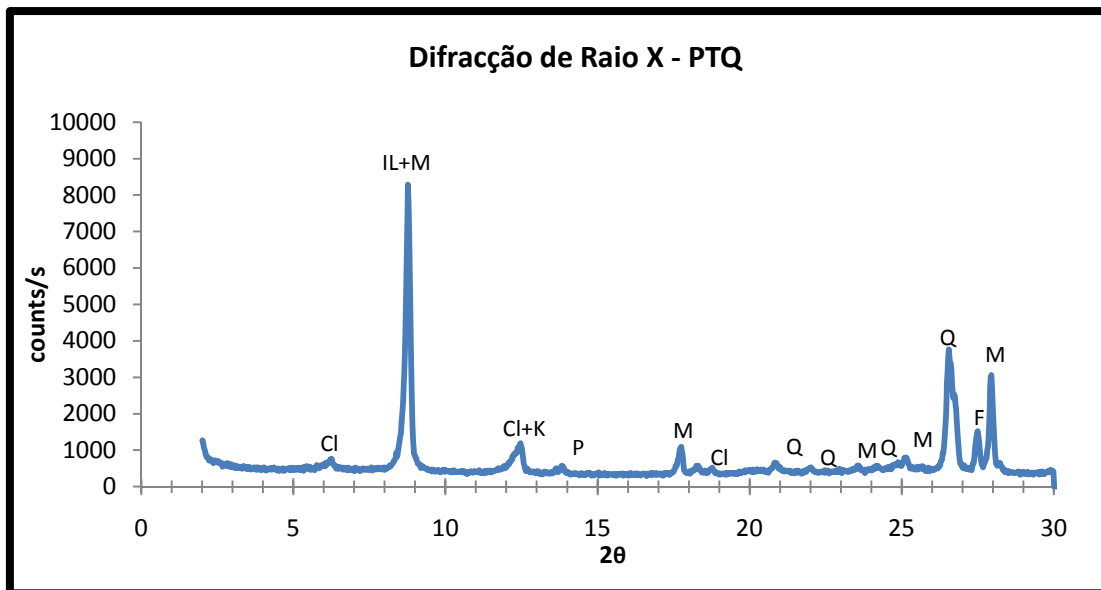


Figura 46: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PTQ (até $2\theta = 30^\circ$).
 (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzzo; (F) – Feldspato.

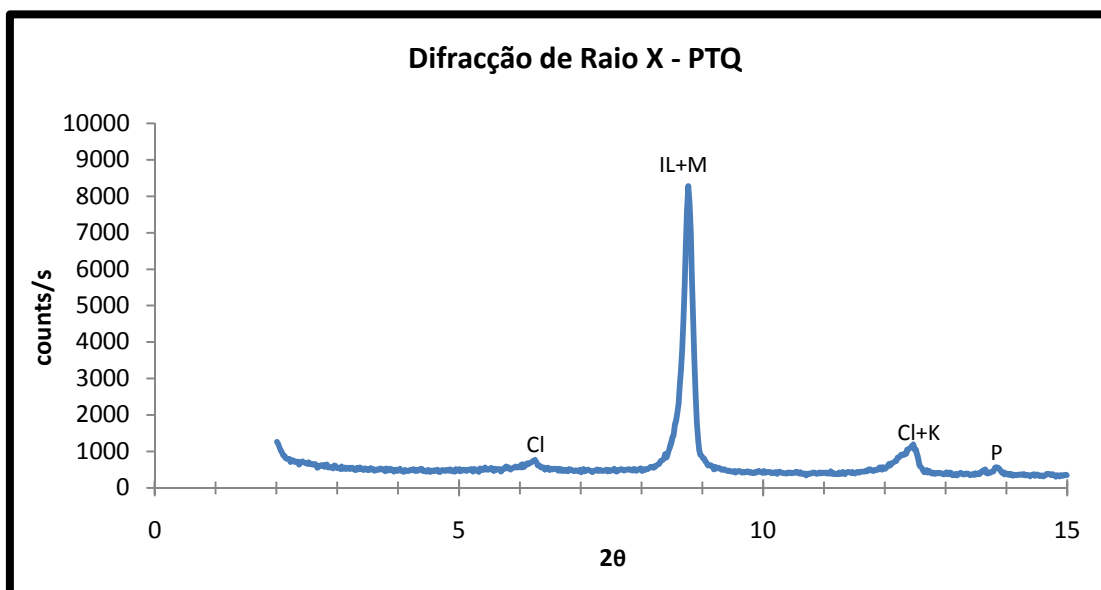


Figura 47: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PTQ (até $2\theta = 15^\circ$).
 (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite.

Na Figura 48 está representado o resultado da Difração de Raio X da amostra PTQ da Lâmina Sedimentada depois de tratada com glicol e na Figura 49 está representado o resultado da Difração de Raio X da Lâmina Sedimentada para a amostra PTQ aquecida a 550°C .

A amostra PTQ quando tratada com glicol, confirma a presença dos minerais clorite e caulinite e mantém a presença da ilite e moscovite e da plagioclase.

Por seu lado, na amostra aquecida a 550°C deixou de ser identificada a presença de clorite e caulinite.

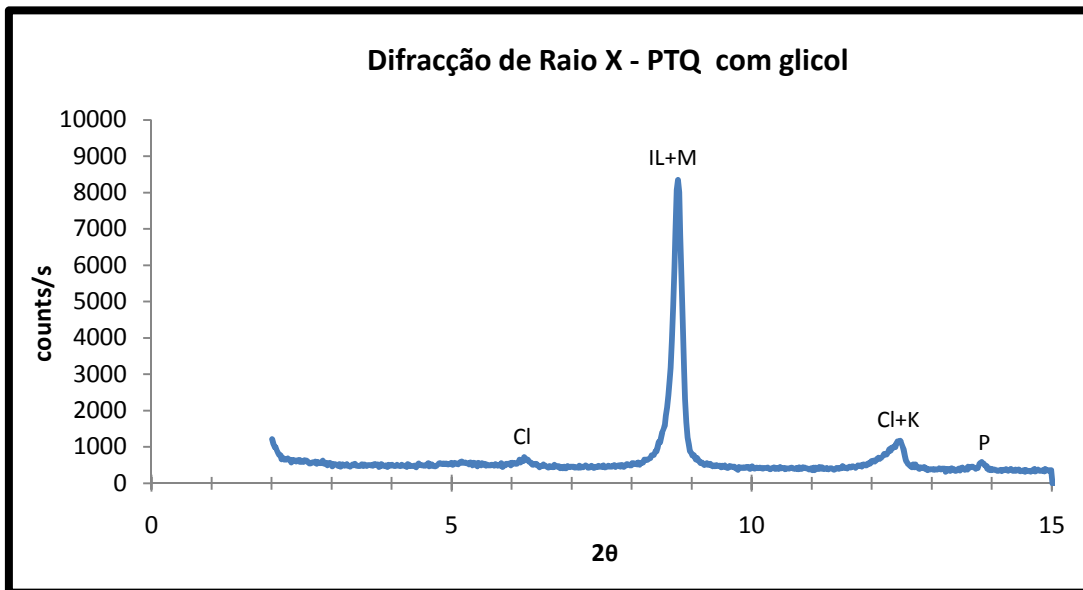


Figura 48: Minerais identificados pelo Método de Lâminas Sedimentadas na amostra PTQ com glicol. (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite), (M) – Moscovite.

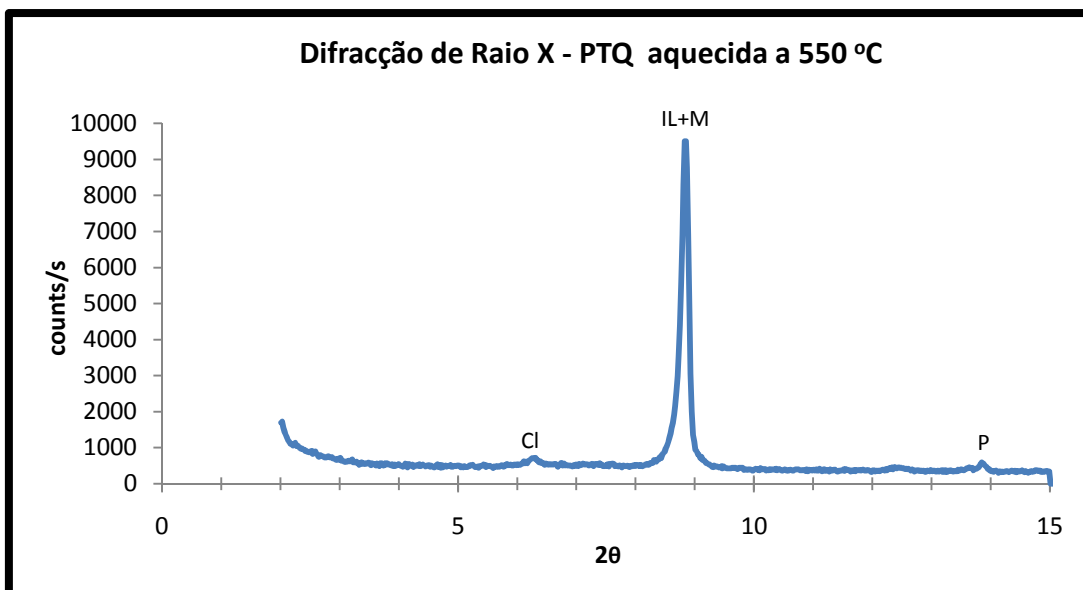


Figura 49: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PTQ aquecido a 550°C. (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase(Albite), (M) – Moscovite.

4.3.3 Análise Granulométrica por Difracção de Raio Laser (DRL)

Na determinação da granulometria por Difracção de Raios Laser, foram realizados 3 ensaios para a amostra PTQ, concluindo-se que as curvas são homogêneas. As Figura 50 e 51 apresentam a curva obtida pela média dos três ensaios.

De acordo com os resultados, a amostra PTQ possui um diâmetro mínimo (D_{10}) com cerca de 9,906 μm , o diâmetro médio (D_{50}) com cerca de 95,49 μm e o diâmetro máximo (D_{90}) com cerca de 366,6 μm .

Como a amostra foi preparada para o ensaio com um corte a 2 mm, na realidade o diâmetro máximo da amostra é equivalente ao valor encontrado na análise granulométrica do PTQ.

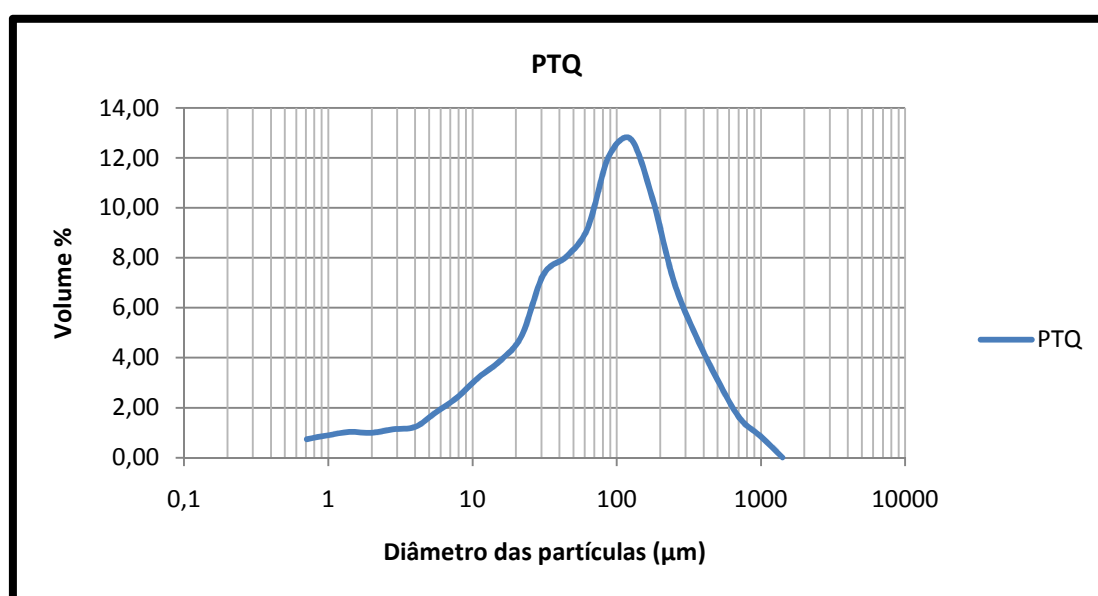


Figura 50: Resultados da Análise Granulométrica por DRL da amostra PTQ

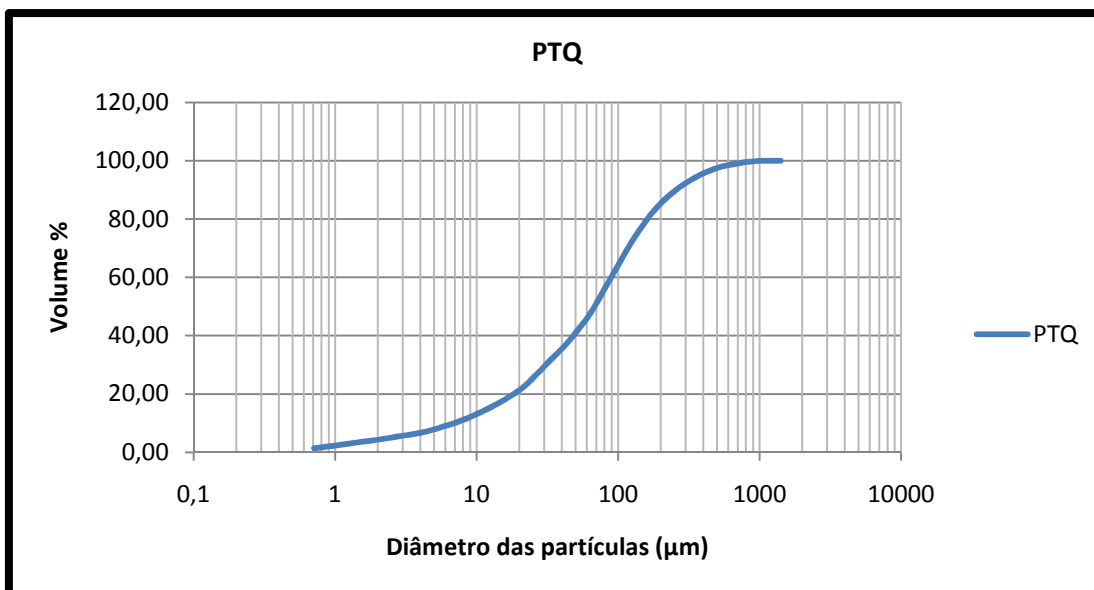


Figura 51: Resultados da Análise Granulométrica por DRL da amostra PTQ (volume acumulado)

4.3.4 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

As Figura 52, 53, 54 e 55 apresentam os termogramas da amostra PTQ com taxas de aquecimento de (10m/s, 20 m/s, 30 m/s e 40 m/s), respectivamente. São apresentados as curvas DSC e TG.

A Figura 52 apresenta uma análise térmica da amostra (PTQ) entre 50°C e 1.000°C. No DSC pode-se observar um pico endotérmico de desidroxilação da caulinite, localizado a 556°C.

A análise à curva TG permite concluir que existe uma perda de massa de 2 %. Este valor relativamente baixo de perda de massa, quando comparado com estudos do mesmo tipo realizados com amostras de caulino, terá ficado a dever-se à baixa percentagem de caulinite contida na amostra e ao elevado teor de sílica.

O mesmo se verifica com a taxa de aquecimento de 20°C/min, conforme se pode comprovar através da Figura 53.

Quanto à análise da curva TG verifica-se uma perda de massa de cerca de 2,4 %.

Em todas as curvas DSC verifica-se um pico endotérmico próximo dos 253°C, o qual parece estar relacionado com o tipo de polímero utilizado no processo de fabrico.

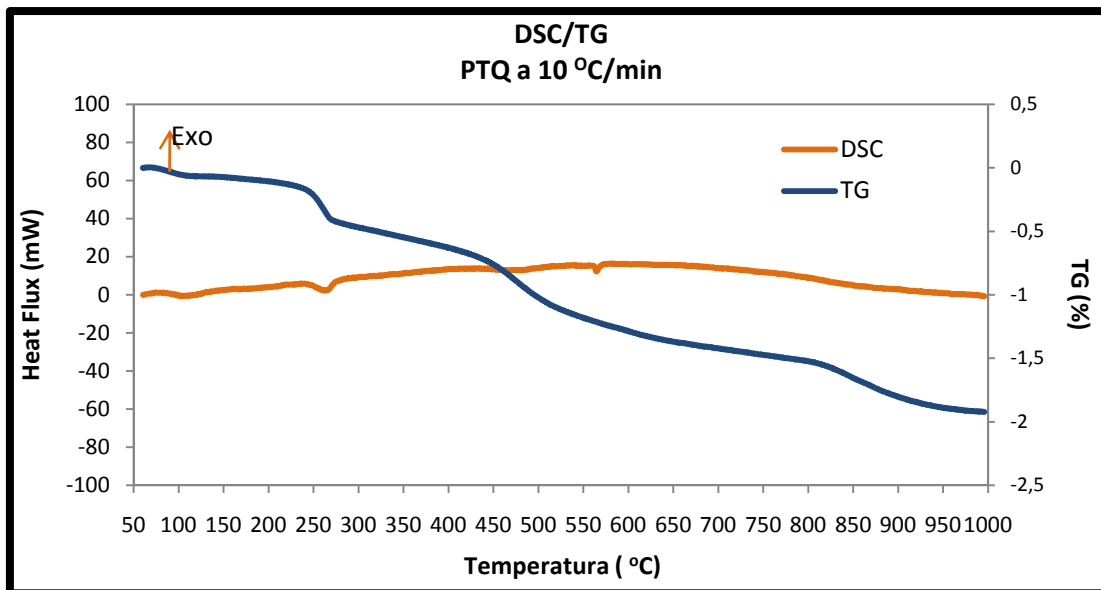


Figura 52: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra PTQ com uma velocidade a 10°C/min

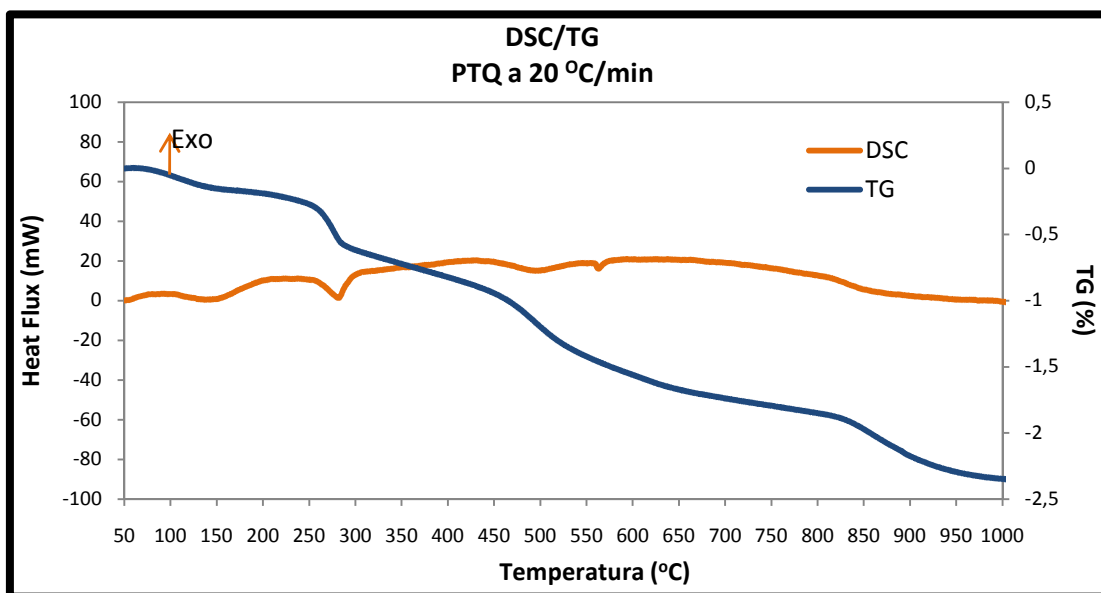


Figura 53: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra PTQ com uma velocidade a 20°C/min

A Figura 54 e a Figura 55 apresentam os termogramas referentes a amostra PTQ com uma taxa de aquecimento de 30°C/min e 40°C/min, respectivamente, observando-se que embora as taxas sejam superiores às anteriores não se verificam reacções diferentes nem significativas em relação às taxas mais baixas para análise da curva DSC.

Para uma taxa de aquecimento de 30°C/min, observa-se uma perda de massa de 2,4 %, enquanto para a taxa de aquecimento de 40°C/min observa-se uma perda de massa de 1,9%.

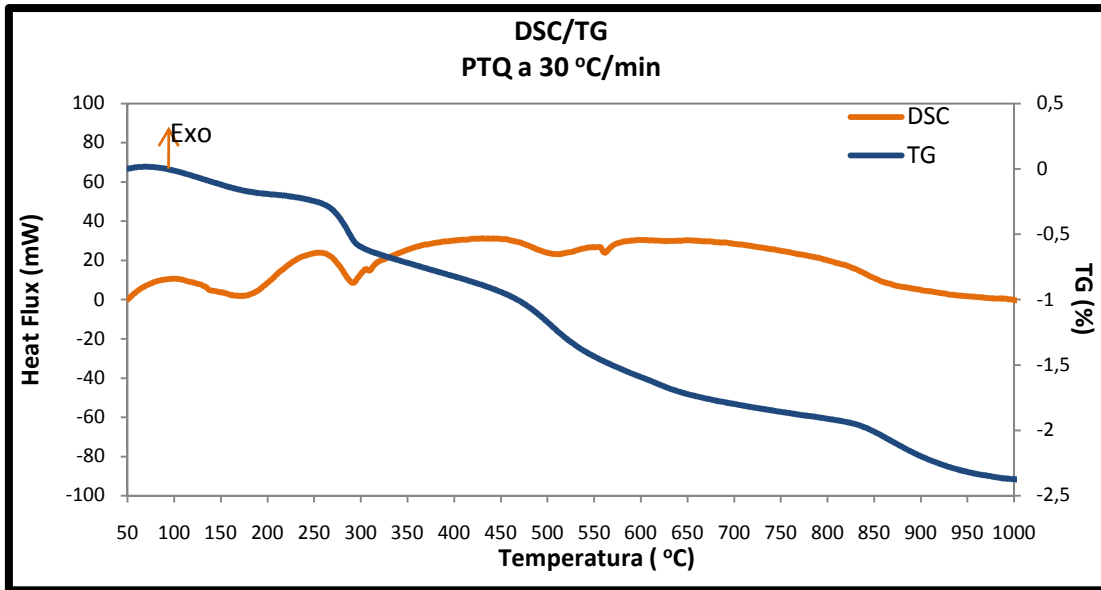


Figura 54: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra PTQ com uma velocidade a 30°C/min

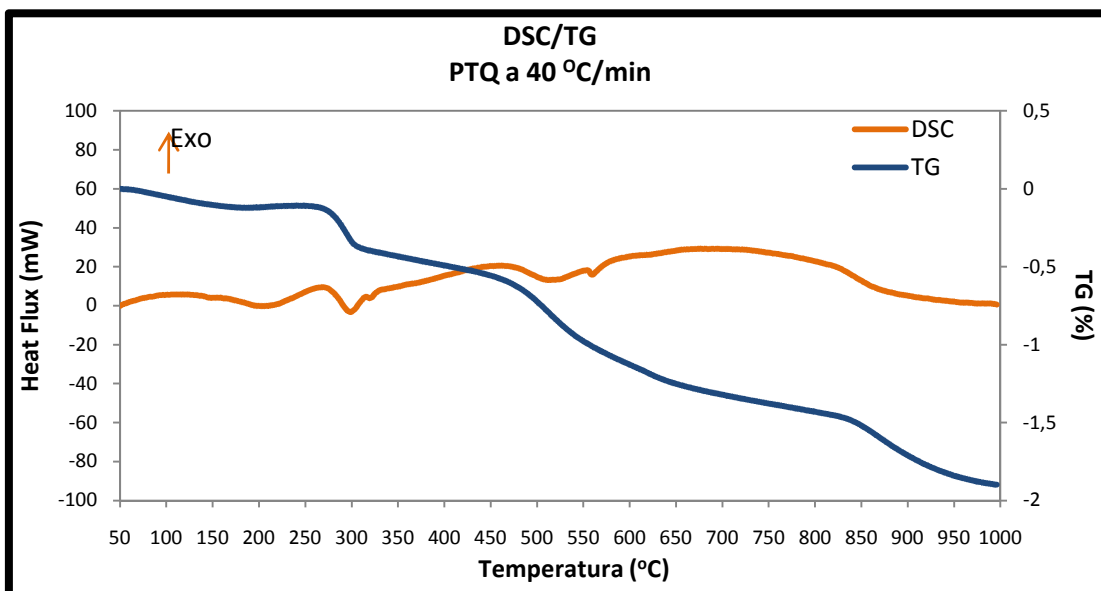


Figura 55: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra PTQ com uma velocidade a 40°C/min

Verifica-se que para este ensaio um estudo mais adequado seria com a taxa de aquecimento de 20 ou 30 °C/min, devido a um melhor estudo da velocidade de desidroxilação.

4.4 Condições de calcinação da matéria-prima

O segundo grupo de ensaios tem o objectivo de conhecer as propriedades físicas e químicas da matéria-prima depois de seleccionada em dois lotes de diferente dimensão máxima e estudo das condições de calcinação. Foi constituído um lote de dimensão máxima de 0,297 mm (P50) e

outro lote de dimensão máxima de 0, 075 mm (P200) sobre os quais se realizaram os seguintes ensaios:

- O ensaio de Difracção de Raio X com o objectivo de caracterizar os elementos cristalinos.
- A determinação Granulométrica por Difracção de Raio Laser.
- O ensaio de Fluorescência de Raio X para quantificar e qualificar os minerais presentes na amostra e permitir comparar estes dois métodos de avaliação.
- O ensaio de DSC/TG para determinação da temperatura de desidroxilação e perda de massa da amostra nesta fase. O ensaio DSC/TG foi realizado apenas na amostra P200.
- O ensaio da Perda ao Fogo para determinação da perda de massa por calcinação.

4.4.1 Ensaio de Difracção de Raio X

Produto P50

A Figura 56 apresenta o difractograma do Método da Amostra Total em Pó para o P50, onde se identificam os elementos cristalinos presentes.

Uma primeira conclusão, aliás esperada, é a semelhança verificada entre a análise ao produto PTQ e ao produto P50, já que única diferença física entre os dois é a presença de algumas partículas de maior dimensão resultantes da ineficácia do processo de selecção da instalação industrial.

Os picos de maior intensidade da illite e moscovite, e do quartzo encontram-se a $2\theta = 8,7^\circ$ e a $2\theta = 26,6^\circ$, respectivamente. A moscovite tem um pico de menor intensidade do que os elementos cristalinos dos ensaios anteriores em $2\theta = 28,2^\circ$ e para o feldspato o pico encontra-se em $2\theta = 27,5^\circ$. Os picos com menor intensidade são correspondentes à caulinite e à clorite em $2\theta = 35,2^\circ$ e $2\theta = 54,8^\circ$, respectivamente.

Nesta amostra verifica-se a existência de uma maior quantidade de micas. Estes minerais diminuem as fases de transformação do caulino, sendo esta uma das razões pelo qual a amostra P50 poderá não se adequar ao objectivo traçado no início deste trabalho, determinar as propriedades pozolânicas do produto.

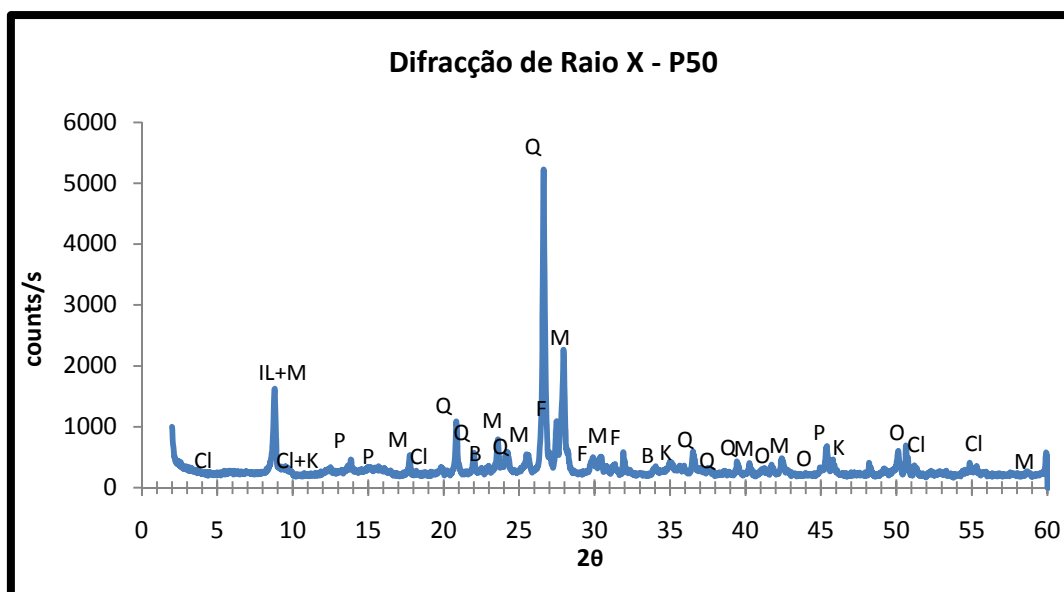


Figura 56: Minerais identificados pelo Método da Amostra Total em Pó do P50. (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (B) – Biotite; (F) – Feldspato; (O) – Ortoclase.

Nas Figura 57 e 58, apresentam-se os gráficos da Difração de Raio X pelo Método das Lâminas Sedimentadas para a amostra P50. Verifica-se que, com exceção da biotite, os elementos cristalinos detectados são os mesmos da amostra PTQ. Como era de esperar com este método de ensaio, a clorite e a caulinite estão mais evidenciadas que no Método da Amostra Total em Pó.

Na Figura 57, observa-se que o pico com maior intensidade é o da ilite e moscovite, os vários picos de intensidade do quartzo diminuíram em relação ao ensaio com a amostra em pó.

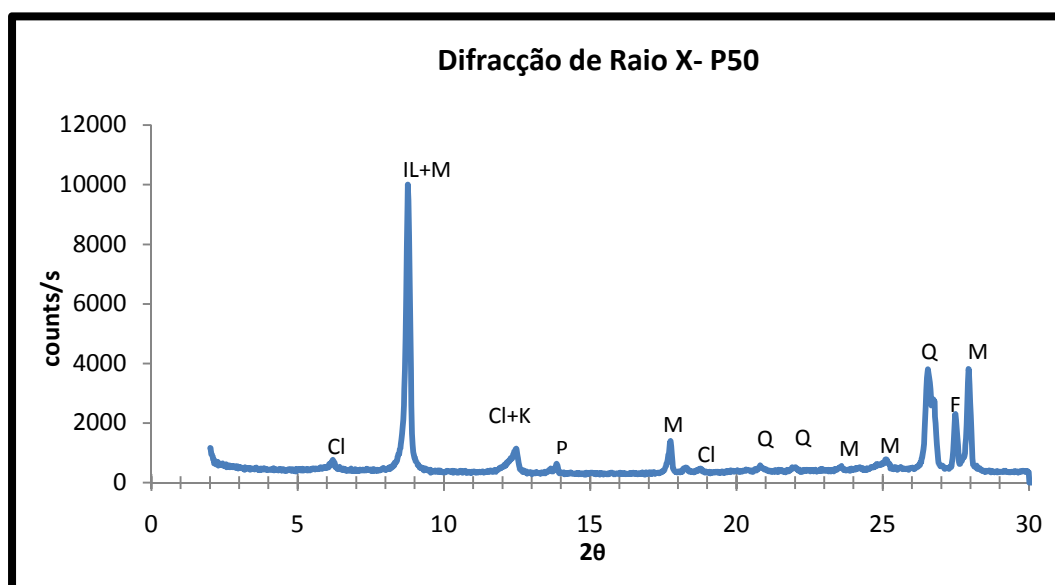


Figura 57: Minerais identificados pelo Método da Lâminas Sedimentadas para amostra P50 (até $2\theta = 30^\circ$). (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (F) – Feldspato.

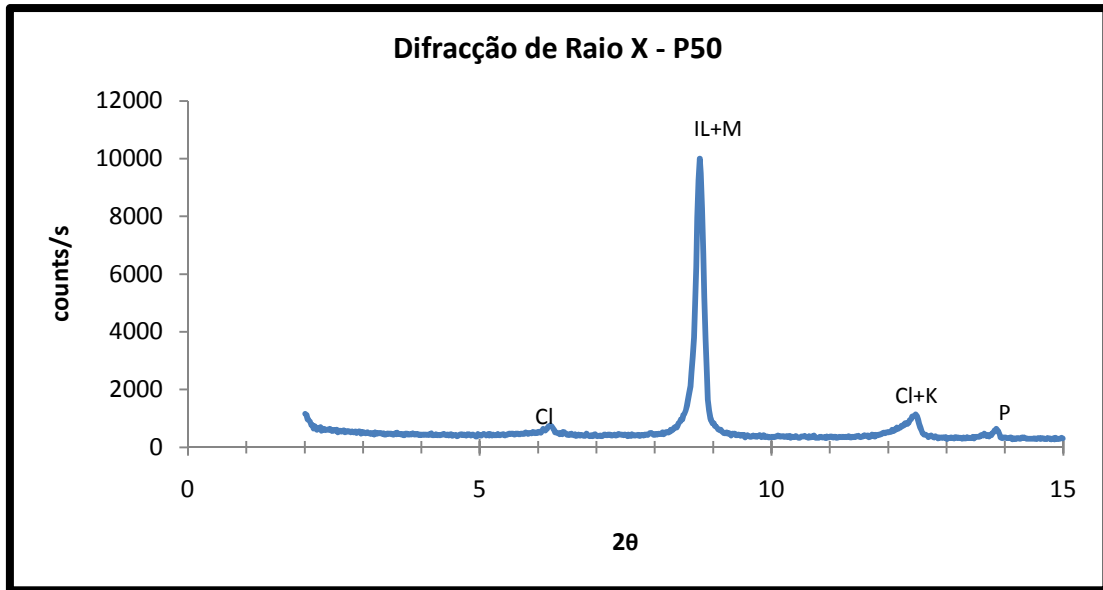


Figura 58: Minerais identificados pelo Método da Lâminas Sedimentadas para amostra P50 (até $2\theta = 15^\circ$). (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite.

No difractograma da Figura 59, relativo ao ensaio por Lâmina Sedimentada tratada com glicol, não é observável qualquer alteração significativa em relação aos difractogramas anteriores.

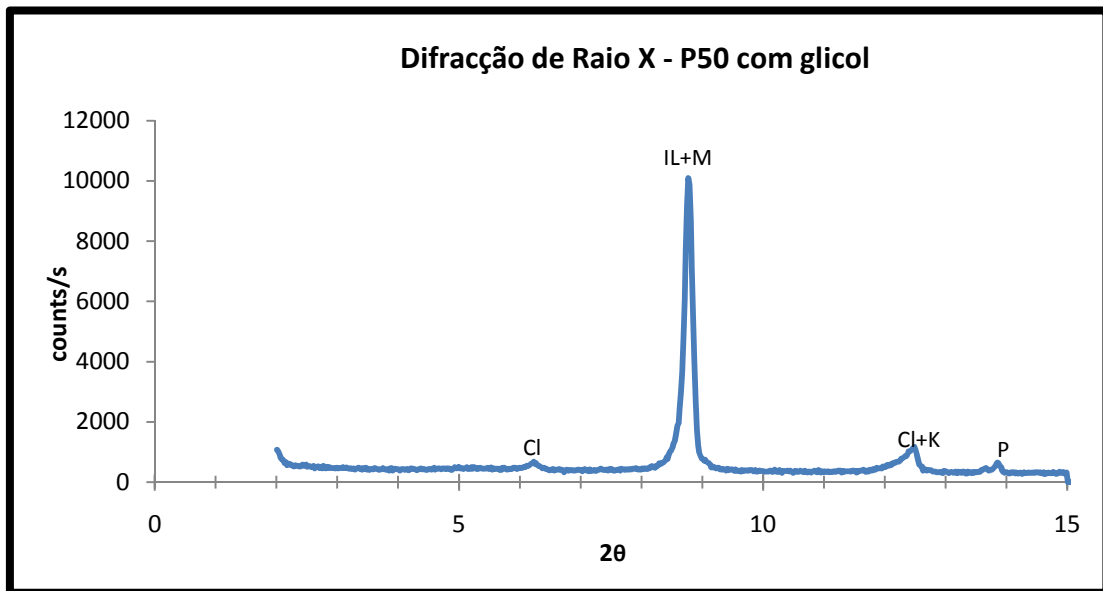


Figura 59: Minerais identificados pelo Método da Lâminas Sedimentadas para amostra P50 com glicol. (Cl) - Clorite; (IL) – Illite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite.

Por seu lado, a mesma amostra P50 quando submetida a uma temperatura de 550°C perde o pico de clorite e da caulinite situado a $2\theta = 12,5^\circ$ (Figura 60), tal como verificado na amostra PTQ.

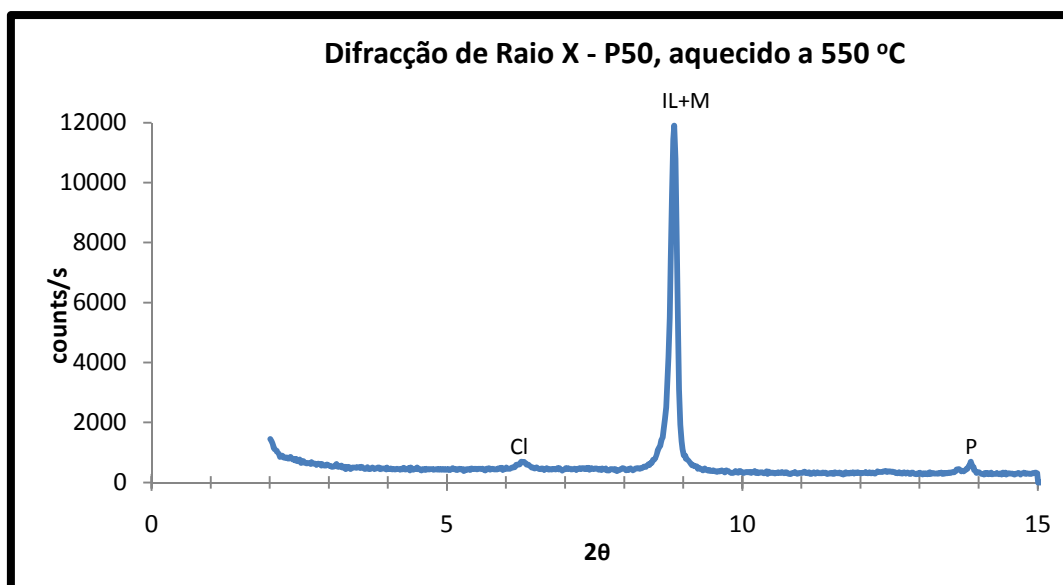


Figura 60: Minerais identificados pelo Método da Lâminas Sedimentares para amostra P50 aquecido a 550°C. (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite.

Produto P200

A Figura 61 apresenta o difractograma da amostra P200, que quando comparado com os difractogramas da amostra P50 verifica-se o maior realce de alguns elementos cristalinos, nomeadamente o aumento dos picos da clorite ($2\theta = 54,8^\circ$), da caulinite ($2\theta = 35,2^\circ$) e do pico da ilite e moscovite ($2\theta = 8,77^\circ$). O quartzo apresenta uma ligeira diminuição de intensidade, com um pico máximo de $2\theta = 26,6^\circ$, enquanto os restantes elementos têm um comportamento irregular.

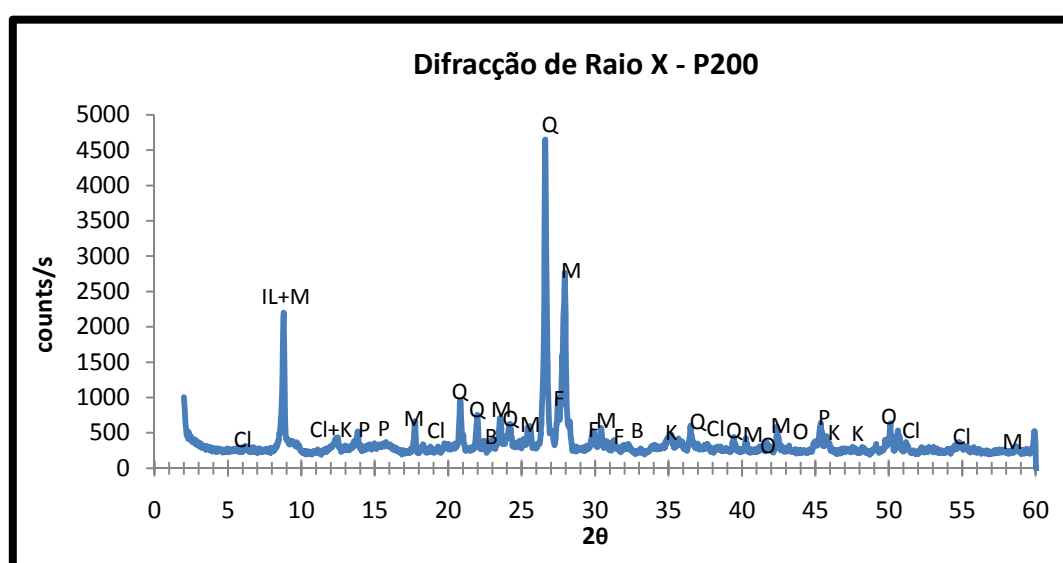


Figura 61: Minerais identificados pelo Método da Amostra Total em pó da amostra P200. (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (B) – Biotite; (F) – Feldspato; (O) – Ortoclase.

Na Figura 62 e na Figura 63 estão apresentados os difractogramas da amostra P200 pelo método das Lâminas Sedimentadas.

Nestes difractogramas consegue-se observar com mais nitidez os picos de alguns elementos cristalinos, verificando-se com clareza a presença da clorite ($2\theta = 5,75^\circ$) e da caulinite ($2\theta = 19,79^\circ$). Os picos de maior intensidade são da ilite e moscovite ($2\theta = 8,77^\circ$), do quartzo ($2\theta = 26,55^\circ$), da moscovite ($2\theta = 27,91^\circ$) e do feldspato ($2\theta = 27,43^\circ$).

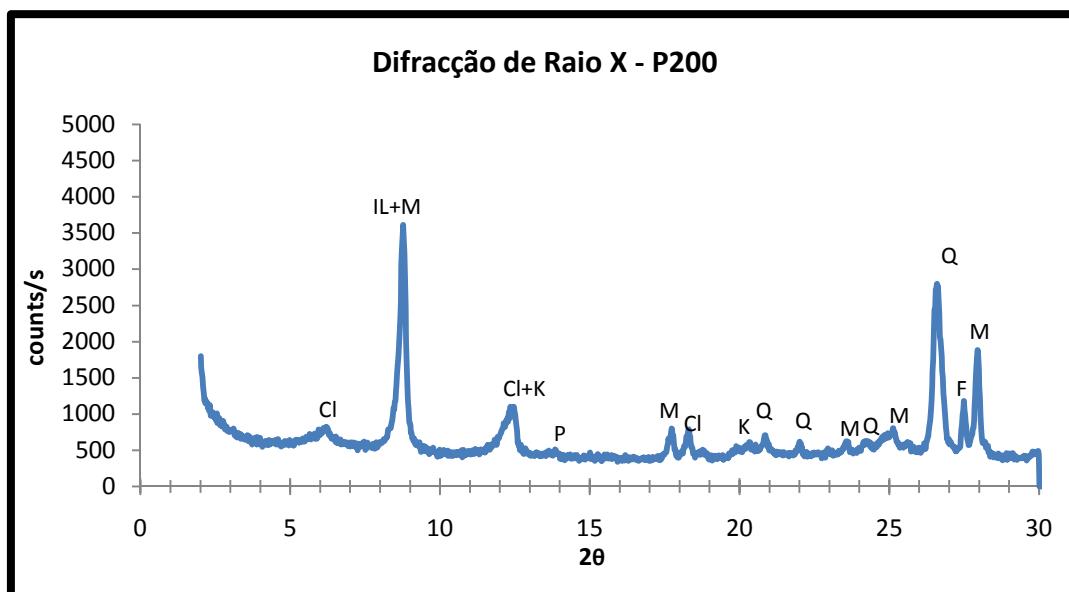


Figura 62: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra P200 (até $2\theta=30^\circ$).
(Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (F) – Feldspato.

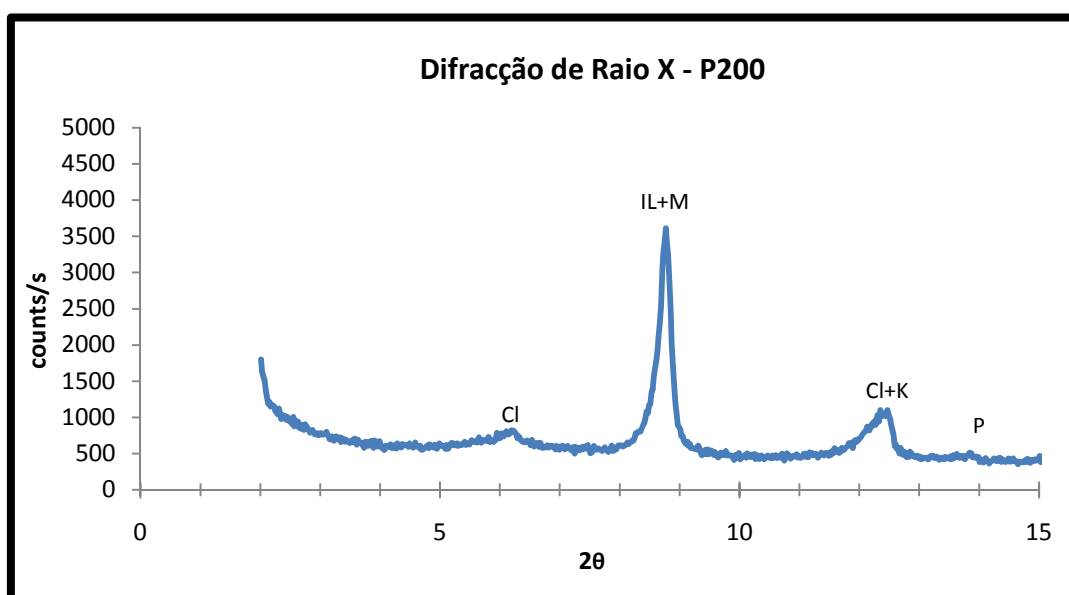


Figura 63: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra P200 (até $2\theta = 15^\circ$).
(Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (K) – Caulinite; (P) – Plagioclase(Albite); (M) – Moscovite.

O difractograma da Figura 64, resultado da análise pelo método das Lâminas Sedimentadas com glicol, evidenciam a presença da clorite, caulinite, illite e moscovite, e da plagioclase, sem que contudo sejam observadas outras indicações importantes.

Por seu lado, a figura 65, resultado da análise de Lâmina Sedimentada aquecida a 550°C, evidencia o desaparecimento da clorite e caulinite, mantendo contudo o pico da clorite a $2\theta = 6,2^\circ$. Tal como já era de esperar os restantes os elementos cristalinos não têm muita representatividade.

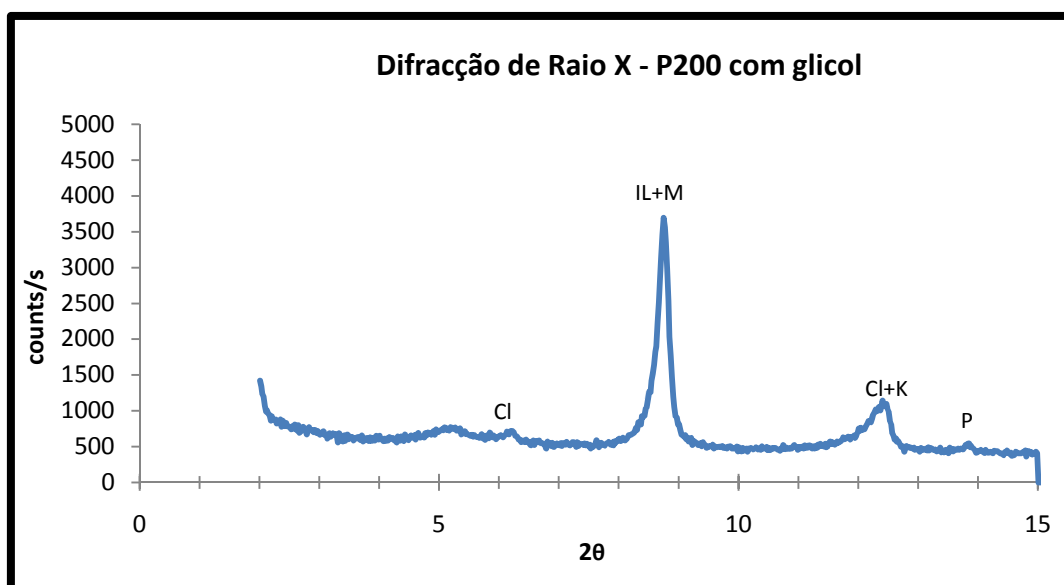


Figura 64: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra P200 com glicol. (Cl) - Clorite; (IL) - Illite; (K) - Caulinite; (P) - Plagioclase(Albite); (M) - Moscovite.

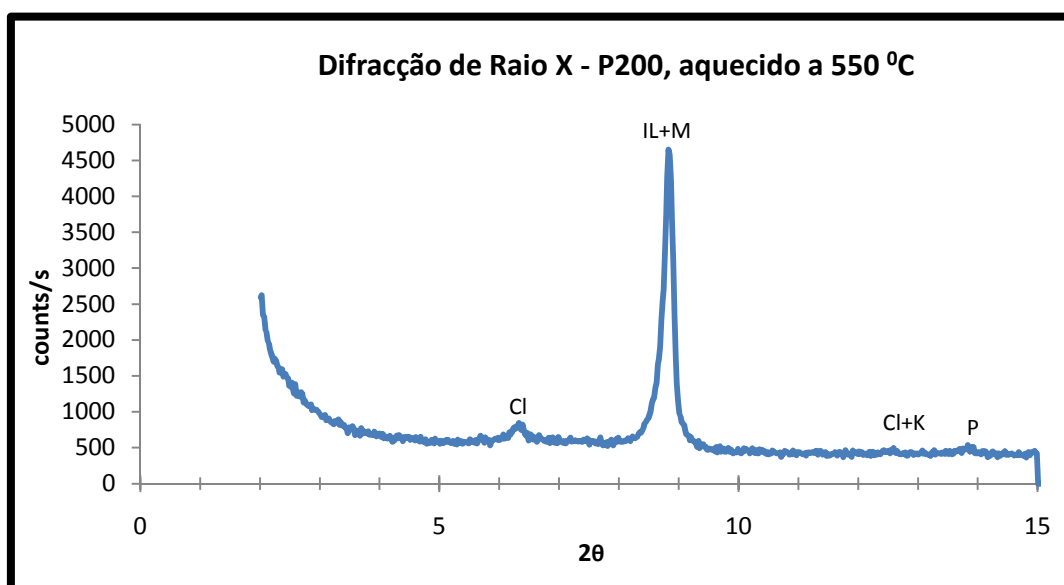


Figura 65: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra P200 aquecida a 550°C. (Cl) - Clorite; (IL) - Illite; (K) - Caulinite; (P) - Plagioclase(Albite); (M) - Moscovite.

4.4.2 Análise Granulométrica por Difracção de Raio Laser

Produto P50

Para verificar o comportamento da distribuição das partículas no produto P50 sem calcinação, realizaram-se 3 ensaios sobre uma amostra, sendo a curva média representada na Figura 66 e Figura 67.

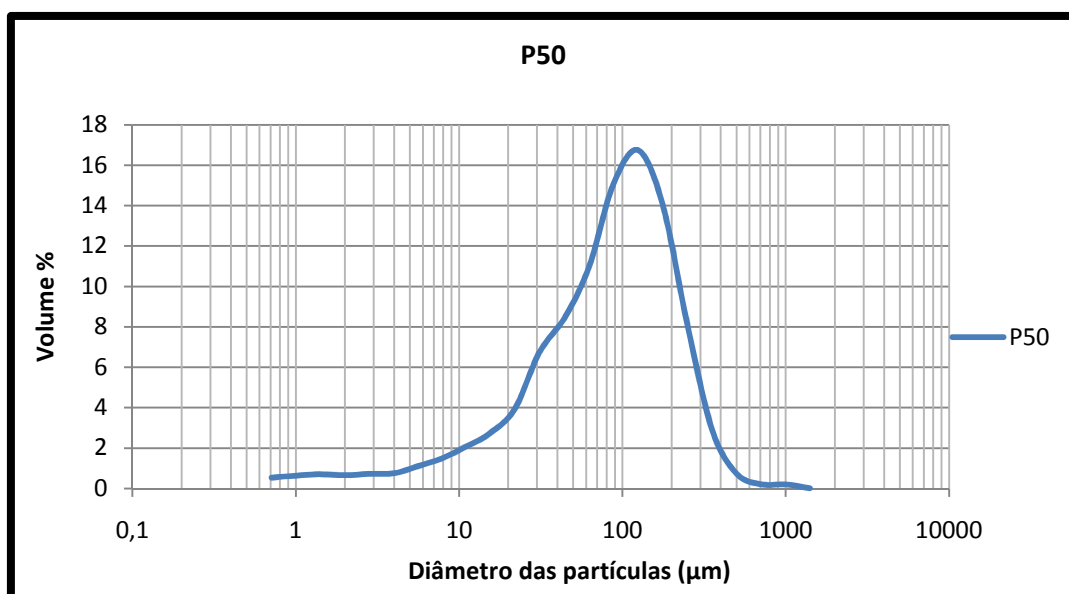


Figura 66: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra P50

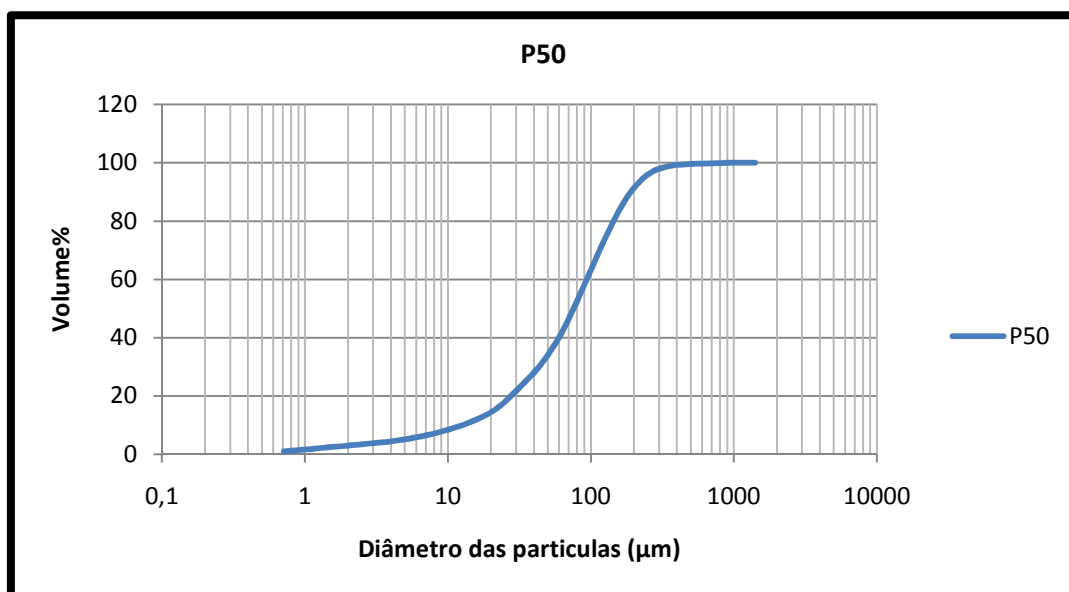


Figura 67: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra P50 (volume acumulado)

De acordo com este ensaio, a amostra P50 possui um diâmetro mínimo (D_{10}) com cerca 17,9 μm , o diâmetro médio (D_{50}) com cerca de 80 μm e o diâmetro máximo (D_{90}) com cerca de 268,9 μm . A amostra P50 tem um diâmetro mínimo e médio superior aos da amostra PTQ, enquanto o diâmetro máximo do P50 é inferior ao da amostra PTQ.

Produto P200

A Figura 68 e Figura 69 apresentam o resultado da média das curvas granulométricas de 3 ensaios realizados à amostra P200.

Verifica-se que o produto P200, embora tenha sido obtido por peneiração com corte a 74 μm , apresenta cerca de 10% de partículas com dimensão de superior, facto que atribuímos à deficiência em suprimir todos os grumos resultantes da aglutinação por secagem da amostra.

De realçar que cerca de 50% das partículas da amostra têm dimensão próxima de 35,8 μm , sendo que 90% se encontram abaixo 87,11 μm .

Por analogia com a análise granulométrica do PC200 podemos concluir que a superfície específica do P200 é próxima de 3.626 cm^2/g .

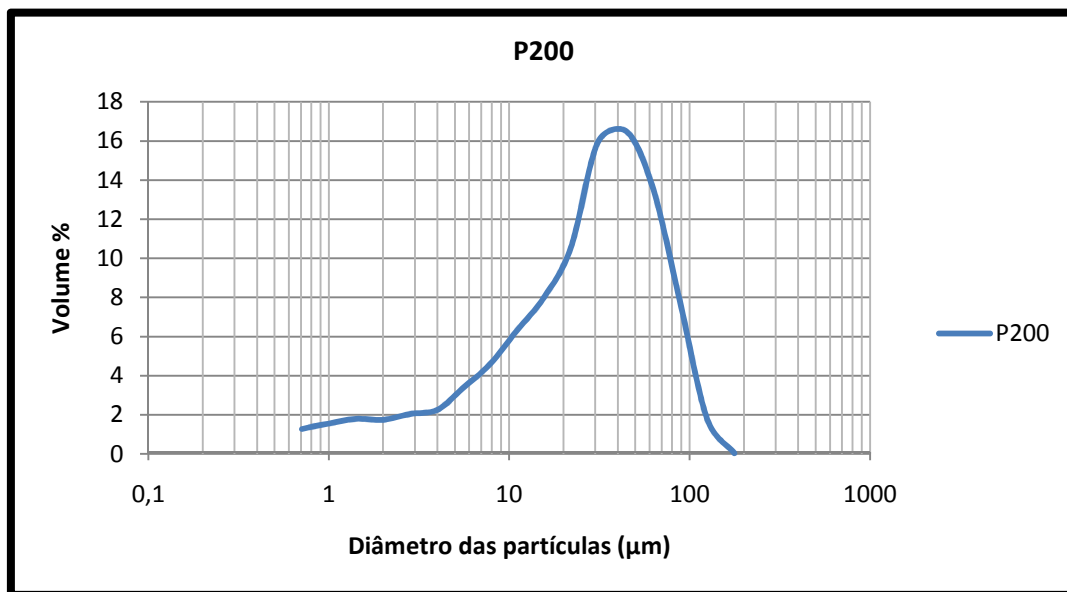


Figura 68: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra P200

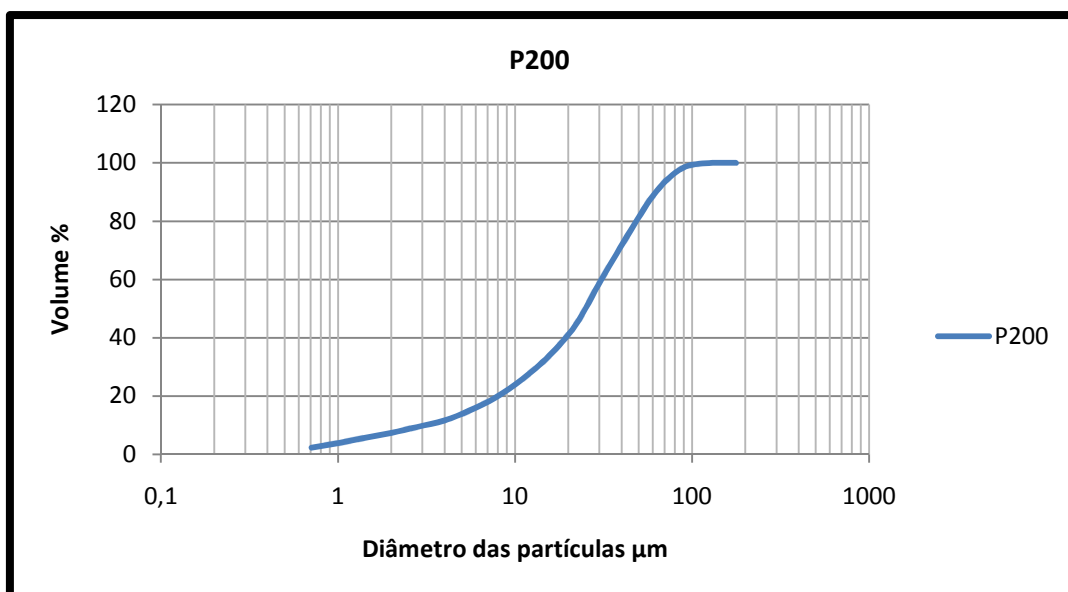


Figura 69: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra P200 (Volume acumulado)

4.4.3 Análise Química Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.

Através do estudo de Espectrometria de Fluorescência de Raio X (Quadro 8), comprova-se a constituição das amostras P50 e P200 e a presença de sílica (SiO_2), carbonatos (CaO , MgO), feldspato, micas e compostos de ferro e titânio (Fe_2O_3 , TiO_2).

Quadro 8: Composição química obtida através da Espectrometria de Fluorescência de Raio X

Composição química		
	P200	P50
Óxido	Massa %	
CaO	1,4	1,2
Na ₂ O	3,3	3,5
Al ₂ O ₃	21,0	19,0
Fe ₂ O ₃	3,2	2,6
K ₂ O	4,1	4,4
SiO ₂	62,0	67,0
MgO	0,9	0,8
TiO ₂	0,5	-
P ₂ O ₅	0,5	-
MnO	<0,5 l.q	-

A sílica (SiO_2) é um mineral cuja composição química é o silício na forma de óxido, apresentando-se neste caso como quartzo.

Os feldspatos estão representados nas formas de potássico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e de sódico ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$).

O composto de ferro presente na amostra é óxido de ferro (Fe_2O_3). Este constituinte é responsável pela coloração avermelhada da argila. Outro composto presente que é também responsável pela coloração é o titânio (TiO_2) que intensifica a cor proveniente do ferro.

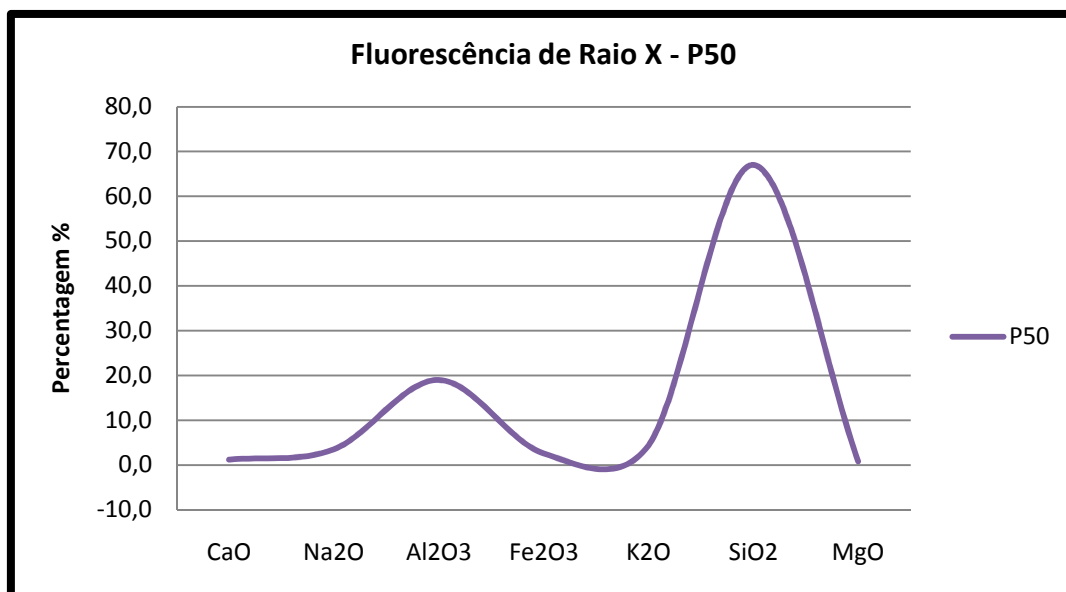


Figura 70: Resultado do ensaio de FRX da amostra P50

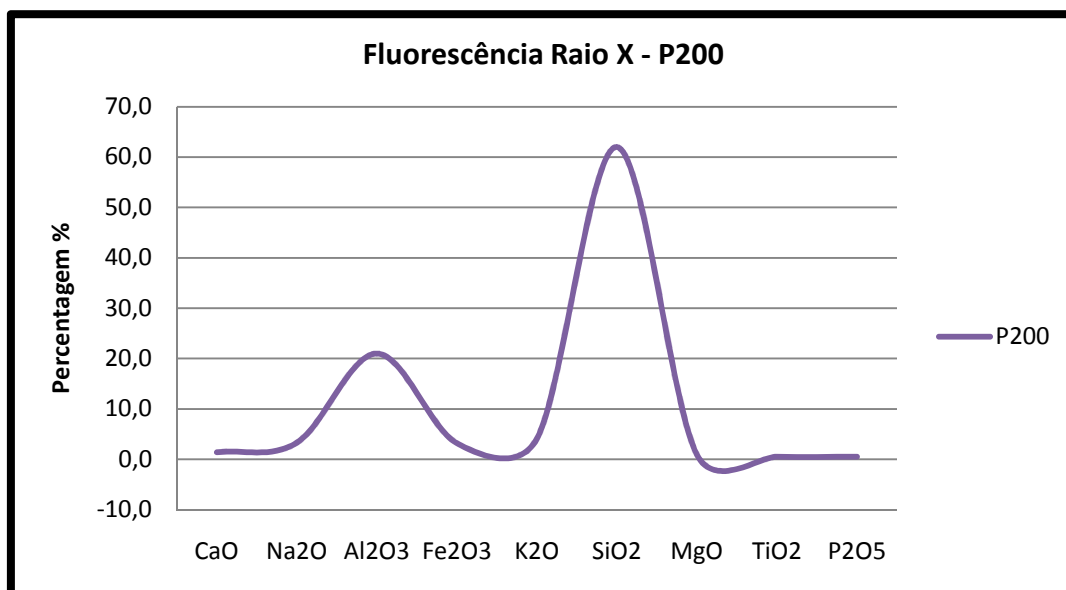


Figura 71: Resultado do ensaio de FRX da amostra P200

Verifica-se que a amostra passada no peneiro 200 apresenta uma percentagem mais significativa de elementos do que a amostra que passa no peneiro 50, com exceção da sílica, óxido de sódios e óxido de potássio.

Na amostra passada no peneiro 50, não se encontram o óxido de titânio, o óxido de manganês e o anidrido fosforoso, porque o limite de detenção do aparelho não o permite.

Na Figura 70 e Figura 71, observa-se a percentagem significativa de sílica e da alumina existente na amostra e a menor representatividade dos restantes elementos.

Pelos resultados do Quadro 8 admitimos que, pela presença de certos constituintes nomeadamente a sílica e a alumina, possamos estar em presença de um produto com características para o desenvolvimento de propriedades pozolânicas.

4.4.4 Análise Química Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raio X (equipamento portátil) (FRXP)

Produto P50

Foram realizados 3 ensaios para amostra P50, e calculada a média dos valores obtidos para elaboração do gráfico da Figura 72.

Neste ensaio para a amostra P50, foram identificados mais elementos químicos menores do que no ensaio FRX (

Quadro 9).

A alumina está presente com cerca de 16 % enquanto na FRX esse valor é de 19%, verificando-se assim uma diferença pouco significativa. Para o silício o resultado obtido nos dois métodos foi cerca de 67 %.

Outro dos componentes com uma certa importância para este estudo é a presença do óxido de ferro, que neste ensaio é cerca de 3,4 %, um valor superior que o registado no FRX em que é cerca de 2,6 %.

Estes dois ensaios (FRXP e FRX) demonstram alguma coerência para amostra a estudada.

Quadro 9: Resultados da análise com FRXPda amostra P50

Parâmetro Analítico	Unidades	FRXP- P50		
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
		Valor obtido	Valor obtido	Valor obtido
CaO	%	1,114	1,406	1,092
Na ₂ O	%	5,154	5,066	4,987
Al ₂ O ₃	%	16,410	16,528	17,617
Fe ₂ O ₃	%	3,543	3,495	3,440
K ₂ O	%	4,650	4,408	4,704
SiO ₂	%	67,811	67,621	66,735
TiO ₂	%	0,442	0,437	0,479
P ₂ O ₅	%	0,526	0,666	0,528
MnO	%	0,067	0,065	0,076
As ₂ O ₃	%	0,025	0,030	0,029
As ₂ O ₅	%	0,029	0,035	0,034
Cl	%	0,093	0,094	0,096
PbO	%	0,004	0,003	0,003
RbO ₂	%	0,020	0,018	0,019
SrO	%	0,038	0,039	0,038
V ₂ O ₅	%	0,032	0,042	0,066
ZnO	%	0,013	0,012	0,012
ZrO ₂	%	0,029	0,036	0,043

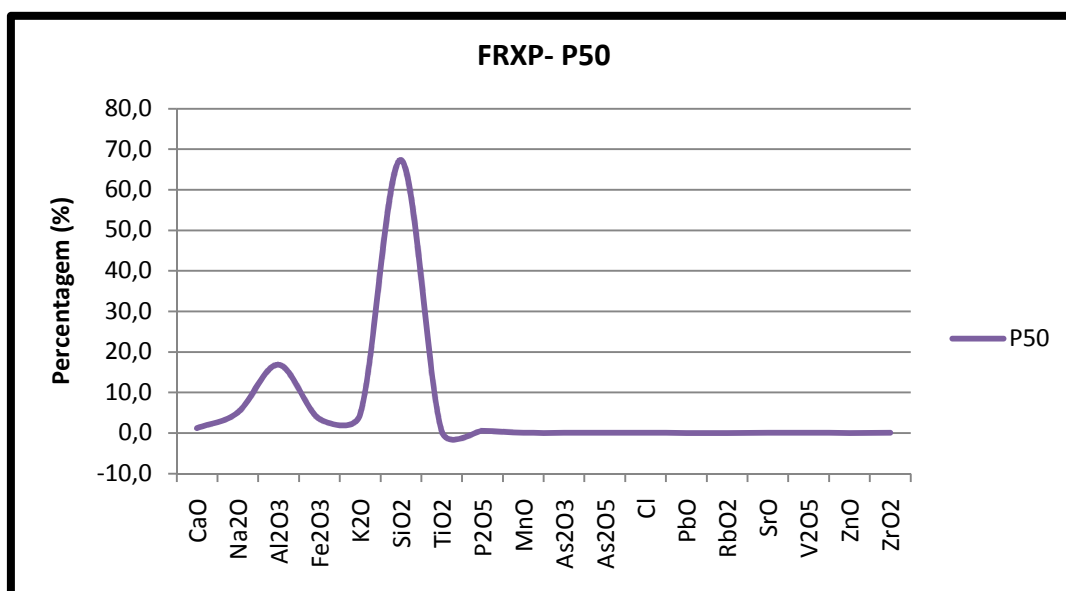


Figura 72: Resultados da análise com FRXP da amostra P50

No Quadro 10 e na Figura 73, estão representados os valores obtidos no ensaio FRXP para amostra P200.

O valor da alumina está presente em cerca de 18,5%, um pouco mais que os 16% da amostra P50. Contudo, no ensaio pelo método da FRX a alumina da amostra P200 representa cerca de 21 %. O valor do silício é de 65 %, superior ao valor do FRX que é de 62 %.

Quadro 10: Resultados da análise com FRXP da amostra P200

Parâmetro Analítico	Unidades	FRXP- P200		
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
		Valor obtido	Valor obtido	Valor obtido
CaO	%	1,228	1,266	1,373
Na ₂ O	%	4,918	4,951	4,880
Al ₂ O ₃	%	18,724	18,073	19,027
Fe ₂ O ₃	%	4,001	3,832	3,837
K ₂ O	%	4,452	4,396	4,215
SiO ₂	%	65,103	65,822	65,128
TiO ₂	%	0,499	0,504	0,485
P ₂ O ₅	%	0,694	0,769	0,689
MnO	%	0,071	0,079	0,062
As ₂ O ₃	%	0,048	0,047	0,046
As ₂ O ₅	%	0,056	0,054	0,054
Cl	%	0,084	0,076	0,084
CuO	%	0,005	0,005	0,000
PbO	%	0,006	0,004	0,004
RbO ₂	%	0,019	0,017	0,018
SrO	%	0,029	0,038	0,029
ZnO	%	0,015	0,014	0,017
ZrO ₂	%	0,051	0,053	0,052

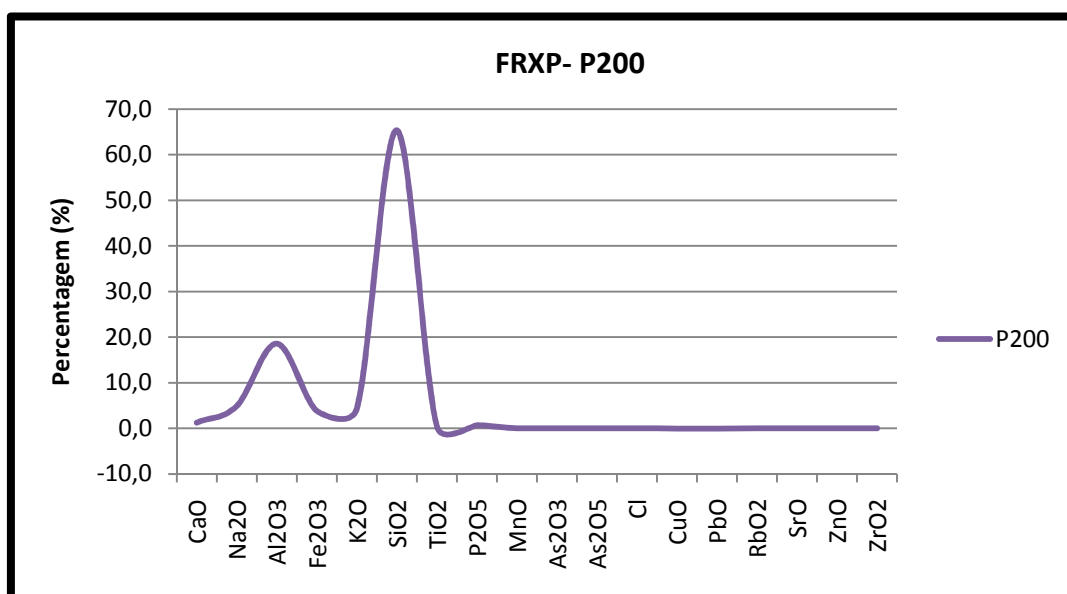


Figura 73: Resultados da análise com FRXP da amostra P200.

4.4.5 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O resultado do DSC/TG da amostra P200 está apresentado nas Figura 74, 75, 76 e 77, a taxas de aquecimento de 10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min e 40 °C/min, respectivamente.

Observam-se, tal como na amostra PTQ, dois picos endotérmicos; um próximo dos 267°C (não identificado) e outro aos 558°C relativo à desidroxilação do caulino, e à inversão do quartzo alfa para o quartzo beta. O ensaio foi realizado entre 50°C e 1.000°C.

Estes resultados não apresentam diferenças significativas de comportamento, o que já era esperado face à composição mineralógica das duas amostras.

A análise da curva TG para a taxa de aquecimento de 10 °C/min, 20 °C/min e 30 °C/min permite verificar uma perda de massa cerca de 3,5 %, enquanto para a taxa de aquecimento de 40 °C/min essa perda de massa foi de 2,9%.

É ainda possível observar em qualquer dos gráficos um ligeiro pico endotérmico com perda de massa próximos dos 850°C correspondente à fase final de desidroxilação da moscovite.

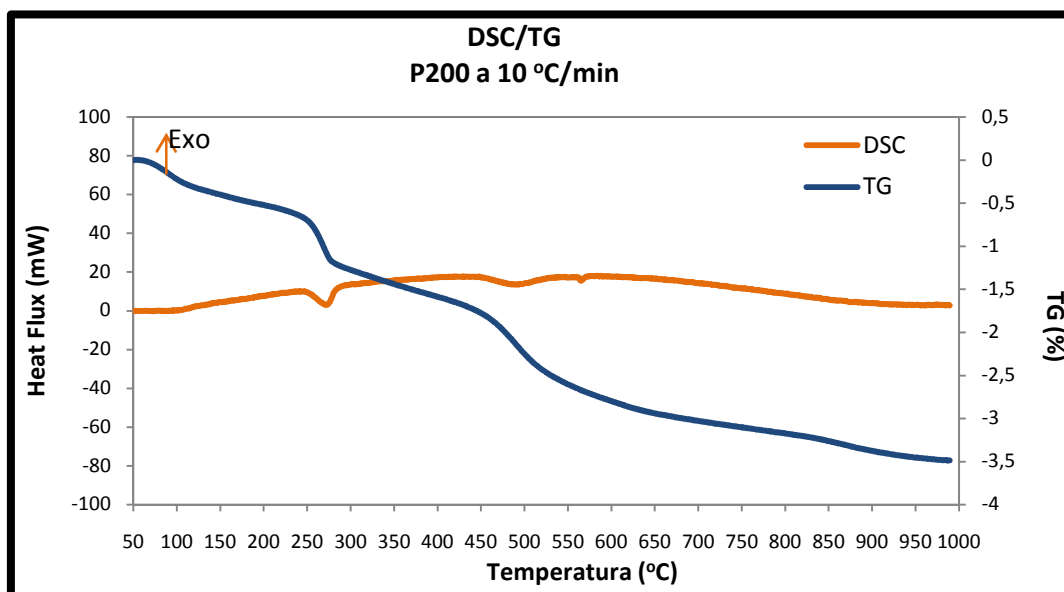


Figura 74: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra P200 a uma velocidade de 10°C/min

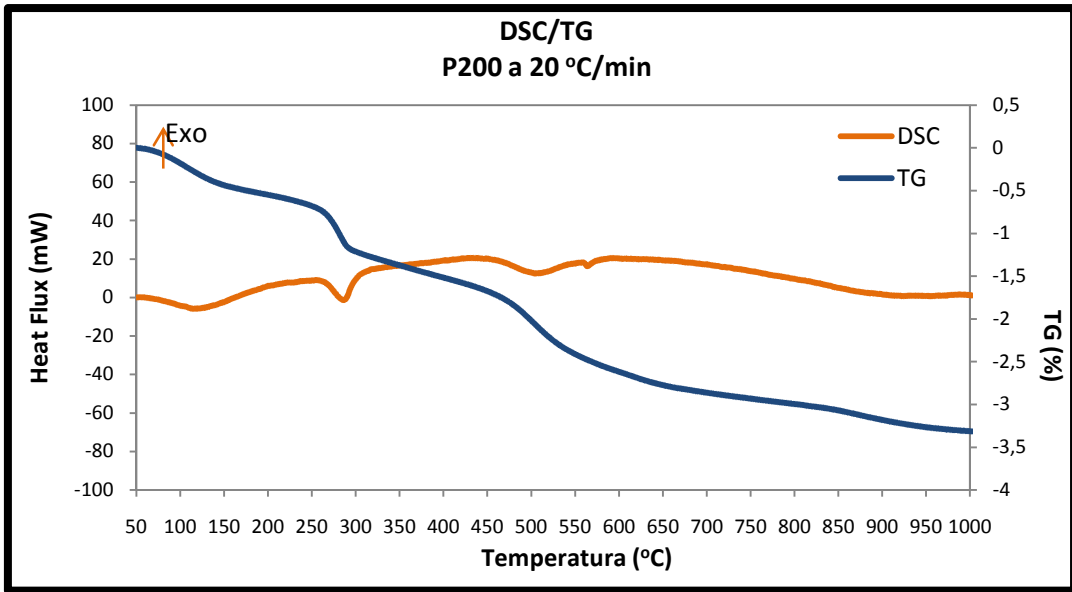


Figura 75: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra P200 a uma velocidade de 20°C/min

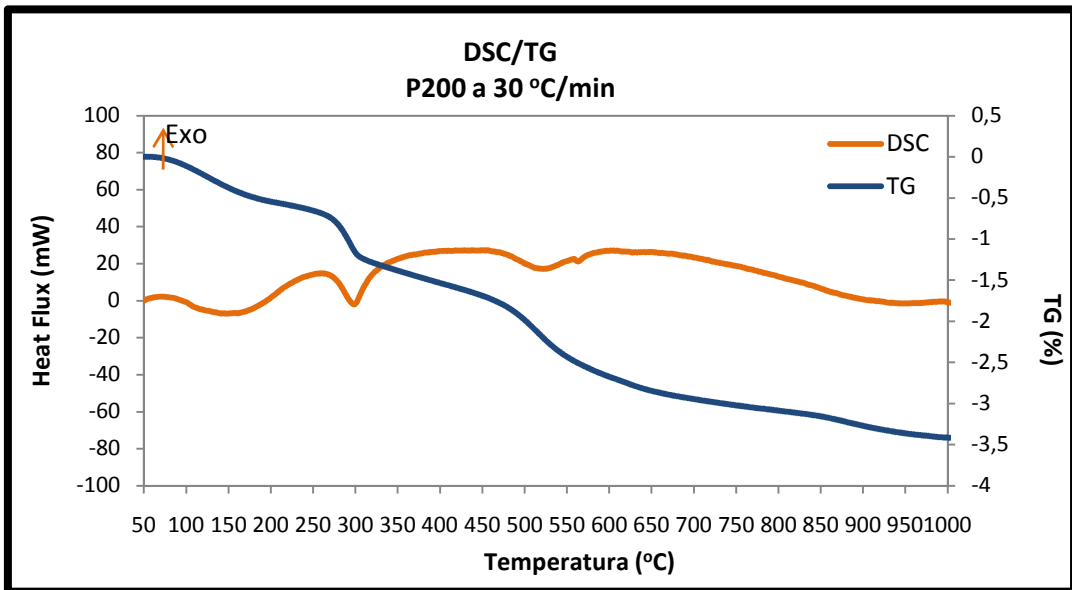


Figura 76: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra P200 a uma velocidade de 30°C/min

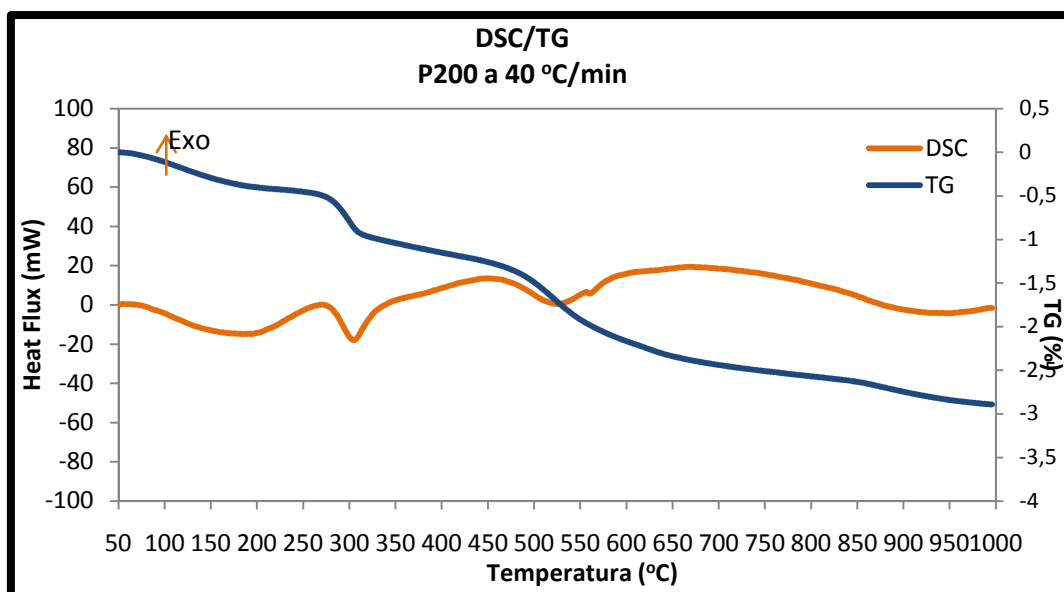


Figura 77: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra P200 a uma velocidade de 40°C/min

4.4.6 Perda ao fogo.

No ensaio de perda ao fogo foi seguida a metodologia preconizada na norma EP EN 196-2 e realizaram-se 3 ensaios para cada amostra estudada (P50 e P200).

Por calcinação a (950±25)°C é retirada a água e anidrido carbónico e são oxidados quaisquer elementos eventualmente oxidáveis.

Cada ensaio foi repetido duas vezes para confirmarmos a representatividade dos valores.

No Quadro 11, estão representados os valores de massa da amostra P50 e P200, para os 3 ensaios.

Quadro 11: Valores da massa da amostra (g) – m

	Massa da amostra (g) - m	
	P 200	P 50
Ensaio 1	1,0005	1,0007
Ensaio 2	1,0004	1,0004
Ensaio 3	1,0000	1,0006

No Quadro 12, estão representados os valores obtidos para a massa da toma para o ensaio inicial das duas pesagens realizadas. Visto que os valores das duas pesagens para as duas amostra não diferem significativamente, foram utilizados para os cálculos os valores da segunda pesagem.

Quadro 12: Valores da massa da toma para ensaio inicial (g) - mi

Massa da toma para ensaio inicial (g) - mi			
P200		P 50	
1ª pesagem	2ª pesagem	1ª pesagem	2ª pesagem
19,9637	19,964	20,1806	20,1807
21,3676	21,3679	22,1074	22,1076
22,2881	22,2883	20,057	20,0573

No Quadro 13 estão representados os valores da massa da toma para ensaio calcinada (mf). Tal como já foi referido os valores utilizados são os da 2ª pesagem.

Quadro 13: Valores da massa da toma para ensaio calcinado (g) - mf

Massa da toma para ensaio calcinado (g) - mf			
P200		P50	
1ª pesagem	2ª pesagem	1ª pesagem	2ª pesagem
20,9279	20,9277	21,1571	21,1571
22,3323	22,3320	23,0855	23,0851
23,2512	23,251	21,0355	21,0354

A perda ao fogo é calculada a partir da equação 5:

$$PF\% = \left(\frac{m - (m_f - m_i)}{m} \right) \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

No Quadro 14 estão representados os valores obtidos de perda ao fogo, em percentagem, para as amostras P50 e P200.

Quadro 14: Valores de Perda ao Fogo %

	Perda ao fogo %	
	P200	P50
Ensaio 1	3,6782	2,4283
Ensaio 2	3,6285	2,2891
Ensaio 3	3,7300	2,2487

5 Resultados obtidos nos ensaios de caracterização do produto obtido por calcinação

5.1 Introdução

Nesta fase realizaram-se ensaios com o objectivo de conhecer as propriedades físicas e químicas do produto calcinado e a sua pozolanicidade.

Foram utilizados os produtos PC50_7 e PC200_7 (calcinados a 650°C e a 750°C) sobre os quais se realizaram os seguintes ensaios:

- Difracção de Raio X;
- Análise Granulométrica por Difracção de Raio Laser;
- Calorimetria Diferencial de Varrimento e Termogravimetria
- Teor em Óxido de Cálcio, Óxido de Magnésio e Óxido de Potássio;
- Teor em Cloretos;
- Teor em Sulfatos;
- Superfície Específica;
- Massa Volúmica;
- Determinação da qualidade dos finos: Ensaio do Azul-de-Metileno.
- Determinação da Pozolanicidade.

A decisão de utilizar as temperaturas de calcinação e o tempo de exposição foi tomada com base no conhecimento de estudos de diversos autores e publicações conhecidas (Bich, 2005).

5.2 Difracção de Raio X

Os ensaios foram realizados nas amostras PC200_6 (calcinada a 650°C) e PC200_7 (calcinada a 750°C) com o objectivo de comprovar o estado da desidroxilação às temperaturas utilizadas, pela identificação ou não dos constituintes caulíníticos das amostras.

Método da Amostra Total em Pó

Na Figura 78 e na Figura 79 pode-se verificar que qualquer das amostras utilizadas (PC200_6 e PC200_7) não indica uma presença de picos de caulino, ao contrário do que tinha sido observado, recorde-se, nos ensaios realizados com amostras do tipo não calcinadas.

Concluimos, por isso, que as temperaturas e tempo de exposição utilizados poderão ter sido suficientes para uma quase completa desidroxilação da amostra o que será mais tarde confirmado com o ensaio termogravimétrico e determinação da perda de massa.

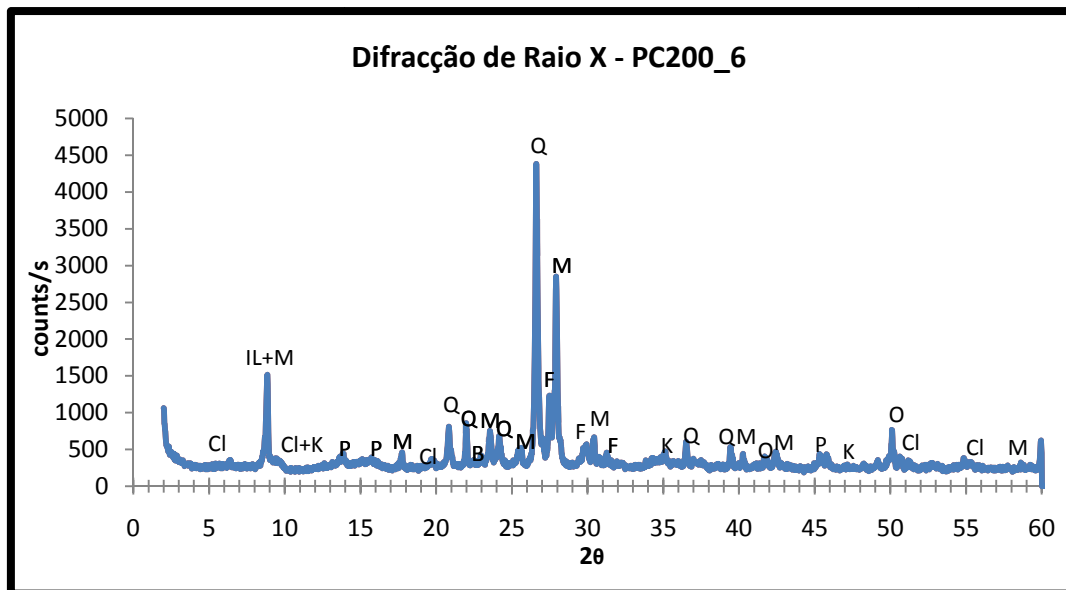


Figura 78: Minerais identificados pelo Método da Amostra Total em Pó para a amostra PC200_6. (Cl) - Clorite; (IL) - Illite; (K) - Caulinite; (P) - Plagioclase (Albite); (M) - Muscovite; (Q) - Quartzo; (B) - Biotite; (F) - Feldspato; (O) - Ortoclase.

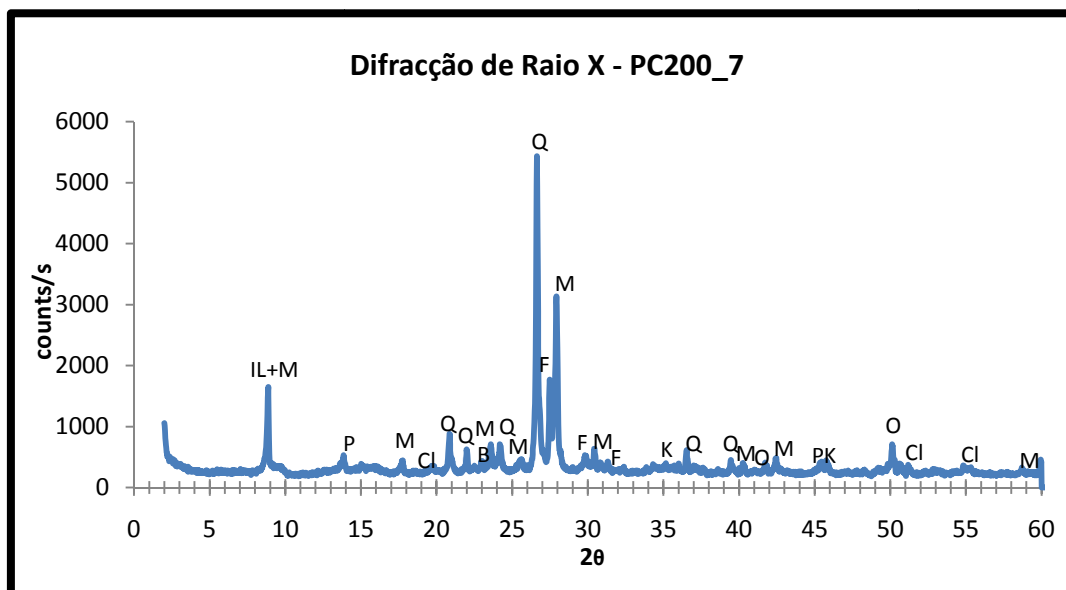


Figura 79: Minerais identificados pelo Método da Amostra Total em Pó para a amostra PC200_7. (Cl) - Clorite; (IL) - Illite; (K) - Caulinite; (P) - Plagioclase (Albite); (M) - Muscovite; (Q) - Quartzo; (B) - Biotite; (F) - Feldspato; (O) - Ortoclase.

Método das Lâminas Sedimentadas

Os ensaios realizaram-se sobre o mesmo tipo de amostra (PC200_6 e PC200-7) seguindo a metodologia utilizada nos ensaios sem calcinação, ou seja, foram realizados ensaios em

amostras simples, ensaios em amostras tratadas com glicol e ensaios em amostras aquecidas a 550°C.

Na Figura 80 e Figura 81 podemos verificar que o caulino já não está presente na amostra PC200_6, confirmando-se uma vez mais a desidroxilação conseguida pela calcinação.

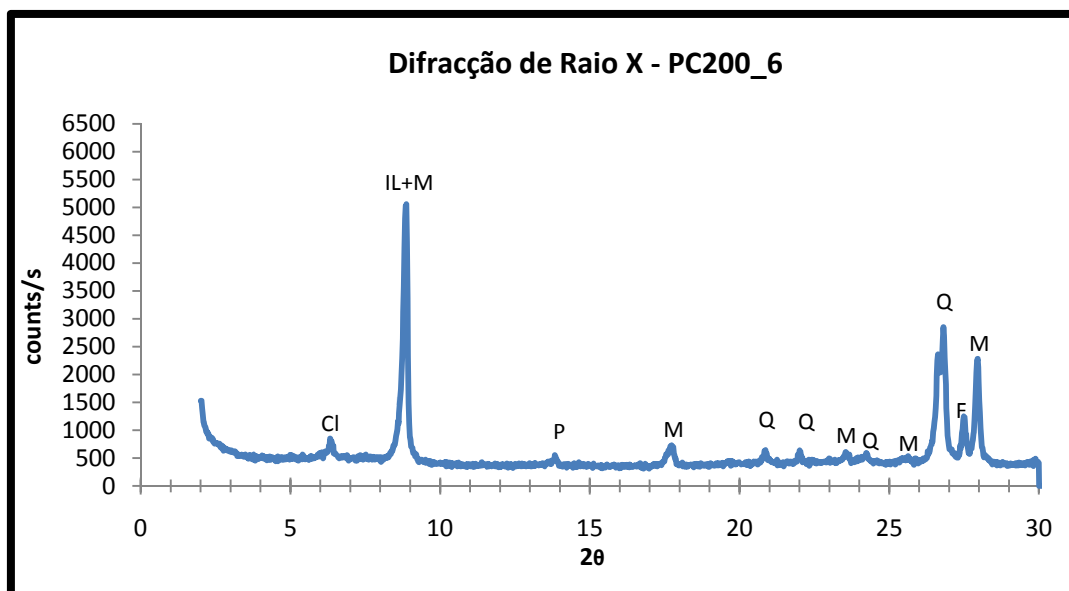


Figura 80: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_6 (até $2\theta = 30^\circ$). (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (F) – Feldspato.

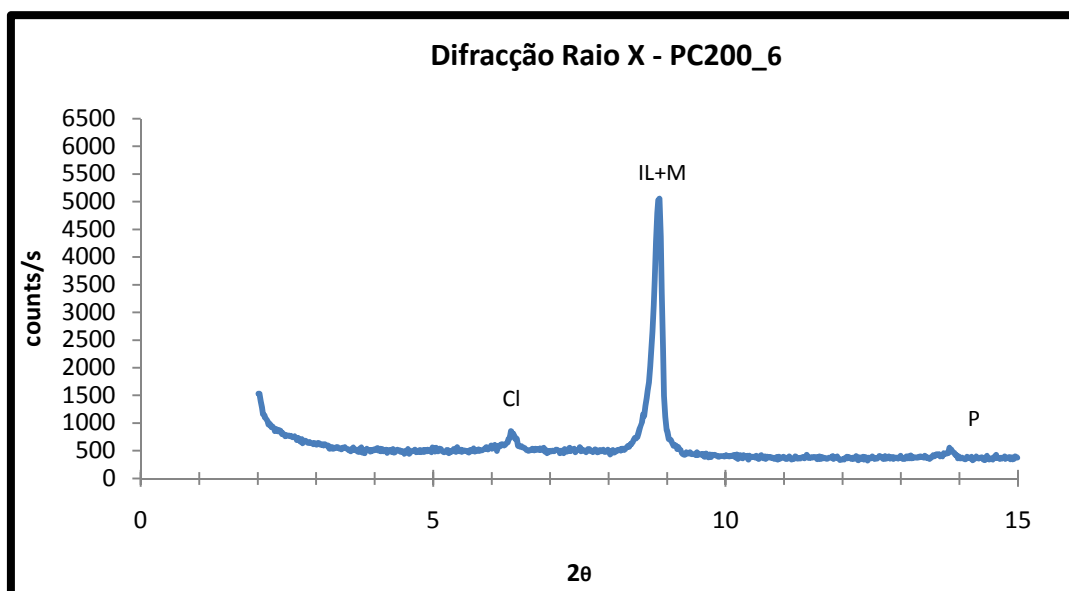


Figura 81: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_6 (até $2\theta = 15^\circ$). (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite.

Os ensaios realizados pelo método das Lâminas Sedimentadas tratadas com glicol e aquecidas a 550°C confirmam a ausência do caulino (Figura 82 e Figura 83).

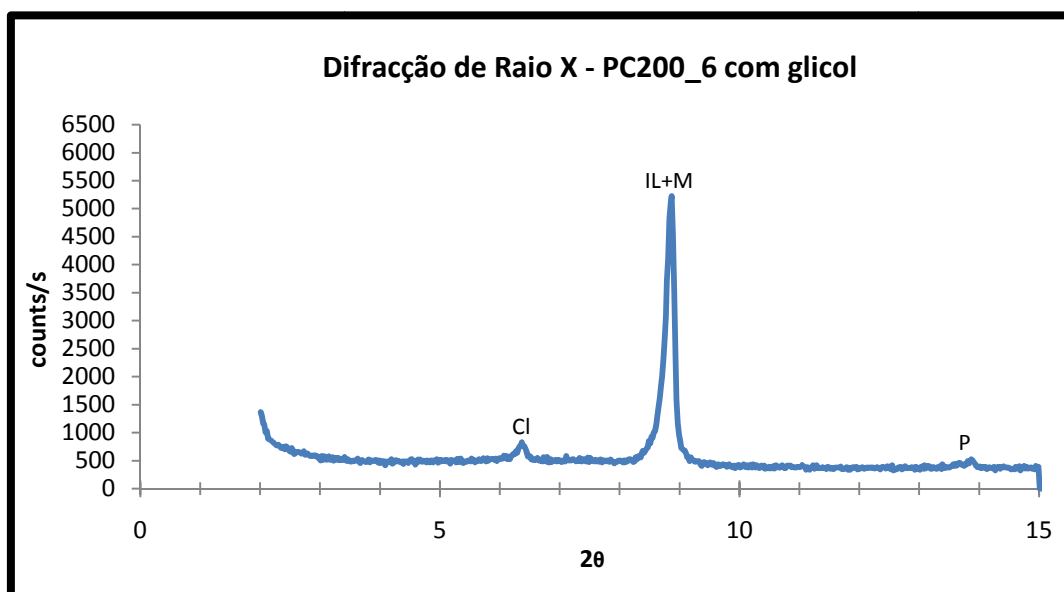


Figura 82: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_6 com glicol. (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite.

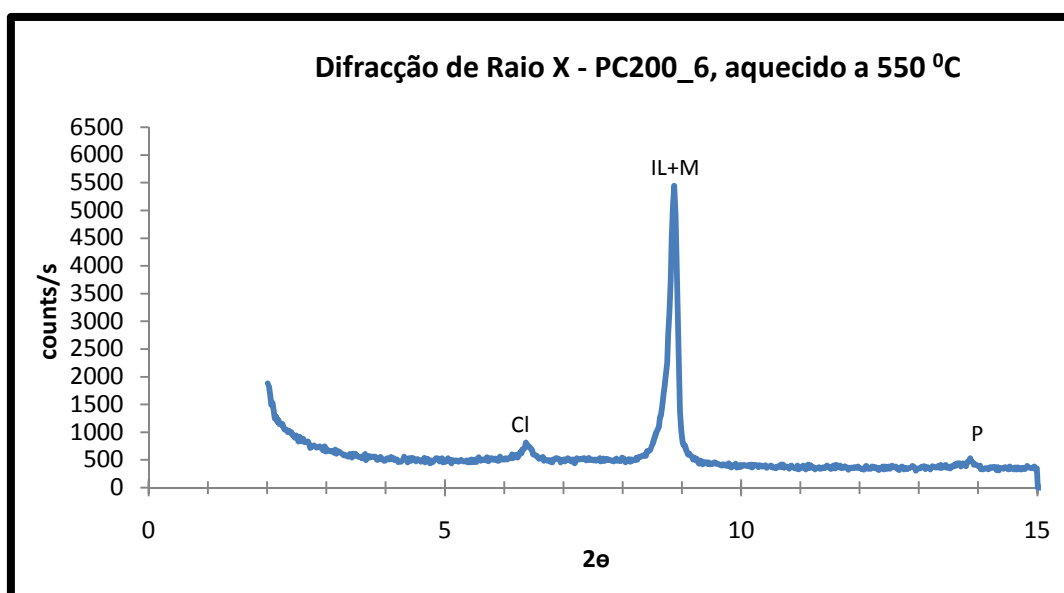


Figura 83: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_6 aquecido a 550°C. (Cl) - Clorite; (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite.

Na Figura 84 e Figura 85 podemos verificar que o caulino já não está presente na amostra PC200_7, confirmando-se uma vez mais a desidroxilação conseguida pela calcinação.

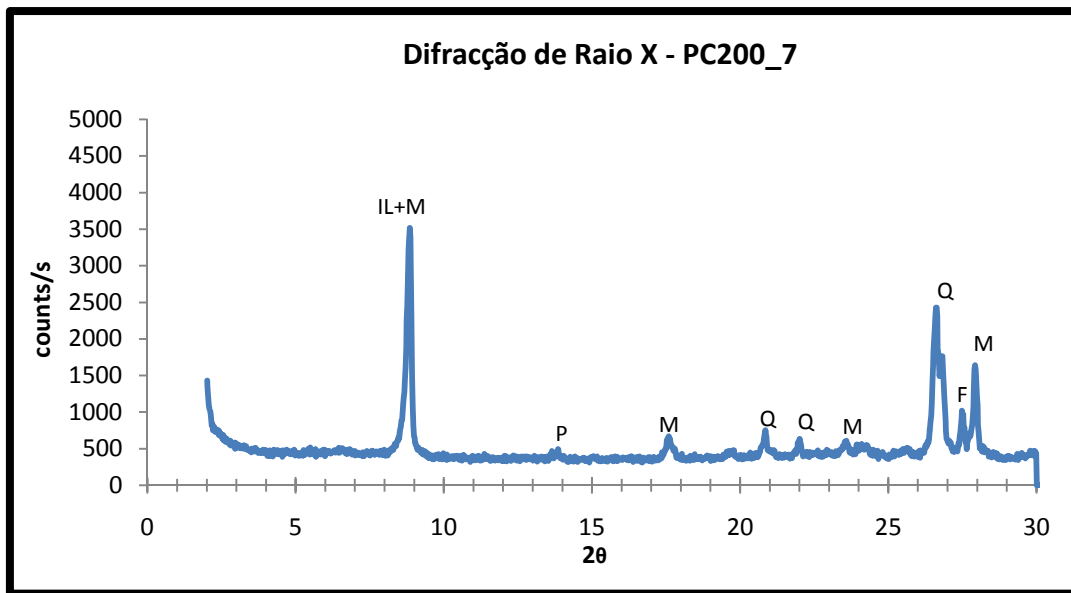


Figura 84: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_7 (até $2\theta = 30^\circ$). (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite; (Q) – Quartzo; (F) – Feldspato.

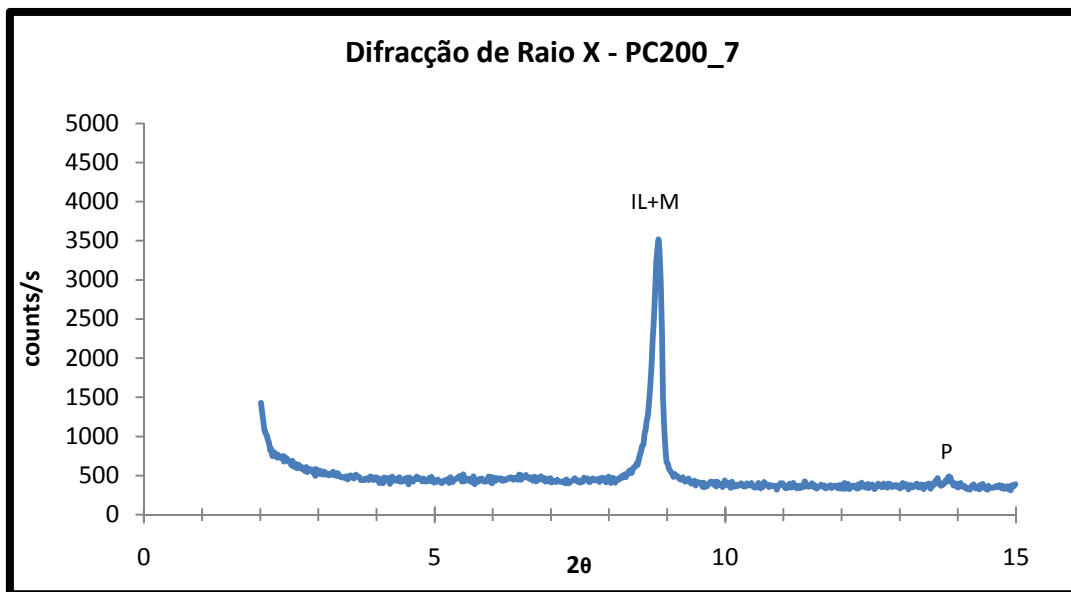


Figura 85: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_7 (até $2\theta = 15^\circ$). (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite.

Os ensaios realizados pelo Método das Lâminas Sedimentadas tratadas com glicol e aquecidas a 550°C confirmam a ausência do caulino (Figura 86 e Figura 87).

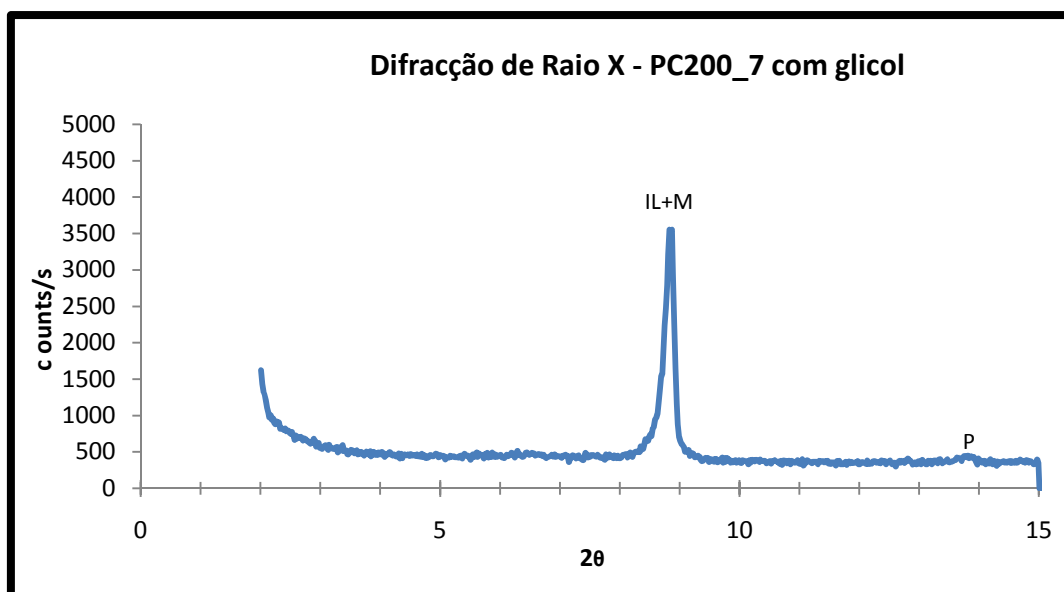


Figura 86: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_7 com glicol. (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite.

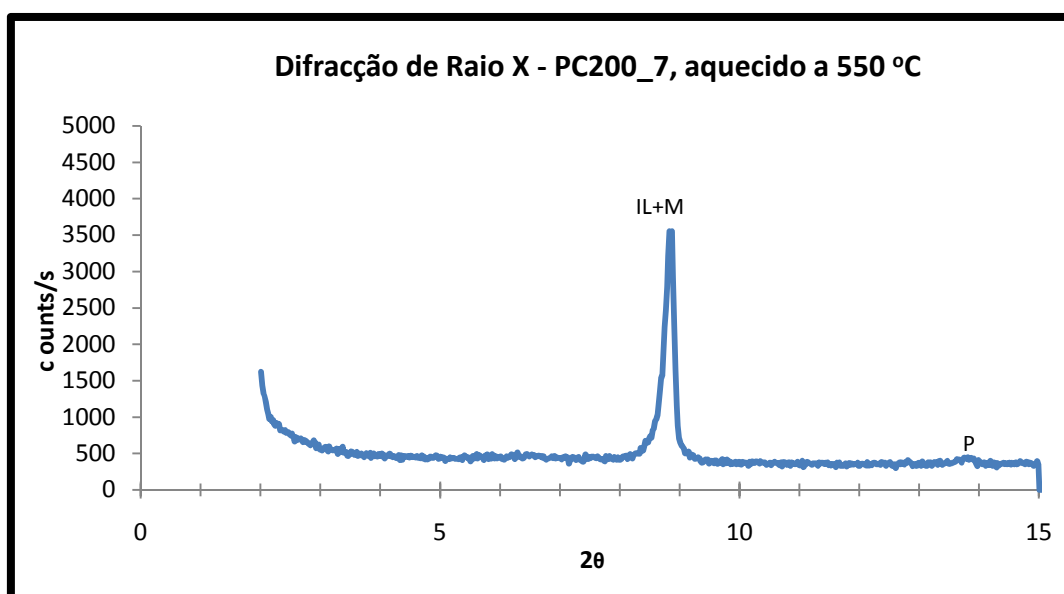


Figura 87: Minerais identificados pelo Método das Lâminas Sedimentadas na amostra PC200_7 aquecido a 550°C. (IL) – Ilite; (P) – Plagioclase (Albite); (M) – Moscovite.

5.3 Análise Granulométrica por Difração de Raio Laser

Na Figura 88 podemos observar a distribuição granulométrica das partículas constituintes de uma amostra PC200_6, enquanto na Figura 89 está representada a curva do volume acumulado. Seguiu-se o procedimento de repetir o ensaio 3 vezes para assegurar uma boa representatividade, pelo que as curvas foram obtidas a partir da média dos valores dos ensaios.

Concluiu-se que não existem diferenças significativas quando comparado com o mesmo produto sem calcinação, em que 10 % das partículas se encontra acima de dimensão de corte utilizada na preparação da amostra, 50 % encontra-se abaixo de 36,6 μm e 90 % situa-se abaixo de 70 μm . A superfície específica do PC200 é de 3.626 cm^2/g .

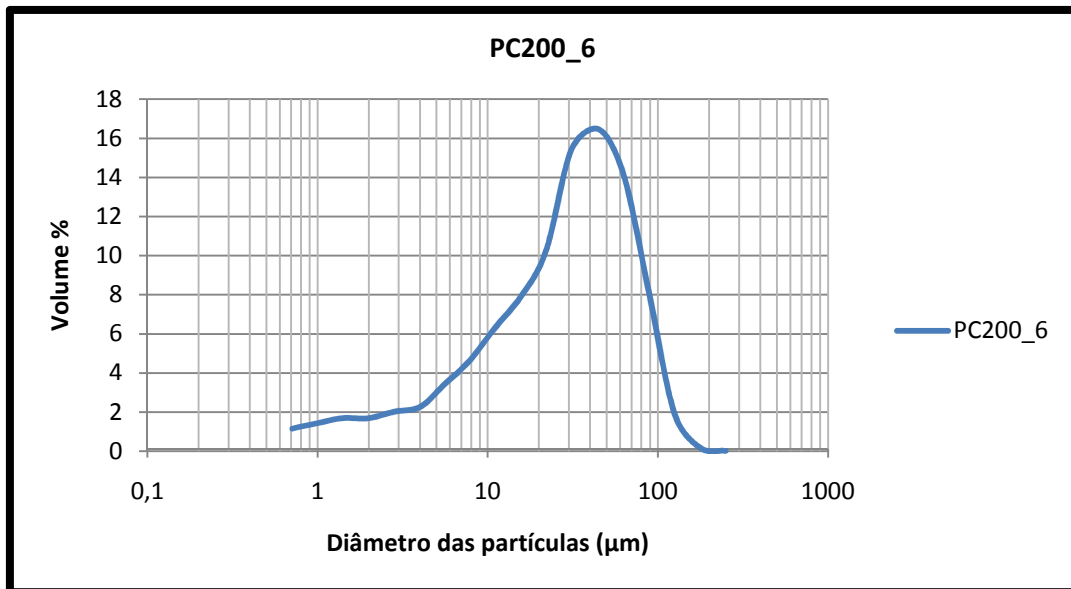


Figura 88: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra PC200_6

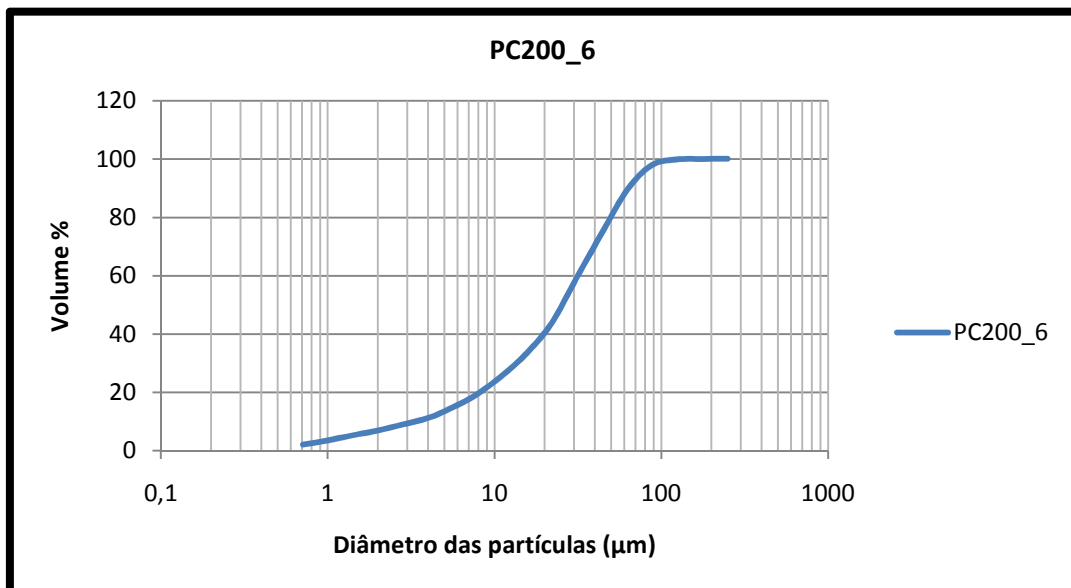


Figura 89: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra PC200_6 (volume acumulado)

As Figura 90 e da Figura 91 representam a distribuição e a curva de volume acumulado da amostra PC200_7. Não existem diferenças significativas quando comparado com o produto PC200_6.

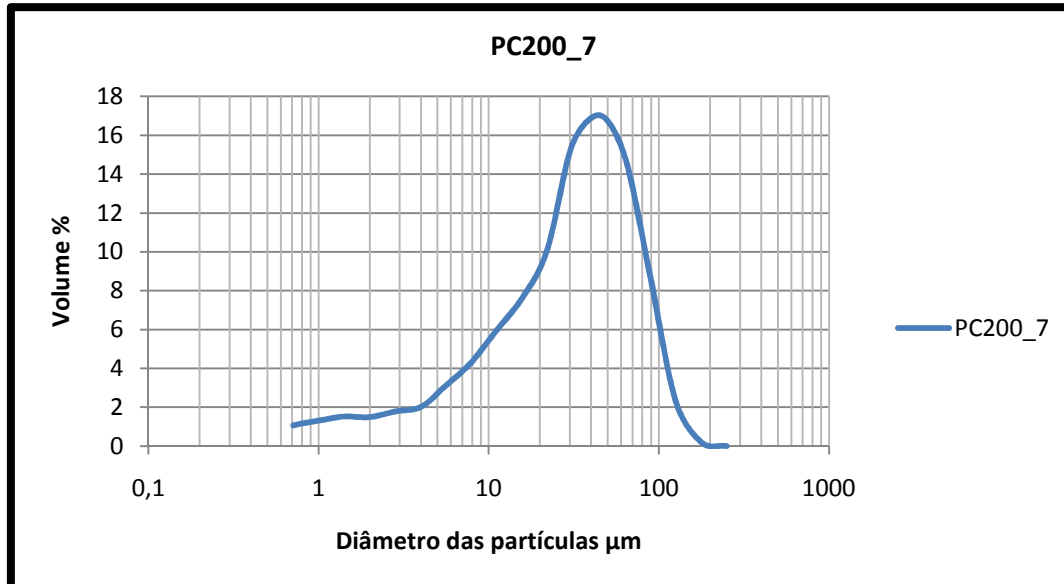


Figura 90: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra PC200_7

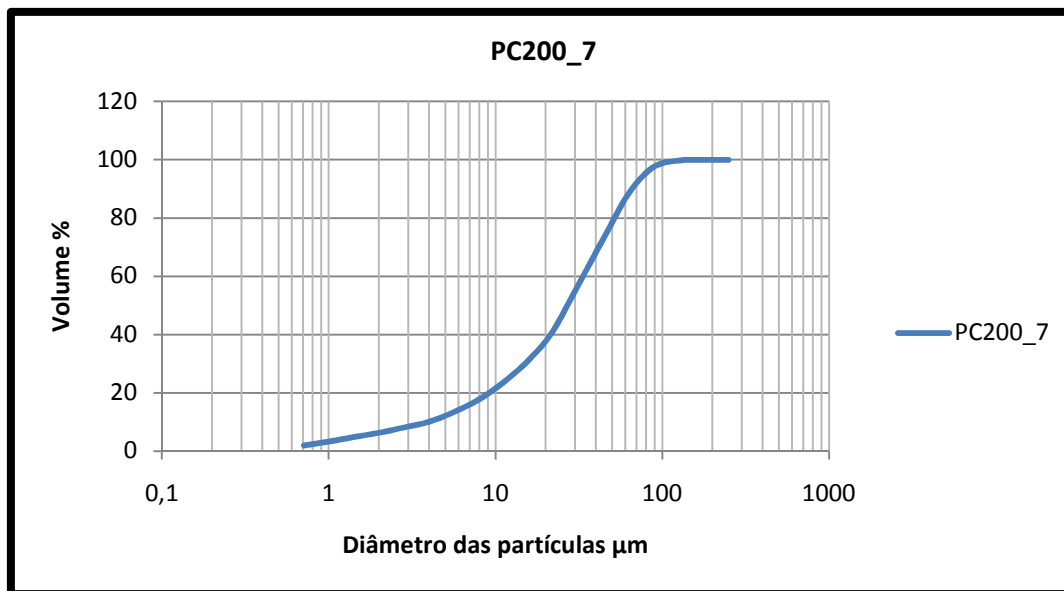


Figura 91: Resultado da Análise Granulométrica por DRL da amostra PC200_7 (volume acumulado)

5.4 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).

Este estudo foi realizado para amostras passadas no peneiro 200, calcinadas a 650°C (PC200_6) e 750°C (PC200_7). O ensaio foi realizado com amostras com o peso de 219 mg submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e tinha como objectivo verificar a taxa de desidroxilação do produto nas duas condições de calcinação.

Apresenta-se um termograma de cada amostra estudada onde é possível visualizar a influência do aquecimento, pelos diagramas individuais de TG e DSC para cada amostra.

Na Figura 92 e Figura 93 é possível verificar apenas um ligeiro pico endotérmico aos 513°C, sendo uma característica da inversão do quartzo alfa para o quartzo beta, evidenciando também uma vez mais a eficiência do processo de calcinação. O pico de reacção endotérmica ocorrido próximo dos 850°C, deve-se à desidroxilação da moscovite.

Já quanto à perda de massa, verifica-se que é praticamente nula em qualquer das amostras sendo que na PC200_6 a massa final foi 99,9828% da massa inicial e na PC200_7 a massa final foi de 99,9995% da massa inicial.

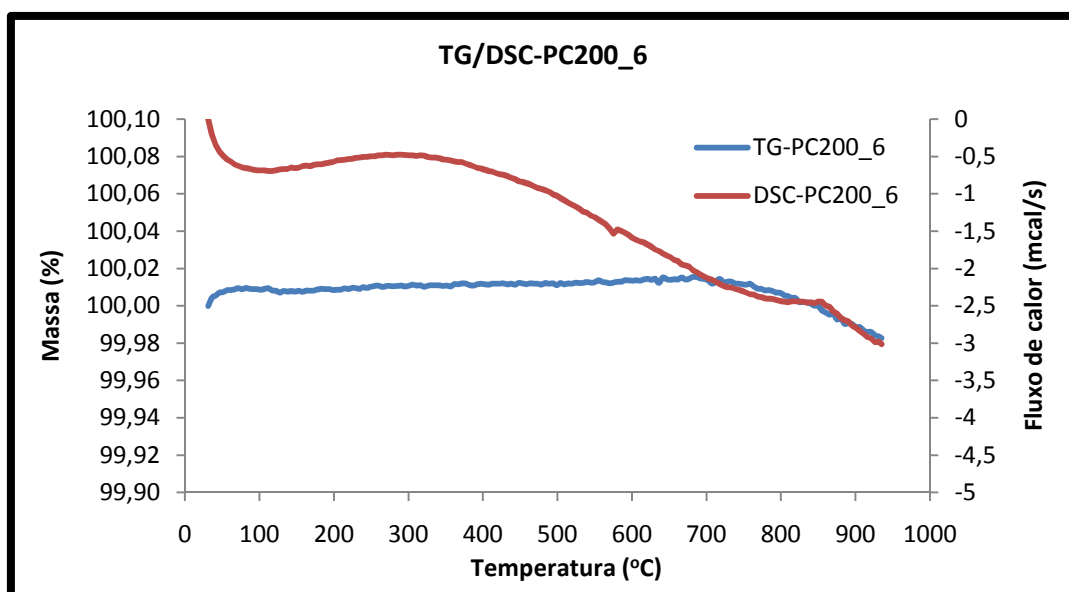


Figura 92: TG/DSC da amostra PC200_6

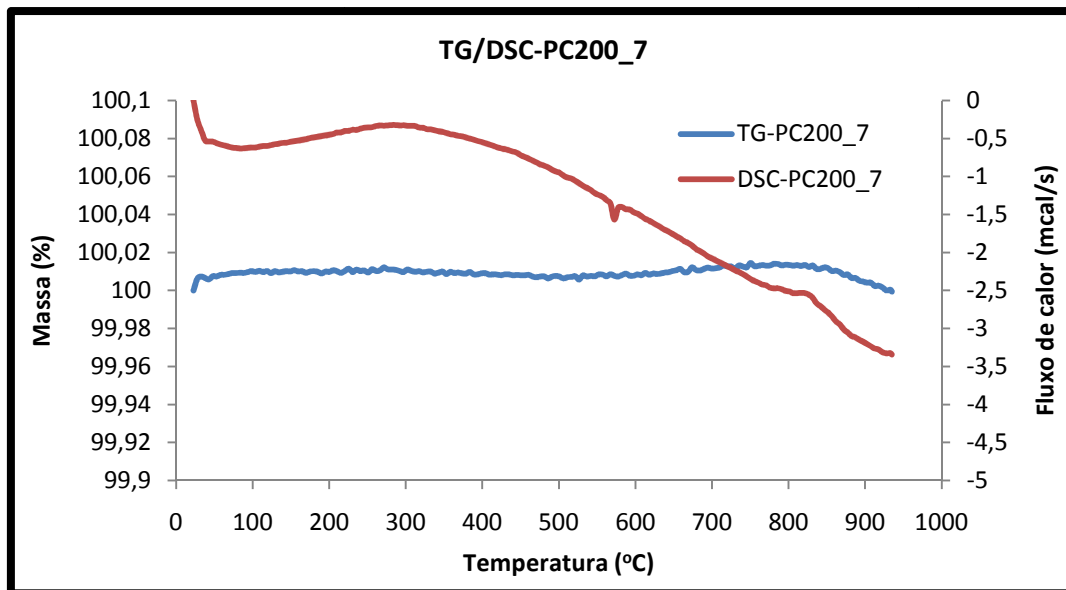


Figura 93: TGA/DSC da amostra PC200_7

Na Figura 94, está representada a curva DSC referente às amostras PC200_6 e PC200_7, verificando-se um pico mais acentuado para a amostra calcinada aos 650°C, à temperatura de 839°C., evidenciando uma menor desidroxilação a este nível para a temperatura mais baixa. O resultado da termogravimetria confirma este facto, já que a amostra calcinada a 650°C é que apresenta uma maior perda de massa.

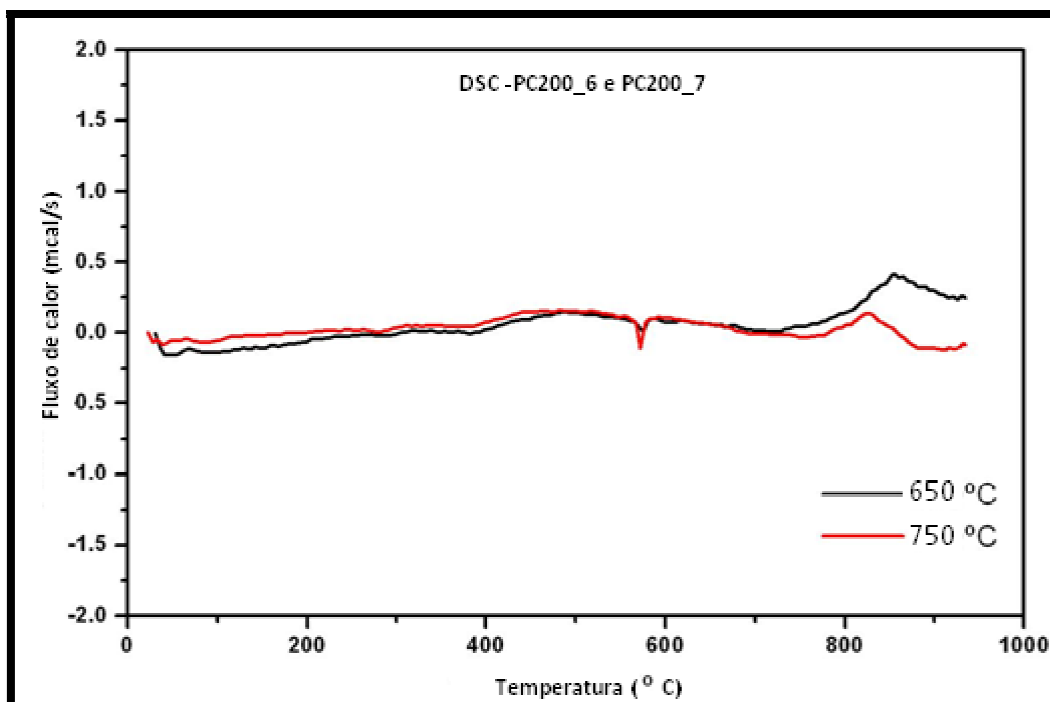


Figura 94: DSC para a amostra PC200_6 e PC200_7

5.5 Teor em óxido de cálcio, óxido de magnésio e óxido de potássio.

Os ensaios foram realizados no CTCV por Espectrofotometria de Absorção Atômica em amostras dos produtos PC50_7 e PC200_7 (calcinadas a 750°C), com o objectivo de conhecer os parâmetros do CaO, MgO e K₂O, de um produto supostamente pozolânico do tipo metacaulino que possa ser utilizado na substituição parcial do cimento Portland normal.

Os valores do Quadro 15 e do Quadro 16 permitem confirmar que o processo de calcinação para desidroxilação não teve interferência significativa na composição mineralógica dos elementos analisados, confirmando-se os valores obtidos nos ensaios da análise química quantitativa por Fluorescência de Raios X em amostras não calcinadas.

Quadro 15: Valores da Absorção Atômica da amostra PC50_7

Absorção Atômica - PC50_7			
Parâmetro Analítico	Valor obtido	Incerteza	Unidades
CaO	1,1	± 0,1	%
MgO	0,89	± 0,1	%
K ₂ O	3,9	± 0,4	%

Quadro 16: Valores da Absorção Atômica da amostra PC200_7

Absorção Atômica - PC200_7			
Parâmetro Analítico	Valor obtido	Incerteza	Unidades
CaO	1,2	± 0,1	%
MgO	0,87	± 0,1	%
K ₂ O	3,6	± 0,4	%

5.6 Teor em Cloretos

O ensaio foi realizado no CTCV (Potenciometria - Eléctrodo selectivo) em amostras dos produtos PC50_7 e PC200_7 (calcinadas a 750°C), com o objectivo de conhecer o teor de cloretos, de um produto supostamente pozolânico do tipo metacaulino que possa ser utilizado na substituição parcial do cimento Portland normal.

O valor obtido não tem expressão, pelo que podemos considerar o teor de cloretos sem influência nas características do betão quando adicionado ao cimento Portland normal (Quadro 17).

Quadro 17: Teor em Cloretos para as amostras PC50_7 e PC200_7

Teor em Cloretos			
	PC50_7	PC200_7	Unidades
Valor obtido	<0,005 ^{L.q.}	<0,005 ^{L.q.}	%

5.7 Teor em Sulfatos

O ensaio foi realizado no CTCV (Gravimetria - Precipitação com BaCl₂) em amostras dos produtos PC50_7 e PC200_7 (calcinadas a 750°C), com o objectivo de conhecer o teor de sulfatos, de um produto supostamente pozolânico do tipo metacaulino que possa ser utilizado na substituição parcial do cimento Portland normal.

Analisando os resultados verificamos que os mesmos não têm expressão, pelo que, considerando a norma ASTM C-618, o produto pode ser considerado adequado para substituição parcial do cimento Portland normal na composição do betão, visto que o teor máximo permitido é de 5 % e as amostras apresentam um máximo de 0,05 %(Quadro 18).

Quadro 18: Teor em Sulfatos para as amostras PC50_7 e PC200_7

Teor em Sulfato -SO ₃			
	PC50	PC200	Unidades
Valor obtido	<0,05 ^{L.q.}	<0,05 ^{L.q.}	%

5.8 Superfície Específica.

A superfície específica foi determinada pelo Método de Blaine no laboratório do CTCV, para as amostras dos produtos PC50_7 e PC200_7 (calcinadas a 750°C).

As amostras PC200_7 e PC50_7 têm uma superfície específica de 3.626 cm²/g e de 1.345 cm²/g, respectivamente.

A uma maior superfície específica corresponde uma maior reactividade. Contudo, no caso dos produtos analisados, a pozolanicidade é praticamente a mesma conforme veremos mais tarde na análise ao resultado destes ensaios.

5.9 Massa Volúmica do Filler.

A Massa Volúmica do Filler dos elementos foi determinada no CTCV a partir do método do picnómetro para as amostras PC50_7 e PC200_7 (calcinadas a 750°C). Os resultados obtidos são:

PC200_7 $\rho = 2,67 \text{ Mg/m}^3$

PC50_7 $\rho = 2,67 \text{ Mg/m}^3$

Conclui-se que a massa volúmica tem o mesmo valor nas duas amostras.

5.10 Determinação da qualidade dos finos: Ensaio de Azul-de-Metileno

O ensaio da mancha de Azul-de-Metileno (*MB*) é utilizado para a caracterização e classificação da qualidade dos finos.

O ensaio de Azul-de-Metileno foi realizado no LCME, para as amostras PC50_7 e PC200_7 calcinadas a 750°C (Figura 95 e Figura 96).

Tanto para a amostra PC50_7 como para a amostra PC200_7, só foi necessário a repetição do ensaio da mancha a cada minuto, durante 5 minutos, sem adição de mais solução corante, por se ter verificado a formação de uma auréola azul clara com cerca de 1 mm de espessura à volta do depósito central.



Figura 95: Exemplo de uma mancha de Azul-de-Metileno de PC50_7



Figura 96: Exemplo de uma mancha de Azul-de-Metileno do PC200_7

No Quadro 19, estão indicados os valores iniciais utilizados no ensaio com o peso das cápsulas vazias e das cápsulas com o solo húmido e seco.

Quadro 19: Valores das massas iniciais

Toma de Teor em água	Fracção ensaiada			PC50_7	PC200_7
	Massa da cápsula	P	(0,01 g)	107,31	112,62
	Massa da cápsula contendo o solo húmido	P1	(0,01g)	161,45	139,14
	Massa da cápsula contendo o solo seco	P2	(0,01g)	160,02	137,13

Para o cálculo do valor *MB* foi necessário obter o valor da massa húmida do provete e o volume total de solução corante adicionada (ml), sendo que o valor de *MB* para a amostra PC50_7 foi de 0,481 g_{corante}/kg , (Quadro 20).

Quadro 20: Valores para o resultado do ensaio Azul-de-Metileno para amostra PC50_7

PC50_7				
Toma de ensaio	Massa húmida do provete de ensaio da fracção granulométrica 0/2 mm húmido usada para ensaio	(1 g)	M_0	207,9
	Quantidade total V1 de solução corante adicionada	(ml)	V_1	10
	Valor <i>MB</i> da fracção granulométrica 0/2 mm	(g_{corante}/kg)	<i>MB</i>	0,481

No Quadro 21 estão indicados os valores obtidos para amostra PC200_7, sendo o *MB* de 1,493 g_{corante}/kg .

Quadro 21:Valores para o resultado do ensaio de Azul-de-Metileno para amostra PC200_7

PC200_7				
Toma de ensaio	Massa húmida do provete de ensaio da fracção granulométrica 0/0,125 mm húmido usada para ensaio	(1 g)	M_0	33,48
	Quantidade total V1 de solução corante adicionada	(ml)	V_1	5
	Valor <i>MB</i> da fracção granulométrica 0/2 mm	(g_{corante}/kg)	<i>MB</i>	1,493

Perante os cálculos apresentados verifica-se que tanto o PC200_7 como o PC50_7 possuem um valor de *MB* baixo.

5.11 Determinação da Pozolanidade

A determinação da pozolanicidade realizou-se de acordo com a norma NP EN 196-5, norma utilizada para determinação da pozolanicidade dos cimentos pozolânicos. Foram utilizadas as amostras de produtos PC50-7 e PC200_7 (calcinadas a 750°C durante 30 min).

Não sendo conhecidos estudos que relacionem o método de ensaio Chappelle modificado com a NP EN 196-5, teremos de tecer algumas considerações relativamente aos valores encontrados e à possibilidade de estarmos ou não perante um produto pozolânico.

Analisando os gráficos das Figura 97 e Figura 98, verificamos que quer o produto PC50_7 quer o produto PC200_7 estão muito próximos do limite em que poderiam ser considerados pozolânicos.

O produto PC200_7 passaria à condição de pozolânico caso o valor da concentração em hidróxido de cálcio não fosse superior a 6,8 (Quadro 22 e Quadro 23). Ainda assim não deixaria de ser um valor marginal.

A granulometria dos produtos e a pequena superfície específica poderão ter condicionado a pozolanicidade.

Nas amostras P50 e P200 foi identificada a presença da caulinite e os ensaios DSC confirmaram a desidroxilação, pelo que teremos certamente um produto reactivo ainda que de baixa pozolanicidade, seja pela pequena quantidade de Al_2O_3 presente na amostra ou pela baixa superfície específica.

Quadro 22: Ensaio de Pozolanidade da amostra PC50_7

Valores da Pozolanidade do PC50_7		
Parâmetro analítico	Valor obtido	Unidades
CaO	7,4	mmol/L
OH ⁻	66	mmol/L

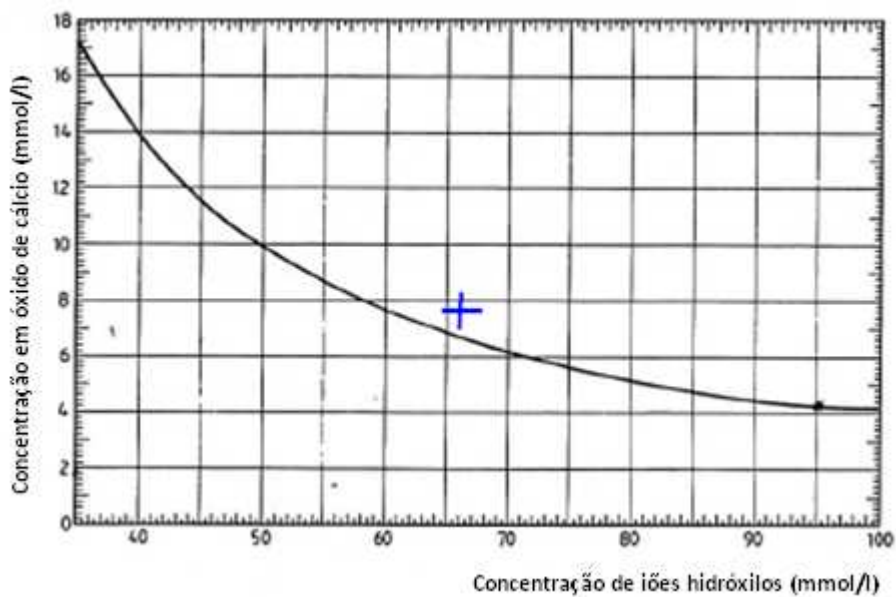


Figura 97: Diagrama para a determinação da Pozolanidade para amostra PC50_7

Quadro 23: Ensaio de Pozolanidade da amostra PC200_7

Valores da Pozolanidade do PC200_7		
Parâmetro analítico	Valor obtido	Unidades
CaO	7,4	mmol/L
OH ⁻	65	mmol/L

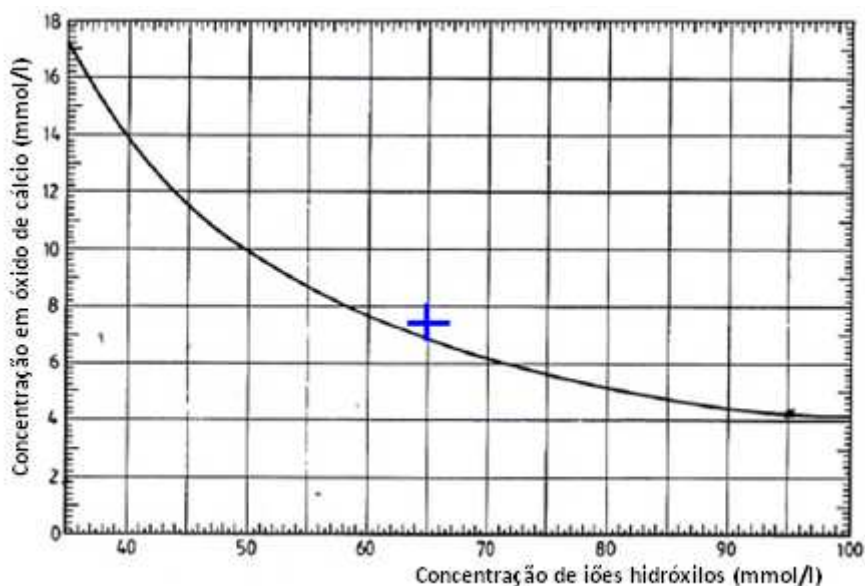


Figura 98: Diagrama para a determinação da Pozolanidade da amostra PC200_7

6 Conclusões

A comunidade académica e empresas de sectores especializados nas áreas da exploração de recursos minerais, produção do ferro e produção de energia, têm revelado uma crescente procura de soluções alternativas à utilização de alguns subprodutos ricos em sílica e alumínio, como materiais de características cimentíceas capazes de substituir parcialmente o cimento Portland normal na constituição das pastas do betão e argamassa.

O caulino, mineral com conhecidas aplicações industriais nos sectores da cerâmica ou do papel, entre outros, tem sido largamente estudado com o objectivo de produzir, por tratamento térmico, um material com características pozolânicas.

Estudos com o mesmo objectivo têm sido realizados com resíduos de construção, produção industrial e produção mineira.

Surgiu assim a ideia de analisar as propriedades físicas e químicas das lamas resultantes da produção de areia granítica numa pedreira para produção de agregados, uma vez que, as referidas lamas, aparentemente constituídas por feldspato meteorizado (caulinizado), para além do elevado volume e ocupação de área a que obrigam, não têm, até esta data, outra reconhecida aplicação que não o enchimento para recuperação paisagística da pedreira nos taludes e escavação.

Importava por isso caracterizar a matéria-prima existente e verificar, à luz do que actualmente se conhece sobre produção de metacaulino, a possibilidade de fabricar um produto com características pozolânicas que permitissem a sua utilização na substituição parcial do cimento Portland normal.

Foi também um dos objectivos utilizar a matéria-prima o mais próximo possível do seu estado natural, mesmo correndo o risco dos resultados obtidos não serem os desejados. Para a formação do metacaulino oriundo do caulino em estudo, foi necessário submetê-lo a calcinação nas temperaturas de 650 °C e 750 °C, de modo a obter matéria amorfa.

A análise granulométrica realizada com lavagem revelou, como se esperava, um produto grosseiro quando comparado com um caulino, já que é proveniente de uma selecção por crivagem húmida seguida de desenlameamento com nora para recuperação da areia. Naturalmente que a eficiência deste tipo de equipamento não garante um corte de selecção muito regular, seja pelo irregular fluxo de água ou pela percentagem de sólidos na polpa. Ainda assim é possível comprovar que 97% do material possui dimensão inferior a 297 µm e 93% encontra-se abaixo de 75 µm, fracção onde provavelmente se encontram os materiais argilosos com interesse para este estudo.

Para prosseguir o estudo, foram constituídas duas amostras de granulometria diferente, procurando obter o empobrecimento de partículas de maiores dimensões, que normalmente

não são constituídas por caulino. Para tal, escolheram-se os produtos passados no peneiro 50 no peneiro 200. Os ensaios de Análise Granulométrica com lavagem ou por Difrakção de Raios Laser deram importantes indicações sobre a distribuição das partículas permitindo a comparação com outros produtos utilizados para o fabrico do metacaulino.

O produto P50 é constituído por cerca de 50% das partículas inferiores a 80 μm , sendo que 20% apresenta dimensão inferior a 30 μm . Já o produto P200 é constituído por cerca de 50% e 20% das partículas inferiores a 35,8 μm e 8 μm , respectivamente.

Comparando estes valores com os caulinos normalmente utilizados para a produção de metacaulino, verifica-se existir uma grande diferença, já que normalmente o caulino possui dimensão com as seguintes características: 90 a 100% <30 μm e 25 a 60% <2 μm .

Os produtos em estudo tiveram origem na alteração do granito, pelo que também se esperava encontrar os seus constituintes nas amostras analisadas. O estudo das Lâminas Delgadas do granito permitiu identificar feldspato potássico, quartzo, moscovite, cerisite, plagioclase, biotite e clorite.

O estudo da composição da amostra por Difrakção de Raios X revelou a presença da maioria dos minerais anteriormente identificados, alguns dos quais substituídos pelos seus derivados após meteorização como a ilite e a caulinite.

A Difrakção de Raios X foi ainda utilizada para compreender a influência da calcinação sobre a estrutura de alguns minerais que por acção da temperatura alteram as suas propriedades, desidroxilando e adquirindo propriedades pozolânicas. Assim, foram realizados ensaios de Difrakção de Raios X na amostra total em pó, nas calcinadas a 650 °C e 750 °C e em Lâminas Sedimentadas calcinadas a 550 °C, sendo possível observar nas amostras calcinadas o desaparecimento dos picos da caulinite, facto que evidencia a sua transformação em minerais amorfos.

Este ensaio permitiu identificar a natureza das fases cristalinas, assim como as impurezas (ex: quartzo).

Na amostra P50 verifica-se a existência de uma maior quantidade de micas. Estes minerais diminuem as fases de transformação do caulino, sendo esta uma das razões pelo qual a amostra P50 poderá não se adequar ao objectivo traçado no início deste trabalho, determinar as propriedades pozolânicas do produto.

A partir dos gráficos da Difrakção de Raio X, respectivos à amostra PC200_6 e PC200_7, conclui-se que as temperaturas e tempo de exposição utilizados terem sido suficientes para uma quase completa desidroxilação da amostra, visto que pelo Método das Lâminas Sedimentadas da

amostra PC200_7, tanto com o glicol como aquecidas a 550°C, verifica-se que o caulino já não está presente confirmando-se uma vez mais a desidroxilação conseguida pela calcinação.

Tal como foi também confirmado pelo o ensaio termogravimétrico e determinação da perda de massa.

Utilizaram-se também ensaios de análise química quantitativa através da Espectrometria de Fluorescência de Raios X para identificar e quantificar os principais constituintes nos produtos, os quais destacaram as principais ligações químicas, dando uma indicação da cristalinidade, tal como do silício, da alumina e do óxido de ferro.

A primeira conclusão obtida foi a de uma aceitável proximidade de valores indicados em cada um dos métodos, com excepção do Na₂O, que não é possível determinar pelo método da Espectrometria de Fluorescência de Raio X em instrumento portátil. Na comparação dos resultados foi utilizado o valor obtido por Espectrometria de Fluorescência de Raios X do CTCV como aceitável para ponderar os resultados da Espectrometria de Fluorescência de Raio X do ISEP, pelo que se utilizou o valor de Na₂O da Análise Química para a obtenção da curva da Espectrometria de Fluorescência de Raios X em instrumento portátil, para que houvesse coerência entre o estudo destes dois ensaios.

Conclui-se pelos resultados do método da Espectrometria de Fluorescência de Raio X das amostras P200 e P50 que pela presença de certos constituintes nomeadamente a sílica e a alumina, possamos estar em presença de um produto com características para o desenvolvimento de propriedades pozolânicas

Verificou-se, ainda, que na Espectrometria de Fluorescência de Raio X portátil é possível obter de forma expedita indicação sobre a presença de elementos menores que normalmente no método por Espectrometria de Fluorescência de Raios X não são determinados, pela pequena importância que o seu conhecimento pode representar, não justificando por isso a elaboração da sua determinação.

Em relação aos resultados obtidos por Espectrometria de Fluorescência de Raios X verifica-se que na amostra P50 existe uma maior percentagem de sílica, facto que indica a influência das partículas trituradas mais resistentes no seu conteúdo. No entanto, pelo método da Espectrometria de Fluorescência de Raio X em instrumento portátil não é observável esta diferença.

Na análise do Al₂O₃ as diferenças relativas à granulometria são menos significativas nos resultados obtidos por Espectrometria de Fluorescência de Raios X e confirma-se a regularidade de valores no método da Espectrometria de Fluorescência de Raio X em instrumento portátil. De

realçar que o referido método, em instrumento portátil, tem uma maior dificuldade na identificação do Al_2O_3 e apresenta sempre valores inferiores aos obtidos por EFRX.

Utilizaram-se ainda as técnicas de DSC e TG para identificar a temperatura de desidroxilação, o estado de amorfismo da amostra e a perda de massa.

Numa primeira fase avaliaram-se as características dos produtos antes de calcinados tendo-se observado a formação de um pico endotérmico de desidroxilação da caulinite, localizado a 556°C .

A análise à curva TG permitiu concluir a existência de uma perda de massa de 2 %. Trata-se de valor muito baixo quando comparado com os cerca de 14% que normalmente se verificam na calcinação do caulino, facto que poderá dever-se à baixa percentagem de caulinite contida na amostra e ao elevado teor de sílica.

Já nos ensaios DSC e TG realizados com amostras calcinadas é possível confirmar a desidroxilação da amostra para as temperaturas e tempos de exposição seleccionados.

Com o ensaio DSC verificou-se que o caulino já tinha sido desidroxilizado a 650°C , a 30 minutos, embora os estudos também tenham sido realizados a 750°C por uma questão de segurança.

O pico endotérmico observado próximo dos 550°C é de fraca expressão e a perda de massa foi insignificante. O pico de endotérmico ocorrido próximo dos 850°C , deve-se à mudança de fase da moscovite durante a calcinação.

O ensaio da Perda ao Fogo realizado com a amostra P50 e P200 apresentou os valores médios de 2,3% e 3,6%, respectivamente. Tratando-se de amostras semelhantes na sua composição química, a diferença encontrada nos resultados do ensaio da Perda ao Fogo deverá estar associado à maior quantidade de água presente na amostra P200 por esta possuir uma maior superfície específica.

De facto, os ensaios realizados para a determinação da superfície específica indicam que o P50 possui $1.345\text{ cm}^2/\text{g}$, enquanto o P200 possui $3.626\text{ cm}^2/\text{g}$.

Na caracterização do produto calcinado foram realizados ensaios para determinação do teor em óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de potássio, teor de cloretos e teor de sulfuretos. Os valores encontrados podem ser considerados aceitáveis para um produto do tipo metacaulino destinado a ser utilizado na substituição do cimento Portland normal na mistura de pastas de betão e argamassas.

Realizaram-se também ensaios para determinação da qualidade dos finos das amostras calcinadas pelo método do Azul-de-Metileno. Os resultados obtidos indicam um produto de boa qualidade com baixo valor de Azul-de-Metileno.

Finalmente, procurou-se conhecer o grau de pozolanicidade dos produtos calcinados. Como explicado anteriormente, não foi possível concluir se o produto é pozolânico já que o ensaio foi realizado por um método alternativo ao recomendado para esta avaliação.

De qualquer modo, é possível concluir que os produtos calcinados estão muito próximos do limite em que poderiam ser considerados pozolânicos.

A granulometria dos produtos e a pequena superfície específica poderão ter condicionado a pozolanicidade. A uma maior superfície específica corresponde uma maior reactividade.

Nas amostras P50 e P200 foi identificada a presença da caulinite e os ensaios DSC confirmaram a desidroxilação, pelo que teremos certamente um produto reactivo ainda que de baixa pozolanicidade, seja pela pequena quantidade de Al_2O_3 presente na amostra ou pela baixa superfície específica.

Perspectivas de estudo e desenvolvimento

Tendo em vista a valorização económica e a procura de uma solução ambiental para os subprodutos resultantes da produção de agregados, materiais de muito fina granulometria, e tendo em conta os resultados obtidos neste estudo seria importante, utilizando a mesma metodologia, avaliar outras lamas resultantes da produção de areia granítica em pedreiras de produção de agregados, em cuja constituição existam outros minerais argilosos com maior superfície específica, com uma maior quantidade de alumina e de caulinite.

7 Bibliografía

Publicações

Aguiar J.A., 2006. Avaliação dos ensaios de durabilidade do concreto armado a partir de estruturas duráveis. Universidade Federal de Minas Gerais. 173 pp. (Dissertação de Mestrado).

Alves M.I.C & Pereira D.I., 2000. A sedimentação e a gliptogénese no registo cenozóico continental do Minho (NW Portugal). Ciências da Terra (UNL), 14, pp. 99-100.

APEB. 2008. Guia para a utilização da norma NP EN 206-1.

Aroso M.E.L., 1991. Durabilidade dos Betões: Degradação dos betões. Causas e efeitos. Reparação e reabilitação dos betões. Controlo e garantia da qualidade dos betões. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 300 pp. (Dissertação de Mestrado).

Bergaya F., Theng B.K.G. & Lagaly G., 2006. Handbook of clay science. Editora Elsevier. 1224 pp.

Bich C., 2005. Contribution à l'étude d la ativation thermic du kaolin: Évolution de la struture cristallographique et activité pouzzolanique. Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Lyon. 264 pp. (Tese de Doutoramento).

Brown M.E., 1998. Introduction to Thermal Analysis. Techniques and applications. Editora Chapman and Hall. 209 pp.

Camões A. & Ferreira R.M., 2006. Inovação em betões : nova normalização e produção de betões especiais: comunicações do Seminário, Braga. Universidade do Minho. Departamento de Engenharia Civil. pp. 112.

Carta Geológica de Portugal 5-C Barcelos, à escala 1:50000., 1969. Carta Geológica de Portugal 5-C Barcelos, à escala 1:50000. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos.

Coelho A., Teixeira J., Chaminé H.I., Gomes A., Fonseca P.E. & Rocha F.T., 2006. Controlo geotectónico e morfoestrutural dos depósitos de caulino ao longo da faixa metamórfica de Porto–Albergaria-a-Velha (NW de Portugal). VII Congresso Nacional de Geologia, 2006. pp. 4.

Coutinho A.S., 1997. Fabrico e propriedades do betão Volume III. Lisboa : Laboratório Nacional de Engenharia Civil.

Davidovits J., 2002. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. Geopolymer Conference 2002, Melbourne, Australia, 2002. pp. 16.

Davidovits J., 2002. Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications. Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, Australia, 2002. pp. 9.

Davidovits J., 2008. Geopolymer Chemistry & Applications. Institut Géopolymère. 592 pp.

Faria Rodrigues M.P.S.F., 2004. Argamassas de revestimento para alvenarias antigas. Contribuição para o estudo da influência dos ligantes. Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia. 495 pp. (Tese de Doutoramento).

Fernandes J. A., 2007. Gestão de Recursos Minerais. ISEP

Fernández-Jiménez A., Monzó M., Vicent M., Barba A. & Palomo A., 2007. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. Microporous and Mesoporous Materials 108, pp. 41-49.

Ferreira R.M., 2000. Avaliação de ensaios de durabilidade do betão. Escola de Engenharia Universidade do Minho. 246 pp. (Dissertação de Mestrado).

Gonçalves D., 2008. Caracterização mineralógica por Difrração de Raio X e o Método Rietveld da fracção argila de um Latossolo vermelho distrófico em três manejos diferentes. Universidade Estadual de Ponta Grossa. 176 pp. (Dissertação de Mestrado).

Heukamp F.H., 2003. Chemomechanics of calcium leaching of cement-based materials at different scales: the role of CH-Dissolution and C-S-H-Degradation on strength and durability performance of materials and structures. Massachusetts Institute of Technology. 379 pp. (Tese de Doutoramento).

Khan, H. Difrração de Raios X.

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

Lopez R.F., 2009. Calcined clayey soils as a potential replacement for cement in developing countries. Escola Politécnica de Lausanne. 153 pp. (Dissertação de Doutoramento).

Nascimento R.M., 2009. Estudo da aditivção do metacaulim de alta reatividade, produzido por meio do Método da Calcinação Flash em cimento Portland. Universidade Federal do Paraná. 88 pp. (Dissertação de Mestrado).

Netto R.M., 2006. Materiais Pozolânicos. Universidade Federal de Minas Gerais. 148 pp. (Monografia para especialização em Construção Civil).

- Pinto A.T., 2006. Introdução ao Estudo dos Geopolímeros. Geo-Pol. 92 pp.
- Pinto A.T., 2002. Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina (Geopolimerização). Construção Magazine nº 3, 12 pp.
- Pinto A.T., 2004. Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino. Escola de Engenharia Universidade do Minho. 400 pp. (Dissertação de Doutoramento).
- Provis J.L. & Deventer J.S.J., 2009. Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications. Woodhead Publishing in Materials. 464 pp.
- Ramachandran V.S., Paroli R.M., Beaudoin J.J. & Delgado A.H., 2002. Handbook of Thermal Analysis of construction materials. Noyes Publications. 680 pp.
- Sindhunata., 2006. A conceptual model of Geopolymerisation. Universidade de Melbourne. 262 pp. (Tese de Doutoramento).
- Souza P.S.L., 2003. Verificação da influência do uso de metaculim de alta reactividade nas propriedades mecânicas de concreto de alta resistência. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 203 pp. (Tese de Doutoramento).
- Teixeira C., Medeiros A.C., Matos Alves C.A., & Moreira M.M., 1969. Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50 000. Noticia explicativa da folha 5-C Barcelos. Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos. 27 pp.
- Torgal F.P. & Jalali S., 2010. Considerações sobre os produtos de hidratação em argamassas históricas. Universidade do Minho, 36, pp. 17-27.
- Torgal F.P., Castro-Gomes J.P. & Jalali S., 2008. Alkali – activated binders: a review part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. Construction and Building Materials, 22, pp. 1305-1314.
- Torgal F.P., Castro-Gomes J.P. & Jalali S., 2007. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. . Construction and Building Materials, 22, pp. 1315-1322.
- Torgal F.P., Castro-Gomes J.P. & Jalali S., 2005. Ligantes geopoliméricos : uma alternativa ambiental ao cimento Portland no contexto da economia do carbono. APEB. Associação Portuguesa das Empresas de Betão Pronto. 10 pp.

Yip C.K., Lukey G.C. & Deventer J.S.J., 2005. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 1688-1697.

Sites consultados

<http://maps.google.pt> (consultado em Julho de 2010).

<http://europa-turismo.net> (consultado em Julho de 2010)

<http://geopolymer.com.br> (consultado em Maio de 2010)

<http://shs.eesc.usp.br> (consultado em Agosto de 2010).

<http://niton.com> (consultado em Setembro de 2010)

<http://prof2000.pt> (consultado em Maio de 2010).

<http://angelfire.com>, 2010.(consultado em Maio de 2010)

Normas e Especificações

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2006. NP EN 196-2. Métodos de ensaio de cimento. Parte 2: Análise química dos cimentos.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 1990. NP EN 196-6. Métodos de ensaio de cimentos. Determinação da finura.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2002. NP EN 1097-7. Ensaio de 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 196-5. Métodos de ensaio de cimentos. Parte 5: Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2006. NP EN 451-1. Métodos de ensaio das cinzas volantes. Parte 1: Determinação do teor de óxido de cálcio Livre.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2002. NP EN 933-9. Ensaio da propriedades geométricas dos agregados. Parte 9: Determinação do teor de finos. Ensaio do azul de metileno.

IPQ – Instituto Português da Qualidade, 2007. NP EN 206-1. Betão. Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade.

LNEC– Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1970. E 239. Solos - Análise granulométrica por peneiração húmida.

LNEC– Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 2007. E 464. Betões. Metodologia prescritiva para uma vida útil de projecto de 50 e de 100 anos face às acções ambientais

8 Anexos

Anexo I
Resultado do Ensaio da Análise Química Quantativa para amostra P200

CTCV - Medição e Ensaio
Laboratório de Análise de MateriaisRELATÓRIO Nº 311.2036/10
Refª amostra 2010.35.6117/AGR

Cliente	MOTA-ENGL - ENGENHARIA E CONSTRUÇÃO, SA	Processo nº	315.16580
Endereço	4300-454 PORTO	Data de entrada	23.08.10
Material	Agregado		
Refª cliente	A1953/10	Data de execução	26.08 a 31.08.10

ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA

PE CTCV	Parâmetro Analítico	Valor obtido	Incerteza	Unidades	Método Analítico
311.361	Perda ao Rubro	3,5	± 0,4	%	Gravimetria a 1000°C
311.364	SiO ₂	62	± 2	%	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
"	Al ₂ O ₃	21	± 1	%	"
"	Fe ₂ O ₃	3,2	± 0,2	%	"
"	CaO	1,4	± 0,1	%	"
"	MgO	0,9	± 0,2	%	"
"	Na ₂ O	3,3	± 0,4	%	"
"	K ₂ O	4,1	± 0,4	%	"
"	TiO ₂	0,5	± 0,1	%	"
"	MnO	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%	"
"	P ₂ O ₅	0,5	± 0,1	%	"

Legenda:

As incertezas expandidas das medições efectuadas estão expressas pelas incertezas padrão das medições, multiplicadas pelo factor de expansão, que para um distribuição t-Student, corresponde a uma probabilidade de 95%.

As incertezas padrão das medições foram calculadas considerando a repetibilidade de medições de Materiais de Referência Certificados, MRC's.

l.q. : limite de quantificação

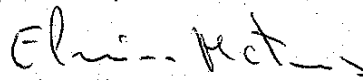
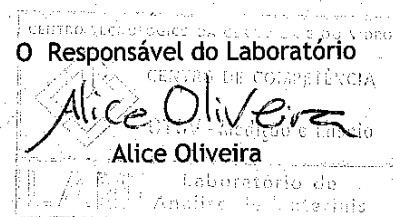
n.a.: não aplicável

Observações :

- Amostragem: - Da responsabilidade do cliente
- Preparação da amostra: - Moagem e peneiração a 230 mesh ASTM
- Secagem a 100-110°C

Coimbra, 2 de Setembro de 2010

O Operador Especializado


Elvira Mateus


REL 311.364/01

http://www.ctcv.pt

Anexo II

Resultado do Ensaio da Análise Química Quantativa para amostra P50

CTCV - Medição e Ensaio
 Laboratório de Análise de Materiais

RELATÓRIO Nº 311.2037/10
 Refª amostra 2010.35.6118/AGR

Cliente: MOTA-ENGL - ENGENHARIA E CONSTRUÇÃO, SA
 Endereço: 4300-454 PORTO
 Material: Agregado
 Refª cliente: A1954/10
 Processo nº: 315.16580
 Data de entrada: 23.08.10
 Data de execução: 26.08 a 31.08.10

ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA

PE CTCV	Parâmetro Analítico	Valor obtido	Incerteza	Unidades	Método Analítico
311.361	Perda ao Rubro	2,0	± 0,2	%	Gravimetria a 1000°C
311.364	SiO ₂	67	± 2	%	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
"	Al ₂ O ₃	19	± 1	%	"
"	Fe ₂ O ₃	2,6	± 0,2	%	"
"	CaO	1,2	± 0,1	%	"
"	MgO	0,8	± 0,1	%	"
"	Na ₂ O	3,5	± 0,4	%	"
"	K ₂ O	4,4	± 0,4	%	"
"	TiO ₂	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%	"
"	MnO	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%	"
"	P ₂ O ₅	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%	"

Legenda:

As incertezas expandidas das medições efectuadas estão expressas pelas incertezas padrão das medições, multiplicadas pelo factor de expansão, que para um distribuição t-Student, corresponde a uma probabilidade de 95%.

As incertezas padrão das medições foram calculadas considerando a repetibilidade de medições de Materiais de Referência Certificados, MRC's.

l.q.: limite de quantificação

n.a.: não aplicável

Observações:

- Amostragem: - Da responsabilidade do cliente
- Preparação da amostra: - Moagem e peneiração a 230 mesh ASTM
 - Secagem a 100-110°C

Coimbra, 2 de Setembro de 2010

O Operador Especializado

Elvira Mateus
 Elvira Mateus

CENTRO TECNOLÓGICO DA CERÂMICA E DO VIDRO
 O Responsável do Laboratório
Alice Oliveira
 Alice Oliveira
 Analista de Materiais

Os resultados apresentados neste trabalho referem-se apenas às amostras ensaiadas. Não se assume qualquer responsabilidade relativa à representatividade da amostra, a menos que seja efectuada sob a directa responsabilidade do CTCV. A reprodução deste trabalho é autorizada apenas na sua forma integral. Para qualquer reprodução parcial será indispensável autorização do CTCV por escrito.

Anexos III

Resultado do Ensaio de Massa Volúmica do Filler da amostra PC200_7



CTCV - Medição e Ensaio
Laboratório de Ensaios de Produtos

RELATORIO Nº 15.3911/10
Refª amostra 2010.34.6115/AGR

Cliente	MOTA-ENGIL - ENGENHARIA E CONSTRUÇÃO, SA	Projecto nº	3.1.5.16580
Endereço	4300-454 PORTO		
Material	Agregado	Data ensaio	24-08-2010
Refª cliente	A 1951/10	Data entrada	24-08-2010

MASSA VOLÚMICA DO FILLER

(segundo NP EN 1097-7)

Massa volúmica real do
filler- ρ_f (Mg/m³)

2,67

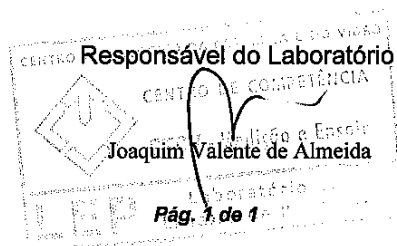
Nota: Líquido utilizado - água

Amostragem: Sob responsabilidade do cliente

Coimbra, 25 de Agosto de 2010

Responsável pela elaboração

Francisco Geraldo



Os resultados apresentados neste trabalho referem-se apenas às amostras ensaiadas. Não se assume qualquer responsabilidade relativa à exactidão da amostragem, a menos que seja efectuada sob a directa responsabilidade do CTCV. A reprodução deste trabalho é autorizada apenas na sua forma integral. Para qualquer reprodução parcial será indispensável autorização do CTCV por escrito.

Anexos IV

Resultado do Ensaio da Massa Volúmica do Filler da amostra PC50_7



CTCV - Medição e Ensaio
Laboratório de Ensaios de Produtos

RELATORIO Nº: 13.3912/10
Refª amostra: 2010.34.6116/AGR

Cliente	MOTA-ENGIL - ENGENHARIA E CONSTRUÇÃO, SA	Projecto nº	3.1.5.16580
Endereço	4300-454 PORTO		
Material	Agregado	Data ensaio	24-08-2010
Refª cliente	A 1952/10	Data entrada	24-08-2010

MASSA VOLÚMICA DO FILLER

(segundo NP EN 1097-7)

Massa volúmica real do filler-ρ_f (Mg/m³)
2,67

Nota: Líquido utilizado - água

Amostragem: Sob responsabilidade do cliente

Coimbra, 25 de Agosto de 2010

Responsável pela elaboração

Francisco Geraldo

Responsável do Laboratório

Joaquim Valente de Almeida

Pág. 1 de 1

Os resultados apresentados neste trabalho referem-se apenas às amostras ensaiadas. Não se assume qualquer responsabilidade relativa à exactidão da amostragem, a menos que seja efectuada sob a directa responsabilidade do CTCV. A reprodução deste trabalho é autorizada apenas na sua forma integral. Para qualquer reprodução parcial será indispensável autorização do CTCV por escrito.

Anexo V

Resultado do Ensaio de Superfície Específica (Método de Blaine) da amostra PC200_7



CTCV - Medição e Ensaio
Laboratório de Ensaios de Produtos

RELATORIO Nº 1.5.3994/10
Refª amostra 2010.34.6115

Cliente	MOTA-ENGL - ENGENHARIA E CONSTRUÇÃO, SA	Projecto nº	3.1.5.16580
Endereço	4300-454 PORTO		
Material	Agregado	Data ensaio	31-08-2010
Refª cliente	A 1951/10	Data entrada	24-08-2010

SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (Método Blaine)

(segundo NP EN 196-6)

Superfície específica (cm ² /g)
3626

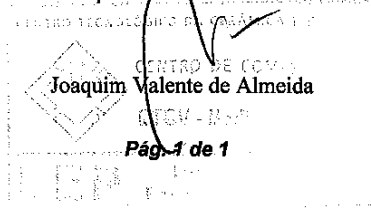
Amostragem: Sob responsabilidade do cliente

COIMBRA, 01 de Setembro de 2010

Responsável pela elaboração

Filipe Ferreira

Responsável do Laboratório



Os resultados apresentados neste trabalho referem-se apenas às amostras ensaiadas. Não se assume qualquer responsabilidade relativa à exactidão da amostragem, a menos que seja efectuada sob a directa responsabilidade do CTCV. A reprodução deste trabalho é autorizada apenas na sua forma integral. Para qualquer reprodução parcial será indispensável autorização do CTCV por escrito.

Anexo VI

**Resultado do Ensaio Superfície Específica (Método de Blaine) da amostra
PC50_7**



CTCV - Medição e Ensaio
Laboratório de Ensaios de Produtos

RELATORIO N° 15.3995/10
Refª amostra 2010.34.6116

Cliente	MOTA-ENGLIL - ENGENHARIA E CONSTRUÇÃO, SA	Projecto nº	3.1.5.16580
Endereço	4300-454 PORTO		
Material	Agregado	Data ensaio	31-08-2010
Refª cliente	A 1952/10	Data entrada	24-08-2010

SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (Método Blaine) (segundo NP EN 196-6)

Superfície específica (cm²/g)
1345

Amostragem: Sob responsabilidade do cliente

COIMBRA, 01 de Setembro de 2010

Responsável pela elaboração

Filipe Ferreira

Responsável do Laboratório

Joaquim Valente de Almeida

Pág. 1 de 1

Os resultados apresentados neste trabalho referem-se apenas às amostras ensaiadas. Não se assume qualquer responsabilidade relativa à exactidão da amostragem, a menos que seja efectuada sob a directa responsabilidade do CTCV. A reprodução deste trabalho é autorizada apenas na sua forma integral. Para qualquer reprodução parcial será indispensável autorização do CTCV por escrito.

Anexo VII

Resultado do Ensaio de Azul Metileno da amostra PC50_7 e PC200_7

**02.30 - Determinação do Teor de Finos: Ensaio de Azul de Metileno
NP EN 933-9**

			0/2 mm	0/0.125mm	
			Fracção ensaiada		
Toma de Teor em água	Nº da cápsula			144	46
	Massa da cápsula	P	(0.01g)	107.31	112.62
	Massa da cápsula contendo o solo húmido	P ₁	(0.01g)	161.45	139.14
	Massa da cápsula contendo o solo seco	P ₂	(0.01g)	160.02	137.13
	Massa do solo húmido	M	(0.01g)		
	Massa do solo seco	M'	(0.01g)		
	Teor em água da amostra	$W = 100 \times (M - M') / M'$		(0.01 %)	

Fracção granulométrica 0/2 mm

Toma de ensaio	Massa húmida do provete para ensaio	(1 g)	$200 \times (1 + W/100)$	207.8
	Massa húmida do provete de ensaio da fracção granulométrica 0/2 mm húmido usada para ensaio	(1 g)	M ₀	207.90
	Massa seca do provete de ensaio da fracção granulométrica 0/2 mm	(1 g)	M ₁	
	Volume V' de solução adsorvida pela caulinite (se utilizada)	(1ml)	V' = 30MB _K	-
	Quantidade total V ₁ de solução corante adicionada	(ml)	V ₁	10
	Valor MB da fracção granulométrica 0/2 mm	(g _{corante} /kg)	MB	-

Fracção granulométrica 0/0.125 mm

Toma de ensaio	Massa húmida do provete para ensaio	(1 g)	$30 \times (1 + W/100)$	
	Massa húmida do provete de ensaio da fracção granulométrica 0/0.125 mm húmido usada para ensaio	(1 g)	M ₀	33.48
	Massa seca do provete de ensaio da fracção granulométrica 0/0.125 mm	(1 g)	M ₁	
	Volume V' de solução adsorvida pela caulinite (se utilizada)	(ml)	V' = 30MB _K	-
	Quantidade total V ₁ de solução corante adicionada	(ml)	V ₁	5
	Valor MB_F da fracção granulométrica 0/0.125 mm	(g _{corante} /kg)	MB _F	-

Observações:

Ensaiou

Aprovado

