

CAPÍTULO 8 – DISCUSSÃO

8.1. Aspectos Gerais

Neste capítulo são discutidos os resultados gerais alcançados, por forma a pôr em evidência as principais conclusões que se podem retirar deste trabalho. À luz dos conhecimentos agora obtidos sobre o comportamento dos materiais geopoliméricos, procura encontrar-se uma base sólida de apoio para formular depois conclusões sobre as características, propriedades e aspectos peculiares da activação alcalina dos caulinos encontrados ao longo desta pesquisa.

8.1.1. Objectivos e Resultados

O objectivo principal deste trabalho consistiu na avaliação do potencial de transformação das matérias primas do tipo alumino-silicatos disponíveis em Portugal, em particular os caulinos, em materiais geopoliméricos interessantes para a Construção (argamassas e betões) dotados de boas características mecânicas e de adequadas condições de durabilidade.

Foi necessário desenvolver, praticamente a partir do zero, as condições de activação, fabrico e cura dos geopolímeros, estudar as matérias primas intervenientes na activação alcalina com recurso a várias técnicas de caracterização estrutural, bem como avaliar a influência que essas matérias de partida têm no desenvolvimento das propriedades dos produtos finais, e executar finalmente os ensaios de comportamento mecânico e de avaliação da durabilidade por forma a quantificar o desempenho desses materiais e poder-se explorar as condições de aplicação dos geopolímeros na área da Construção em geral, como substituto parcial ou integral do betão em situações de maior agressividade químico-física ou de mais exigente desempenho mecânico.

Foi demonstrado com segurança que é possível tratar, por activação alcalina, uma matéria prima abundante em termos nacionais como é o caulino, obtendo-se materiais estáveis – sob a forma de argamassas e geobetões - com elevado comportamento mecânico e adequada resistência à maioria dos agentes agressivos que reconhecidamente afectam, num lapso de tempo mais ou menos limitado, a integridade estrutural dos ligantes tradicionais.

Estes novos materiais comportam também um importante benefício ambiental, não só porque a sua mobilização não envolve a libertação de grandes quantidades de CO₂ como acontece nos ligantes tradicionais (cimento Portland e cal, por exemplo), como também permitem a inclusão, parcial ou quase total, de um grande número de resíduos inorgânicos, desde que ricos em sílica e alumina, sendo comprovada neste trabalho a incorporação de escombros de explorações mineiras (Jales), pó de vidro e materiais cerâmicos (tijolo, telha e porcelana).

A correcção dos teores em sílica das matérias primas que é necessária para otimizar os resultados, pode também ser satisfeita, como ao longo deste trabalho se mostrou, com recurso a produtos residuais: no caso vertente, vidro comum moído e areias provenientes das escombrelas das Minas de Jales. Este facto permite fechar um ciclo de transformação em que matérias residuais, até aqui colocadas em aterro ou depósito (com todos os inconvenientes daí decorrentes) podem ser valorizadas e transformadas em materiais úteis sem envolver necessariamente maior consumo de recursos.

Na activação alcalina, além dos precursores sólidos, são usados como reagentes activadores produtos relativamente banais, que são de certa forma subprodutos de outros processos industriais : o hidróxido de sódio é hoje um excedente da indústria do PVC, pois a extracção do cloro a partir do sal marinho produz quantidades consideráveis daquele produto alcalino. O silicato de sódio é,

por sua vez, resultante de uma reacção elementar do hidróxido de sódio sobre a sílica, material dos mais abundantes da crosta terrestre.

Assim, na composição deste tipo de materiais, designados genericamente por geopolímeros, intervêm, para além de matérias primas sólidas que são abundantes, também reagentes-activadores comuns já obtidos industrialmente em excesso, o que permite, pode dizer-se, completar um outro ciclo produtivo ao nível dos activadores, absorvendo materiais em excesso, para além daquele que foi referido ao nível dos precursores.

O facto de poderem incorporar um leque variado de sub-produtos e resíduos problemáticos na sua constituição e de darem lugar a uma redução considerável das emissões de CO₂, quando usados em substituição do cimento Portland, são certamente mais valias preciosas que estes novos materiais apresentam para além do comportamento que evidenciam e que fica registado neste trabalho.

8.1.2. Materiais de Partida e Metacaulinos

Do ponto de vista estrutural, foram aplicadas as técnicas convencionais existentes para a análise micro-estrutural das matérias primas, em particular a Difracção de Raios X (DRX), a Espectroscopia de Infra-Vermelho (EIV), a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e a Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).

De um modo geral, todas as técnicas utilizadas puseram em evidência as modificações experimentadas pelos caulinos ao serem sujeitos ao processo de desidroxilação por via térmica, indispensável para a obtenção de um material amorfo, dotado por isso de elevada capacidade de combinação.

Em todos os caulinos estudados inicialmente verificaram-se transformações permanentes após tratamento térmico e que as diversas técnicas de análise mostram com bastante clareza. À progressiva desidroxilação (perda de água de constituição) que o caulino vai experimentando, está associada a transformação da estrutura de combinação do alumínio com o oxigênio, passando de uma fase estável de geometria octaédrica com grupos OH^- no plano equatorial, para uma fase amorfa instável de geometria tetraédrica apenas com átomos de oxigênio nos vértices. Esta configuração, menos estável do ponto de vista energético pois engloba um importante déficit de carga elétrica, é que confere grande capacidade de combinação ao alumínio.

Os difractogramas de Raios X, pouco claros ao nível da diferenciação dos componentes, mostram porém, qualitativamente, a formação no metacaulino de um halo difuso característico do amorfismo. Não sendo possível a identificação dos elementos individuais por insuficiência de cristalinidade da amostra, o sinal de amorfismo que se obtém a partir de uma certa fase de tratamento térmico e que persiste depois constante no tempo, é um sinal distintivo da formação de um material com características diferentes das do inicial.

Nos espectros de Infra-Vermelho é clara a indicação das alterações sofridas pelas principais ligações químicas presentes e no alargamento progressivo das bandas de absorbância que são próprias também dos materiais amorfos. Estes espectros também assumem, a partir de um certo tempo de tratamento térmico um padrão praticamente constante que caracteriza o metacaulino. Nas transformações progressivas que o caulino vai sofrendo é evidente o desaparecimento das bandas de 533 e 912 cm^{-1} , características do alumínio octaédrico e o aparecimento de bandas novas a 460 e 810 cm^{-1} , típicas do alumínio tetraédrico.

Os espectros de EIV também assinalam a progressiva desidroxilação do caulino, embora revelem através de uma banda a 3445 cm^{-1} a existência de alguns

hidroxilos residuais que não são expulsos no processo de tratamento térmico, confirmando as afirmações de alguns autores de que cerca de 10% da água de constituição permanece na estrutura do metacaulino.

Por outro lado, os espectros de EIV obtidos sobre amostras de geopolímero apontam claramente para a manutenção do carácter amorfo no produto final, evidente no alargamento das bandas principais, ao mesmo tempo que mostra o processo de hidratação que se verifica no material pela incorporação de água na sua constituição (banda larga entre 2500 e 3800 cm^{-1}), o que implica cuidados especiais no processo de cura.

Os espectros de RNM assinalam claramente as alterações de natureza estrutural verificadas no entorno dos átomos de alumínio e silício, já que põem em evidência o aparecimento da coordenação tetraédrica e pentaédrica e o decaimento do pico indicativo da coordenação octaédrica do alumínio com o oxigénio, a partir de uma certa fase de desidroxilação, bem como as alterações verificadas nas ligações dos átomos de silício.

Também em RMN se verifica a constância do padrão espectral passado um determinado tempo de tratamento térmico, indicando que não se verificam mais transformações nas envolventes específicas do silício e do alumínio, os dois principais elementos intervenientes no processo de activação alcalina.

A consideração conjunta dos resultados obtidos com as três técnicas acima referidas permitiu concluir que o metacaulino se forma muito mais cedo do que indicado na bibliografia da especialidade. De facto, foi possível mostrar, pela aplicação das técnicas acima indicadas, que as transformações estruturais que se processam no caulino sujeito a tratamento térmico ocorrem num período de tempo relativamente curto, em regra de 1 hora para as quantidades usualmente tratadas (cerca de 2500 gr), circunstância que permitiu reduzir significativamente os gastos

energéticos com a produção do metacaulino. Por questões de segurança a duração do tratamento térmico foi fixada em duas horas.

Verificou-se, com recurso ao Critério de Murat-Bachiorrini, que recorre aos espectros de absorbância da radiação Infra-Vermelha, que a temperatura ideal de desidroxilação do caulino é de 750°C. Esta temperatura é sensivelmente metade da temperatura usada na indústria cimenteira para a obtenção do clínquer. Adicionalmente e como vantagem importante, a transformação do caulino em metacaulino apenas liberta água de constituição, cerca de 11,5% da massa inicial, não produzindo directamente emissões gasosas, em particular de CO₂, que é um dos principais responsáveis pelo efeito de estufa na atmosfera.

O processo de preparação do metacaulino (por desidroxilação dos caulinos) não é necessário noutros materiais como as cinzas vulcânicas, as cinzas volantes ou as escórias, na medida em que estes produtos, devido à sua história térmica, já apresentam uma estrutura amorfisada que lhes confere elevado grau de reactividade. Embora se tenha de contar com diferenças de composição química, haverá vantagens na utilização destes materiais quando existam em grandes quantidades, o que não é o caso português.

8.1.3. Activadores

Os activadores alcalinos empregados neste trabalho foram o Hidróxido de Sódio (activador simples), a várias concentrações, e um activador composto de uma mistura de Hidróxido de Sódio e Silicato de Sódio (*water glass*).

Quer com o activador simples, quer com o activador composto, obtiveram-se pastas homogéneas, viscosas, capazes de aglutinar os tipos usuais de agregados (areias e britas), de ganhar presa à temperatura ambiente, de endurecer completamente num curto lapso de tempo dando lugar à formação de materiais

compactos, dotados de apreciável comportamento mecânico e resistência ao ataque químico e físico de meios agressivos.

Comprovou-se que a velocidade de actuação dos dois tipos de activador é diferente e são distintos no comportamento os produtos que cada um permite obter. De um modo geral, os produtos obtidos por activação com activador simples parecem seguir uma curva de ganho de resistência muito semelhante à que se conhece no cimento Portland, parecendo que em certas condições o crescimento de resistência se mantém para além dos 28 dias exactamente como no caso geral dos ligantes hidráulicos. Por outro lado, os activadores compostos actuam de modo mais rápido, permitindo que se atinja o pico de resistência cerca de 10 a 14 dias após a amassadura, não evoluindo mais a partir daí, com um nível de resultados normalmente superior ao que se obteve com o activador simples e conduzindo a uma dispersão de valores mais reduzida.

Foram feitos em relação ao activador simples ensaios com 3 concentrações de hidróxido de sódio (12, 15 e 18M), concluindo-se que a concentração 15M conduzia ao melhor compromisso entre o nível de resultados mecânicos e as condições de trabalhabilidade.

Em relação aos activadores compostos, fizeram-se ensaios para testar as razões de combinação (Silicato/Hidróxido) sugeridas pela bibliografia, nomeadamente no valor da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (que, segundo Davidovits, deveria ser de 1.85). Mostrou-se, para o metacaulino obtido do caulino Mibal sem qualquer tipo de correcção prévia da sua composição, produto com o qual se executou a grande maioria dos ensaios realizados, que a razão de composição que parece melhores resultados proporcionar, sem envolver condições gravosas de manipulação (encontrando um compromisso entre resistência mecânica e trabalhabilidade das pastas), é diferente da sugerida por Davidovits. A razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.25$ não só conduz a resultados de comportamento mecânico

de nível semelhante aos obtidos com razões superiores, como parece conduzir a menor dispersão dos resultados. Este resultado foi apenas controlado por ensaios mecânicos de compressão simples e poderá de algum modo ser específico do metacaulino utilizado no trabalho, pelo que a sua generalização deverá ser feita com reserva.

O activador composto de silicato de sódio e hidróxido (15M) na razão 2:1 (silicato/hidróxido), de onde se obtém a razão 1.25 acima indicada, parece ser aquele que melhores e mais rápidos resultados permite obter.

8.2. Manuseamento e Condições de Fabrico

Foram encontradas diversas dificuldades no manuseamento destes materiais devidas ao elevado grau de viscosidade das pastas frescas. O carácter gelatinoso do hidróxido de sódio, associado à fixação de água pelo metacaulino devido à sua elevada finura, introduz nas condições usuais de manipulação alterações que obrigam à adequação das técnicas de fabrico e de manipulação por forma a conseguir a conveniente homogeneidade da pasta.

A utilização da tecnologia corrente de manuseamento de argamassas e betões fabricados à base de cimento Portland, nem sempre se saldou por resultados positivos, havendo necessidade de promover alterações de procedimento quer na ordem de entrada, bastante mais rígida, dos diferentes componentes no recipiente de mistura, como na potência dos meios de mistura forçada e nos tempos de amassadura por forma a ser possível garantir a obtenção de materiais com adequado comportamento. Foi constatada a necessidade de desenvolvimento de adjuvantes químicos que permitam controlar sem dificuldade as propriedades reológicas destes materiais.

A compactação com recurso exclusivo à vibração não produz resultados eficazes, pois é difícil promover a expulsão da fase gasosa face à grande viscosidade da pasta fresca. Houve necessidade de recorrer ao apiloamento com um pequeno martelo de carpinteiro, colocando a pasta no molde em três camadas que são apiloadas e sujeitas a vibração durante um minuto.

Apesar das dificuldades encontradas, o nível de resultados obtidos com o caulino Mibal é muito satisfatório, na medida em que se trata de um caulino comercial sem grandes exigências ao nível do tratamento ou processamento prévios, obtendo-se, com alguma facilidade, resultados comparáveis ou mesmo superiores àqueles que se conseguem com o betão corrente de CPN.

8.3. Adição de Cal Apagada e Reacção Pozolânica

A substituição parcial de metacaulino por cal apagada (hidróxido de cálcio) produz efeitos diferenciados consoante a concentração do activador.

Em primeiro lugar, verifica-se que a substituição de 20% de metacaulino por cal tem um efeito intenso na aceleração da presa da pasta geopolimérica, que fica reduzida a um intervalo de poucos minutos, efeito que se vai atenuando à medida que a taxa de substituição diminui. Com 20% de taxa de substituição o início do endurecimento começa pouco mais de 15 minutos após o início da mistura dos componentes, tendo de haver muito cuidado para não deixar endurecer a pasta dentro do recipiente e permitir ainda a colocação nos moldes e a adequada compactação.

Esta propriedade pode ser usada para obter materiais que completem a fase de endurecimento debaixo de água, pois de outro modo, como pasta fresca, a reacção de geopolimerização não se desenvolve em virtude de aumentar a

dissolução do hidróxido nas camadas superficiais em contacto com a água, sendo o processo rapidamente evolutivo e atingindo a totalidade do material. Foram feitos provetes com cal na sua composição e que, após adquirirem presa num tempo muito curto (15 minutos), completaram o seu endurecimento debaixo de água, durante 7 dias, sem quebra aparente das resistências mecânicas.

Quando a concentração de activador é de 12M, e não se faz a substituição do metacaulino por cal, os resultados de comportamento mecânico são incaracterísticos, não se identificando um padrão regular de ganho de resistência gradual com a idade ou com a diminuição progressiva da fase líquida. Por insuficiência da concentração de hidroxilos $[\text{OH}^-]$, a reacção poderá de alguma forma ficar incompleta. Ao substituir parcialmente o metacaulino por cal os resultados assumem um padrão muito mais regular, com subidas graduais com a idade e com a diminuição da razão Activador/Ligante. Os resultados são muito próximos dos que se obtêm com a concentração de 15M, sendo aceitável afirmar que o aumento da concentração global de $[\text{OH}^-]$, decorrente da adição de um composto com forte pH básico (a cal), vem permitir que se alcance, dentro do intervalo de tempo considerado, uma taxa de reacção mais elevada.

Os resultados da activação com hidróxido de sódio a 15M de concentração parecem confirmar estas considerações. Sem cal, os resultados obtidos com uma concentração de hidróxido superior (de 12 para 15M) obedecem a um padrão mais regular de comportamento e resultam num nível elevado de desempenho mecânico. Por seu lado, os resultados que se obtêm quando se faz a substituição de metacaulino por cal não apresentam grandes modificações de comportamento, parecendo até haver uma tendência para a diminuição das resistências do material. É possível que a concentração 15M já tenha a quantidade suficiente de hidroxilos (que faltava na concentração anterior de 12M) para promover cabalmente os fenómenos reactivos, não tendo por esse motivo a adição de cal em

substituição de metacaulino qualquer efeito (podendo até produzir efeitos contrários).

A adição de cal (hidróxido de cálcio) em substituição de metacaulino dá origem no processo de geopolimerização, segundo vários autores, à formação de silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) de um tipo muito semelhante aos que se obtêm na hidratação do cimento Portland. Parece óbvio, por este motivo, estar-se em presença da conhecida reacção pozolânica, embora com os componentes em posições inversas. Enquanto nos produtos de cimento Portland a reacção pozolânica se verifica entre o hidróxido de cálcio que se forma na pasta hidratada do ligante e os materiais pozolânicos adicionados à composição (que não são mais do que alumino-silicatos, muito finamente divididos e de natureza amorfa, cinzas volantes, cinzas vulcânicas ou metacaulinos), dando lugar, como é sabido, à formação de C-S-H, nos processos de activação alcalina em que se considere a adição de cal, a reacção é idêntica e só apresenta a diferença do posicionamento dos reagentes.

O processo reactivo global da activação alcalina, mesmo sem a adição de cal, sugere, de resto, muitas semelhanças com a dita reacção pozolânica. A acção de combinação que o hidróxido de cálcio (um composto básico com elevada concentração de OH^-) promove com os materiais pozolânicos de natureza alumino-silicosa, como por exemplo o metacaulino, não é distinta em termos formais da reacção que os activadores alcalinos (também eles hidróxidos, fortemente básicos e por isso com concentrações elevadas de OH^-) promovem nos mesmos alumino-silicatos de que o metacaulino é um exemplo e aqui referido por ser o material utilizado neste trabalho.

Parece poder concluir-se da análise comparada dos processos reactivos com cal e sem cal, que tudo se passa dentro do mesmo conceito. Quando se procede à

adição de cal, a reacção pozolânica é evidente, embora a posição dos reagentes esteja trocada. Quando a cal não está presente, ou mesmo quando ela existe, os processos reactivos que se verificam entre o activador alcalino e os precursores geopoliméricos (metacaulinos, cinzas volantes, cinzas vulcânicas, etc.) dão lugar à formação de uma rede polimérica inorgânica em que os tetraedros de SiO_4 se ligam alternadamente com os tetraedros de AlO_4 , compartilhando todos os oxigénios.

A generalização do conceito de reacção pozolânica que aqui se propõe mostra que a cal não é indispensável aos processos reactivos (como sucede no cimento Portland, onde ocupa mais de 60% do volume do produto hidratado), podendo os geopolímeros desenvolver excelentes propriedades mecânicas quer ela esteja ou não presente.

Os ensaios realizados com dosagens de cal inferiores à inicialmente considerada (20% em peso do ligante), mostram uma melhoria apreciável de resultados mecânicos, embora com aumento da dispersão dos valores obtidos, o que parece significar que a cal introduz maior regularidade ao comportamento dos geopolímeros, embora se verifique quebra das resistências mecânicas.

É possível, da mesma forma que nos processos de hidratação do cimento Portland, controlar a velocidade de reacção das misturas que incorporam cal, por adição de sulfato de cálcio (gesso). Por essa razão, os ensaios feitos sobre composições geopoliméricas com cal e usando o gesso como controlador da presa deram lugar a uma diminuição da velocidade de presa, tendo-se verificado que a percentagem ideal para essa tarefa seria de 2.5% (Fig. 5.4. e Quadro 5.9. do Cap. 5). Com percentagens maiores, o gesso fica em excesso e provoca ele próprio a aceleração da presa. O aumento da velocidade de reacção resultante do uso da cal ou do gesso em excesso implica uma diminuição das resistências finais, como é

sabido de todos os processos em que actuam aceleradores na cinética dos processos reactivos.

A estabilidade dos silicatos e aluminatos de cálcio, que não ocorrem livremente na Natureza, só é garantida, como se sabe, em meio alcalino. Devido à constituição química dos geopolímeros (com baixo ou quase nulo teor de CaO), o fenómeno da descalcificação que lenta mas inexoravelmente atinge os produtos resultantes da hidratação do cimento Portland em consequência da lenta transformação do hidróxido de cálcio, não se verifica, o que constitui uma vantagem adicional dos materiais geopoliméricos e poderá explicar a estabilidade que eles apresentam ao longo do tempo. Os silicatos cálcicos que vêm reforçar o tecido cimentício quando se verifica a adição de cal não parece correrem o risco de se tornarem instáveis por diminuição do pH, pois o ambiente alcalino é garantido pelos hidróxidos alcalinos, não se verificando também reacções de carbonatação (que dão lugar a diminuição do pH) pelo simples facto de não haver hidróxido de cálcio livre nos geopolímeros.

Globalmente, os resultados obtidos com a adição/substituição de cal na composição do geopolímero mostram claramente que:

- (a) - A cal, em percentagens crescentes, funciona como um catalisador da reacção, aumentando as resistências mecânicas em certos casos e diminuindo-as noutros.
- (b) - A diminuição da percentagem de cal alarga consideravelmente o período de tempo durante o qual a pasta se mantém plástica, embora com um espectro de dispersão mais acentuado. As resistências são, porém, globalmente superiores.

Convém referir que os resultados obtidos com estes materiais de adição dizem necessariamente respeito à composição específica da mistura geopolimérica

estudada, não podendo, em princípio, ser generalizados a qualquer outra composição. Na medida em que os geopolímeros permitem uma grande abertura ao nível da composição dos materiais de partida, e dado que é possível e vantajosa para certos objectivos a utilização de algumas adições, é evidente a necessidade de, em cada caso particular e em cada situação concreta de utilização de materiais (metacaulinos de diferentes origens, escórias, cinzas volantes, etc.), ser indispensável realizar estudos prévios de laboratório que não só permitam determinar a melhor dosagem de composição, como também os produtos mais indicados para o controlo das suas propriedades. É que, se a tecnologia dos geopolímeros permite uma abertura muito grande em termos dos materiais de partida e das suas composições, torna-se mais evidente a estreiteza das soluções gerais, já que cada caso é um caso e como tal as soluções não são gerais, sendo indispensável fazer estudos prévios de adequação.

8.4. Incorporação de Areia de Jales e Pó de Vidro

No sentido de promover a utilização de materiais residuais de comportamento problemático, foram feitos ensaios com incorporação de areia das escombrelas das Minas de Jales, numa primeira fase tal qual ela se encontra no depósito, e envolvendo depois uma operação de moagem adicional da areia para lhe aumentar a reactividade.

Os resultados obtidos são de excelente nível, atingindo-se facilmente com a areia moída resistências superiores aos 70MPa aos 7 dias. Parece poder concluir-se que a areia moída é mais eficaz, não só devido a uma acção física do tipo *filler*, como também, e principalmente, pela maior reactividade química que decorre do aumento da superfície específica. Os resultados com areia de Jales sem moagem adicional, ainda que um pouco inferiores, ainda se situam no patamar de resistências dos 60MPa.

Quando se tentou fabricar provetes de betão tradicional de cimento Portland com areia de Jales verificou-se que mesmo após 2 dias o betão não ganhou presa, sinal de incompatibilidade química entre o cimento Portland e algum dos elementos presentes na areia da escombreira, muito possivelmente o arsénio ou o fósforo.

Foi também utilizado neste trabalho um outro material proveniente de resíduos, o vidro. Finamente moído, e dado o seu elevado teor em sílica (e também em óxido de sódio), serviu para corrigir a composição química do metacaulino com vista à obtenção dos melhores resultados. A integração do pó de vidro na reacção fez-se sem qualquer dificuldade, dando lugar a produtos estáveis e com excelente comportamento mecânico.

8.5. Fabrico, Cura e Comportamento Mecânico

8.5.1. Adição de Carbonato de Sódio

Segundo Davidovits, a optimização dos resultados passa pela correcção do teor de óxido de sódio que tem de satisfazer determinadas razões, referidas no Cap. 2. Os resultados que se obtiveram ao corrigir pela via seca o teor de óxido de sódio no metacaulino (mistura prévia do caulino com carbonato de sódio antes da fase de desidroxilação) não apresentaram, ao contrário do que era esperado, uma melhoria que possa considerar-se significativa, isto é, as resistências à compressão simples dos provetes de metacaulino corrigido não apresentaram aumentos que pareçam justificar a dita correcção. Em alguns casos houve até diminuição das resistências, fora do campo de flutuação das resistências que é normalmente aceitável.

É muito provável que a via seca que se utilizou para a mistura dos componentes para correcção do teor em Na_2O não tenha sido completamente eficaz, pela possível dificuldade em conseguir um grau elevado de homogeneidade. O recurso à via húmida com utilização de etanol como solvente, seguida de evaporação (o que envolve um considerável dispêndio de tempo e de energia), obrigaria a um grau de processamento superior àquele a que o próprio caulino foi sujeito na origem, pelo que foi entendido que no âmbito deste trabalho não se justificava essa medida.

A correcção do teor de óxido de sódio no activador composto, aumentando a concentração do hidróxido de sódio de 15 para 25M, introduziu um conceito novo de correcção não referido na bibliografia consultada, com resultados práticos comprovados no nível de resistências atingidas. A composição CBB de argamassa geopolimérica atingiu uma média em 6 provetes de 52,8 MPa aos 7 dias, valor que é superior em cerca de 48% ao da composição CB em que não foi feita a correcção. À parte a maior dificuldade em manusear a pasta porque mais viscosa, há que referir o considerável aumento de resistência que se obteve e que parece comprovar o efeito da correcção do teor em Na_2O .

8.5.2. Condições de Fabrico, Compactação e Cura

São de referir as dificuldades encontradas na mistura dos componentes das pastas geopoliméricas à base de metacaulino, obrigando a uma grande inflexibilidade ao nível da ordem de mistura dos diferentes materiais, por forma a permitir a obtenção de uma pasta homogénea e bem ligada, evitando a formação de grumos. Os esforços sobre as pás da bateadeira foram de tal monta que provocaram vários danos no equipamento, dificultando a obtenção de misturas plásticas e homogéneas. Em certas situações, nomeadamente nas razões ACT/MC mais baixas (0.75), as pás da misturadora em aço inox chegaram mesmo a romper,

obrigando a recorrer a um berbequim equipado com uma pá de grande resistência.

Também na compactação se experimentaram grandes dificuldades nas razões ACT/MC mais baixas, tendo-se recorrido ao uso de apiloamento com acompanhamento de vibração.

Mesmo assim, não foi possível obter uma diminuição significativa das bolhas de ar ocluído, mesmo as de maior dimensão, circunstância que não deixou de ter efeitos negativos a nível do comportamento mecânico e da própria porosidade do material.

Em suma, os equipamentos de mistura e compactação deverão ser adaptados para este tipo de materiais, sendo importante também o desenvolvimento de adjuvantes químicos que possam alterar o comportamento reológico das pastas sem que se produza qualquer interferência a nível das reacções básicas do processo.

8.5.3. Activação Alcalina com Activadores Simples

O activador simples utilizado ao longo do trabalho foi o hidróxido de sódio. Os ensaios efectuados com hidróxido de potássio, embora tenham demonstrado o fenómeno da activação alcalina com o endurecimento dos produtos de reacção e a obtenção de razoáveis níveis de comportamento mecânico, apresentaram contudo valores consideráveis de dispersão dessas resistências num grau muito superior ao que se verificou com o activador sódico. Estes resultados contrariam as inúmeras referências bibliográficas que atribuem aos activadores potássicos excelentes propriedades (embora utilizem sempre o activador composto e não o simples) e poderá ficar a dever-se a qualquer interferência no processo reactivo de alguma(s) impureza(s) que não foi detectada neste trabalho.

Por estas razões e ainda pelo facto de o silicato de potássio ser de menor disponibilidade comercial (e portanto mais dispendioso), foi decidido não explorar em mais detalhe a utilização dos activadores à base de potássio.

Os ensaios conduzidos com concentrações crescentes de hidróxido de sódio permitiram mostrar que há um limiar de concentração mínimo para que se efectivem as reacções de activação. Experimentalmente, e para confirmar as indicações de vários autores, tentou-se a activação com concentrações inferiores a 10M, não se obtendo resultados que justifiquem a sua menção.

Foram feitos ensaios com concentrações crescentes de 12, 15 e 18M com razões ACT/MC (activador/metacaulino) sucessivamente mais pequenas.

A concentração de 12M foi a primeira a ser utilizada, produzindo valores que se podem classificar de satisfatórios, embora com um padrão irregular de comportamento. Ou seja, não se registou um crescimento claro e gradual com o aumento da idade, embora se perceba a tendência nesse sentido, enquanto que a diminuição da razão ACT/MC que deveria levar a ganhos na resistência nem sempre conduziu a esses resultados.

A concentração de 15M conduziu a resultados mais elevados e muito mais regulares. As resistências crescem regularmente com a idade e com a diminuição da razão ACT/MC como era esperado. O patamar das resistências é mais elevado e a dispersão de menor valor do que a verificada com a concentração anterior.

Os ganhos obtidos com a concentração de 18M e a regularidade que se obteve no comportamento não parecem justificar-se perante condições muito mais difíceis de operação. De facto, a maior viscosidade do activador afecta a trabalhabilidade da pasta.

De um modo geral, e em todas as concentrações, as resistências crescem no tempo, embora não pareçam evoluir da mesma forma que nos betões de CPN. A partir dos 14 dias as resistências tendem para uma certa estabilização, circunstância que é mais evidente a partir dos 28 dias. Não se verificam ganhos dignos de nota nos resultados obtidos a mais longo prazo (60, 90 e mesmo 120 dias), embora em certas situações pareça que se regista tendência para aumentos (mais) ligeiros de resistência. O desenvolvimento das curvas de ganho de resistência aproximam-se muito do modelo tradicional que é conhecido nos betões de CPN – ganho inicial mais rápido, seguido de uma diminuição gradual da taxa de crescimento para além dos 28 dias.

O processo de endurecimento das pastas activadas com hidróxido de sódio é relativamente lento quando comparado com o cimento Portland, pois a fase de endurecimento pode levar de 18 a 24 horas à temperatura ambiente, sendo determinantes as condições de cura a que os provetes estão sujeitos. Não se deve permitir a perda da água por evaporação, pois os provetes curados ao ar e sem qualquer protecção, além de profusos cristais de carbonato de sódio que se formam à superfície, desagregam-se facilmente com o dedo num sinal claro de que a reacção de activação ficou incompleta.

As resistências mecânicas evoluem com a variação da razão ACT/MC, aumentando quando esta razão diminui, alterando-se também o tempo de presa que diminui consideravelmente. Para as razões ACT/MC mais baixas (0.80 e 0.75) o tempo de endurecimento pode baixar para 2 a 3 horas à temperatura ambiente, tempo que pode ainda reduzir-se drasticamente (a poucos minutos) com uma pequena elevação da temperatura, por exemplo na sequência de qualquer insistência que possa fazer-se com a misturadora para garantir uma pasta mais homogénea.

É necessário obter um compromisso entre os ganhos de resistência que se conseguem com a diminuição das razões ACT/MC e as condições de

trabalhabilidade da mistura, que se vão tornando muito difíceis com a diminuição da fase líquida, o que inviabiliza a obtenção de pastas compactas e com poucos vazios. De todos os modos, é importante registar que a diminuição da razão ACT/MC para valores da ordem de 0.75, ou mesmo inferiores, apesar de afectar a compacidade dos provetes, com uma estrutura visivelmente cheia de vazios na sequência de maiores dificuldades operacionais na mistura homogénea dos reagentes, dá lugar a um nível muito interessante de resistências.

O excesso de fase líquida perturba os mecanismos reactivos, pois a água em excesso não é incorporada na reacção e tende a transportar consigo uma quantidade considerável de iões dissolvidos que não se integram também na estrutura. Pelo contrário, quando diminui a razão ACT/MC para valores próximos de 0.75 parece alcançar-se em termos reactivos o grau de mobilidade ideal dos iões que favorece a sua fixação, apesar de os provetes apresentarem mais vazios e ser mais difícil garantir a homogeneidade da mistura.

As resistências à tracção experimentaram globalmente o mesmo tipo de comportamento das resistências à compressão, embora com segundos padrões menos nítidos do que nestas. É de assinalar que a relação entre umas e outras se desenvolve sensivelmente na proporção de 1 para 5 (ou seja, a resistência à tracção é da ordem dos 20% da resistência à compressão), sendo portanto superior ao que é corrente obter nos betões de CPN (em regra de 10 a 15%).

8.5.4. Activação Alcalina com Activadores Compostos

Neste estudo obtiveram-se os melhores resultados, quer em argamassas, quer em amostras de geobetão, quando se utilizou um activador composto de silicato de sódio e hidróxido de sódio na razão 2:1, tendo o hidróxido de sódio a concentração de 15M. Deve referir-se que esta solução tem necessariamente relação com os equipamentos de mistura e de compactação disponíveis. A

exploração de outras composições do activador composto (e os eventuais ganhos de resistência a elas associados) ficou prejudicada por limitações operacionais decorrentes da utilização da tecnologia do betão de CPN que não está necessariamente adaptada a este novo tipo de materiais.

A utilização de activador composto conduz, para a mesma razão ACT/MC, a misturas mais plásticas e portanto mais fáceis de manusear. A apreciação é apenas subjectiva, pois não se encontrou nenhum procedimento suficientemente adequado para medir a trabalhabilidade das pastas.

Foi efectuado o cálculo conjunto das razões entre os principais óxidos (sílica, alumina e óxido de sódio) presentes no activador e no precursor geopolimérico, respeitando os princípios formulados por Davidovits (que se apoia na química dos zeólitos), mas não os seguindo completamente. De facto, aquele autor separa logo de início o activador (fase líquida) do precursor (fase sólida) e aponta, para se conseguirem os melhores resultados, determinadas razões entre os principais óxidos em cada uma das fases separadamente. Pareceu lógico que a eficácia do processo reactivo se alcançará para certas razões globais entre os diferentes óxidos presentes nos dois componentes da reacção. Os resultados alcançados parecem confirmar a justeza da alteração proposta.

A adopção neste trabalho de uma formulação de activador composto na razão 2:1, com silicato de sódio e hidróxido de sódio na concentração 15M, e o metacaulino usado neste trabalho sem qualquer correcção de composição química dá lugar a razões globais entre os diferentes óxidos que são um pouco mais baixas que os valores mínimos previstos, em particular nos teores de sódio. Mas, como se disse acima, esta é uma solução de compromisso.

Nos estudos preliminares conduzidos com activadores potássicos os resultados mostram em relação aos activadores sódicos um nível de resistências

em compressão e em tracção globalmente inferior, havendo sinais claros de grande dispersão nos valores obtidos. Não pareceu interessante insistir com os ensaios, até porque o silicato de potássio não é comercializado em Portugal.

Do ponto de vista estrutural, as indicações obtidas por Espectroscopia de Infra-Vermelho mostram que as ligações químicas que configuram a matriz dos geopolímeros se formam num lapso de tempo muito curto, pois ao fim de pouco mais de meia hora já as ligações características (principais) do geopolímero se encontram devidamente organizadas (Fig. 5.7. – Cap. 5). Com a Ressonância Magnética Nuclear os ensaios realizados aos 3, 7 e 28 dias de idade mostram que aos 3 dias os espectros (Figs. 5.8. e 5.9. – Cap. 5) assumem o mesmo padrão que se verifica nas idades mais avançadas, sendo visível que poderá haver porém ajustamentos estruturais muito ligeiros entre essas idades, como a diminuição do alumínio octaédrico.

Os valores obtidos tanto em argamassas como nos geobetões parecem mostrar que a reacção se completa num prazo muito curto, com muito pequena evolução após os 7 dias e praticamente nenhuma evolução depois dos 14. A maioria dos investigadores parece estar de acordo com a necessidade de propor novos conceitos e critérios de caracterização para este novo tipo de materiais, que atendam mais de perto às suas propriedades específicas.

Um dos aspectos mais importantes dos ensaios efectuados com activadores compostos foi o maior nível da resistências obtidas a par da diminuição significativa da dispersão dos resultados. Os valores em compressão e particularmente em tracção de betões e argamassas são superiores ao que é comum obter com betões de CPN com a mesma quantidade de ligante, e aproximam-se das resistências que se encontram nos betões de elevado desempenho.

Verificou-se também que nos geobetões praticamente não aparecem eflorescências cristalinas de carbonato de sódio, sinal de que não se verifica a migração à superfície do ião Na^+ responsável por tal formação. O mesmo não acontece nas argamassas geopoliméricas, onde por vezes se registam eflorescências. A justificação poderá estar ligada com a utilização de agregados graníticos que incluem feldspatos na sua composição. Como se sabe, os feldspatos são minerais ricos em alumínio e é possível portanto que, devido à acção dos hidroxilos OH^- na destruição das ligações covalentes Si-O e Al-O, se verifique retenção do catião sódico para equilíbrio eléctrico dos átomos de alumínio descompensados. Por outro lado, nos activadores compostos a presença relativa de hidróxido de sódio é bastante menor (1/3) do que a que se verifica nos activadores simples.

8.5.5. Resistências Mecânicas

De uma forma resumida poderia afirmar-se que os resultados falam por si. Se, por um lado, se verifica um acréscimo muito significativo do valor das resistências quando se passa dos activadores simples para os activadores compostos (de cerca de 30 para 60 MPa em compressão simples e de 5 para 7 MPa em tracção), regista-se um acelerar significativo da reacção de activação que permite obter, em 7 dias à temperatura ambiente e em uma ou duas horas a temperaturas de 60 a 85°C, tanto nos geobetões como nas argamassas geopoliméricas, resistências superiores às que são correntemente obtidas nos betões de CPN.

Com os activadores compostos e com as composições estudadas, a conclusão dos processos reactivos parece situar-se entre os 7 e os 10 dias, facto que tem repercussões da maior importância nos prazos de colocação em serviço, a carga plena, de qualquer elemento estrutural em que venha a ser utilizado este material.

Não são tão significativas, como se esperaria que fossem, as diferenças de comportamento mecânico entre argamassas e geobetões, uma indicação aparentemente clara de que a composição granulométrica, sendo importante, não é, porém, decisiva. O papel essencial parece assumido pela reactividade que o activador pode apresentar em relação aos agregados que incluem aluminosilicatos na sua composição (como os granitos), ainda que num estado cristalino de menor reactividade. O aumento da percentagem de material fino, multiplicando por várias ordens de grandeza a superfície específica, vem muito possivelmente alargar o campo de acção da reacção, que não ficará assim limitada ao ligante (metacaulino).

As resistências máximas obtidas em compressão (~80 MPa aos 7 dias - Quadro 6.14., Cap. 6) resultam da utilização parcial como agregado, de areia muito fina das escombrelas de Jales, embora também recorrendo a uma dosagem de 545 kg/m³ de ligante. Contudo, não ficou provado que se verifique aumento das resistências mecânicas com o aumento da dosagem do ligante. Na composição em questão, a necessidade de aumentar a dosagem de metacaulino ficou a dever-se ao aumento muito substancial da superfície específica não só pela presença das areias de Jales mas também por se ter usado como agregado principal uma granulometria extensa obtida por britagem do granito em laboratório, material com um teor muito elevado de pó de pedra ($\phi < 74\mu$). É possível admitir que a valia dos resultados se tenha ficado a dever a uma maior disponibilidade, em termos de quantidade, de material precursor para incorporar a reacção de geopolimerização.

As resistências em tracção obtidas em particular nas argamassas geopoliméricas (chegaram a obter-se valores superiores a 12 MPa), não só mostram a capacidade resistente da matriz ligante, como põem em evidência a excelente ligação de ordem química que parece verificar-se entre essa matriz e os

agregados mais finamente divididos (e por via disso mais reactivos), das areias que constituem o esqueleto pétreo das argamassas. Nos geobetões, devido à menor superfície específica dos agregados (que já não se podem designar como *inertes*) o grau de interacção é menor e portanto as resistências em tracção não são tão elevadas. Mas ainda assim atingem valores (7 e 8 MPa) que não são facilmente obtidos mesmo nos BED.

Regista-se finalmente o facto de as pastas obtidas com activadores compostos serem mais plásticas e mais trabalháveis, o que resulta em vantagens na fase de colocação/compactação, com redução do ar ocluído. Os ensaios de absorção de água por imersão à pressão atmosférica de provetes fabricados com activadores simples e compostos mostraram claramente uma redução no caso dos materiais obtidos com estes últimos (cerca de 13,5%), com o conseqüente aumento das resistências mecânicas como seria de esperar (mais de 40%).

8.5.6. Estabilidade Dimensional e Módulo Elástico

Os ensaios conduzidos para determinar a retracção a que o material está sujeito durante a fase de cura, foram realizados sobre provetes fabricados de acordo com a composição CBD indicada no Quadro 5.3. do Cap. 5 e envolvidos em filme de polietileno durante todo o ensaio. O recurso a uma composição com adição de cal resulta do facto desta composição ter um tempo de presa muito mais rápido do que qualquer das outras, permitindo uma desmoldagem mais rápida, ter sustentabilidade ao seu próprio peso e sendo também possível recolher informações sobre a retracção numa fase muito precoce do processo de hidratação.

Os ensaios decorreram num prazo um pouco superior aos 90 dias, sendo feitas leituras horárias durante as primeiras 12 horas, que passaram a 2 leituras diárias até à estabilização e finalmente uma leitura todos os dias, com excepção dos domingos, durante todo o período restante em que praticamente não se registou alteração dos resultados.

A retracção em provetes desprotegidos é cerca de 10 vezes superior à que se mediu em provetes convenientemente curados (2750×10^{-6} contra 280×10^{-6}). De todos os modos, importa referir que esta ordem de grandeza é aproximada e deve ser apreciada sob reserva, pois não é possível medir com rigor as deformações de retracção sofridas pelos provetes desprotegidos. De facto, o processo de retracção é acompanhado de fissuração, que ao verificar-se, pode afectar o sentido da medição contrariando a tendência normal que é a de encurtamento.

Como se esperava, a retracção das argamassas geopoliméricas é um pouco superior à verificada em iguais circunstâncias nos provetes de geobetão, o que se pode explicar pelo efeito mais significativo que o esqueleto pétreo deste último pode ter na sua limitação.

Por sua vez, o geobetão tem uma retracção um pouco superior também ao da verificada no betão de CPN, o que era de esperar dada a maior finura do metacaulino e por essa razão a maior capacidade para fixar água. Ao perdê-la no processo de estabilização com as condições atmosféricas envolventes, é natural que se verifique um encurtamento mais acentuado, se bem que pouco significativo em termos práticos. Em certa medida, a retracção pode instalar no provete um estado de pré-tensão que vem melhorar as resistências mecânicas, em especial as resistências à tracção.

É de registar um dado experimental de relevo - enquanto no geobetão a estabilidade (ou seja, o patamar de leituras constantes) é atingida ao fim de sensivelmente 10 dias, verifica-se que na argamassa geopolimérica e no betão CPN a estabilidade dimensional se atinge sensivelmente na mesma altura e ao cabo de 35 dias. O período de 10 dias que se obteve com o geobetão coincide muito de perto com o período que se considera durar a reacção de activação alcalina. Decorre da evolução das resistências mecânicas e foi referido que a reacção de

activação alcalina é bastante rápida, podendo considerar-se terminar num prazo pouco superior aos 7 dias. Desta forma, a retracção verificar-se-á enquanto se registarem mecanismos de reacção de organização estrutural que, uma vez concluídos, dão lugar a um material estável e aparentemente sem mais evoluções dignas de evidência. Esta conclusão, a confirmar-se, poderá ter um grande alcance e interesse práticos.

Quanto ao módulo elástico, os resultados apontam para um material com características de ductilidade que a generalidade dos betões de CPN não apresenta. Em princípio, era de esperar que estes materiais tivessem um comportamento semelhante ao do betão convencional. A previsão do módulo elástico de um betão de CPN de resistência equivalente, obtido por aplicação da fórmula indicada no Cap. 5 (usada num documento oficial, o REBAP), permite verificar que se tratam de materiais diferentes do ponto de vista da elasticidade. Debaixo de um estado elevado de tensão, a estrutura microporosa do tecido geopolimérico vai entrar progressivamente em colapso, fazendo com que o mecanismo de ruptura se processe num determinado intervalo de tempo e não de uma forma brusca e rápida como acontece em regra nos materiais de elevada resistência mecânica. Este facto é característico da ductilidade.

Os valores do módulo elástico, quer do geobetão como da argamassa geopolimérica (com uma composição granulométrica bem distinta), são muito próximos um do outro, o que mostra que os agregados, apesar da importância que lhes é reconhecida no comportamento elástico, são secundarizados pela pasta geopolimérica, aquela que corporiza o essencial do comportamento dúctil. As deformações experimentadas pelo geobetão ou pela argamassa, debaixo da acção das cargas, tenderão a ser substancialmente superiores às verificadas no betão de CPN, conferindo por essa razão margem para intervenção no caso de se avizinhar a ocorrência de um estado limite.

Esta circunstância é particularmente vantajosa no caso de estruturas sujeitas a solicitações sísmicas, dado que permite que estas encaixem variações significativas do estado de tensão, assumindo estados de deformação mais avançados, sem provocarem a abundante fissuração que se poderia esperar num betão CPN de igual resistência.

O comportamento dúctil pode ter, por outro lado, algumas desvantagens. As maiores deformações associadas ao regime de tensão que possa ser instalado no material podem provocar fissuração em todos os elementos estruturais que não sejam dotados da mesma flexibilidade (por exemplo paredes de alvenaria). Para os mesmos níveis de resistência mecânica os betões de elevado desempenho apresentam um módulo elástico muito mais elevado, implicando menores deformações debaixo de tensão e reduzindo consideravelmente o risco de fissuração em elementos de construção que lhes estejam associados.

8.6. Ensaio de Durabilidade

8.6.1. Absorção e Permeabilidade

Neste sub-capítulo são considerados conjuntamente todos os ensaios que envolvem a absorção de água, seja por capilaridade, por imersão ou sob a acção do vácuo. São também aqui considerados os ensaios de permeabilidade à água e ao oxigénio.

Os resultados obtidos nos ensaios de absorção de água por capilaridade e permeabilidade ao oxigénio e à água parecem conduzir à ideia de que este aspecto da absorção de fluidos, principalmente quando sob a acção de pressões ou gradientes externos, constitui um dos pontos de vulnerabilidade dos

geopolímeros. Separando, em termos de escala, os problemas ligados com a macro-porosidade (poros acima dos 100 μ , resultantes de ar ocluído) da micro-porosidade (do domínio dos poros capilares e poros zeolíticos, abaixo de 1 μ), verifica-se que o comportamento do geobetão em relação à absorção de água quer em imersão, quer por meio de vácuo, é relativamente baixa, assumindo valores inferiores aos que são correntes no betão de CPN.

Enquanto os resultados dos ensaios realizados em condições ambientes de pressão (a situação de resto mais corrente em termos práticos) aponta para um comportamento globalmente aceitável (para melhor) quando comparado com o betão CPN, regista-se um comportamento mais desfavorável quando os ensaios são feitos sob pressão. Sob a influência de pressões de ensaio mais elevadas (3 bar), o comportamento difere sensivelmente de uma ordem de grandeza, com vantagem para o betão de CPN. Parece verificar-se aqui, de um modo nítido, a influência da matriz microporosa de natureza zeolítica que caracteriza os geopolímeros. À pressão atmosférica a dimensão dos poros é suficientemente pequena para que a tensão superficial da água contrarie a entrada da água, o mesmo não acontecendo, por razões óbvias, com a entrada dos gases. Só com pressões superiores esse processo se inverte.

De facto, a natureza zeolítica dos geopolímeros confere-lhes um certo grau de permeabilidade decorrente da formação de “canais” e vazios comunicantes que são próprios do tipo de organização estrutural das células de base e das *USF* (Cap. 1 - Fig. 1.5.). O carácter amorfo dos geopolímeros resultante de um processo reactivo muito mais rápido do que aquele que ocorre nos zeólitos naturais tem como consequência uma diminuição da dimensão dos vazios intermoleculares o que significa necessariamente uma redução da permeabilidade. Esta redução não é porém suficiente, como os resultados dos ensaios parecem mostrar.

Porém, os resultados de admissão de fluidos sob pressão no geobetão não são tão afastados dos que ocorreram nos betões de CPN, que excluem a

possibilidade de se obterem melhorias tão depressa se disponha de um meio de bloquear os canais e vazios confinados que são característicos das matrizes zeolíticas como acima se referiu. As repercussões que a porosidade e/ou permeabilidade do material podem acarretar no comportamento a ambientes agressivos leva a que seja fundamental encontrar um modo de reduzir ou bloquear os micro-canais da estrutura dos materiais geopoliméricos. O caminho consistirá possivelmente em provocar a retenção física de íões “vedantes” que fiquem fisicamente “entalados” nos canais da estrutura zeolítica (em virtude de o seu diâmetro iônico ter dimensão superior ao dos ditos canais), ou utilizar na composição dos geopolímeros um *micro-filler* muito fino que não sofra alterações em meio alcalino.

O estudo que foi realizado pôs em evidência esta possível fragilidade dos geopolímeros (a sua maior permeabilidade sob pressão), sendo de realçar duas ordens de razões:

- (a) - em primeiro lugar, foi importante e vantajoso determinar o comportamento dos geopolímeros fabricados em condições correntes, isto é, sem qualquer adjuvação química que pudesse colmatar os vazios estruturais de natureza zeolítica ou obviar as dificuldades de expulsão da fase gasosa durante a compactação. Assim ficou identificada e quantificada uma característica que, à partida, poderá ter efeitos desvantajosos no comportamento futuro do material, em especial perante a existência de varões de armadura metálica.

- (b) - em segundo lugar, e apesar do interesse que este aspecto assume no comportamento dos materiais geopoliméricos associados a armaduras, trata-se de um campo ainda muito mal conhecido, pois não há qualquer indicação bibliográfica a respeito dos problemas decorrentes da maior permeabilidade dos geopolímeros nem muito

menos dos produtos que permitam obturar os vazios e canais zeolíticos da sua estrutura.

8.6.2. Ataque pelos Ácidos

Em relação ao ataque químico por ácidos ou outros compostos com potencial de combinação, em princípio os efeitos são tanto mais pronunciados quanto mais solúveis forem os sais resultantes. No caso específico do ataque dos ácidos ao betão de CPN, era esperado que o ácido clorídrico fosse mais agressivo que o sulfúrico ou que o azótico, em virtude de o cloreto de cálcio ser mais solúvel que o sulfato de cálcio ou que o nitrato de cálcio.

Se no geobetão foi esse efeito que se verificou (não em relação ao cálcio que quase não existe nos geopolímeros, mas em relação ao sódio), sendo o ataque pelo ácido clorídrico um pouco mais agressivo que o ácido nítrico e este ainda assim superior ao ataque pelo ácido sulfúrico, no que diz respeito ao betão de CPN o ataque pelo ácido sulfúrico foi de longe o mais destrutivo, envolvendo uma perda de massa que é 3 vezes superior às registadas com os ácidos clorídrico ou azótico. Não se encontrou uma explicação adequada para tal resultado.

A resistência dos geopolímeros ao desgaste provocado pelo ácido sulfúrico é cerca de 8 vezes menor, implicando uma perda de resistência à compressão de aproximadamente 13.5%, enquanto que no betão de CPN se regista uma perda superior a 80%. Entretanto, nos ácidos clorídrico e azótico é também evidente o melhor comportamento (não quantificado senão com a perda de massa) dos geopolímeros.

Em termos globais, os ensaios mostraram de uma forma clara a excelente resistência química dos geopolímeros em meio ácido, mesmo quando se aumentaram as concentrações e se prolongou o tempo de exposição.

8.6.3. Migração do Ião Cloro

Como já era de esperar em face dos resultados obtidos nos ensaios de permeabilidade e capilaridade, verifica-se nos materiais geopoliméricos uma maior penetração do ião cloro e, conseqüentemente, um mais elevado coeficiente de difusão. Se se pode considerar que os resultados são afectados pela limitada eficácia das condições de compactação, que deixam ficar nos provetes um volume de ar residual superior ao aceitável, a estrutura zeolítica dos geopolímeros desempenha nos processos em que o fluxo se dá na sequência da instalação de um gradiente um papel fundamental.

De facto, só conseguindo bloquear de uma maneira permanente as aberturas e vazios que são próprios da estrutura do material, é que se conseguirá limitar a entrada do ião cloro, ou de outro qualquer, cuja penetração possa ser considerada indesejável.

Os valores obtidos nos quadros 7.18., 7.19. e 7.20., relativos respectivamente à argamassa geopolimérica, ao geobetão e ao betão de CPN, mostram claramente que o Coeficiente de Difusibilidade é nas argamassas o dobro, e no geobetão o triplo, do que é no betão de CPN tomado como referência. A consequência directa é a maior vulnerabilidade dos materiais geopoliméricos ao ataque das armaduras que possam conter.

Esta maior vulnerabilidade, no entanto, não implica necessariamente que não seja possível usar armaduras metálicas conjuntamente com os geopolímeros, considerando que a cura com temperaturas mais elevadas que a ambiente pode melhorar a estanquicidade do geobetão.

8.7. Ensaios de Desgaste e Abrasão

8.7.1. Ensaio de Los Angeles

Os resultados apresentados no Quadro 7.21. mostram com clareza o maior desgaste (praticamente destruição) dos provetes de betão de CPN, enquanto os provetes de argamassa e de geobetão mantiveram uma integridade notável, apesar das condições muito severas do procedimento de ensaio.

Ao fim de 1000 rotações as perdas nos materiais geopoliméricos são da ordem dos 35%, enquanto no betão se regista, como se referiu, quase 100% de desgaste. Estes resultados, além de porem em evidência o bom comportamento ao desgaste debaixo de uma acção física continuada, apontam também para óptimas resistências ao impacto, atendendo a que um dos efeitos principais neste tipo de ensaio é o choque entre os provetes e as bolas de aço introduzidas na câmara.

8.7.2. Gelo-Desgelo

Os resultados obtidos no ensaio de simulação do efeito de gelo-desgelo são um pouco inesperados, pois apesar da referida agressividade do ensaio com o sulfato de magnésio, todos os provetes, incluindo o de betão de CPN, mantiveram a sua integridade estrutural, inclusivamente com aumento das resistências mecânicas.

Verificou-se que após a secagem inicial todos os espécimens perderam água, aumentando depois de massa em todos os ciclos do ensaio (resultados parciais não apresentados no quadro respectivo). O efeito mais nítido registou-se nos provetes de cimento Portland, os que haviam perdido mais peso, razão pela qual o resultado final aponta para uma quebra de peso mais sensível neste material, apesar da recuperação que depois se registou.

É possível que se tenha verificado a deposição de sais de sulfato de magnésio nos poros do material, embora fosse suposto que a lavagem final com cloreto de bário pudesse garantir a sua eliminação. Pensa-se que o facto de os provetes de betão terem apresentado uma porosidade aberta superior ao que é habitual, poderá justificar este comportamento um pouco inesperado, pois neste caso haveria espaço livre para “encaixar” a expansão devida à formação de cristais de sulfato de magnésio ou resultantes de qualquer reacção que pudesse ter havido com os aluminatos tetra-cálcicos no betão de CPN.

Já no caso dos materiais geopoliméricos verifica-se uma perda normal de peso na secagem inicial, com recuperação posterior em todos os ciclos do ensaio, embora sem recuperação completa da dita perda. Pensa-se que também aqui se terão verificado depósitos de sais de sulfato de magnésio que, aderindo à estrutura do geopolímero, resistiram depois à lavagem com o cloreto de bário.

É de registar que na argamassa geopolimérica se verificaram ganhos significativos de resistência, quer ao nível da tracção (quase 10% em média) como na compressão (mais de 20%). Não parece ser fácil a explicação do sucedido, já que no geobetão, com constituição química idêntica (apenas maior presença relativa do agregado de maior dimensão) se regista uma situação mista, com aumento ligeiro da compressão num dos provetes e diminuição no outro, e diminuição sensível da tracção (mais de 25%).

8.7.3. Molhagem-Secagem

São conhecidos os efeitos degenerativos que a constante exposição a acções continuadas de molhagem-secagem podem provocar na generalidade dos materiais.

No caso vertente, os resultados são diferentes para os vários materiais em análise. Embora se verifique ao fim dos 20 ciclos previstos uma diminuição de peso nos geopolímeros (mais acentuada no geobetão), regista-se um aumento no betão de CPN, ainda que ligeiro. Este aumento poderá ficar a dever-se a uma reacção de hidratação adicional, perante a possibilidade de existência de cimento ainda não totalmente hidratado. Em paralelo, as resistências mecânicas de compressão nestes provetes experimentaram um aumento muito importante (mais de 50%), enquanto que as de tracção praticamente se mantiveram (a quebra verificada foi muito ligeira em termos médios).

Em relação aos dois materiais geopoliméricos, verificaram-se alterações curiosas, que levantam questões de difícil resposta. A perda de massa no geobetão é diferenciada: um dos provetes perde 8,1% enquanto o outro se fica pelos 2,5%. Se a diferença, importante em termos relativos, não é fácil de explicar, também o facto de ela se verificar e com alguma expressão é um pouco inesperada. A perda de massa deve sobretudo verificar-se ao nível da fase sólida, pois não se vê como o geopolímero poderia ter perdido, com estes níveis de temperatura (105°C), 8 ou mesmo 2,5% de água expressa em termos do peso inicial do provete. É possível que esta perda tenha sido acompanhada de alguma micro-fissuração no interior do provete, pois verifica-se no geobetão uma diminuição acentuada dos valores da resistência à tracção (mais de 45%), enquanto na compressão os valores finais são muito próximos do valor de referência.

Na argamassa geopolimérica, se bem que se registre uma diminuição da resistência à tracção, ela é mais atenuada que no geobetão (cerca de 33%), mas na compressão sobe um pouco mais (quase 10% acima do valor de referência). A perda de peso é ligeira, da ordem do 1%. Embora a dispersão normal das resistências à tracção seja grande e possa, por isso, condicionar a formulação de uma conclusão final, é um facto que a variação registada é muito superior à que foi encontrada nos ensaios específicos de resistência mecânica (Cap. 6).

É um facto que este tipo de ensaio só costuma apresentar resultados mais nítidos após um número muito maior de ciclos (cerca de 100), mas não deixa de ser sintomático que se registem diferenças já dignas de nota ao fim de apenas 20 ciclos.

8.7.4. Ensaio de Choque-Térmico

Nos ensaios de choque térmico pretendeu-se averiguar o comportamento dos materiais em análise após serem sujeitos a 20 ciclos de alternância de temperaturas, pois esta é uma situação a que podem estar sujeitos muitos elementos estruturais, particularmente em ambientes com pouca humidade ambiente.

Da mesma forma que nos ensaios de molhagem-secagem, o betão de CPN apresenta resultados positivos no domínio das resistências mecânicas: ganhos de 9% na tracção e de mais de 75% na compressão, registando entretanto uma muito ligeira perda de massa (1,25%).

Os geopolímeros, por sua vez, evidenciam quebras acentuadas na tracção (25% no geobetão e 45% na argamassa), mas no que diz respeito à compressão os aumentos são apreciáveis no geobetão (40%) e muito ligeiros na argamassa (1%). As perdas de massa são da ordem dos 6% no geobetão e de 4% nas argamassas.

Trata-se globalmente de um comportamento pouco definido, parecendo fugir a qualquer esquema lógico de explicação do ocorrido. Poderá talvez concluir-se que estes materiais em que se processam reacções químicas de vária natureza e complexidade (inclusive com impurezas que porventura não deveriam estar presentes), sofrem a influência conjunta de múltiplos factores de reacção que não é possível controlar, dando lugar a que a optimização se verifique em

intervalos de variação muito apertada. Qualquer desvio das condições de optimização (que não é certo que se tenham sempre alcançado) poderá levar a um comportamento errático com variações mais ou menos importantes em relação ao valor máximo de referência. A temperatura e a humidade podem constituir vectores suficientes para afectar o comportamento e desempenho de materiais que parecem tão sensíveis na sua formulação.

8.7.5. Resistência às Temperaturas Elevadas

O comportamento ao fogo dos materiais geopoliméricos parece muito condicionado pelo tipo de agregados que são usados no fabrico das argamassas e geobetões. De um modo geral, os minerais que constituem esses agregados devem ser do tipo não-hidrofílico, ou seja, não devem combinar-se facilmente com a água. Este tipo de consideração faz todo o sentido, na medida em que a temperaturas elevadas a água incorporada na estrutura do mineral tem tendência a sair (desidratação), provocando fendilhação mais ou menos extensa e afectando por isso o comportamento mecânico do material.

No caso dos betões de CPN, que incorporam fases hidratadas ao nível do ligante, é sabido que se a dimensão da peça for razoável e reduzida a sua permeabilidade pode verificar-se a delaminação (em virtude da fraca condutibilidade térmica do betão) ou um efeito explosivo resultante da elevada tensão de vapor alcançada a elevada temperatura e que não consegue dissipar-se.

Como era de esperar, o betão de CPN perdeu completamente a sua organização estrutural, transformando-se em pó anidro ao mínimo contacto. Esta situação ocorreu independentemente do tipo de agregados usados, pois a fragilidade à alta temperatura provém do ligante que começa a perder a água de constituição a partir dos 400°C. A pequena dimensão da peça não deu lugar a qualquer fenómeno do tipo do referido no final do parágrafo anterior,

processando-se a saída de água sem problemas secundários (o que à escala real nem sempre acontece).

De um modo geral, o comportamento dos geopolímeros, na medida em que a rigidificação da matriz não fica a dever-se a um processo de hidratação (envolvendo a incorporação de água), é todavia afectado pela chamada água zeolítica que se instala nas cavidades e vazios da estrutura. Nos materiais de natureza amorfa como é o caso dos geopolímeros a quantidade de água zeolítica é menor e a sua eliminação é suposto que se faça muito rapidamente, sem afectação da estabilidade estrutural do produto.

O comportamento dos próprios agregados, em termos da sua expansão térmica e da própria retracção que exibam, é que vai orientar a escolha do material que se mostra mais adequado para garantir resistência à temperatura. No caso vertente fizeram-se ensaios com agregados graníticos, calcários, materiais cerâmicos (restos de tijolo e telha) e materiais porcelânicos (louça sanitária e restos de azulejo).

Os resultados mostram que o geobetão fabricado com os agregados graníticos, apesar da esperada alteração da estrutura do quartzo (a 573°C), apresentou a 900°C resistências em compressão como em flexo-tracção, ainda dignas de registo. Os agregados calcários experimentaram reduções de volume mais significativas (devido à transformação do carbonato de cálcio em CaO e CO₂), com fendilhação extensa e perda total da capacidade mecânica, não se mostrando os ditos agregados aptos a integrar um material com adequada resistência à acção da temperatura.

Os agregados obtidos a partir do tijolo e telha, devido a conterem uma quantidade razoável de água, experimentaram também retracções importantes ao perdê-la, não parecendo lógico promover a secagem prévia do agregado na

medida em tal operação não elimina a possibilidade de posterior absorção de água.

Finalmente, foram usados materiais menos porosos, de natureza porcelânica e com bom comportamento refractário, que exibiram um comportamento muito próximo ao do granito quando usados sob a forma de gravilha, mas muito superior ao moer-se o material e usando portanto uma composição do tipo argamassa (CBD). O estudo do comportamento desta argamassa sob a influência de temperaturas um pouco inferiores, 500 e 750°C, durante duas horas, mostra que à medida que evolui a temperatura vai-se registando uma quebra progressiva de resistência, mantendo ainda aos 900°C mais de 60% da resistência inicial. É de registar o comportamento da argamassa quando comparada com o geobetão, fabricado exactamente com o mesmo material, mas com uma composição granulométrica diversa.

Como sùmula final, poderá dizer-se que a escolha de materiais correntes como agregados para o fabrico de geobetão resistente à temperatura mostrou que, sem grandes exigências ao nível da formulação e dos materiais a empregar, é possível obter um comportamento muito superior ao que o betão tradicional exhibe, mantendo o geopolímero apreciável integridade estrutural com níveis de resistência mecânica que não se podem desvalorizar. Parece certo que uma selecção mais rigorosa dos agregados em termos da sua constituição mineralógica (envolvendo minerais não hidrofílicos do tipo da *cordierite*, *anortite*, *leucite*, *andalusite*, *critobalite* e outros) poderá garantir, no caso de aplicações mais específicas, um resultado ainda mais significativo, abrindo-se aqui um campo muito interessante de aplicações.

Entretanto, a utilização de materiais mais correntes, como o caso de restos de produtos porcelânicos reduzidos a pó, parece conduzir a excelentes resultados, pois após um ensaio extremo em termos de temperaturas e de tempo de

exposição, a argamassa geopolimérica apresenta ainda uma notável resistência à compressão (mais de 60% da resistência inicial), embora à tracção os efeitos tenham sido mais severos.

8.8. Análise Estatística

Por último, faz-se uma referência à análise estatística que se desenvolveu com os resultados das resistências mecânicas de compressão simples e tracção por flexão de provetes de argamassa e geobetão. Mau grado a reduzida dimensão da amostra (3 provetes na maioria dos casos, 6 nos estudos conduzidos sobre o geobetão) é, ainda assim, possível perceber algumas tendências e padrões de comportamento.

Os coeficientes de variação obtidos na grande maioria dos ensaios com activador simples (NaOH) apontam para valores equilibrados, eventualmente até algo baixos (valores pontuais de 0.08 a 1% que poderiam sugerir demasiada uniformidade), aparecendo situações localizadas com coeficientes de variação de 14, 15, 20 e até mesmo um valor de 38%. De um modo geral, a dispersão dos resultados é aceitável, não se registando diferenças assinaláveis entre os resultados obtidos com diferentes concentrações de activador, embora os resultados com as concentrações de 15M e 18M pareçam mais estáveis. Entre as resistências à compressão simples e à tracção nota-se, no entanto, como seria de esperar, uma maior tendência para a dispersão nos valores da tracção, embora não tão marcada como acontece habitualmente nos betões tradicionais.

É de admitir que o comportamento global possa experimentar melhorias no caso de se trabalhar com caulinos mais tratados, ou seja, mais ricos em caulinite e com menos impurezas, reduzindo-se então a dispersão a um nível ainda mais baixo e sempre muito inferior ao que é corrente observar nos betões de CPN.

No caso dos geobetões e argamassas activadas com activador composto, os resultados apoiam-se num maior número de provetes (6) registando-se um nível de uniformidade, se se tiver em atenção o Coeficiente de Dispersão, que é mais baixo do que o que se obtém nos betões de elevado desempenho cujo nível de resistências é comparável. Porém, em tracção, a diferença que se verifica em relação à compressão simples é nítida, com maiores dispersões.

A aplicação da Lei de Student, que permite avaliar o comportamento de séries de valores de pequena dimensão, deu lugar à determinação de intervalos de variação dos resultados, pois neles se situam os resultados com uma determinada frequência de ocorrência. No caso, estabeleceram-se os intervalos com 90% de confiança, significando que apenas 10% dos valores estarão fora do intervalo considerado, eventualmente 5% abaixo e 5% acima (se considerarmos distribuições simétricas). Em todos os casos analisados, os valores singulares de ensaio estão dentro dos intervalos determinados pela Lei de Student, o que significa que o número de ensaios que foi realizado não prejudica as conclusões.

A determinação dos intervalos de variação com a probabilidade de 90% permite estabelecer que o limite inferior do intervalo é igualado ou excedido em 95% dos casos, ou seja, que apenas 5% lhe são inferiores. Este facto tem relevância estatística nas aplicações de Engenharia, pois coincide com a noção de resistência característica ou de valor garantido. Por conseguinte, foram determinados em cada caso e para cada composição os valores garantidos a 95%.

Os intervalos de variação determinados para as séries de valores dos ensaios com activador composto (2 argamassas e 2 geobetões) permitem definir em certo sentido os resultados da compressão simples como específicos de cada uma das composições, pois os intervalos não se sobrepõem. Já o mesmo não acontece, por razões que parecem óbvias, no domínio das resistências à tracção. De

facto, a gama de variação dos resultados na tracção é muito mais apertada do que na compressão simples, sendo natural, por isso, que se verifique sobreposição dos valores.

Nas séries com activador simples, há alguma tendência para a sobreposição, sempre mais marcada nas resistências à tracção.

Os gráficos que espelham a variação dos limites de variação com as composições têm andamentos por vezes incaracterísticos (Figs. 6.55. e 6.56.), provocados por algum valor anormal, mas também evidenciam uma evolução mais regular (Figs. 6.59. e 6.60.).

O número muito limitado de amostras disponíveis em cada série tem como efeito principal o alargamento dos intervalos de garantia onde a variável se posiciona, pois é pouco precisa a informação que se pode retirar de uma amostragem tão pontual. Como é óbvio, o aumento da amostra implicará uma definição mais clara dos parâmetros estatísticos. Apesar das limitações, a análise efectuada aponta para uma certa regularidade de comportamento, define o âmbito de variação dos resultados e, com isso, permite estabelecer os valores mínimos a esperar em cada composição com uma garantia de 95%.