



**Universidade de  
Aveiro**  
Ano 2015/20016

Departamento de Geociências

**SOFIA NUNES SOUSA EFEITO DA ADIÇÃO DE DIATOMITO NAS  
PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS  
GEOPOLÍMEROS**





Universidade de  
Aveiro

Ano 2015/2016

Departamento de Geociências

# **SOFIA NUNES SOUSA EFEITO DA ADIÇÃO DE DIATOMITO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS GEOPOLÍMEROS**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica do Professor Walid Hajjaji, Bolseiro Pós-Doc do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro da FCT-Grant  
SFRH/BPD/72398/2010, Co-financiado pelo  
POPH e projecto UID/GEO/04035/2013

## **o júri**

Presidente

**Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina**

Professor Auxiliar, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro

**Doutor Walid Hajjaji**

Bolseiro Pós-Doc, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro

**Doutor David Maria Tobaldi**

Bolseiro Pós-Doc, no CICECO, Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Quero agradecer em primeiro lugar, a todos aqueles que de forma direta, indireta e solidária, nos bons e maus momentos, me incentivaram a continuar, apesar das contrariedades e contratemplos, em particular à minha mãe, Ana, grande suporte, que de forma estoica lutou para que fosse viável o meu percurso até aqui e a quem dedico esta tese.

Aos meus avós, Júlio e Maria, sempre na retaguarda, ao meu marido, Luís, minha irmã, Beatriz, minha tia Marina ao meu padrinho Alberto e aos meus sogros, Sílvia e João Luís, pela paciência, compreensão que sempre tiveram, para me ouvir, incentivar, aconselhar, discordar ou simplesmente partilhar.

O meu grato reconhecimento ao Professor Doutor Walid Hajjaji, pela disponibilidade dispensada, paciência, tolerância e incentivo, no acompanhamento deste trabalho, ao longo das suas diferentes fases e a objetividade, sentido crítico e pedagógico, para se ter alcançado o resultado final.

Ao Professor Doutor Fernando Rocha, agradeço a presença nas oportunidades de crescimento pessoal que se foram estruturando ao longo dos anos e a possibilidade de experiências enriquecedoras do ponto de vista do conhecimento científico e de recolha de campo.

O meu agradecimento ao Departamento de Geociências, nas pessoas de não docentes e docentes, particularmente à Engenheira Cristina Sequeira pelo apoio e palavras de incentivo e à Engenheira Denise Terroso.

O meu agradecimento ao Departamento de Cerâmica na pessoa da Engenheira Ana Ribeiro (DEMaC) pela partilha, disponibilidade e inestimável mais-valia no âmbito dos conhecimentos e prática laboratorial e à Professora Maria do Rosário, por toda a ajuda prestada que permitiu a diferença.

Um agradecimento especial ao Professor Doutor Eduardo Silva, pelo incondicional apoio, reconhecimento e aposta.

Ao Professor Doutor Joaquim Simão, do departamento de Ciências da Terra da FCT – Lisboa, pela amizade e inestimável motivação que sempre me orientou. A todos os colegas e amigos que partilharam comigo a experiência deste trabalho, fica o meu profundo agradecimento

**palavras-chave**

geopolímero, geopolimerização, metacaulino, caulino, diatomito.

## **resumo**

Este trabalho visa o estudo das propriedades químicas e mecânicas, nos geopolímeros mediante a adição do diatomito. Os geopolímeros cada vez mais apresentam uma crescente procura no mercado, devido às suas características de resistência e durabilidade, substituindo assim o cimento Portland. É estudada que a adição de certas substâncias durante o processo de produção dos geopolímeros, ajuda na otimização do produto final. Neste caso em concreto a adição do diatomito origina um material final com excelentes características que pode substituir o metacaulino este também usado na formação deste tipo de material.

Neste trabalho são estudados os diversos métodos de caracterização, como a difração raio-x, espectroscopia de infra-vermelhos e granulometria para obter as características do geopolímero. Passando por um último processo de ensaios mecânicos com vista no estudo das propriedades físicas. Foram realizados ensaios de compressão uniaxial, absorção de água de modo a obter resultados conclusivos para esta pesquisa.

**keywords**

geopolymer, geopolymerization, metakaolin, diatomite.



## **Abstract**

This work aims at the study of the chemical and mechanical properties in geopolymers by the addition of diatomite. Geopolymers are increasingly in demand on the market because of their strength and durability characteristics, thus replacing Portland cement. It is studied that the addition of certain substances during the production process of the geopolymers helps in the optimization of the final product. In this particular case the addition of the diatomite gives a final material with excellent characteristics that can replace the metakaolin which is also used in the formation of this type of material.

In this work the various characterization methods are studied, such as X-ray diffraction, infra-red spectroscopy and granulometry to obtain geopolymer characteristics. Moving on to a final process of mechanical tests with a view to the study of physical properties. Uniaxial compression tests were performed, water absorption in order to obtain conclusive results for this research.

# ÍNDICE GERAL

---

ÍNDICE GERAL .....	1
ÍNDICE DE FIGURAS .....	3
ÍNDICE DE TABELAS .....	4
ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA.....	5
INTRODUÇÃO .....	7
<b>CAPÍTULO I .....</b>	<b>11</b>
1. Generalidades sobre os Geopolímeros .....	13
2. Processo de Geopolimerização.....	15
3. Propriedades e Usos dos Geopolímeros .....	16
4. Materiais Usados .....	18
4.1. Caulino e Metacaulino .....	18
4.2. Diatomito .....	22
5. Conclusão.....	24
<b>CAPÍTULO II .....</b>	<b>25</b>
1. Enquadramento Geológico e Geográfico .....	27
1.1. Enquadramento – Caulino.....	27
1.2. Enquadramento – Diatomito.....	28
2. Conclusão.....	31
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>33</b>
1. Métodos de Caracterização.....	35
1.1. Difracção de Raio X (DRX).....	35
1.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X – FRX.....	36
1.3. Microscópio de Varrimento Eletrónico – SEM.....	37
1.4. Espectroscopia de Infravermelhos – FTIR .....	37
1.5. Granulometria .....	39
2. Ensaio Tecnológicos.....	39
2.1. Ensaio de compressão uniaxial.....	39
2.2. Ensaio de Absorção de Água .....	40
2.3. Ensaio de Ataque Ácido .....	41
3. Conclusão.....	41

CAPÍTULO IV .....	43
1. Composição mineralógica .....	45
2. Composição Química .....	48
3. Análise de SEM .....	49
4. Análise de FTIR.....	50
5. Granulometria .....	51
6. Conclusão .....	51
CAPÍTULO V .....	53
1. Elaboraões – Formulaões.....	55
2. Caracterização dos Geopolímeros .....	57
2.1. Análise de DRX.....	57
2.2. Análise de SEM .....	58
2.3. Análise de FTIR .....	58
3. Propriedades Geotécnicas dos Geopolímeros.....	59
3.1. Ensaio Mecânico - Compressão Uniaxial.....	59
3.2. Teste Geotécnico - Ensaio de Absorção de Água.....	64
3.3. Teste Geotécnico - Ensaio de Ataque Ácido.....	67
4. Conclusão .....	68
CONCLUSÃO .....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Molécula de Quartzo envolvendo a rede Si-O-Si-O e SiO <sub>4</sub> . Átomos de Si (sílica) a branco. Átomos de O (oxigênio) a cinza. ....	13
Figura 2 - Nomenclatura usada para referenciar os geopolímeros e estruturas correspondentes. ....	14
Figura 3 - Modelo conceptual de Geopolimerização .....	15
Figura 4 - Estrutura Cristalina da Caulinite.....	19
Figura 5 - Esquema do processo de caulinização .....	19
Figura 6 – Imagem de diatomáceas obtidas através do SEM.....	22
Figura 7 - Mapa Geológico de Portugal escala 1/1000000; Mapa das explorações de caulino (azul) e diatomito (laranja) em Portugal escala 1/1000000 .....	27
Figura 8 - Exploração Caulino. Fotografia extraída do site da respectiva empresa.....	28
Figura 9 - Mapa topográfico e vista aérea de Amieira, Alfarim.....	29
Figura 10 - À esquerda, aspecto geral de uma frente de exploração do jazigo de diatomito de Amieira. À direita, pormenor dos níveis de diatomito.....	30
Figura 11 – a) os ciclones para separação granulométrica; b) o armazenamento das embalagens de diatomito.....	30
Figura 12 - Derivação da lei de Bragg. $\theta$ é o ângulo da radiação incidente com o plano de átomos em análise, $d$ é a distância entre planos . ....	35
Figura 13 - Esquema de um espectrómetro de raios X. ....	36
Figura 14 – Microscópio de Varrimento Electrónico, SEM - DEMaC .....	37
Figura 15 - Microscópio Electrónico de Varredura (SEM) .....	37
Figura 16 - Modos de vibração - FTIR.....	38
Figura 17 - Equipamento usado para realização dos Ensaios de Compressão Uniaxial.....	40
Figura 18 - Difratoograma do Metacaulino Industrial (MI); Metacaulino Português (MP) e Caulino Português (P).....	46
Figura 19 - Difratoograma do Diatomito.....	47
Figura 20 - a) Caulino Português. Ampliação 20.0 um b) ampliação 5.0 um. c) Metacaulino PT ampliação 50.0 um. d) Metacaulino Industrial 10.0 um .....	49
Figura 21 - Imagem do diatomito, obtida através do SEM.....	50
Figura 22 - FTIR do Metacaulino Industrial e do Caulino Português.....	50
Figura 23 - Granulometria do caulino PT (P); MK industrial (MI) e do Diatomito (D).....	51
Figura 24 – representação dos adictivos utilizados. a) silicato de sódio; b) hidróxido de sódio; c) hidróxido de sódio .....	56
Figura 25 - Preparação de uma amostra no agitador mecânico .....	57
Figura 26 - Difratoograma do Geopolímero composto por Metacaulino Português e Diatomito (A,B,C) (MP-D 3.5:1); Metacaulino Industrial com diatomito (GMID) (MI-D 3.5:1) e Metacaulino Industrial (GMI) (I 3.5.1) .....	57
Figura 27 - a) Geopolímero GMI 3.5:1; b) Geopolímero com GMID 3.5:1 .....	58
Figura 28 - FTIR de dois geopolímeros, onde varia o tipo de MK .....	59
Figura 29 - FTIR de três geopolímeros, onde varia as quantidades de diatomito, de acordo com a tabela 5) .....	59

Figura 30 – a) Sequência de imagens de um ensaio de compressão MKD 4,5:11; b) Sequência de imagens de um ensaio de compressão, B 3:1; c) Sequência de imagens de um ensaio de compressão, B 4,5:1; d) Sequência de imagens de um ensaio de compressão, A 3,5:1 .....	60
Figura 31 – Tensão de Cedência em MPa. Em a) MK Português, MK Industrial e MK com Diatomito, rácio 3,5:1; b) composições A, B e C, rácio 4,5:1. ....	63
Figura 32 - Absorção de Água em percentagem. Em a) MK Português, MK Industrial e MK com Diatomito, rácio 3,5:1; b) composições A, B e C, rácio de 4,5:1.....	66
Figura 33 - Ataque ácido dos provetes de Metacaulino Português e Metacaulino Industrial, ambos com cura de 7 dias. Submersos em HCl 1:1. Reacção visível 2 minutos após a submersão. E após 4 dias de submersão .....	67

## ÍNDICE DE TABELAS

---

Tabela 1 - Síntese das características e aplicações dos geopolímeros .....	17
Tabela 2 - Tabela comparativa entre metacaulino, cimento Portland. Tabela adaptada de "Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability" .....	20
Tabela 3 - Síntese das características e aplicações do caulino e metacaulino.....	21
Tabela 4 - Síntese das características e aplicações do diatomito.....	23
Tabela 5 - Análise Química do Caulino Português; Metacaulino Português; Metacaulino Industrial e Diatomito .....	48
Tabela 6- Formulações dos Geopolímeros.....	55
Tabela 7 – Resistência à compressão uniaxial (MPa). A (66,6% caulino e 33,3%de diatomito); B (80% caulino e 20% diatomito); C (88,8% caulino e 11,1% diatomito) .....	62
Tabela 8 - Absorção de Água dos geopolímeros obtidos (%). A (66,6% caulino e 33,3%de diatomito); B (80% caulino e 20% diatomito); C (88,8% caulino e 11,1% diatomito) .....	65

# ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

---

Al — Alumínio

AQ – Análise Química

CTC – Capacidade de Troca Catiónica

CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> – Acetato de Amónia

CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de Cálcio

DRX – Difracção de Raio X

EDS – Espectrómetro de Raios-X por Dispersão de Energia (Energy-Disperse X-Ray Spectroscopy)

FRX – Fluorescência de Raio X

FTIR – Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier

g – Grama

h – Hora

H<sub>2</sub>O – Água

meq – Milequivalentes

min - Minuto

mL – Mililitros

SEM – Microscópio Electrónico de Varredura (Scanning Electron Microscopy)

<–Inferior

°C– Graus Celsius

µm – Micrómetro



# INTRODUÇÃO

---





O elevado desenvolvimento tecnológico, associado à crescente evolução no mundo ocorrida a partir da revolução industrial, levou à transição de métodos de produção artesanal para produção em maquinaria, a novos processos de produção e ainda fabricação de novos produtos químicos. O consumo de recursos naturais, muitos deles não renováveis aumentou exponencialmente. Com todas estas alterações e aumentos exponenciais, há um aumento dos impactos ambientais, através da emissão de gases de estufa.

Sabe-se que a produção de uma tonelada de cimento Portland gera a emissão de 0,55 toneladas de dióxido de carbono incrementando 0,4 toneladas de CO<sub>2</sub>, devido às reações de decarbonatação e combustão dos combustíveis fósseis respectivamente, (Davidovits, 1991; Davidovits, 1993).

Os geopolímeros comportam-se de forma semelhante aos zeólitos, (conhecidos pelas suas capacidades de adsorção de resíduos químicos tóxicos). Por isso, os cimentos geopoliméricos são projetados para a imobilização de resíduos proporcionando desenvolvimento de alta resistência inicial. Um dos objectivos é então selar os materiais perigosos num bloco único e impermeável evitando o contacto direto de possíveis lixiviados, como água subterrânea e chuva. Os aglutinantes inorgânicos baratos convencionais, à base de silicato solúvel; à base de cimento Portland e de cal, não são adequados para a solidificação de vários resíduos industriais, e projectados ainda para que sejam duráveis e resistentes a tensões ambientais.

Ao usar materiais de construção antigos de Roma e civilizações anteriores, como modelos, investigadores foram capazes de formular monólitos duráveis e impermeáveis capazes de suportar entre 2500 a 5000 anos de intempéries (meteorização). Estudos comparativos de restaurações realizadas em edifícios arqueológicos da época romana mostram que o cimento Portland moderno é fortemente afetado por condições climáticas agressivas e não duram mais de 50 anos, ao passo que as argamassas romanas não são afetados, mesmo depois de 2000 anos (Properties of Geopolymer Cements, 1994).

Na contextualização de estudos pioneiros para o efeito, realizados com (Davidovits, 1978), e outros autores, com ativação alcalina, ou vulgarmente designada, geopolimerização, que representa uma ampla gama de materiais caracterizados por cadeias ou redes de moléculas inorgânicas (Geopolymer Institute, 2010). É pois neste contexto que surge o trabalho desta dissertação, desenvolvido com o objetivo presente, de dar continuidade a esta busca de aditivos inorgânicos, resistentes e que reduzam vulnerabilidade dos polímeros: "Geopolímeros". Trata-se de um processo de endurecimento de estruturas aluminossilicatadas, que podem ser usados para substituir completamente o cimento Portland, na construção de cimento, aumentando a sua resistência, durabilidade, rentabilidade e versatilidade, face aos cimentos convencionais. Os materiais consolidados têm microestrutura de silicato-aluminato tridimensional amorfo e semi-cristalino (Davidovits, 1991). Muitos estudos, entretanto, têm sido desenvolvidos para incorporar diversos produtos em pastas de cimento, como por exemplo: resíduos industriais e argilo-minerais como a caulinite, vermiculite, bentonite e diatomito, ou subprodutos industriais tais com, cinzas volantes ou escórias, reduzindo assim o custo final do produto, assessorando uma melhoria das propriedades da pasta (R. Muccillo, 2015).

Nesta matéria, e uma vez percebido que o caminho de otimização das características poliméricas, de durabilidade e resistência do produto final, passaria pela adição de outras substâncias, mas de natureza inorgânica.

A preferência pela escolha de diatomito. Os diatomitos são rochas sedimentares, constituídas por organismos aquáticos unicelulares fossilizados. São constituídos essencialmente por sílica amorfa, e outros elementos em menor quantidade, como o ferro, alumínio, cálcio, magnésio, entre outros. É uma matéria-prima abundante na natureza provenientes de diatomáceas fósseis, que apresentam características como baixa densidade, elevada porosidade, inércia química e de baixo valor, resultando como fonte de sílica, para produzir geopolímeros (Carvalho, 1986; Santos, 2005; W. Callister Jr., 2011).

O presente trabalho de dissertação foi desenvolvido no âmbito deste contexto de pesquisa e experimentação, com o objetivo de desenvolver as propriedades dos geopolímeros e da adição de novos materiais como o diatomito para substituir o metacaulino

Depois da introdução, O Capítulo I direciona-nos para as generalidades da inovação ao conceito, materiais e aplicações dos geopolímeros.

No Capítulo II, o Enquadramento Geológico e Geográfico do caulino e do diatomito.

No Capítulo III, são referidos os diferentes métodos de caracterização, bem como as metodologias seguidas utilizadas na realização experimental. Procedimentos estes que já tinham sido fundamentados para estudos anteriormente realizados.

O Capítulo IV reporta-nos para a apresentação e discussão de resultados. Versará sobre os resultados experimentais e discussão na caracterização dos materiais, geopolímeros, XRD, FTIR, SEM, ensaio de compressão uniaxial e absorção de água, com base nos métodos/ensaios usados e mencionados anteriormente.

No Capítulo V serão apresentadas as elaborações e formulações utilizadas, colocando assim em prática o estudo realizado bem como a discussão dos respectivos resultados.

Terminarei com as Conclusões e para finalizar, as dificuldades sentidas na realização deste trabalho, bem como algumas propostas para trabalhos futuros.

# CAPÍTULO I

---

GEOPOLÍMEROS E MATERIAIS USADOS



## 1. GENERALIDADES SOBRE OS GEOPOLÍMEROS

No seguimento de vários incêndios catastróficos em França entre 1970-73, que envolveu plásticos orgânicos comuns, Joseph Davidovits, ex- encarregado por um laboratório de pesquisa desenvolveu uma investigação com o intuito de criar materiais plásticos não inflamáveis e não combustíveis, procurando como solução utilizar elementos geológicos baseados no silício. Procedeu ao desenvolvimento de materiais silico-aluminatos tridimensionais amorfos a semi-cristalinos, a que chamou “geopolímeros” (polímeros minerais resultantes da geoquímica ou geossíntese) (Davidovits, 2002). O termo Geopolímero foi, então cunhado por Davidovits em 1978, para representar uma ampla gama de materiais caracterizados por cadeias ou redes de moléculas inorgânicas, (Geopolymer Institute, 2010).

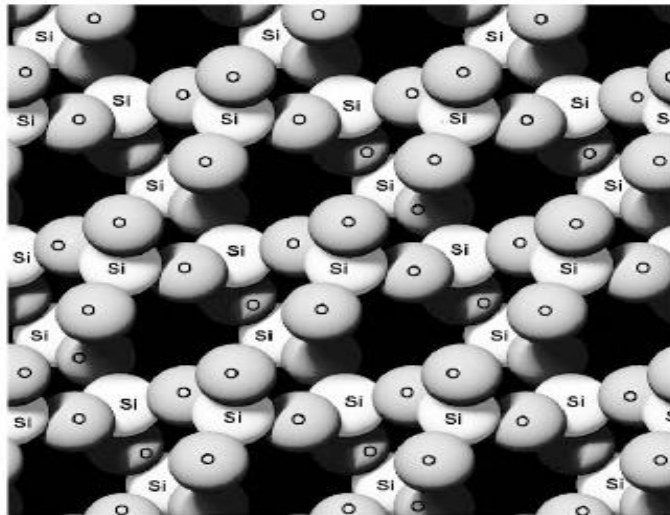


Figura 1 - Molécula de Quartzo envolvendo a rede Si-O-Si-O e SiO<sub>4</sub>. Átomos de Si (sílica) a branco. Átomos de O (oxigênio) a cinza.

Os geopolímeros são materiais poliméricos inorgânicos e por conseguinte, por afinidade aos polímeros orgânicos derivados de óleo, são transformados, submetidos a policondensação e fixados rapidamente a baixa temperatura (algumas horas a 30 ° C, alguns minutos a 85 ° C e alguns segundos com micro-ondas) (Davidovits, 2002). Como referido por Rangan, 2008, o processo de gopolimerização, ou geossíntese, envolve uma reação química especialmente rápida em condições alcalinas com minerais de silício e alumínio que resulta numa cadeia polimérica tridimensional e de estrutura em anel. A última estrutura do geopolímero depende em grande parte da razão (Si: Al), sendo 2 e 3,5. (Hardjito et al., 2004; Davidovits, 2008). Os geopolímeros resultam assim em materiais minerais duros, resistentes às intempéries, às altas temperaturas (até 1250 ° C) e não inflamáveis. Este ganha a maior parte da sua força (resistência) em 24 horas. Possuem ainda a capacidade de formar ligações químicas com todo o tipo de agregados provenientes de rocha.

Para a designação química de geopolímeros à base de silico-aluminatos, foi sugerido poli(sialato). A rede de sialato consiste em tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> ligados alternadamente pela partilha de todos os oxigénios. Os poli(sialatos) têm esta fórmula empírica:



Em que «M» é um catião tal como potássio, sódio ou cálcio; «n» é um grau de policondensação; «Z» é 1, 2, 3; «w» é o grau de hidratação (Geopolymer Chemistry and Applications, 2008). As estruturas de silico-aluminato tridimensional amorfo a semi-cristalino foram batizadas de "geopolímeros" dos tipos:

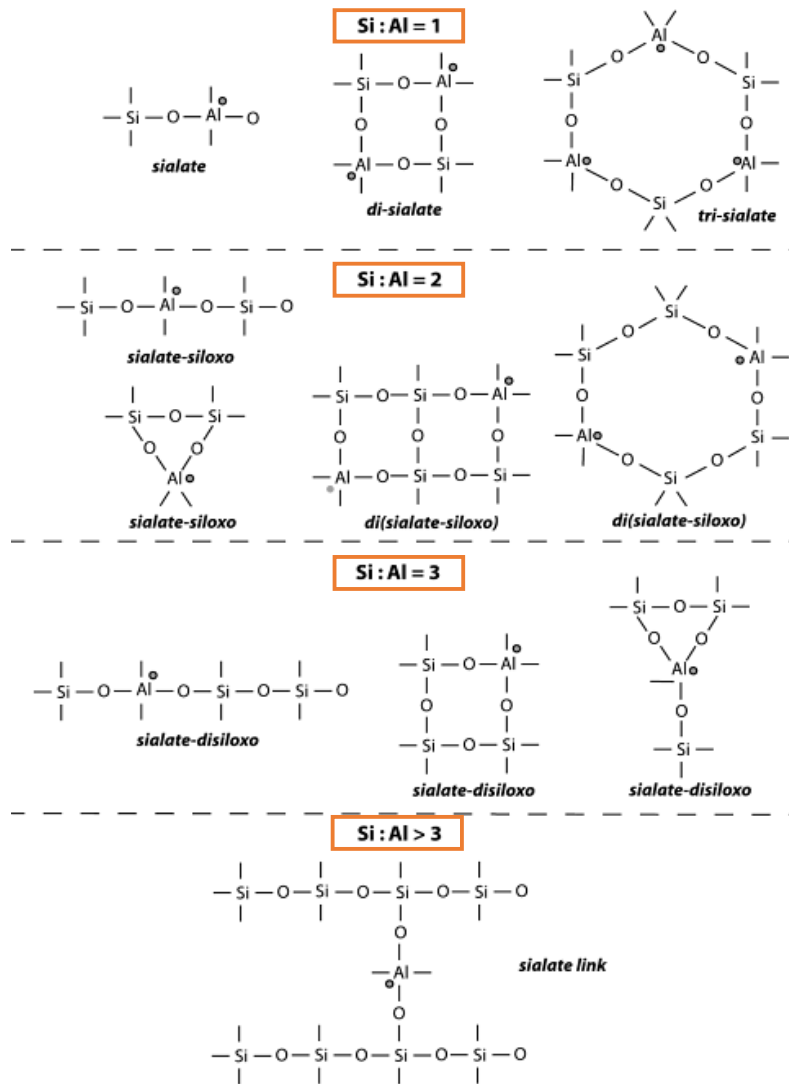


Figura 2 - Nomenclatura usada para referenciar os geopolímeros e estruturas correspondentes.

## 2. PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO

A geopolimerização é um processo químico complexo que envolve a dissolução dos aluminossilicatos, o seu transporte, orientação e policondensação de produtos de reação.

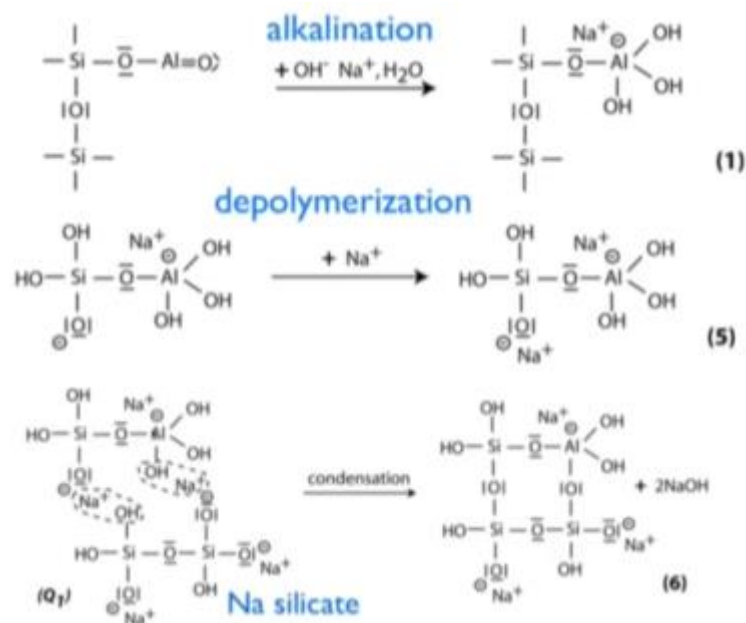


Figura 3 - Modelo conceitual de Geopolimerização

Xu et al., (2003) concluíram que a geopolimerização se desenvolve em 3 passos: dissolução de aluminossilicatos formando gel, condensação do gel polimerizando Al e Si em estruturas tridimensionais em que os metais alcalinos compensam as cargas negativas causadas pelo Al, havendo evaporação do excesso de água. Segundo estes autores durante a geopolimerização a água é um dos reagentes e um dos produtos de reação. Sendo que a dissolução do Al-Si consome água, enquanto a polimerização entre Al e Si liberta água.

Os geopolímeros utilizam a policondensação de sílica, precursores de alumina e certa quantidade de álcalis para atingir resistência mecânica.



### 3. PROPRIEDADES E USOS DOS GEOPOLÍMEROS

Dependendo da selecção das matérias-primas e das condições de processamento, os geopolímeros podem apresentar uma vasta gama de propriedades e características, incluindo alta resistência à compressão, à tração, trabalhabilidade, regulação rápida ou lenta, resistência a ataques ácidos superiores às do cimento Portland, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica. Além destas propriedades excepcionais, a produção de cimento geopolimérico reduz o consumo de energia (já que não exige a clínquerização a 1450°C) e evita a emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera até 90% - comparada à produção do cimento Portland. Apesar desta grande variedade de atributos comuns, estas propriedades não são necessariamente inerentes em a todas as formulações de geopolímeros. Estes não devem ser considerados uma solução universal para todos os problemas de selecção de materiais, mas sim uma solução que pode ser adaptada, com base num projeto correto de mistura e processamento para otimizar propriedades e / ou reduzir custos para uma determinada aplicação Rahier et al., 1996.

À temperatura ambiente, a cura do geopolímero tem conquistado ao usar matérias-primas calcinadas de origem geológica pura, como o metacaulino, segundo os pesquisadores Thaumaturgo, Mackenzie, Barbosa e Davidovits, Hardjito et al., 2004. Qualquer fonte de sílica e alumina que possa dissolver uma solução alcalina pode actuar como precursor de geopolímero e geopolimerizar. O metacaulino produzido por calcinação a partir do caulino a 750°C, é frequentemente utilizado para a produção de geopolímeros (Kamseu et al., 2010).

Quanto às aplicações dos geopolímeros, podem-se citar: materiais refratários, materiais para aplicações balísticas, cimentos para ambientes agressivos, cimentos para reparos estruturais, pavimentação, cimentação de poços de petróleo, imobilização de resíduos tóxicos e radioativos, remediação de solos contaminados, isolamento de vazamento no núcleo de reatores nucleares (Lima, 2004). Isto deu um enorme impulso à criatividade e à inovação.

Tabela 1 - Síntese das características e aplicações dos geopolímeros

<b>Função</b>	<b>Características/Aplicações Geopolímeros</b>	<b>Referências</b>
Restauro de monumentos e cerâmicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conservação, aumento de coesão e resistência mecânica</li> </ul>	Santos, Margarida 2011
Arqueologia	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conservação, aumento de coesão e resistência mecânica</li> </ul>	Santos, Margarida 2011
Construção civil	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Isolante</li> </ul>	Giancaspro et al., 2006 Bell et al., 2005 Krivenko and Kovalchuk, 2007
Revestimento	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Revestimento para a proteção de fogo para navios de cruzeiro</li> </ul>	Talling, 2002
Revestimento	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resina alta temperatura</li> </ul>	Lyon et al., 1997
Protecção térmica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estruturas de madeira</li> <li>• Adesivo resistente ao calor</li> </ul>	Giancaspro et al., 2006 Bell et al., 2005 Krivenko and Kovalchuk, 2007

## 4. MATERIAIS USADOS

### 4.1. CAULINO E METACAULINO

Desde 1972, Davidovits trabalhou com o caulino como matéria-prima junto com álcalis, bem como NaOH e KOH para a produção de geopolímeros. Porém, mais tarde, Davidovits passou a utilizar o caulino calcinado a 750°C por 6 horas, isto é, metacaulino, que como matéria-prima conferia melhor desempenho ao geopolímero.

A argila foi um dos primeiros produtos minerais utilizados pelo Homem em aplicações de fundamental importância. Assim sendo importa conhecer o conceito de argila. Em petrologia, argila é uma rocha, um agregado maioritariamente friável de partículas minerais muito finas não identificáveis à vista desarmada; em mineralogia, argila é um mineral ou mistura de minerais em que dominam os silicatos hidratados em que podem participar cátions de ferro, alumínio, magnésio, potássio, entre outros, que apresentam granulometria muito fina; em cerâmica, argila é um material natural que quando misturado com água em quantidade adequada, torna-se numa pasta plástica (Souza Santos, 1989).

Argilominerais é o termo utilizado para designar, especificamente, os filossilicatos, que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas (Pinnavaia & Beall, 2001). Segundo estes autores Gomes, 1988, os argilominerais são silicatos de Al, Fe, Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos) por folhas contínuas de tetraedros de sílica ( $\text{SiO}_4$ ), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais trivalentes e divalentes que compartilham três átomos de oxigénio para formar uma rede bidimensional contínua. A sua fórmula química é:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , onde a razão oxigénio/sílica é de 2,5/1, ou seja, 2,5.

As argilas formam-se numa gama de temperaturas entre os 4°C e os 400°C (fundo do oceano e alteração hidrotermal, respectivamente). Entre os vários minerais que se formam pela alteração dos feldspatos e plagióclases, está a caulinite, um filossilicato hidratado de alumínio, Velde, 1992. Onde a sua estrutura resulta da combinação da folha tetraédrica e da folha octaédrica da gibbsite, com a fórmula química  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , é então um silicato de alumínio hidratado com: 39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,55%  $\text{SiO}_2$  e 13,96%  $\text{H}_2\text{O}$ .

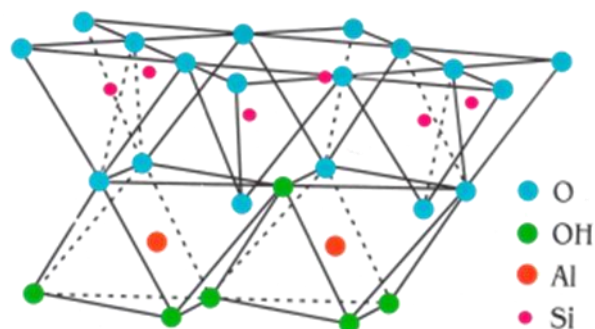


Figura 4 - Estrutura Cristalina da Caulinite

De um modo geral, a caulinite ocorre associada a minerais aluminosos, solos e produtos de alteração. É gerada por processos de decomposição por que conduzem à perda de elementos químicos mais solúveis por parte da rocha-mãe, ficando apenas os elementos menos solúveis tais como a sílica e o alumínio, ou seja, ocorre a caulinitização.

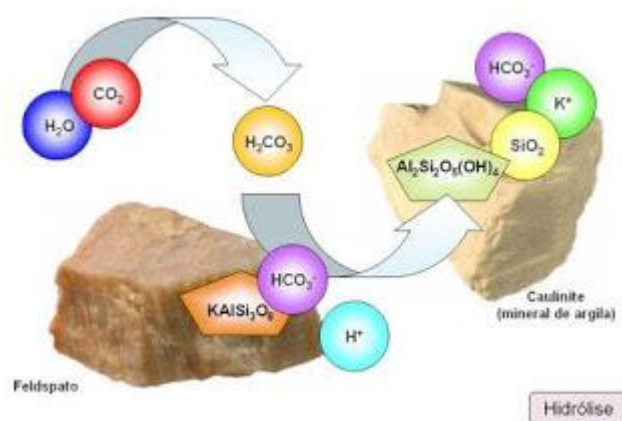


Figura 5 - Esquema do processo de caulinitização

O caulino é uma argila essencialmente constituída por minerais do grupo da caulinite, de cor branca e baixa reactividade química. Em bruto pode apresentar valores de caulinite mínimos de 30% sendo o restante minerais não argilosos, que para as suas aplicações industriais se torna insuficiente, sendo então necessário sujeitá-lo a um processo de beneficiação para que os valores rondem os 80% – 95% de caulinite. A sua estrutura é resistente ao ataque químico da maioria dos líquidos corrosivos, de modo que se comporta como inerte, isto é fundamental na indústria.

No globo terrestre existem inúmeros depósitos de caulinos, cada um com uma mineralogia própria, não havendo dois iguais. A percentagem de cada mineral varia de depósito para depósito, dependendo da rocha e da sua evolução/alteração. Mas, para que se possa ser considerado depósito de caulino, a caulinite tem de estar presente! Segundo Velho, 1993 a calcinação é um tratamento térmico, a cerca de 1050°C utilizado para melhorar a reflectância, aumentar a dureza e aumentar a opacidade dos caulinos, características fundamentais para a utilização do caulino na indústria.

O metacaulino é um material relativamente complexo, sendo gerado por calcinação da argila caulínica (caulino) a temperaturas que variam entre os 500 e os 800 °C dependendo da pureza e cristalinidade da argila precursora MacKenzie et al., 1985, Rocha e Klinowski, 1990, Granizo e Blanco 1998, Badogiannis et al., 2005, Granizo et al., 2007. Em geral os produtos industriais são caulinos calcinados a baixas temperaturas, enquanto para a indústria do papel, o caulino é calcinado a altas temperaturas.

O metacaulino é um material pozolânico proveniente da calcinação da caulinite (Santos, 1975). O interesse pela aplicação do metacaulino como aditivo mineral ou como material substituto do cimento em concreto e argamassas tem crescido, resultado de uma óptima actividade como material pozolânico, quando este é processado sob condições adequadas (Sabir et al., 2001).

A composição mineralógica do metacaulino é variável consoante a sua proveniência, ou seja, conforme as diferentes fontes de caulino, daí a sua cor branca e a sua aplicação na arquitectura. No entanto a caulinite e o quartzo estão presentes de forma significativa, em geral. A partícula de metacaulino mede cerca de 2mm que é relativamente inferior à partícula de cimento, com forma lamelar. O metacaulino contem entre 50 a 55% de SiO<sub>2</sub> e 40 a 45% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estão presentes outros óxidos em quantidades inferiores, como o F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO e MgO (Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability).

Tabela 2 - Tabela comparativa entre metacaulino, cimento Portland. Tabela adaptada de "Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability"

Material	Tamanho médio (10 <sup>-6</sup> m)	Área de superfície (m <sup>2</sup> /g)	Forma da partícula	Gravidade específica
Cimento Portland	10-15	<1	Angular, irregular	3.2
Cinzas volantes	10-15	1-2	Quase esférica	2.2-2.4
Sílica activa	0.1-0.3	15-25	Esférica	2.2
Metacaulino	1-2	15	Lamelar	2.4

Tabela 3 - Síntese das características e aplicações do caulino e metacaulino

Aplicações	Funções/Características caulino/metacaulino	Referências
Cimento	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aceleração cimento de alta durabilidade</li> <li>• Cimento livre de eflorescência</li> </ul>	Denis Bezard
Argamassas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reparar argamassas</li> <li>• Cimento / cal</li> <li>• Adesivos</li> <li>• Sistemas de isolamento térmico</li> <li>• Argamassas livres de eflorescência</li> <li>• Argamassas de cal</li> <li>• Piscinas</li> </ul>	Denis Bezard
Papel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carga e/ou pigmento de revestimento para tornar a superfície do papel lisa e melhorar a impressão;</li> <li>• Caulinos grosseiros são usados para carga;</li> <li>• Caulino para revestimento: todas as partículas são inferiores a 2<math>\mu</math>m;</li> </ul>	Bundy, 1993 Murray and Kogel, 2005
Tintas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nas tintas à base de água é utilizado como extensor ou substituto do dióxido de titânio;</li> </ul>	Bundy, 1993
Cerâmica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Confere plasticidade, resistência mecânica, cor após cozedura, refratariedade e moldabilidade;</li> </ul>	Grim, 1962
Vidro	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Como fonte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> no fabrico de fibra de vidro</li> </ul>	Watkins, 1986
Cosmética	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Suporte e absorvente;</li> </ul>	Solomon and Murray, 1972
Borrachas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carga ou extensor para melhorar a resistência mecânica, a resistência à abrasão e a rigidez, quando se trata de misturas com latex;</li> </ul>	Grim, 1962
Plásticos e PVC	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carga funcional;</li> <li>• Melhorar a resistência elétrica e reduzir o custo</li> </ul>	Drzal et al., 1983

Tem havido algum debate e especulação sobre os papéis exatos de cada um dos três diferentes estados de coordenação do alumínio no que diz respeito ao comportamento do metacaulino em geopolimerização, (Davidovits, 2008), mas é geralmente aceite que a chave para a reactividade do metacaulino é a deformação na rede de ligação induzida por desidroxilação térmica. As fontes de metacaulino utilizadas na geopolimerização variam relativamente ao tamanho da partícula, pureza e cristalinidade do caulino a partir da qual foram derivados. Cada um destes factores é importante na utilização de metacaulino para a produção de geopolímeros, e significará que é muito improvável que exista uma "receita" específica que seja óptima para geopolímeros derivados de uma vasta série de fontes.

Os materiais gerados pela activação alcalina constituem uma família única de materiais de natureza mista, com propriedades que variam daquelas características dos cimentos, cerâmicas e zeólitos (dependendo da formulação). Estas características resultam de uma série de características benéficas, como já mencionadas. Mas quando comparado com as propriedades do cimento

Portland tradicional, as características tecnológicas do geopolímero mostram melhorias promissoras.

No entanto, em geral, os geopolímeros derivados do metacaulino requerem demasiada água (o que aumenta a porosidade) e são demasiado suaves para serem de muita importância prática nas aplicações de construção. O metacaulino ou outras fontes de matérias-primas de aluminossilicato derivadas sinteticamente são importantes para a fabricação de geopolímeros aplicados como adesivos, revestimentos e hidrocerâmica.

#### 4.2. DIATOMITO

Os diatomitos são rochas sedimentares siliciosas, essencialmente sílica amorfa (opala), podendo atingir os 94% de sílica na melhor qualidade (Kamatani, 1971). Constituídas por mais de 50% de diatomáceas, organismos unicelulares aquáticos, provenientes de água doce, salgada ou salobra. Na sua constituição estão presentes outros elementos em percentagem mais reduzida, como o alumínio, magnésio, ferro e potássio. Os depósitos de diatomitos são frequentemente acompanhados por, minerais de argila, quartzo e matéria orgânica de origem animal e vegetal, Richard O. Y. Breese and Frederick M. Bodycomb. Estas rochas têm uma cor clara, entre o branco, amarelo e o rosado, dependendo da presença de impurezas, estas são matéria orgânica, argila, areia, óxido de ferro, carbonato de cálcio e magnésio, cinza vulcânica, espícula de esponja ou menores quantidades de outros materiais. O diatomito é caracterizado pelas suas propriedades, tais como, alta pureza, área superfície específica elevada, capacidade de absorção, baixa densidade, estrutura porosa e permeável, elevada porosidade e ainda propriedades adsorventes (Holmes et al., 1982; Kadey, 1983).

As propriedades físicas únicas da diatomácea tornam o diatomito e os pós de diatomito processados adequados para aplicações industriais abrangentes.

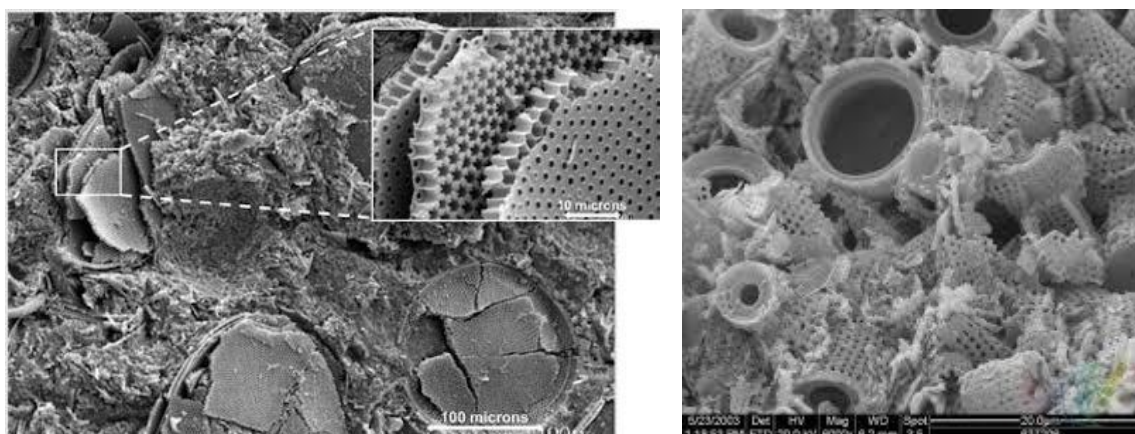


Figura 6 – Imagem de diatomáceas obtidas através do SEM

É considerado uma matéria-prima devido às suas diversas finalidades, principalmente a nível industrial. É usado como filtro na separação de sólidos suspensos em líquidos como a água, cerveja, vinho, azeite, vinagres e sumo de frutas. A natureza variada do diatomito e a sua área de superfície resulta em alta porosidade. Isto, juntamente com sua inércia química e cor clara, são as qualidades mais importantes do diatomito quando usado na filtração (Harben & Bates, 1990, Lanzer, 1991). Na indústria de construção como agente isolante e de polimento, cimento, argamassa, revestimento absorvente, isolante térmico, enchimento entre outras. A baixa densidade aparente do diatomito, a elevada capacidade de absorção, a baixa abrasividade e a inércia química tornam-no num enchimento e extensor útil em, papel, plástico e borracha, nos quais proporciona um efeito de semi-reforço, tem ainda a função de controlar o brilho (Kadey, 1983). Na indústria farmacêutica e de produtos químicos, devido à sua elevada capacidade de absorção permite-lhe ser usado no transporte e armazenamento de materiais perigosos. Apresenta uma dureza de 4.5 a 5.0 normalmente e 5.5 a 6.0 após calcinação, o que faz dele um abrasivo suave e útil para polimento de carro e metal, bem como para o sabão e pasta de dente (Holmes et al., 1982, Kadey, 1983). E ainda na indústria ambiental para descontaminação de águas e solos.

A aplicação de diatomito é incentivada pela sua abundância e baixo custo, obtendo-se pastas geopoliméricas com propriedades tecnológicas, capazes de se tornar numa alternativa ao cimento Portland. É também uma fonte alternativa de sílica para a produção de geopolímeros.

Tabela 4 - Síntese das características e aplicações do diatomito

Função	Características/Aplicações Diatomito	Referências
Filtração	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Separação de sólidos suspensos em líquidos como a água, cerveja, vinho, azeite, vinagres e sumo de frutas.</li> </ul>	Harben & Bates, 1990, Lanzer, 1991
Controlador de brilho	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Papel, plástico e borracha</li> </ul>	Kadey, 1983
Indústria farmacêutica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sabão e pasta de dente</li> </ul>	Holmes et al., 1982, Kadey, 1983
Construção / Indústria	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa densidade aparente, a elevada capacidade de absorção, a baixa abrasividade e a inércia química;</li> <li>• Agente isolante e de polimento, cimento, argamassa, revestimento absorvente, isolante térmico;</li> </ul>	Holmes et al., 1982, Kadey, 1983



## 5. CONCLUSÃO

Os geopolímeros, polímeros inorgânicos, são vantajosos pelas suas características, nomeadamente, versatilidade, rentabilidade, utilização e resistência, e elevada durabilidade relativamente aos cimentos convencionais. A geopolimerização é um processo químico complexo que envolve a dissolução dos aluminossilicatos, o seu transporte, orientação e policondensação de produtos de reação. Dependendo da selecção das matérias-primas e das condições de processamento, os geopolímeros podem apresentar uma vasta gama de propriedades e características, incluindo alta resistência à compressão, à tração, trabalhabilidade, regulação rápida ou lenta, resistência a ataques ácidos superiores às do cimento Portland, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica. Quanto às aplicações dos geopolímeros, podem-se citar: materiais refratários, materiais para aplicações balísticas, cimentos para ambientes agressivos, cimentos para reparos estruturais, pavimentação, cimentação de poços de petróleo, imobilização de resíduos tóxicos e radioativos, remediação de solos contaminados, isolamento de vazamento no núcleo de reatores nucleares. A utilização destas duas matérias-primas, diatomito e caulino e um dos seu provenientes, metacaulino, foram escolhidos pelas suas característica, abundância e aplicações industriais. O diatomito é uma fonte de sílica amorfa, e quimicamente inerte. Por sua vez o caulino é muito resistente ao ataque químico, comportando-se também como inerte. O metacaulino é obtido através da calcinação, ou seja, desidroxilação térmica do caulino e é uma fonte de aluminossilicatos ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). No capítulo seguinte iremos abordar a localização do caulino e o diatomito utilizados.

# CAPÍTULO II

---

## ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E GEOGRÁFICO



# 1. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E GEOGRÁFICO

## 1.1. ENQUADRAMENTO – CAULINO

Em Portugal, a extensão de afloramentos graníticos é enorme, no entanto os depósitos de caulino estão restritos a uma área litoral limitada, que fica entre Viana do Castelo e Peniche. Dos vários depósitos situados no litoral norte, entre Viana do Castelo e Aveio, apenas três se encontram a ser explorados.

A sul do rio Neiva existem depósitos de caulino, como é o caso do caulino **de Campados**, localizado entre as povoações de Abelheira e Sobreiro, a cerca de 5 km a NE de Esposende, e o caulino **de Barqueiros**, localizado próximo e a SE de Esposende.

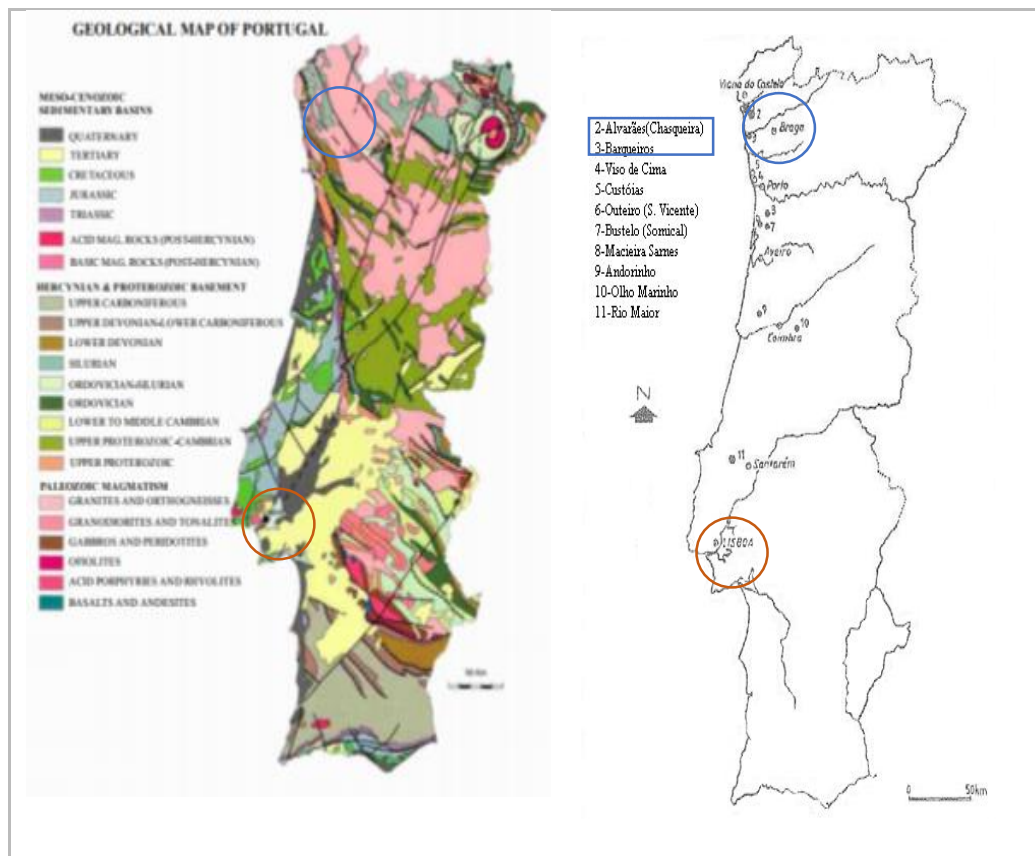


Figura 7 - Mapa Geológico de Portugal escala 1/1000000; Mapa das explorações de caulino (azul) e diatomito (laranja) em Portugal escala 1/1000000

O granito de grão medio leucocrático cuja alteração tardi e pós-magmática e hidrotermal terá estado na origem do caulino de Campados. Os caulinos de Campados e de Barqueiros, tal como os caulinos de Alvarães, situam-se na Zona Centro Ibérica (ZCI) do Maciço Hespérico, numa zona fortemente afectada por falhas, cisalhamentos e carreamentos, zona esta que se vai desde Aveiro até Viana do Castelo. Estes caulinos ocorrem numa bacia sedimentar que corresponde a uma depressão tectónica, situada junto ao litoral atlântico, entre o estuário do rio Lima a norte e o estuário do rio Neiva a sul. O caulino utilizado é proveniente de um depósito de granulometria mais grosseira, de tom branco e areia siliciosa angulosa. É explorado por uma empresa associada à empresa Minas de Barqueiros, S.A., a 35 Km a Norte do Porto, Portugal a qual se designa por Campados – Caulinos do Norte, S.A. Gomes et al., 1990 – 2002; A geologia de engenharia e os recursos geológicos. Vol. 2: Recursos geológicos e formação, 2003.



Figura 8 - Exploração Caulino. Fotografia extraída do site da respectiva empresa

## 1.2. ENQUADRAMENTO – DIATOMITO

Os jazigos portugueses de diatomitos dividem-se em três grupos conforme a posição estratigráfica. Assim, de norte para sul é possível distinguir os seguintes:

- Diatomitos **Cretácicos** (distrito de Santarém);
- Diatomitos **Pliocénicos**
  - A norte do Rio Tejo (distrito de Leiria) e Rio Maior (distrito de Santarém)

- Entre os Rios Tejo e o Sado;
- A sul do Rio Sado no distrito de Setúbal. As mais conhecidas ocorrências de Diatomito em Portugal, situam-se a Norte do Rio Tejo, como por exemplo na região de Rio Maior e também a Sul do Tejo, ocorrendo de forma expressiva na região de Sesimbra (Amieira);
- Diatomitos modernos, no concelho de Grândola (distrito de Setúbal), associados a formações turfosas, não apresentando interesse industrial devido à sua fraca espessura. P. S. Caetano & P. Rodrigues, VII Congresso Nacional de Geologia.

Em Amieira, a cerca de 1 km para NNE de Alfarim, encontra-se o jazigo de diatomito que mais intensamente foi explorado entre todos os da região de Sesimbra. Exploração esta que está assinalada na carta geológica de Setúbal como “exploração mineira suspensa ou abandonada”, (Mapa 2). Estes depósitos encontram-se intercalados na parte superior da unidade “P3Q – complexo superior de areias finas, bem calibradas, com intercalações conglomeráticas, diatomitos e lignitos”, datado do Plio-Plistocénico ( $\pm 2$  M.a), assinalado na cartografia geológica como unidade “PTC - Areias Feldspáticas de Fonte da Telha e de Coina” ou ainda como “PSM – Formação de Santa Marta”. O jazigo é de pequena dimensão sendo que, no máximo, o depósito explorado não excede os 3 m de espessura; o diatomito é de cor esbranquiçado e apresenta leitos arenosos intercalados (Figura 9 e 10).

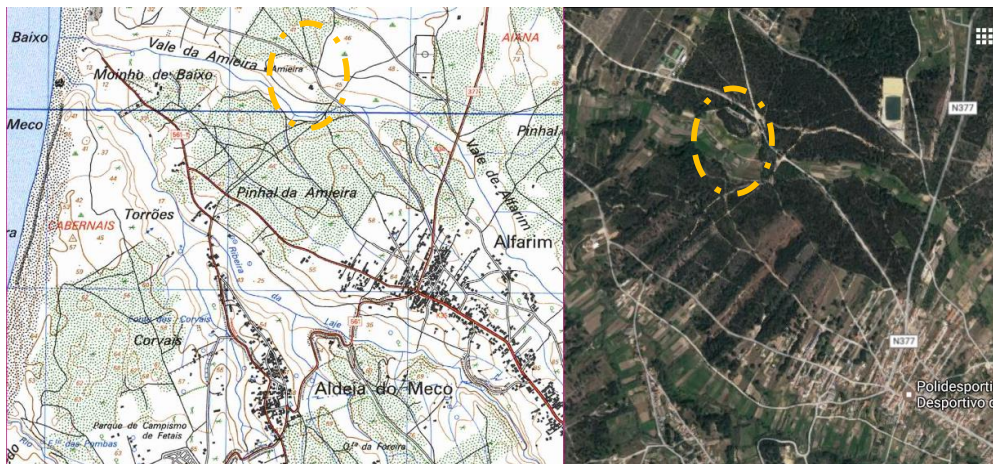


Figura 9 - Mapa topográfico e vista aérea de Amieira, Alfarim





Figura 10 - À esquerda, aspecto geral de uma frente de exploração do jazigo de diatomito de Amieira. À direita, pormenor dos níveis de diatomito.

A antiga exploração dos diatomitos de Amieira (Freguesia do Castelo), é constituída pelo Jazigo Mineral e respectiva Unidade de Transformação. A transformação do material consistia numa moagem, separação granulométrica e embalagem do pó com diferentes granulometrias, consoante a sua aplicação. Era utilizado essencialmente para a construção civil.

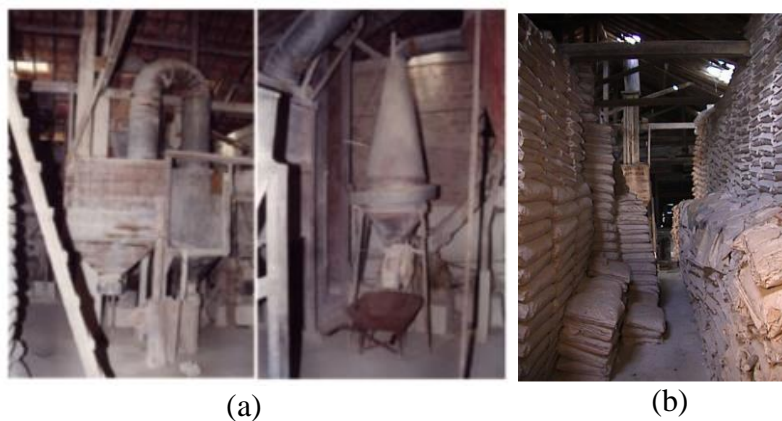


Figura 11 – a) os ciclones para separação granulométrica; b) o armazenamento das embalagens de diatomito

Em geral, são abundantes e de fácil acesso, exigindo técnicas de produção de baixo consumo e baixo impacto no ambiente. O valor do diatomito cru é baseado, essencialmente, na natureza das partículas de diatomáceas que o constituem; Teor em sílica; Teor em carbonato; Teor em matéria argilosa; compacidade.

Estas características reflectem-se no seu peso específico, capacidade de absorção e friabilidade.

Das aplicações mais importantes do diatomito, destaco: a filtração (cerveja, açúcar, óleos); cerâmica (produtos refratários, vidrados); construção civil (tijolos, telhas, cimento, impermeabilizante); fonte de sílica reactiva; isolamento térmico e sonoro (caldeiras, canalizações). Isto é, larga aplicação na construção civil, produtos refractários e aditivos.

## **2. CONCLUSÃO**

Na elaboração deste trabalho são utilizadas duas matérias-primas, de baixo valor económico, abundantes, de fácil acesso e amplamente utilizadas nas diferentes indústrias. Ambas recolhidas em Portugal.

No capítulo seguinte iremos abordar os ensaios usados na caracterização das matérias-primas utilizadas no decurso desta dissertação.





# CAPÍTULO III

---

## REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL



## 1. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 1.1. DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica não destrutiva que se baseia no modo como a estrutura cristalina de um mineral interage com os raios-x. Quando um feixe monocromático de raios-x incide numa amostra com uma estrutura atômica ordenada com planos cristalinos bem definidos, ocorrerá interferência construtiva dos raios X (difração). Em contrapartida, se a amostra possuir uma estrutura atômica aleatória não cristalina, os raios dispersam-se em todas as direções. O efeito de difração causado pelas células unitárias de cristais expostos a um feixe monocromático de raios-x, com um ângulo de incidência variável, é traduzido pela chamada Lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Em que:  $n$  – é um nº inteiro, representando os harmônicos de  $\lambda$ ,  $\theta$  - é o ângulo entre o feixe e o plano de incidência,  $\lambda$  - é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  – é a distância interplanar.

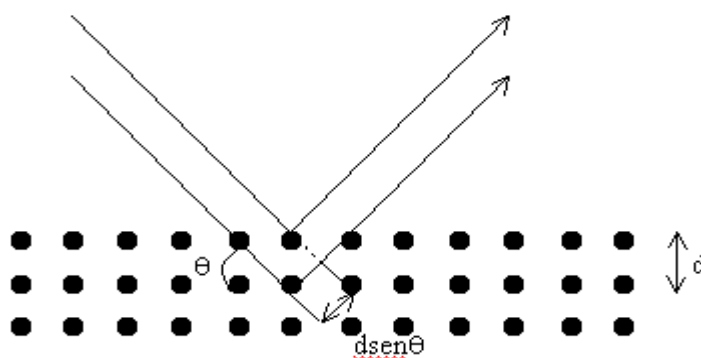


Figura 12 - Derivação da lei de Bragg.  $\theta$  é o ângulo da radiação incidente com o plano de átomos em análise,  $d$  é a distância entre planos .

Como as distâncias entre planos cristalinos sucessivos e a densidade de átomos ao longo desses planos são características únicas e específicas de cada espécie mineral, o padrão difratométrico equivale a uma impressão digital da amostra. Através das posições angulares dos picos ( $2\theta$ ) e das suas respectivas intensidades torna-se possível proceder à identificação das diferentes fases mineralógicas. A utilização desta técnica teve como finalidade a determinação e quantificação das principais fases mineralógicas presentes.

As medições de DRX foram realizadas com o equipamento Philips X' Pert PW 3040/60 usando a radiação do  $\text{Cu K}\alpha$ . As análises foram executadas entre  $2^\circ$  e  $60^\circ 2\theta$ , no estado de ar seco depois de uma saturação com glicerol. Foram utilizadas tabelas do livro editado por Brindley e Brown, 1980,

bem como ficheiros do Joint Committee for Powder Diffraction Standards que contém dados estruturais retirados de difractogramas de mais de 2000 para a interpretação dos difractogramas. Os difractogramas obtidos foram interpretados com base espécies minerais padrão.

## 1.2. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X – FRX

Este método é utilizado para a análise quantitativa e qualitativa dos elementos químicos maiores, menores e traço, presentes nas amostras. Neste caso em particular, para a elaboração desta tese, foi utilizada a Análise Química de Elementos Maiores, a fim de determinar a composição química quantitativa e qualitativa das amostras e para a elaboração das formulações. O princípio teórico da FRX é o efeito da absorção fotoelétrica, onde todos os elementos químicos presentes num exemplar são excitados por um feixe policromático de raios X primários com determinadas energias, emitindo radiações secundárias. Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores de modo que as radiações secundárias dos elementos possam ser analisadas e depois captadas por detectores dos tipos proporcionais e cintilações (Gomes, 1988).

As análises por fluorescência de raios X foram efectuadas no Laboratório de Raios X da Universidade de Aveiro – Departamento de Geociências, com um espectrómetro *Panalytical*, modelo *Axios*, equipado com uma ampola de radiação primária de Rh, juntamente com os programas: Pro-Trace 2016 para elementos Minoritários e Omian37 para Maioritários. A perda ao rubro, ou ainda perda ao fogo (LOI) na análise dos Maioritários, é o resultado da decomposição do óxido de cálcio e do dióxido de carbono presentes na amostra, quando submetida a altas temperaturas, obtemos então a quantidade de voláteis que uma amostra possui. A massa de perda ao rubro, ou seja o CO<sub>2</sub> libertado, é calculada tendo em conta a diferença entre a massa do recipiente/porta amostras com a amostra antes e depois de calcinar a 1000°C. A percentagem (% de perda ao rubro) é dada pelo quociente entre a massa de perda ao rubro e a massa da amostra, multiplicada por 100.



Figura 13 - Esquema de um espectrómetro de raios X.

### **1.3. MICROSCÓPIO DE VARRIMENTO ELETRÓNICO – SEM**

O equipamento utilizado foi o Scanning Electron Microscopy, modelo Hitachi SU-70 (Ultra-High Resolution), localizado no Departamento Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro (DEMaC).

O princípio de um microscópio electrónico de varredura (SEM) consiste em utilizar um feixe de electrões de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação.

A análise por EDS (Espectrómetro de Raios-X por Dispersão de Energia ou Energy-Disperse X-Ray Spectroscopy) é uma ferramenta muito importante do SEM para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permite ao pesquisador identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem Cruz et al., 2006.



Figura 14 – Microscópio de Varrimento Electrónico, SEM - DEMaC

### **1.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHOS – FTIR**

A espectroscopia de Infravermelhos (IR) com transformadas de Fourier é uma técnica usada para se obter espectros de absorção, emissão, fotocondutividade ou de difracção de Raman de infravermelhos de um sólido, líquido ou gás. O termo espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier provém do facto de ser necessário recorrer-se às transformadas de

Fourier (um processo matemático) para converter os dados recolhidos no espectro de radiação. O FTIR é uma importante técnica de caracterização de materiais, sendo muito utilizada na identificação da natureza química de vários tipos de materiais, tais como, revestimentos, materiais plásticos, betumes e adjuvantes. Pois trata-se de um método direto; não destrutivo; aplicável a sólidos, líquidos e gases; é ainda um método automatizado. Para a realização das pastilhas, a amostra foi triturada em partículas pequenas e misturada com brometo de potássio (KBr), comprimindo e prensando, até formar um disco de 2cm de diâmetro e espessura variável em função da substância em análise.

Técnica de espectroscopia de infra-vermelho é analisada a absorção do espectro de radiação entre 400 e 4000 $\text{cm}^{-1}$  (comprimento de onda de 25 a 2.5  $\mu\text{m}$ ) do filme de  $\text{SiO}_2$  depositado sobre um substrato de Si (relativamente transparente a essa faixa de radiações). O espectro de um substrato idêntico sem filme de óxido é anteriormente analisado, de forma que possa ser subtraído do espectro do substrato com filme, resultando a medida na absorção apenas do filme de  $\text{SiO}_2$ . Os picos de absorção detectados por essa análise correspondem aos modos de vibração das moléculas presentes no filme analisado. Pelo comprimento de onda da radiação absorvida, pode ser analisada a existência de determinada molécula e a sua estequiometria. Normalmente é utilizada para essa medida o inverso do comprimento de onda, denominado número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ), também as vezes conhecido por “frequência”.

Três modos de vibração da molécula de O-Si-O.

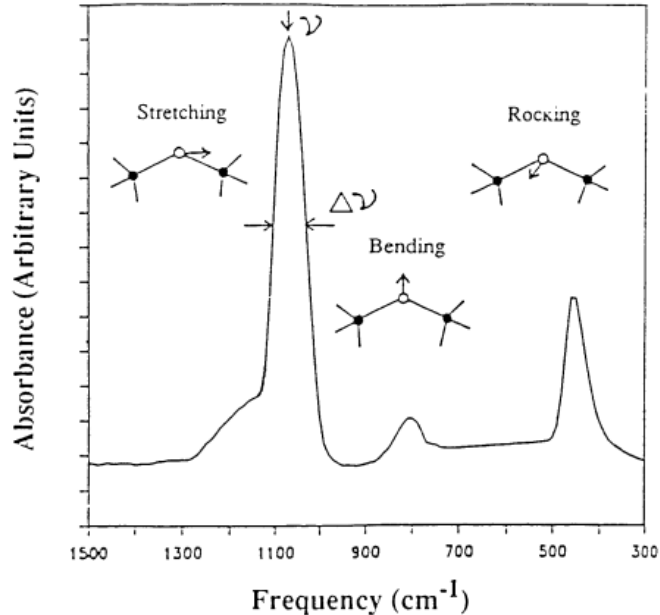


Figura 16 - Modos de vibração - FTIR

Para o SiO<sub>2</sub> estequiométrico, o pico principal, corresponde ao modo de vibração stretching, com número de onda de 1080 cm<sup>-1</sup>. O pico menor, modo bending, encontra-se com número de onda de 810 cm<sup>-1</sup>, enquanto o pico intermediário, modo rocking, corresponde ao número de onda de 450 cm<sup>-1</sup>.

## **1.5. GRANULOMETRIA**

A crivagem é o primeiro procedimento a ser feito. Este simples ensaio permite desagregar o material, ao ser passado por peneiros, neste caso em específico, peneiro ASTM (American Standards for Testing Materials) com malha de 0,063 mm ou seja 63 µm. Através deste procedimento foi possível caracterizar granulometricamente a amostra.

O procedimento consiste em colocar a amostra num copo e juntar água destilada; crivar a amostra com auxílio de um funil e do peneiro de 0,063 mm de forma a separar as fracções fina (< 0,063 mm) da grosseira (> 0,063 mm); não esquecer de referenciar devidamente os copos com as fracções; colocar os copos, com a respectiva amostra, numa estufa a cerca 50-60°C; e deixar secar.

A moagem das diferentes amostras foi realizada em almofariz de ágata, manualmente, bem como em moinho de ágata. Apensar do diatomito e do caulino não serem amostras com grande dificuldade na moagem, foram necessárias grandes quantidades, daí ter utilizado o moinho.

A Análise Granulométrica Instrumental de Finos por Laser é realizada através de um equipamento, o Coulter. Este equipamento foi, originalmente, desenhado para efectuar a contagem de células do sangue segundo as suas dimensões (Coulter, 1957; Berg, 1958). Embora os Coulter Counters tenham sido gerados para análises ao sangue, começaram, na década de 70, a ser utilizados na determinação da granulometria dos sedimentos (McCave and Jarvis, 1973).

As amostras têm de ter uma granulometria inferior a 2mm, se forem muito grosseiras, é necessário passa-las primeiro no peneiro de 2mm. A quantidade necessária depende da granulometria, quanto maiores as partículas maior a quantidade necessária (no máximo 15 a 20g).

## **2. ENSAIOS TECNOLÓGICOS**

### **2.1. ENSAIO DE COMPRESSÃO UNIAXIAL**

É sabido que os polímeros possuem melhor resistência à compressão do que à tracção, o que torna necessário realizar ensaios de compressão (Kinloch, 1987, Adams e outros 1997, Hosford, 2005).

O critério adaptado para confrontar o potencial das composições testadas foi a resistência à compressão uniaxial das amostras. Os ensaios foram realizados para os provetes com cura de 1 dia, 7 dias, 14 dias e 21 dias (primeiras 24 horas em estufa climatizada a 50°C, e o tempo seguinte, em



ambiente livre). Os ensaios de compressão uniaxial foram elaborados no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMaC), no equipamento *Shimadzu - Autograph AG – 25 TA*, com uma velocidade de aplicação de carga de 0,5 mm/min.

Os parâmetros obtidos através deste ensaio são a força máxima em Newton (N), bem como a Força de Ruptura, em Newton (N). Ao mesmo tempo o software elabora um gráfico, onde o eixo dos (y) corresponde à força (N) e o eixo do (x) corresponde ao percurso em milímetros (mm).

Para a realização do ensaio de compressão uniaxial foram usados, por norma 3 provetes de cada formulação/classe.



Figura 17 - Equipamento usado para realização dos Ensaio de Compressão Uniaxial

## 2.2. ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

A absorção foi feita para cada uma das amostras, com 2 provetes por amostra, de acordo com a especificação LENE C 394:1993, obtendo-se posteriormente a média dos resultados. Num recipiente de 100 mL, colocou-se o provete emerso em água da torneira e a temperatura ambiente. Ficaram emersos, os provetes, durante 7 dias.

A absorção de água (%AA) é calculada pela equação:

$$\%AA = \left( \frac{P2 - P1}{P1} \right) * 100$$

Sendo que P1 é a massa do provete seco (g); P2 é a massa do provete saturado (depois de retirada a água, sem enxugar o provete); P2-P1 é a massa de água retida.

### **2.3. ENSAIO DE ATAQUE ÁCIDO**

Foi elaborado um teste com ataque ácido aos provetes para se ter uma percepção de como estes reagiriam em contacto com soluções muito ácidas. É então possível ter uma ideia muito generalizada de quais os geopolímeros das composições realizadas, as mais resistentes e as menos a ácidos, no caso de serem aplicadas em ambientes muito heterogéneos. Para fazer o ataque ácido das amostras, foi necessário preparar um concentrado de ácido clorídrico, HCl, na razão de 1:1, onde, obviamente o pH é negativo. Nos recipientes devidamente referenciados, foram colocados os provetes e submersos por HCl. Nalgumas composições é possível observar reacção logo de imediato.

### **3. CONCLUSÃO**

Todos estes ensaios e testes revelam-se de extrema importância para que seja possível caracterizar a matéria-prima usada, bem como os provetes obtidos no decurso desta dissertação, a qual irá ser abordada no capítulo seguinte.



# CAPÍTULO IV

---

## CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS USADOS



Neste capítulo apresentadas as matérias-primas e os activadores utilizados no decorrer deste trabalho. São eles, Caulino Português, Metacaulino Português e Metacaulino Industrial como matéria-prima, e como activadores, o silicato de sódio e o hidróxido de sódio (soda cáustica).

## 1. COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

Na figura que se segue estão representados os difratogramas de raios X dos materiais geológicos utilizados, Caulino Português (P), Caulino Português Calcinado, sendo este correspondente ao Metacaulino Português (MP, ou, MK PT) e ainda o Metacaulino Industrial (I, ou, MK IND).

Em relação ao Caulino e ao MK PT verifica-se que há picos idênticos, no entanto como o caulino foi calcinado a 550°C passando a metacaulino, e nesse caso a caulinite colapsa, no caso da illite, da anastase e do quartzo, estes expandem. No caulino verificamos a presença de filossilicatos (essencialmente caulinite, com alguma clorite), quartzo, piroxenas, halite, entre outros. Já o DRX do Metacaulino PT revela quartzo e moscovite. Durante a calcinação, a caulinite sofre desestruturação. Relativamente ao MK Industrial, verifica-se que este tem presentes os seguintes elementos: illite, quartzo, anatase e caulinite. Ambos os metacaulinos apresentam um halo difuso, o qual define os seus caracteres amorfos, este halo encontra-se centrado no  $2\theta = 22,5^\circ$ , Cu  $\alpha$  aproximadamente (Fig. 18). O metacaulino é um aluminossilicato, ou seja, é constituído em grande parte por sílica e alumina, (no caso 53,3% e 39,8% respectivamente, valores indicados na tabela 5). Daí a moscovite.

O Metacaulino Industrial utilizado tem como nome comercial Argical-M 1200S, é uma pozolana artificial (metacaulino), o qual é obtido por calcinação e micronização (processo usado para evitar que os componentes ativos sejam destruídos por causa de temperaturas altas ou até o uso de agentes químicos para deixar esse composto mais fácil de ser absorvido) de uma argila caulínica da bacia de Charentes. É um silicato de alumínio desidroxilizado e a sua fórmula geral é  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , material amorfo não cristalizado, constituído por partículas lamelares. A sua análise química e propriedades físicas são descritas na tabela 5).

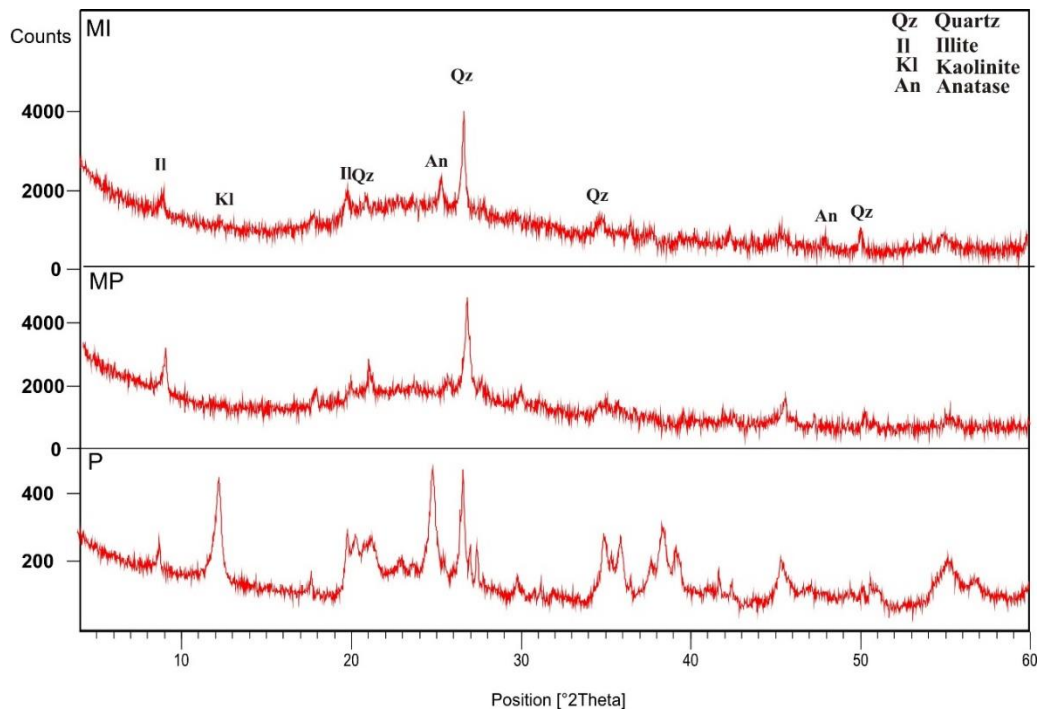


Figura 18 - Difratoograma do Metacaulino Industrial (MI); Metacaulino Português (MP) e Caulino Português (P)

Na figura que se segue é representado o difratograma de raios X do Diatomito utilizado (DT).

O diatomito é constituído por quartzo, serpentina, feldspatos, moscovite, caulinite, entre outros vestigiais. Neste geomaterial os teores em sílica, e alumina são expressivos (como é possível verificar através da Análise Química, tabela 5).

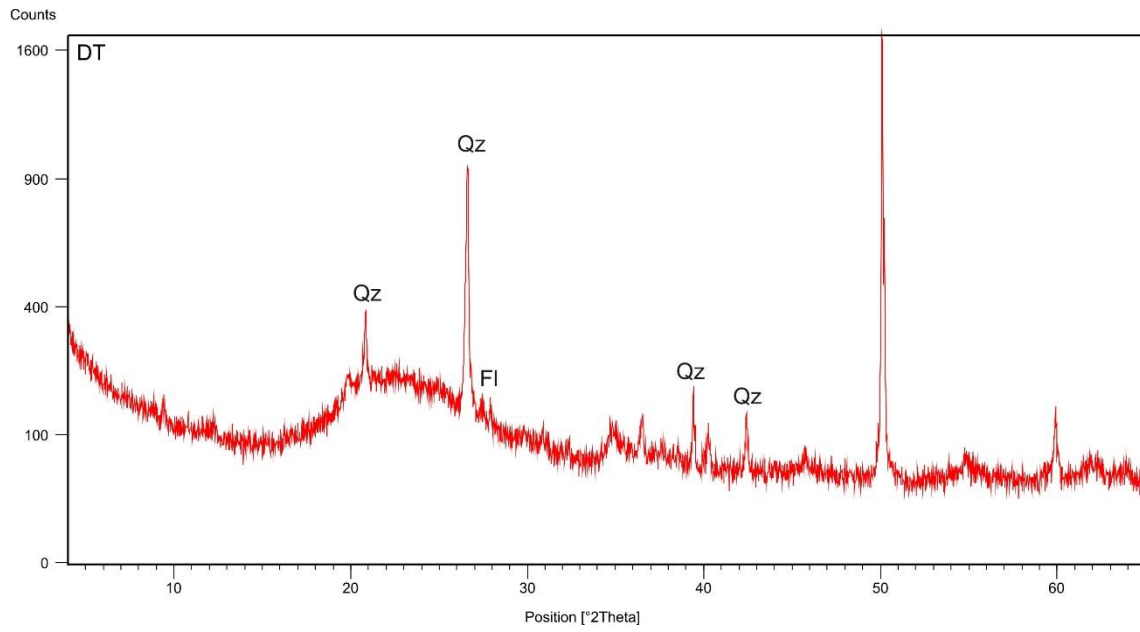


Figura 19 - Difratoograma do Diatomito



## 2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Nas seguintes tabelas são mencionadas as composições químicas dos vários geomateriais utilizados, onde podemos ver que o caulino calcinado tem maior percentagem de alguns elementos, tais como, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre outros. Relativamente à perda ao rubro (LOI) verificamos que esta diminui substancialmente com a calcinação, o que não poderia estar mais de acordo, pelo que já foi descrito no Capítulo III, no ponto 3.2., o qual refere que a perda ao rubro é o resultado da decomposição do óxido de cálcio e do dióxido de carbono presentes na amostra, quando submetida a altas temperaturas, obtemos então a quantidade de voláteis que uma amostra possui. Ou seja, após a calcinação do caulino português obtemos uma perda ao rubro de ~10%, relativa à desidroxilação da caulinite.

Os valores e propriedades do metacaulino industrial (tabelas 5 e 7) são fornecidos na ficha técnica do produto. Verificamos que a sua composição está de acordo com a caracterização da tabela 4) que representa a composição típica do metacaulino adaptada de “Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability”.

Ainda na tabela 5, observamos a composição química do diatomito. Verificamos que a sílica está fortemente presente (86% de SiO<sub>2</sub>), como era de esperar, com aproximadamente 86% desta, bem como o alumínio. Não fossemos nós estar perante uma rocha sedimentar siliciosa, essencialmente sílica amorfa (opala).

Tabela 5 - Análise Química do Caulino Português; Metacaulino Português; Metacaulino Industrial e Diatomito

Caulino Português	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Cl	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	0,04	2,06	36,11	49,2	0,06	0,31	0,01	0,1	0,02	0,14	1,92	9,88
Metacaulino Português	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Cl	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	0,07	2,2	39,75	53,32	0,07	0,4	0,01	0,12	0,1	0,17	2	1,62
Metacaulino Industrial	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO + MgO		-	-	-	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
	(%)		(%)	(%)	(%)		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	1		39	55	0,6		-	-	-	1,5	1,8	-
Diatomito	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Cl	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	0,13	0,85	5,83	85,95	0,04	0,27	0,03	0,01	0,02	0,22	1,6	5,02

### 3. ANÁLISE DE SEM

A figura 20 apresenta quatro imagens obtidas pelo SEM. Na parte superior é apresentado o caulino português em duas ampliações diferentes, a) ampliação de 20,0  $\mu\text{m}$  e b) com ampliação de 5,0  $\mu\text{m}$ . É possível observar as laminações e cristais de quartzo angular (figura 20 a e b). Depois da calcinação, aquando da obtenção do metacaulino, a estrutura em folhas é praticamente quebrada, tanto para o Metacaulino PT como para o industrial (figura 20 c e d). Isto está em conformidade com os resultados obtidos na análise mineralógica (quase ausência de caulinite, figura 18).

No caso do diatomito, temos representado o diatomito, obtido também através do SEM. As avaliações microscópicas do diatomito revelaram a presença de esqueletos de diatomitos, no entanto, não são claramente observados por estarem parcialmente mascarados pelas impurezas e os poros foram preenchidos por minúsculos minerais e grãos orgânicos (Selim, El-Midany, e Ibrahim, 2010).

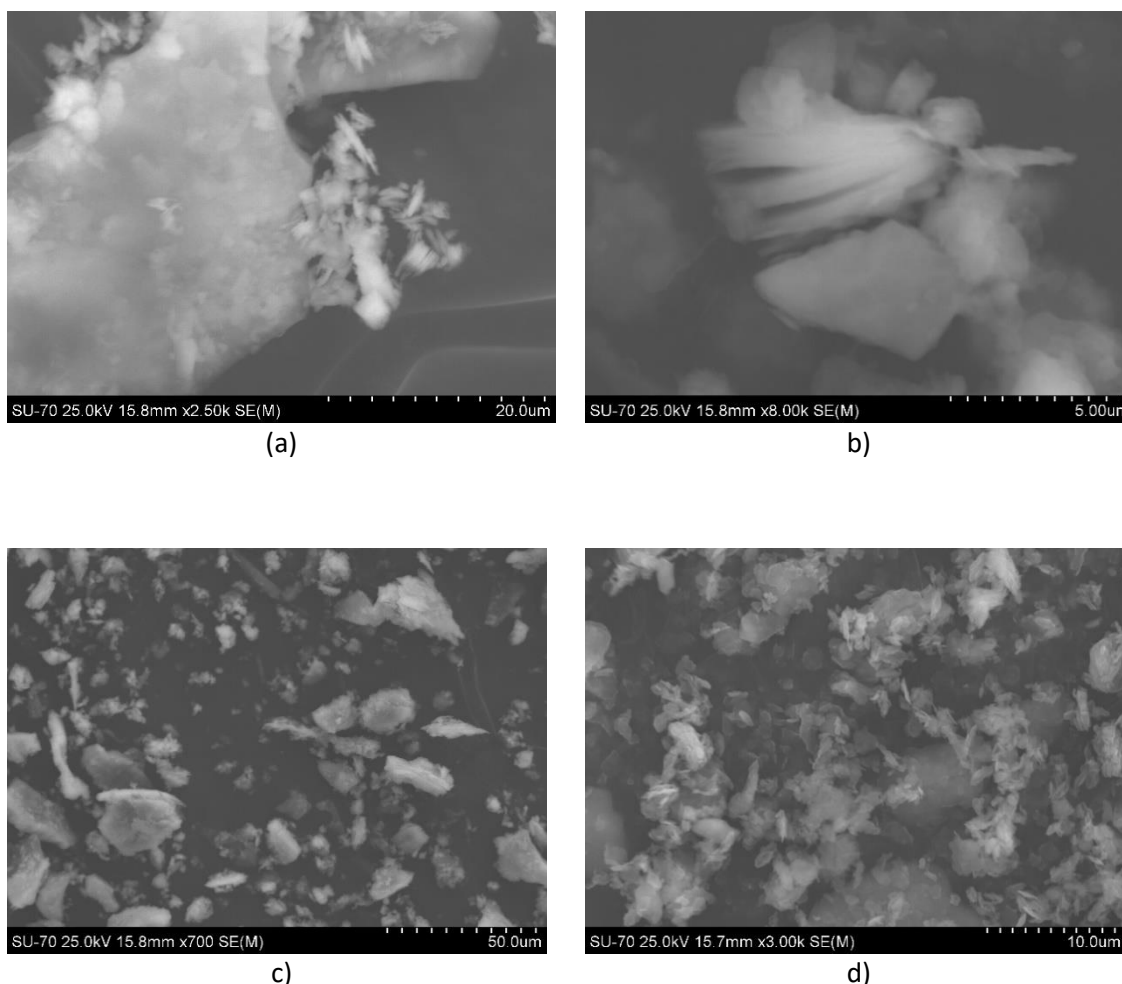


Figura 20 - a) Caulino Português. Ampliação 20.0  $\mu\text{m}$  b) ampliação 5.0  $\mu\text{m}$ . c) Metacaulino PT ampliação 50.0  $\mu\text{m}$ . d) Metacaulino Industrial 10.0  $\mu\text{m}$

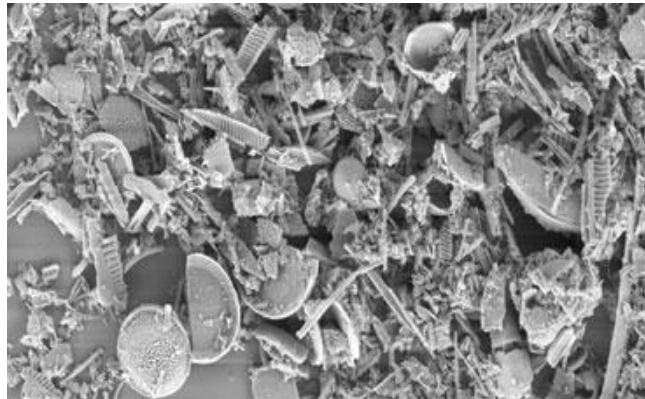


Figura 21 - Imagem do diatomito, obtida através do SEM

#### 4. ANÁLISE DE FTIR

Aqui é apresentado o FTIR do caulino português (P) e do metacaulino industrial (MI). É preciso referir que o metacaulino português comporta-se / tem o mesmo tipo de gráfico que o metacaulino industrial.

A Figura 22 mostra o espectro de FTIR de MK industrial e do caulino PT.

Todos os espectros contêm amplas bandas de absorção a cerca de 3440 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  resultantes da água de hidratação. O espectro do MK apresenta picos acentuados a cerca de 3695-3660  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda mais fraca a 912  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a grupos hidroxilo e vibrações de estiramento Al (VI) ligação -OH na caulinita 36, indicando uma conversão incompleta de caulino para metacaulino atribuível.

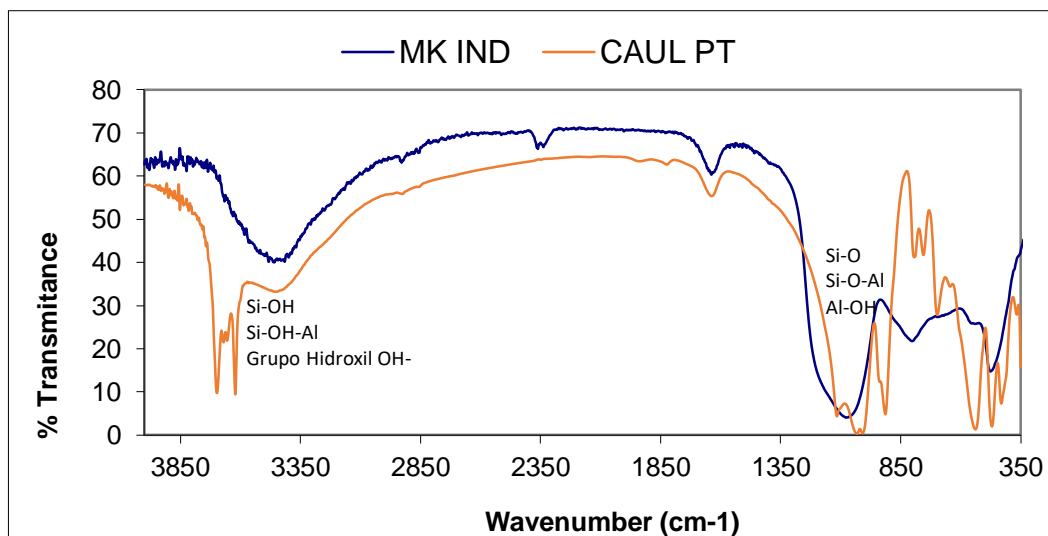


Figura 22 - FTIR do Metacaulino Industrial e do Caulino Português

## 5. GRANULOMETRIA

O MI, metacaulino industrial, é mais grosseiro do que o caulino. Devido à distorção da caulinite a parte inferior a 2 micra está menos representada no MI que no caulino. Relativamente ao diatomito e segundo a bibliografia, o tamanho médio de partículas encontra-se em torno de 55  $\mu\text{m}$  (França; Millqvist; Luz, 2003), no nosso caso é um pouco inferior, rondando os 40  $\mu\text{m}$ .

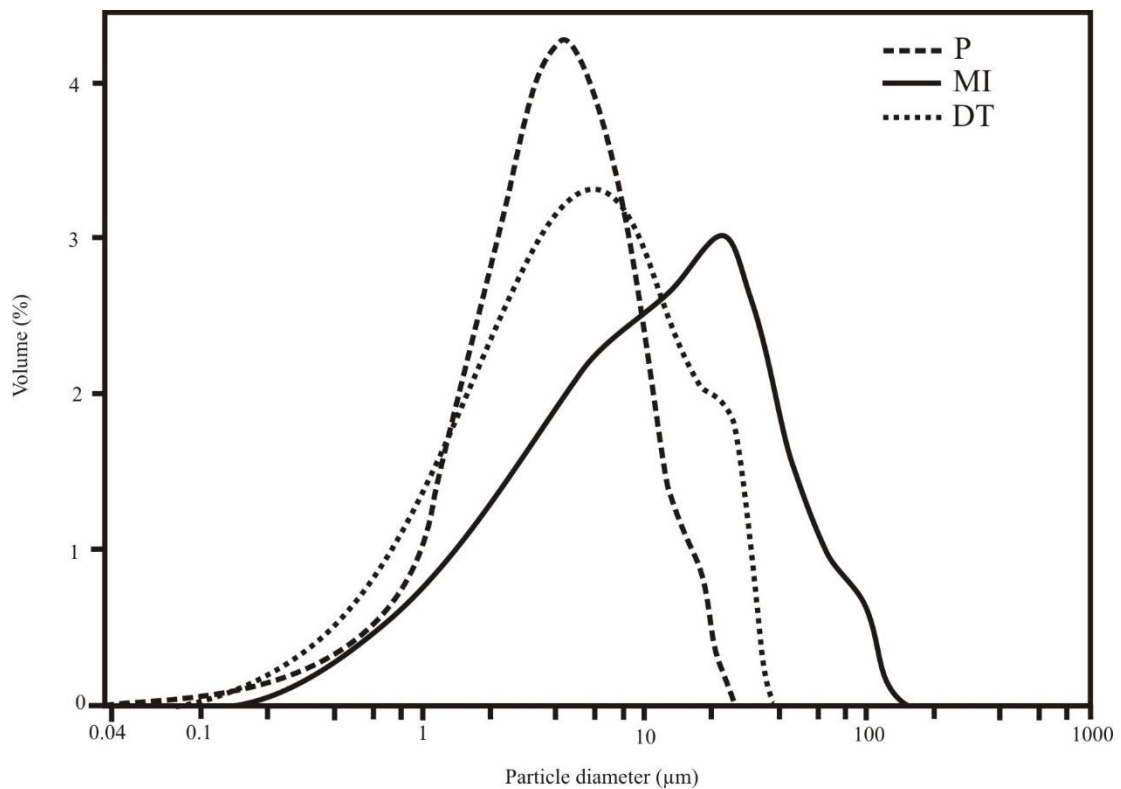


Figura 23 - Granulometria do caulino PT (P); MK industrial (MI) e do Diatomito (D)

## 6. CONCLUSÃO

Depois da caracterização das matérias-primas, através de alguns ensaios, passamos à elaboração dos geopolímeros e testes geotécnicos, bem como a sua discussão no próximo capítulo.



# CAPÍTULO V

---

## ELABORAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS E TESTES GEOTÉCNICOS



## 1. ELABORAÇÕES – FORMULAÇÕES

Na tabela que se segue, (tabela 5) estão representadas as formulações dos geopolímeros utilizadas no decorrer deste trabalho.

Nas primeiras duas (02) formulações, foi usado, como activador composto o hidróxido de sódio e o silicato de sódio nas mesmas quantidades, e na razão 3,5:1. O que varia é o ligante, pois temos Metacaulino Português (MK PT) e Industrial (MK IND).

Na terceira formulação, é usada a mistura de Metacaulino Industrial com Diatomito (MKD), em três razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diferentes, 3:1; 3,5:1 e 4,5:1. O activador composto mantém-se.

Nas seguintes três (03) formulações, é usada a mistura de Metacaulino Industrial com Diatomito, em três razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diferentes, 3:1; 3,5:1 e 4,5:1 (excepto na composição C que só usámos a razão 4,5:1), bem como em quantidades diferentes, de acordo com cada razão. Podem-se distinguir três (03) classes, A, B e C.

A classe A tem como mistura Caulino Português com Diatomito, numa proporção de 40 gramas para 20gramas respectivamente; A classe B tem 40gramas de Caulino Português para 10 gramas de Diatomito; e por último a classe C, onde só irei apresentar a razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,5:1, com 40 gramas para 5 gramas de Caulino Português e Diatomito respectivamente.

Tabela 6- Formulações dos Geopolímeros

Nome	À base de Metacaulino		À base de Metacaulino e Diatomito			À base de Caulino PT e Diatomito calcinados 550°C						
	GMP	GMI	GMID			A (40+20)			B (40+10)			C (40+5)
Rácio SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5:1	3,5:1	3:1	3,5:1	4,5:1	3:1	3,5:1	4,5:1	3:1	3,5:1	4,5:1	4,5:1
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	25	25	20	20	25	20	20	25	20	20	25	25
NaOH	6	6	13	6	6	13	6	6	13	6	6	6
MP	27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MI	-	27	44	22	27	-	-	-	-	-	-	-
P	-	-	-	-	-	54	32	37	54	32	37	37
D	-	-	10	10	10							



<b>H<sub>2</sub>O</b>	13	20	50	25	25	30	18	23	30	20	13	18
-----------------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Como exemplos de aditivos químicos tem-se os sulfatos, álcalis, carbonato de sódio, silicato de sódio, cloreto de cálcio, hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, etc.

A ativação alcalina é uma reacção de geopolimerização de aluminossilicatos que ocorre em meio alcalino, bem como em contacto com soluções de hidróxido ou silicato de potássio ou de sódio. É um processo químico que permite a transformação de determinadas estruturas parcial ou totalmente amorfas, em estruturas com propriedades cimentícias (Palomo, 1999).

Xu e Van Deventer (2000) mostraram que a adição de uma solução de silicato de sódio com hidróxido de sódio como ativador alcalino é o ideal para uma reacção de ativação alcalina. O hidróxido de sódio é responsável pela dissolução das matérias-primas e o silicato de sódio funciona como ligante promovendo a reorganização da estrutura (Yang et al., 2008). Weil et al., 2009 analisaram o ciclo de vida dos ligantes obtidos por activação alcalina, referindo que o hidróxido de sódio e sobretudo o silicato de sódio são componentes responsáveis por praticamente todo o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) dos geopolímeros. Estudos realizados por Cristelo et al., 2013 provaram que a concentração de hidróxido de sódio é um fator importante no desenvolvimento da resistência à compressão simples, tendo concluído que, de entre três concentrações de hidróxido de sódio, 10, 12,5 e 15 molar, a concentração mais adequada é a de 12,5 molar.

Os activadores utilizados no decurso deste trabalho, foram o silicato de sódio e o hidróxido de sódio.

A utilização de silicato de sódio na elaboração dos geopolímeros prende-se com o facto de a maioria dos materiais primários utilizados, terem teores de sílica reactiva baixos. E o hidróxido de sódio é um efluente alcalino, mas também activador.

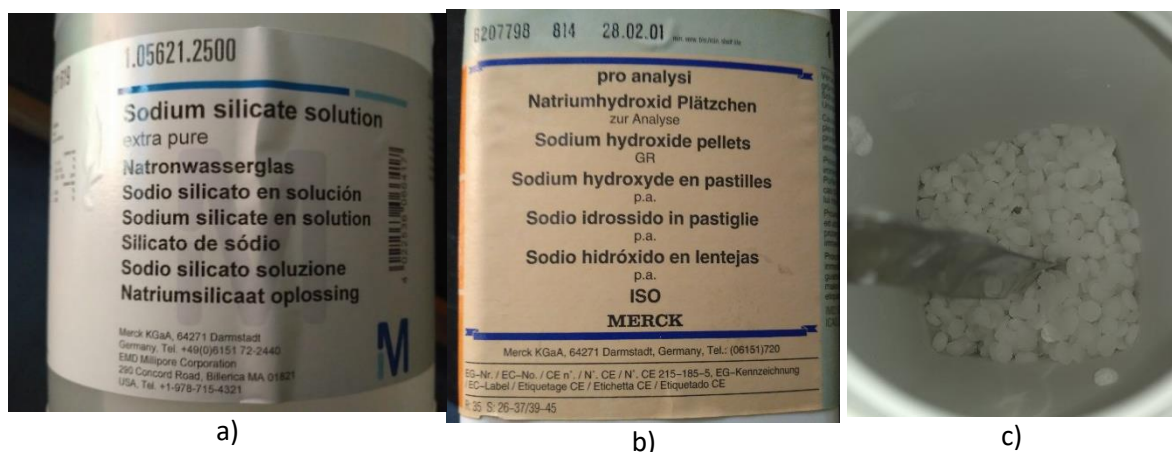


Figura 24 – representação dos adictivos utilizados. a) silicato de sódio; b) hidróxido de sódio; c) hidróxido de sódio

É de ter em conta, que todas as formulações, inicialmente foram formuladas para a mesma quantidade de água (aproximadamente 13 gramas), porém nem sempre foi possível devido à consistência da mistura.



Figura 25 - Preparação de uma amostra no agitador mecânico

## 2. CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS

### 2.1. ANÁLISE DE DRX

No difratograma ilustrado na figura 18 estão representadas três composições de geopolímeros. As três estão na razão de 3,5:1. O geopolímero (MP-D 3,5:1) tem na sua constituição como já foi mencionado na tabela 5, 22 gramas de metacaulino português e 10 gramas de diatomito. O halo encontra-se centrado no  $2\theta = 26^\circ$ , Cu  $\alpha$  aproximadamente (Fig. 26) a fase amorfa representada pelo halo deve estar nos 90% de intensidade relativa. Hajjaji et al., 2013

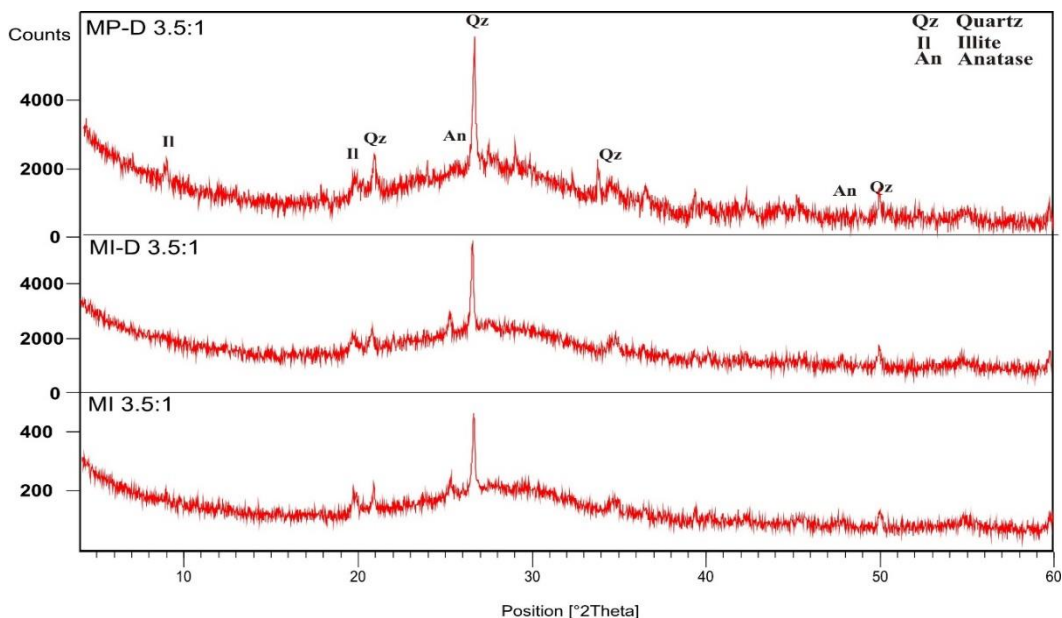


Figura 26 - Difratograma do Geopolímero composto por Metacaulino Português e Diatomito (A,B,C) (MP-D 3.5:1); Metacaulino Industrial com diatomito (GMID) (MI-D 3.5:1) e Metacaulino Industrial (GMI) (I 3.5.1)

## 2.2. ANÁLISE DE SEM

A seguinte imagem mostra-nos dois geopolímeros com composições diferentes, GMI3,5:1 e GMID 3,5:1. Nos geopolímeros aqui representados é possível ver que as estruturas dos cristais não se encontram bem individualizadas, devido ao carácter amorfo dos geopolímeros. No entanto os cristais de quartzo estão melhor individualizados, por estes não terem reagido com a solução alcanina.

No caso da adição de diatomito GMID, vemos um grau de aglomeração de partículas inferior devido à granulometria mais grosseira do diatomito.

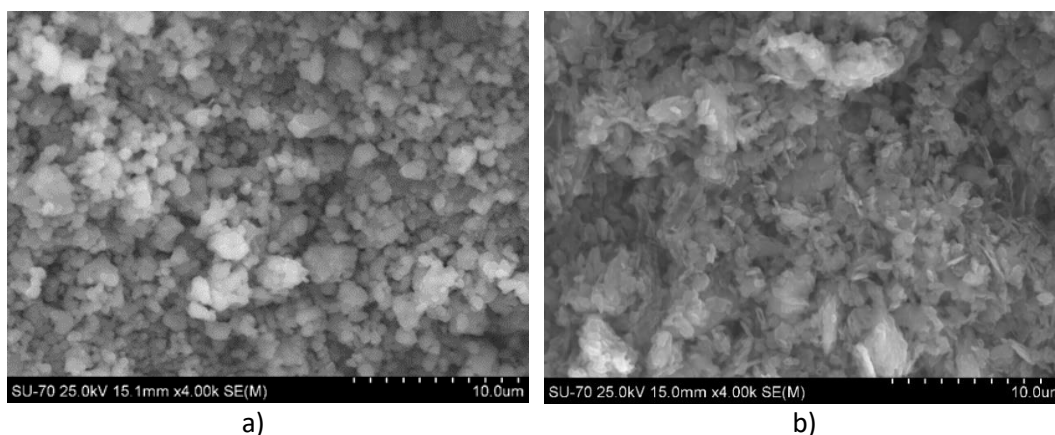


Figura 27 - a) Geopolímero GMI 3.5:1; b) Geopolímero com GMID 3.5:1

## 2.3. ANÁLISE DE FTIR

As duas figuras seguintes são representativas de dois geopolímeros, ambas de rácio 3,5:1. Na figura 28, referente à utilização de dois MK diferentes, um Português (MP) e um industrial (MI), podemos aferir que o seu comportamento é igual, apenas o MK industrial tem uma percentagem de transmitância superior. Na figura 29 que apesar das composições serem diferentes, ou seja a proporção entre diatomito e caulino variam, o comportamento mantém-se idêntico.

Apresentam uma ampla banda de absorção a cerca de  $3440$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$  resultante da água de hidratação, como vimos na figura 22.

Os dois FTIR dos geopolímeros são praticamente iguais havendo só diferença na intensidade. A diferença deve-se ao facto de A, B e C serem compostos por caulino pt e diatomito calcinados, e pela simples presença de diatomito nestas formulações.

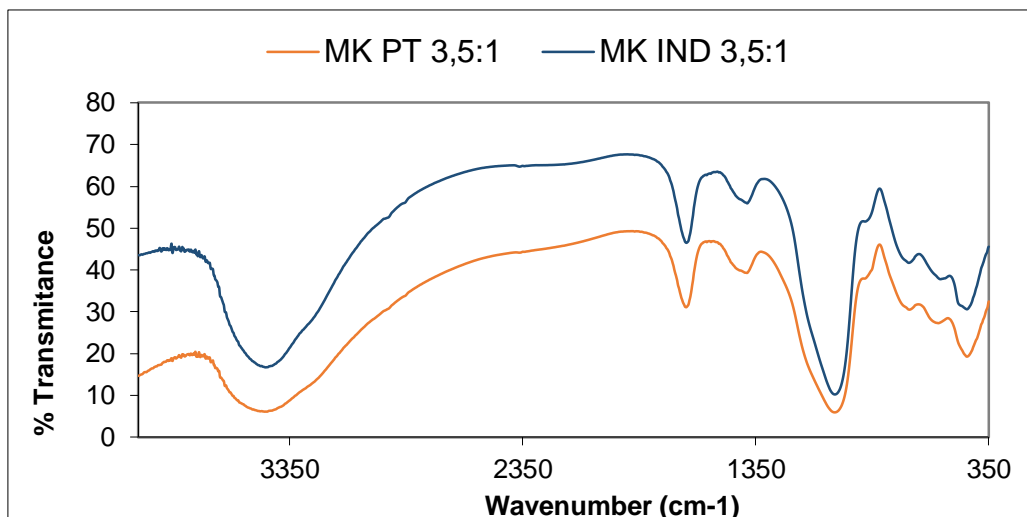


Figura 28 - FTIR de dois geopolímeros, onde varia o tipo de MK

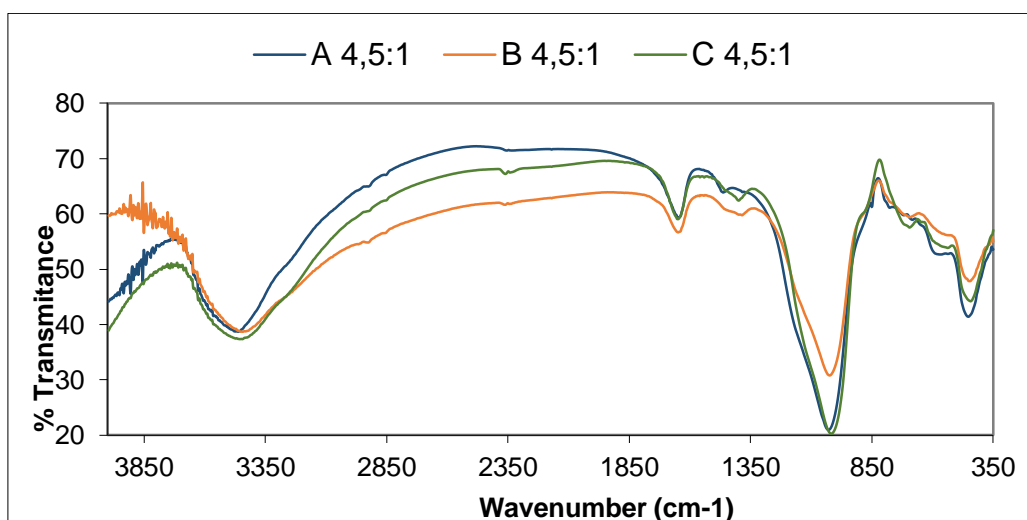


Figura 29 - FTIR de três geopolímeros, onde varia as quantidades de diatomito, de acordo com a tabela 5)

### 3. PROPRIEDADES GEOTÉCNICAS DOS GEOPOLÍMEROS

#### 3.1. ENSAIO MECÂNICO - COMPRESSÃO UNIAXIAL

O critério adaptado para confrontar o potencial das composições testadas foi a resistência à compressão uniaxial das amostras. Os ensaios foram realizados para os provetes com cura de 1 dia, 7 dias, 14 dias e 21 dias (primeiras 24 horas em estufa climatizada a 50°C, e o tempo seguinte, em ambiente livre).

Em seguida é apresentada uma tabela com os resultados gerais do ensaio de compressão uniaxial. Para a realização da mesmo foram usadas, por norma 3 provetes de cada formulação/classe. São apresentados valores médios, apesar de existirem variações significativas.

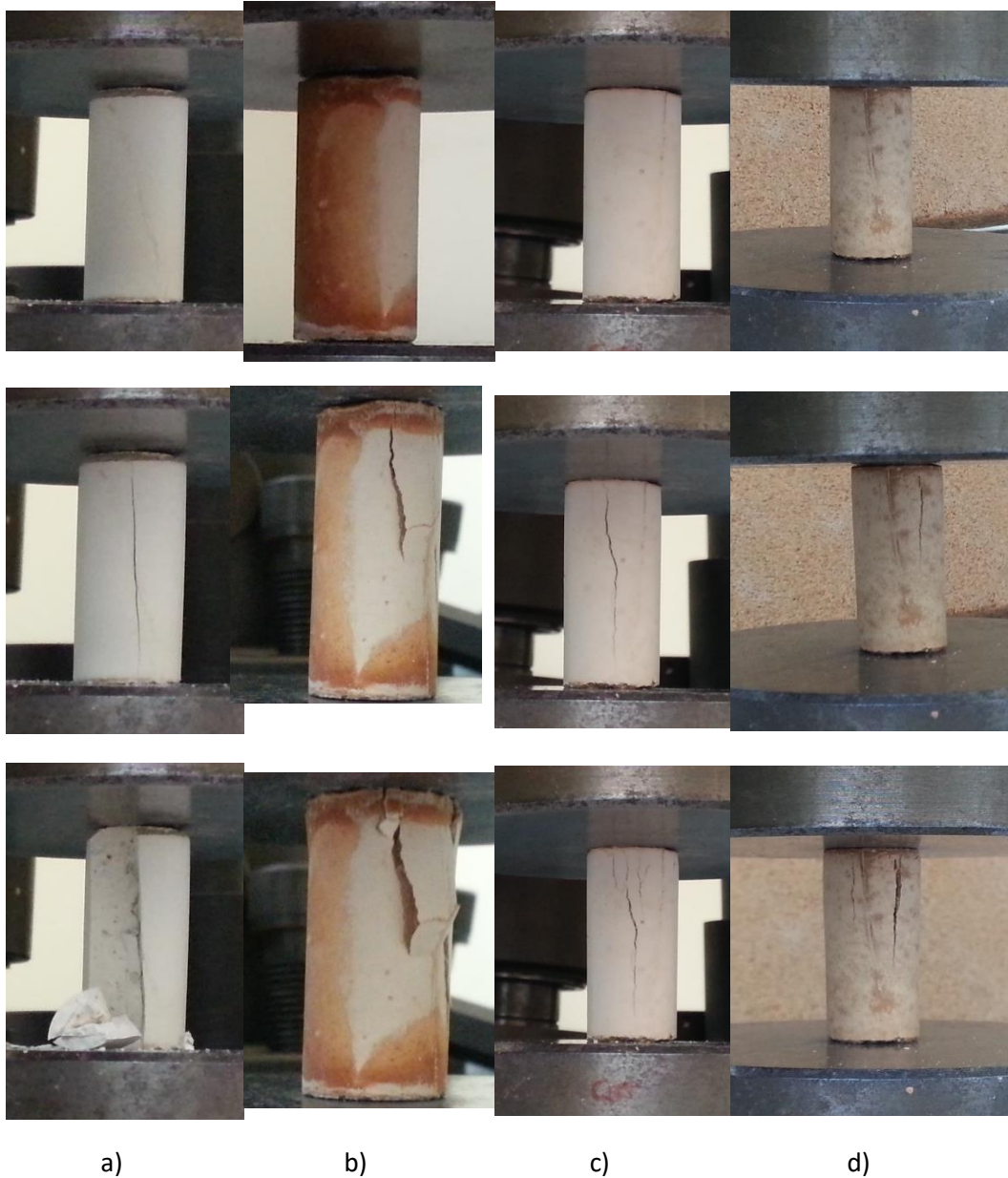


Figura 30 – a) Sequência de imagens de um ensaio de compressão MKD 4,5:11; b) Sequência de imagens de um ensaio de compressão, B 3:1; c) Sequência de imagens de um ensaio de compressão, B 4,5:1; d) Sequência de imagens de um ensaio de compressão, A 3,5:1

Para proceder ao cálculo da tensão de cedência é considerado o quociente da força (N) no valor de cedência pela área do provete ( $\pi * r^2 mm$ , ou seja,  $3,14 * 8^2 mm$ ).

As amostras preparadas com metacaulino Português (GMP) possuem uma resistência à compressão superior às amostras com metacaulino Industrial (GMI), sendo que ambas foram preparadas com iguais concentrações de activador e percentagem de sólidos/activador semelhante (há incertezas nas medições do silicato de sódio, bem como na sua molaridade, sendo valido para todo o trabalho laboratorial respeitante à utilização dos mesmos) (tabela 7 e figura 30 isto é explicado provavelmente através da granulometria).

A variação da resistência de compressão em função dos dias de cura. No GMP tem tendência a subir dos 11,2 até 12,5 (MPa). No caso dos 7 dias de curas, tivemos uma baixa resistência devido a mau manuseamento, ou mesmo no decorrer do procedimento experimental que não tenha sido tão bom.

No GMI a variação não foi elevada nem constante. [0,7 a 1,5]. Neste caso a formulação 3.5:1 não foi adequado. Provavelmente pode ser necessário mais activadores compostos.

Ao comparar o GMI3.5 com o GMID 3.5 verificamos que há uma variação relativa a adição de diatomito (10g = 18.5%) (Tabela 6,7) negativa, baixando a resistência.

Nos GMID em função dos dias, houve um aumento de resistência de compressão uniaxial devido ao estágio de geopolimerização. Em função do rácio de  $SiO_2/Al_2O_3$ , no 21º dia de cura, há um aumento de 1,0 MPa até 2,5 MPa (tabela 7) isto porque há um aumento de sílica especialmente reactiva (tabela 6), que vai influir a coesão da rede estrutural do geopolímero, conduzindo a maior estabilidade e resistência mecânica.

Quando adicionamos caulino PT (40g = ~66,6%) com diatomito (20g = ~33,3%) e calcinamos, obtendo a composição A. Ao comparar os dias de cura há um aumento da resistência mecânica, até 3.6 MPa. A diferença em calcinar as duas matérias-primas juntas (A), melhorou as propriedades mecânicas dos geopolímeros, quando comparados com os geopolímeros GMID. Esta manipulação deu mais reactividade. Na mesma perspectiva, o rácio 3,5:1 oferece-nos os melhores valores de resistência de compressão, entre [1,3 e 3,4 MPa].

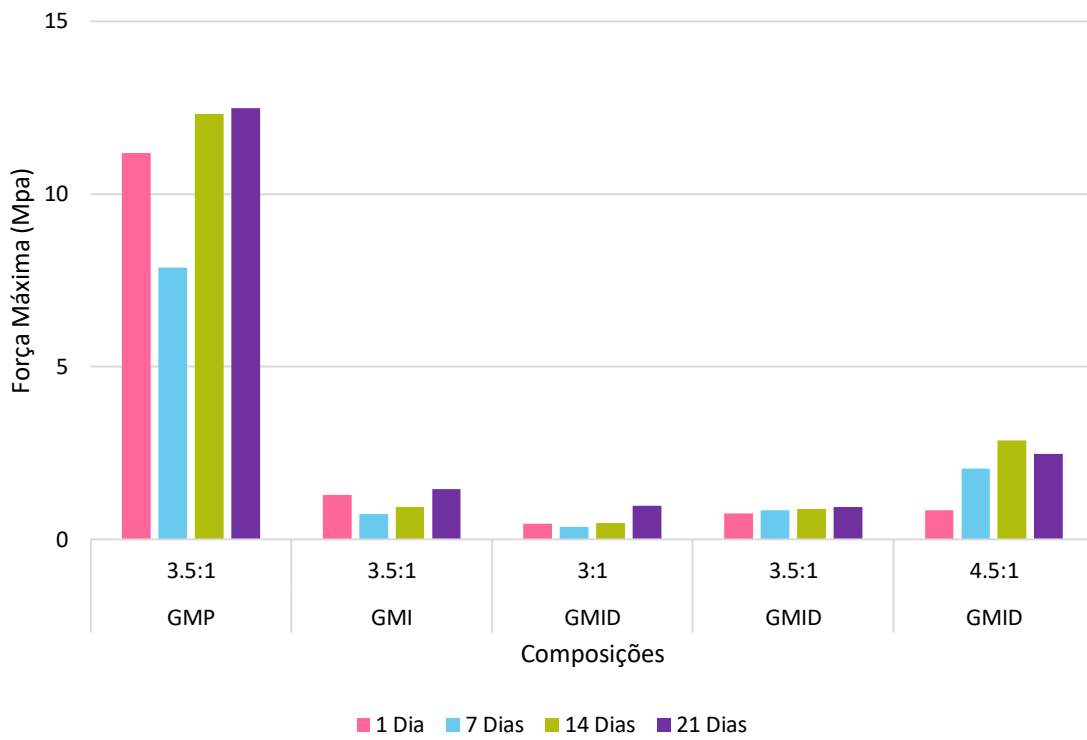
Na composição B, com menos diatomito incorporado (80%caulino e 20% de diatomito), obtemos valores de resistência mecânica inferiores aos obtidos para A. Em função dos dias de cura (de 1 até 21dias) observamos um aumento na resistência mecânica relativo (0,7~0,9 até 1,7~1,8 MPa) nas composições baseadas em rácios  $SiO_2/Al_2O_3$  3:1 e 3,5:1. No caso do rácio 4,5:1 notámos uma meteorização nas propriedades mecânicas do geopolímero, depois dos 21 dias, devido a uma estrutura menos estável, provavelmente causada pelo excesso de sílica reactiva.

Com o mesmo rácio 4.5:1 e menos diatomito, isto é, ~88,8% de caulino e ~11,1% de diatomito, obtemos melhor consistência e resistência mecânica, esta geralmente aumentou em função dos dias (figura 31).

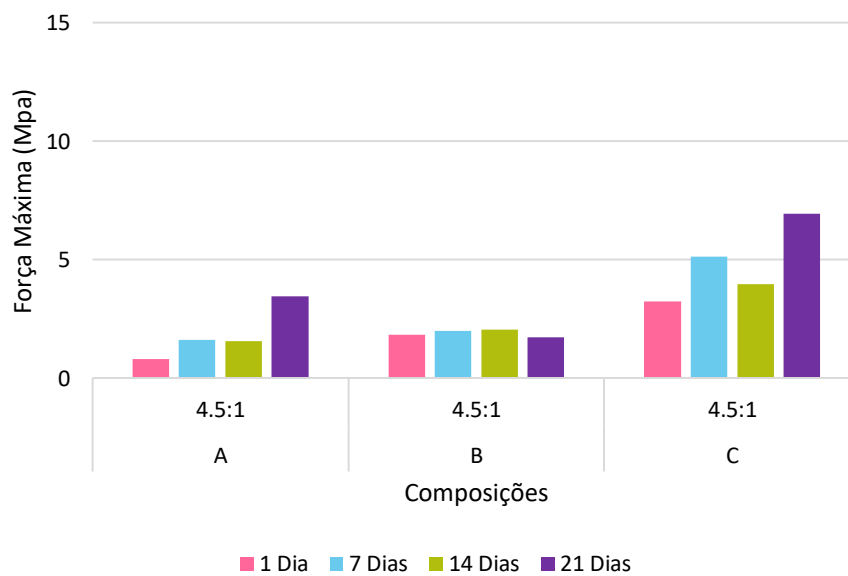
De entre as amostras compostas por MK industrial e diatomito, as mais resistentes pertencem à razão 4,5:1 (tabela 7).

Tabela 7 – Resistência à compressão uniaxial (MPa). A (66,6% caulino e 33,3% de diatomito); B (80% caulino e 20% diatomito); C (88,8% caulino e 11,1% diatomito)

<b>Composição</b>	<b>Rácio</b>	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>14</b>	<b>21</b>
<b>GMP</b>	<b>3.5:1</b>	11,2	7,9	12,3	12,5
<b>GMI</b>	<b>3.5:1</b>	1,3	0,7	0,9	1,5
<b>GMID3:1</b>	<b>3:1</b>	0,4	0,4	0,5	1,0
<b>GMID3.5.1</b>	<b>3.5:1</b>	0,8	0,8	0,9	0,9
<b>GMID4.5:1</b>	<b>4.5:1</b>	0,8	2,1	2,9	2,5
<b>A</b>	<b>3:1</b>	0,7	0,3	0,9	3,6
<b>A</b>	<b>3.5:1</b>	1,3	2,1	2,2	3,4
<b>A</b>	<b>4.5:1</b>	0,8	1,6	1,6	3,4
<b>B</b>	<b>3:1</b>	0,9	0,5	1,6	1,8
<b>B</b>	<b>3.5:1</b>	0,7	0,8	1,0	1,7
<b>B</b>	<b>4.5:1</b>	1,8	2,0	2,1	1,7
<b>C</b>	<b>4.5:1</b>	3,2	5,1	3,4	7,6



a)



b)

Figura 31 – Tensão de Cedência em MPa. Em a) MK Português, MK Industrial e MK com Diatomito, rácio 3,5:1; b) composições A, B e C, rácio 4,5:1.



### 3.2. TESTE GEOTÉCNICO - ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

A absorção de água foi realizada para todas as formulações já mencionadas, de cada formulação foram usados 2 provetes e calculada a média. A informação respectiva, encontra-se esquematizada na seguinte tabela 8).

Os GMP e GMI aumentaram a absorção de água em função dos dias. Pois ocorre criação de mais espaço intersticial devido ao estado avançado de geopolimerização. O aumento de poros aumenta com a cura. Comparando GMP e GMI, o GMI obteve aproximadamente o dobro de absorção de água, devido à granulometria, que para o GMP é menor, isto significa que os poros estão mais fechados. Aqui obtém-se uma melhor geopolimerização, ou seja, uma fase amorfa mais desenvolvida, isto está de acordo com os resultados de compressão.

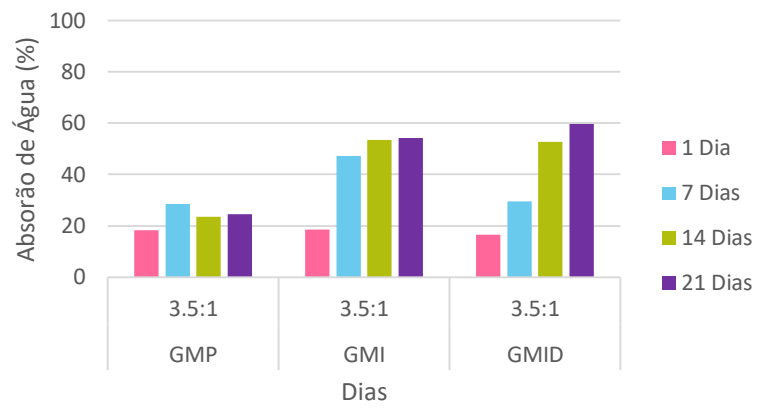
O GMID 3:1 e 3.5:1 em função dos dias aumenta a percentagem de água absorvida, atingindo aproximadamente 70%. Quando comparado o GMID como GMI, este aumenta a percentagem de absorção de água. No entanto no GMID 4.5:1 há uma diminuição da absorção água, devido a uma fase amorfa mais desenvolvida, ocorrendo também um aumento da compressão (tabela 7).

Todas as formulações com caulino PT e diatomito calcinados (A (66,6% caulino e 33,3% de diatomito); B (80% caulino e 20% diatomito); C (88,8% caulino e 11,1% diatomito)) 3.5:1, mostraram a porosidade mais alta, aproximadamente 54%, depois de 21 dias de cura.

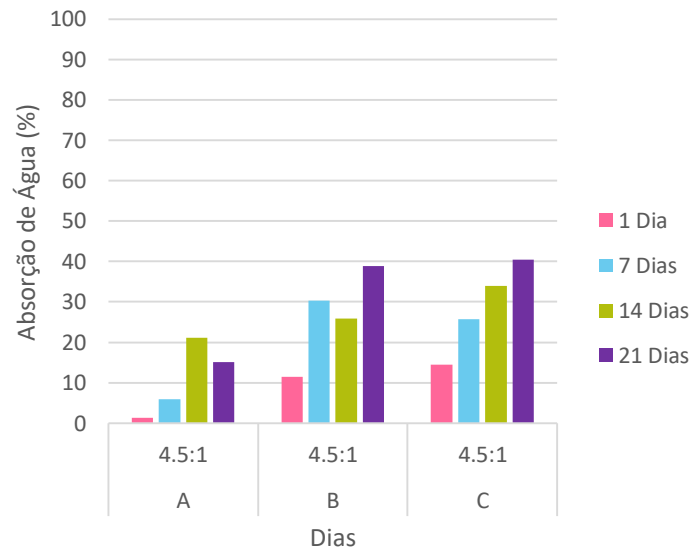
Em relação ao C (88,8% caulino e 11,1% diatomito) que já mostrou uma resistência mecânica relativamente alta, mostrou também uma absorção de água significativa, que passou de 14,4 % no 1º dia de cura até 40,5% no 21º dia. Neste preciso caso a adição de diatomito deu uma estrutura mais porosa em comparação aos geopolímeros com metacaulino português.

Tabela 8 - Absorção de Água dos geopolímeros obtidos (%). A (66,6% caulino e 33,3% de diatomito); B (80% caulino e 20% diatomito); C (88,8% caulino e 11,1% diatomito)

<b>Composição</b>	<b>Rácio</b>	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>14</b>	<b>21</b>
<b>GMP</b>	<b>3.5:1</b>	18,29	28,43	23,57	24,38
<b>GMI</b>	<b>3.5:1</b>	18,62	47,30	53,44	54,11
<b>GMID3:1</b>	<b>3:1</b>	32,67	53,35	64,40	69,92
<b>GMID3.5.1</b>	<b>3.5:1</b>	16,56	29,59	52,75	59,69
<b>GMID4.5:1</b>	<b>4.5:1</b>	17,21	44,22	36,94	31,14
<b>A</b>	<b>3:1</b>	4,84	34,24	36,94	31,65
<b>A</b>	<b>3.5:1</b>	2,88	14,68	20,94	35,34
<b>A</b>	<b>4.5:1</b>	1,28	5,86	21,12	15,04
<b>B</b>	<b>3:1</b>	14,47	17,75	14,83	28,50
<b>B</b>	<b>3.5:1</b>	16,48	29,23	21,00	54,82
<b>B</b>	<b>4.5:1</b>	11,45	30,33	25,94	38,93
<b>C</b>	<b>4.5:1</b>	14,44	25,79	33,89	40,49



a)



b)

Figura 32 - Absorção de Água em percentagem. Em a) MK Português, MK Industrial e MK com Diatomito, rácio 3,5:1; b) composições A, B e C, rácio de 4,5:1

### 3.3. TESTE GEOTÉCNICO - ENSAIO DE ATAQUE ÁCIDO

Em ambiente extremamente ácido pH 2, observamos uma deterioração significativa depois de alguns minutos. O poder corrosivo do HCl é muito alto e gerou a instabilidade/rotura das ligações que formavam a estrutura geopolimérica.



Figura 33 - Ataque ácido dos provetes de Metacaulino Português e Metacaulino Industrial, ambos com cura de 7 dias. Submersos em HCl 1:1. Reacção visível 2 minutos após a submersão. E após 4 dias de submersão

#### 4. CONCLUSÃO

As amostras preparadas com metacaulino Português (GMP) possuem uma resistência à compressão superior às amostras com metacaulino Industrial (GMI), existindo também uma diminuição de absorção de água em função dos dias. Pois ocorre criação de mais espaço intersticial devido ao estado avançado de geopolimerização. O aumento de poros aumenta com a cura.

Comparando GMP e GMI, o GMI obteve aproximadamente o dobro de absorção de água, devido à granulometria, que para o GMP é menor, isto significa que os poros estão mais fechados. Aqui obtém-se uma melhor geopolimerização, ou seja, uma fase amorfa mais desenvolvida, isto está de acordo com os resultados de compressão.

O Quando comparado o GMID como GMI, este aumenta a percentagem de absorção de água. No entanto no GMID 4.5:1 há uma diminuição da absorção água, devido a uma fase amorfa mais desenvolvida, ocorrendo também um aumento da resistência à compressão (tabela 7).

Nos GMID em função dos dias, houve um aumento de resistência de compressão uniaxial devido ao estágio de geopolimerização, bem como, o GMID 3:1 e 3.5:1 em função dos dias aumenta a percentagem de água absorvida, atingindo aproximadamente 70%. Em função do rácio de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , no 21º dia de cura, isto porque há uma aumento de sílica especialmente, que vai influir a coesão da rede estrutural do geopolímero, conduzindo a maior estabilidade e resistência mecânica.

# CONCLUSÃO

---



O elevado desenvolvimento tecnológico, associado à crescente evolução no mundo ocorrida a partir da revolução industrial, levou à evolução de técnicas, nomeadamente a geopolimerização.

Os geopolímeros são vantajosos pelas suas características, nomeadamente, versatilidade, rentabilidade, utilização e resistência, e elevada durabilidade relativamente aos cimentos convencionais.

Aativação alcalina, ou geopolimerização é uma reacção de geopolimerização de aluminossilicatos que ocorre em meio alcalino, bem como em contacto com soluções de hidróxido ou silicato de potássio ou de sódio. É um processo químico que permite a transformação de determinadas estruturas parcial ou totalmente amorfas, em estruturas com propriedades cimentícias. A adição de uma solução de silicato de sódio com hidróxido de sódio como ativador alcalino é o ideal para uma reacção de ativação alcalina.

Neste trabalho foi possível desenvolver algumas combinações (formulações), utilizando diatomito, caulino e metacaulino, juntamente com o activador composto de silicato de sódio e hidróxido de sódio. A utilização de silicato de sódio na elaboração dos geopolímeros prende-se com o facto de a maioria dos materiais primários utilizados, terem teores de sílica reactiva baixos. E o hidróxido de sódio é um efluente alcalino, mas também activador.

Podemos comparar o metacaulino português com o industrial, concluindo que o português é melhor. Pois quando aplicado aos geopolímeros, apresenta maior resistência mecânica e menor absorção de água. Isto é ainda influenciado ainda pela adição de diatomito que aumenta a fase amorfa.

Esta dissertação não permitiu obter todas as conclusões, bem pelo contrário, este trabalho deixa-nos varias portas abertas e vários caminhos a serem melhorados. Sugere-se que futuramente:

- Haja um maior controlo dos materiais usados, bem como das suas medições;
- Será importante reformular os moldes utilizados para que não haja muita intervenção e as estruturas geopoliméricas não sejam comprometidas;
- Alterar as condições de cura, para que possam ser sempre contantes;
- Estudar a real influência da granulometria das diferentes matérias-primas, nas propriedades dos geopolímeros;





# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco, Alkaliactivated fly ashes. A cement for the future. Cement Concrete Research, (1999) Vol. 29, p. 1323 – 1329.

Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma revisão, Quim. Nova, (2007) Vol. 30, No.5, 1282-1294.

B. Velde, Introduction to clay minerals; First edition; Chapman and Hall; (1992) UK.

C.F. Gomes, Argilas: o que são e para que servem. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, (1988) p. 457.

Cement Replacement Materials - Properties, Durability, Sustainability

D. Hardjito, S. E. Wallah, D. M. J. Sumajouw, B. V. Rangan, On the development of fly ash based geopolymer concrete. ACI Materials Journal, (2004) Vol. 101, p.467 – 472.

E. A. Santos, Influence of Diatomite Addition in the Properties of Geopolymeric pastes: Fluid loss control volume, thickening time and compressive strength, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Cerâmica (2015) Vol.61 No.359 São Paulo Julho/Setembro.

Exploração de diatomito em Amieira (Sesimbra): um interessante exemplo de património geológico-mineiro

H. Rahier, W. Simons, Van Mele, B., Wastiels, Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. Journal of Material Science, (2007) Vol. 42, p. 2982 – 2996.

<http://grupojibsesimbra.blogspot.pt/2011/06/diatomito.html>

<http://www.cprm.gov.br/>

<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Os-Muitos-Usos-do-Diatomito-1296.html>

<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>

<http://www.termolab.pt/produtos/products-1-col/>

I Congresso Hispano – Luso – Americano de Geologia Económica, 1971

International Conference on Green Buildings and Sustainable Cities Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities Konstantinos A. Komnitsasa (2011).

J. Davidovits, SPE PACTEC '79, Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, USA (1979), p.151

J. Davidovits, Geopolymer '88, paper n° 2, Université de Technologie Compiègne, France (1988); see also Proceedings of Geopolymer '88, Vol.1, p. 25; Vol. 2, p. 149.

J. Davidovits, Geopolymers – Inorganic Polymeric New Materials, Journal of Thermal Analysis, (1991), Vol. 37, p. 1633-1656

J. Davidovits, Carbon-Dioxide Greenhouse-Warming: What Future for Portland Cement, Proceedings, Emerging Technologies Symposium on Cement and Concretes in the Global Environment, 21p, Portland Cement Association, Chicago, Illinois (March 1993).

J. Davidovits, Geopolymer Cements to Minimize Carbon-Dioxide Greenhouse-Warming, Ceramic Transactions, (1993), Vol.37, Cement-Based Materials, 165-182, The American Ceramic Society.

J. Davidovits, Properties of geopolymer cements, First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev State Technical University, Kiev, Ukraine, (1994), p. 131 – 149.

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

J. Malolepszy, The hydration and the properties of alkali activated slag cementitious materials. Ceramika, (1989) Vol. 53, p. 7 – 125.

J. Pinnavajat, W. Beallg, Polymer – Clay Nanocomposites, John Wiley, (2000), p. 349.

J. Velho, Caracterização, Beneficiação e Avaliação de Caulinos Portugueses para a Indústria do Papel – Tese de Doutorado (1993).

J.D. Alvarinho, A Análise Sedimentar e o conhecimentos dos Sistemas Marinhas, (2004).

M. Brotas de Carvalho, Diatomitos de Rio Maior e de Óbidos: Composição Química e Características Mineralógicas e Texturais.

M.D. Weil, K. Buchawald, A., Life-cycles analysis of geopolymers, in: J. L. Provis, J. S. J. Deventer (Eds.) Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, (2009).

Metalurgia extrativa dos metais não ferrosos ii a – calcinação.

P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. Deventer - Geopolymer Science & Technology: the current state of the art, Journal of Materials Science, (2006).

P. S. Caetano & P. Rodrigues, Exploração de diatomito em Amieira (Sesimbra): um interessante exemplo de património geológico-mineiro, VII Congresso Nacional de Geologia.

P.L. Atkinson, Diatomite. In J.G. Douglas & J.A. Ferguson (eds). Geology of Victoria. Geological Society of Australia, Victorian Division, Melbourne, (1988), p. 566.

R. Santos, Os plásticos na construção civil. Fernando Pessoa. Universidade Fernando Pessoa, (2010).

S. C. A. França, M. T. Millqvist, A. B. Luz, Beneficiation of Brazilian diatomite for filtration application industry. Minerals & Metallurgical Processing, February (2003), Vol. 20, No 1, p. 42-46, CETEM/MCT.

Skaf, Tatiana, Influência de Matérias – Primas Na Microestrutura e Resistência de Compósitos Geopoliméricos, Rio de Janeiro (2008).

Universidade D'Alacant – Serviços Técnicos de Investigação – Espectroscopia de Fluorescência de Raio X

Vasconcelos, M. Cristina, Caulino. Das Origens às Aplicações. Perspectivas para o Século XXI – Tese de Mestrado