

Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica

Andreia Lopes Sousa

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS GEOPOLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM BOMBAS DE CALOR



Andreia Lopes Sousa

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS GEOPOLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM BOMBAS DE CALOR

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Rui Miguel Teixeira Novais, Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e do Doutor João António Labrincha Baptista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia se Cerâmica da Universidade de Aveiro

o júri Presidente Professora Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira da Costa Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro Vogais Professor Doutor Rui António da Silva Moreira Professor Associado do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro Doutor Rui Miguel Teixeira Novais Professor e Investigador Associado com Agregação do Departamento de

Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À empresa Vulcano - Bosch Termotecnologia, S.A. por me terem recebido nas suas instalações e por todo o apoio técnico e conhecimento partilhado.

Às empresas Relvas II – Rolhas de Champanhe S.A., The Navigator Company e Genan S.A. pelo fornecimento do material necessário para a elaboração do trabalho.

À Universidade de Aveiro, ao departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, em especial ao laboratório 9.2.7. por toda a assistência e apoio fornecido durante a parte experimental. Também um agradecimento do departamento de Civil pelos recursos disponibilizados.

Um agradecimento especial ao Doutor Rui Novais e ao Prof. Doutor João Labrincha por toda a ajuda disponibilizada na realização deste trabalho e por todo o conhecimento e tempo cedidos.

A todos os meus familiares e pessoas próximas pelo constante apoio durante esta etapa importante da minha vida.

palavras-chave

Geopolímeros, ativação alcalina, compósitos, bombas de calor, isolamento acústico.

O constante consumo de energia e emissões de CO₂ são dos problemas centrais do século XXI. Inúmeros estudos têm vindo a ser realizados de modo a diminuir a pegada de carbono dos materiais utilizados diariamente, em particular os polímeros, nomeadamente a sua substituição por materiais provenientes de resíduos industriais que têm associadas menores emissões de CO₂ nas suas diversas fases do ciclo de vida. Neste sentido, desenvolveu-se uma parceria entre a Universidade de Aveiro e a Vulcano - Bosch Termotecnologia, S.A., de modo a estudar substitutos para o material utilizado como isolante acústico nas suas bombas de calor, a espuma de polipropileno (PPE), por soluções mais sustentáveis e com propriedades acústicas superiores ou semelhantes, envolvendo geopolímeros.

Este trabalho incidiu em cinco tipos de geopolímeros: densos, porosos, compósitos geopoliméricos contendo cortiça, compósitos geopoliméricos contendo borracha e estruturas geopoliméricas em bi-camada.

Geopolímeros porosos foram produzidos pela adição de pó de alumínio como agente porogéneo, variando o conteúdo do mesmo (entre 0,05 e 0,15%) e a concentração do ativador (6, 8 e 10 M). Os resultados indicam que o conteúdo de pó de alumínio inserido na pasta geopolimérica e a molaridade do NaOH influenciam propriedades fundamentais tal como a porosidade, a resistência mecânica e propriedades acústicas: o aumento do teor de agente porogéneo origina maior porosidade, resultando numa menor densidade e resistência mecânica, mas numa superior absorção do som, tendo-se obtido valores de coeficiente de absorção superiores a 0,70 num intervalo largo de freguências.

Os compósitos geopoliméricos contendo cortica e borracha foram produzidos contendo diferentes teores destes componentes (65 a 85 % de cortica e 75 a 90 % de borracha). Tal como nos geopolímeros porosos, o aumento da guantidade de granulados diminui a densidade e aumenta a absorção acústica dos materiais. mas afeta negativamente a sua resistência mecânica, condutividade térmica e perda por transmissão sonora. O compósito com 80% de cortica combina bom desempenho acústico (coeficientes de absorção acústica superiores a 0,5 num intervalo largo de frequências e valores de perda do som por transmissão semelhantes ao do PPE, embora ligeiramente inferiores) e satisfatória resistência à compressão (superior a 0,5 MPa). Com base nos resultados obtidos, desenvolveram-se estruturas em multicamada que permitem obter uma elevada performance acústica, tanto por absorção como por transmissão. Estas estruturas são constituídas por duas camadas, uma densa e outra correspondente ao compósito com cortiça ou borracha, variando-se a espessura das mesmas. Os compósitos apresentaram densidade relativamente elevada, compreendida entre 0,64 e 0,94 g/cm³, um parâmetro a otimizar futuramente, resistência mecânica adeguada, coeficientes de absorção do som elevados, aproximados a 1 em certas frequências, e valores de perda do som por transmissão semelhantes ao do PPE, demonstrando potencial interessante como isolante acústico das bombas de calor.

resumo

keywords

Geopolymers, alkaline activation, composites, heat pumps, acoustic insulation.

Constant energy consumption and CO₂ emissions are central problems of the 21st century. Numerous studies have been carried out in order to reduce the carbon footprint of materials used daily, in particular polymers, namely their replacement by materials produced from industrial waste that have associated lower CO₂ emissions in the distinct phases of the life cycle. In this sense, a partnership was developed between University of Aveiro and Vulcano - Bosch Termotecnologia, S.A., in order to replace the material used as acoustic insulator in their heat pumps, the polypropylene foam (EPP), by an eco-friendlier material and with superior or similar acoustic properties, the geopolymer.

This work developed five types of materials: dense geopolymers, porous geopolymers, geopolymeric composites containing cork, geopolymeric composites containing rubber and bi-layered geopolymeric structures.

Porous geopolymers were produced using aluminum powder as the pore forming agent, varying its content (between 0.05 and 0.15%) and the activator concentration (6, 8 and 10 M). Results indicate that the content of aluminum powder inserted in the geopolymeric paste and the molarity of NaOH influence fundamental properties such as porosity, mechanical strength and acoustic properties: the increase in the pore forming agent content results in greater porosity, therefore in lower density and mechanical resistance, but higher sound absorption, with coefficient values above 0,70 over a wide range of frequencies.

Geopolymeric composites containing cork and rubber (65 to 85% of cork and 75 to 90% of rubber) were produced. As in the porous geopolymers, the increase of the amount of granules inserted diminishes the density and enhances the acoustic absorption of materials, but negatively affect the mechanical resistance, thermal conductivity and sound loss transmission. The composite with 80% cork combines good acoustic performance (sound absorption coefficients greater than 0,5 in a wide range of frequencies and values of sound loss transmission similar to those of EPP) and satisfactory resistance to compression (higher at 0,5 MPa). Based on the results obtained, multilayer structures were developed that show high acoustic insulation, both by absorption and transmission. These structures are constituted by two layers, one dense and the other corresponding to the composite with cork or rubber, varying their thickness. The composites presented a high density, between 0,64 and 0,94 g/cm³, a parameter to be optimized in future studies, but an adequate mechanical strength, very high sound absorption coefficients, approaching 1 at certain frequencies, and sound loss transmission values similar to the EPP, demonstrating an interesting potential as an acoustic insulator of heat pumps.

abstract

Índice

1. Enquadramento	1
1.1. Bosch	2
2. Introdução	2
2.1. Bombas de calor	2
2.1.1. Acústica das bombas de calor	5
2.2. Polipropileno expandido (PPE)	5
2.2.1. Impacto ambiental das espumas de polipropileno expandido	7
2.3. Geopolímeros	8
2.3.1. Nomenclatura dos geopolímeros	9
2.3.2. Geopolimerização	10
2.4. Comparação entre polipropileno expandido e geopolímeros	12
2.5. Geopolímeros leves	13
2.5.1. Geopolímeros porosos	14
2.5.1.1. Síntese de espumas geopoliméricas	14
2.5.1.1.1. Agentes formadores de poros	14
2.5.1.2. Propriedades dos geopolímeros porosos	16
2.5.2. Compósitos geopoliméricos contendo cortiça/borracha	17
2.5.2.1. Propriedades dos compósitos geopoliméricos contendo cortiça	19
3. Procedimento experimental	21
3.1. Matérias primas	21
3.1.1. Matérias primas utilizadas	21
3.1.2. Caracterização das matérias primas	21
3.1.2.1. Difração de Raio-X (DRX)	21
3.1.2.2. Fluorescência de Raio-X (FRX)	22
3.1.2.3. Análise microestrutural	22
3.2. Preparação e caracterização dos geopolímeros	22
3.2.1. Preparação dos geopolímeros	22
3.2.1.1. Geopolímeros densos	22
3.2.1.2. Geopolímeros porosos	23
3.2.1.3. Compósitos geopoliméricos contendo cortiça	24
3.2.1.4. Compósitos geopoliméricos contendo borracha	24
3.2.1.5. Estruturas geopoliméricas em multicamada	24

3.2.2. Caracterização dos geopolímeros	25
3.2.2.1. Análise microestrutural	25
3.2.2.2. Análise morfológica	25
3.2.2.3. Resistência à compressão	26
3.2.2.4. Densidade geométrica	26
3.2.2.5. Absorção de água	26
3.2.2.6. Condutividade térmica	27
3.2.2.7. Ensaios acústicos	27
4. Discussão de resultados	29
4.1. Caracterização das matérias-primas	29
4.2. Caracterização dos geopolímeros pororos	32
4.2.1. Caracterização macro e microestrutural	32
4.2.2. Densidade geométrica, resistência à compressão e absorção de água	34
4.2.2.1. Densidade geométrica	34
4.2.2.2. Resistência à compressão	35
4.2.2.3. Absorção de água	37
4.2.3. Condutividade térmica	
4.2.4. Ensaios acústicos	
4.2.4.1. Coeficiente de absorção acústica	
4.2.4.2. Perda de som por transmissão	41
4.3. Caracterização dos compósitos geopoliméricos contendo cortiça	42
4.3.1. Caracterização macro e microestrutural	42
4.3.2. Densidade geométrica, resistência à compressão e absorção de água	43
4.3.2.1. Densidade geométrica	43
4.3.2.2. Resistência mecânica	44
4.3.2.3. Absorção de água	45
4.3.3. Condutividade térmica	46
4.3.4. Ensaios acústicos	47
4.3.4.1. Coeficiente de absorção acústica	47
4.3.4.2. Perda de som por transmissão	48
4.4. Caracterização dos compósitos geopoliméricos contendo borracha	49
4.4.1. Caracterização macro e microestrutural	49
4.4.2. Densidade geométrica, resistência à compressão e ensaios de absorção	o de água
	50

4.4.2.1. Densidade geométrica	50
4.4.2.2. Resistência à compressão	51
4.4.3. Condutividade térmica	52
4.4.4. Ensaios acústicos	53
4.4.4.1 Coeficiente de absorção acústica	53
4.4.4.2. Perda de som por transmissão	53
4.5. Caracterização dos compósitos geopoliméricos em bi-camada	54
4.5.1. Caracterização macro e microestrutural	54
4.5.2. Densidade geométrica, resistência à compressão e absorção de água	55
4.5.2.1. Densidade geométrica	55
4.5.2.2. Resistência à compressão	56
4.5.3. Condutividade térmica	57
4.5.4. Ensaios acústicos	58
4.5.4.1. Coeficiente de absorção acústica	58
4.5.4.2. Perda de som por transmissão	59
5. Conclusão	61
6. Referências Bibligráficas	63

Índice de figuras

Figura 2: Imagem exemplificativa do PPE no interior das bombas de calor (imagem fornecida pela Bosch)	Figura 1: Ciclo de compressão de vapor de uma bomba de calor [7]
fornecida pela Bosch)	Figura 2: Imagem exemplificativa do PPE no interior das bombas de calor (imagem
 Figura 3: Modelo simplificado do mecanismo de reação de geopolimerização [31] 12Figura 4: Imagens óticas das diferentes espumas geopoliméricas obtidas utilizando diferentes teores de peróxido de hidrogénio. (A) 0.1% (em massa); (B) 0.2% (em massa); (C) 0.3% (em massa); (D) 0.4% (em massa) [38]	fornecida pela Bosch)6
Figura 4: Imagens óticas das diferentes espumas geopoliméricas obtidas utilizando diferentes teores de peróxido de hidrogénio. (A) 0.1% (em massa); (B) 0.2 % (em massa); (C) 0.3 % (em massa); (D) 0.4% (em massa) [38]	Figura 3: Modelo simplificado do mecanismo de reação de geopolimerização [31] 12
diferentes teores de peróxido de hidrogénio. (A) 0.1% (em massa); (B) 0.2% (em massa); (C) 0.3% (em massa); (D) 0.4% (em massa) [38]	Figura 4: Imagens óticas das diferentes espumas geopoliméricas obtidas utilizando
 (C) 0.3 % (em massa); (D) 0.4% (em massa) [38]	diferentes teores de peróxido de hidrogénio. (A) 0.1% (em massa); (B) 0.2 % (em massa);
Figura 5: Imagem digital do geopolímero e dos diferentes tipos de compósitos obtidos com diferentes composições, contendo diferentes teores de cortiça [44]	(C) 0.3 % (em massa); (D) 0.4% (em massa) [38]16
com diferentes composições, contendo diferentes teores de cortiça [44]	Figura 5: Imagem digital do geopolímero e dos diferentes tipos de compósitos obtidos
Figura 6: Amostras com espessuras diferentes relativas aos bi-corpos com cortiça25 Figura 7: Amostras com espessuras diferentes relativas aos bi-corpos com borracha25 Figura 8: Difratrograma de raios X do metacaulino	com diferentes composições, contendo diferentes teores de cortiça [44]18
Figura 7: Amostras com espessuras diferentes relativas aos bi-corpos com borracha25 Figura 8: Difratrograma de raios X do metacaulino	Figura 6: Amostras com espessuras diferentes relativas aos bi-corpos com cortiça25
Figura 8: Difratrograma de raios X do metacaulino	Figura 7: Amostras com espessuras diferentes relativas aos bi-corpos com borracha25
Figura 9: DRX das cinzas volantes	Figura 8: Difratrograma de raios X do metacaulino
 Figura 10: Distribuição granulométrica das partículas de metacaulino	Figura 9: DRX das cinzas volantes
Figura 11: Distribuição granulométrica das partículas das cinzas volantes	Figura 10: Distribuição granulométrica das partículas de metacaulino
Figura 12: Micrografias obtidas a partir do MEV das matérias-primas, sendo a) e b) do metacaulino e c) e d) das cinzas volantes	Figura 11: Distribuição granulométrica das partículas das cinzas volantes
metacaulino e c) e d) das cinzas volantes	Figura 12: Micrografias obtidas a partir do MEV das matérias-primas, sendo a) e b) do
Figura 13: Imagens observadas na lupa relativamente aos geopolímeros porosos segundo diferentes molaridades e segundo diferentes teores de pó de alumínio	metacaulino e c) e d) das cinzas volantes
diferentes molaridades e segundo diferentes teores de pó de alumínio	Figura 13: Imagens observadas na lupa relativamente aos geopolímeros porosos segundo
Figura 14: Imagens macroscópicas dos geopolímeros porosos contendo: a) 0,05 % de pó de alumínio; b) 0,10 % de pó de alumínio; c) 0,15 % de pó de alumínio	diferentes molaridades e segundo diferentes teores de pó de alumínio
de alumínio; b) 0,10 % de pó de alumínio; c) 0,15 % de pó de alumínio	Figura 14: Imagens macroscópicas dos geopolímeros porosos contendo: a) 0,05 % de pó
Figura 15: Micrografias obtidas recorrendo ao MEV dos geopolímeros porosos contendo: a) 0,05 % de pó de alumínio; b) 0,10 % de pó de alumínio; c) 0,15 % de pó de alumínio34 Figura 16: Influência do teor de formador de poros e da molaridade da solução de NaOH na densidade geométrica dos geopolímeros	de alumínio; b) 0,10 % de pó de alumínio; c) 0,15 % de pó de alumínio33
 a) 0,05 % de pó de alumínio; b) 0,10 % de pó de alumínio; c) 0,15 % de pó de alumínio34 Figura 16: Influência do teor de formador de poros e da molaridade da solução de NaOH na densidade geométrica dos geopolímeros	Figura 15: Micrografias obtidas recorrendo ao MEV dos geopolímeros porosos contendo:
Figura 16: Influência do teor de formador de poros e da molaridade da solução de NaOH na densidade geométrica dos geopolímeros	a) 0,05 % de pó de alumínio; b) 0,10 % de pó de alumínio; c) 0,15 % de pó de alumínio34
na densidade geométrica dos geopolímeros	Figura 16: Influência do teor de formador de poros e da molaridade da solução de NaOH
Figura 17: Evolução dos valores de resistência mecânica dos geopolímeros densos em função da concentração de ativador	na densidade geométrica dos geopolímeros
função da concentração de ativador	Figura 17: Evolução dos valores de resistência mecânica dos geopolímeros densos em
Figura 18: Valores de resistência à compressão dos geopolímeros porosos em função do conteúdo de pó de alumínio e da concentração de ativador	função da concentração de ativador
conteúdo de pó de alumínio e da concentração de ativador	Figura 18: Valores de resistência à compressão dos geopolímeros porosos em função do
	conteúdo de pó de alumínio e da concentração de ativador

Figura 19: Valores de absorção de água das amostras	
Figura 20: Progressão do valor de condutividade térmica dos geopolímer	os porosos
consoante o aumento de pó de alumínio inserido e da quantidade de agentes a	lcalinos na
solução	
Figura 21: Imagens de lupa dos geopolímeros porosos preparados com 0,05	% de pó de
alumínio: a) NaOH 6M; b) NaOH 10 M	
Figura 22: Coeficiente de absorção acústica para diferentes frequências de an	nostras com
diâmetro de 99,6 mm e, para efeitos de comparação, o EPP	40
Figura 23: Valores de perda de som por transmissão para diferentes freq	juências de
amostras com diâmetro de 99,6 mm e, para efeitos de comparação, o PPE	41
Figura 24: Imagens macroscópicas dos compósitos contendo: a) 65% de cort	iça; b) 85%
de cortiça	
Figura 25: Imagens de MEV do compósito com 85 % de cortiça	
Figura 26: Análise elementar EDS do compósito geopolimérico contendo 85%	de cortiça.
	43
Figura 27: Variação da densidade geométrica dos compósitos geopolimérico	os contendo
diferentes quantidades de cortiça e consoante a concentração do ativador	
Figura 28: Evolução dos valores de resistência à compressão das diferentes co	omposições
variando o teor de cortiça e a concentração de ativador	
Figura 29: Variação do valor de absorção de água dos compósitos geop	poliméricos
contendo cortiça	
Figura 30: Variação da condutividade térmica dos compósitos geopoliméricos	s consoante
a quantidade de cortiça incorporada e a molaridade do NaOH	
Figura 31: Coeficiente de absorção acústica para diferentes frequências dos	compósitos
geopoliméricos contendo diferentes quantidades de cortiça e do geopolímero de	enso e, para
efeitos de comparação, do PPE	
Figura 32: Valores de perda do som por transmissão para diferentes frequ	iências dos
compósitos geopoliméricos contendo diferentes quantidades de cortiça e, para co	omparação,
do geopolímero denso e do PPE	
Figura 33: Imagens macroscópicas dos compósitos geopoliméricos contendo:	a) 75 % de
borracha e 10 M de concentração; b) 90 % de borracha e 10 M de concentração .	
Figura 34: Imagens de MEV do compósito geopolimérico contendo 90% de b	orracha.50

Figura 35: Variação da densidade geométrica dos compósitos geopoliméricos contendo
diferentes quantidades de borracha, preparados com solução 10 M de NaOH51
Figura 36: Variação do valor de resistência à compressão dos compósitos geopoliméricos
contendo borracha e preparados com solução 10 M de NaOH52
Figura 37: Diminuição da condutividade térmica dos compósitos geopoliméricos
contendo borracha e preparados com solução 10 M de NaOH com o aumento do conteúdo
de borracha
Figura 38: Coeficiente de absorção acústica para diferentes frequências determinado no
compósito geopolimérico com 90% de borracha e no EPP53
Figura 39: Valores de perda de som por transferência do compósito geopolimérico
contendo 90% de borracha e do PPE54
Figura 40: Imagens de MEV dos bi-corpos sendo: a) constituído por uma camada de
compósito contendo 85 % de cortiça e outra densa e b) uma camada constituída por
compósito contendo 90 % de borracha e outra densa54
Figura 41: Ilustração do aparecimento de fissuras no bi-corpo com uma camada densa de
2mm
Figura 42: Evolução da densidade geométrica dos bi-corpos de cortiça e de borracha
consoante a espessura da camada densa e apresentação do valor do PPE para comparação.
Figura 43: Resistência mecânica à compressão dos bi-corpos, com o valor do PPE para
efeitos de comparação56
Figura 44: Imagem do ensaio de compressão do bi-corpo com cortiça
Figura 45: Valores de condutividade térmica dos bi-corpos e comparação com o PPE.58
Figura 46: Coeficiente de absorção acústica dos bi-corpos com cortiça e com borracha e
comparação com os valores do PPE
Figura 47: Valores de perda de som por transmissão dos bi-corpos com cortiça e com
borracha e valores do mesmo parâmetro do PPE para comparação60

Índice de tabelas

Tabela 1: Propriedades de uma espuma de PPE utilizada pela Bosch nas suas bombas de
calor com uma densidade de 0,055 g/cm3 (valores fornecidos pelo fabricante)7
Tabela 2: Tipos de geopolímeros consoante a razão Si/Al [26, 30]10
Tabela 3: Vantagens e desvantagens do polipropileno expandido relativamente ao
geopolímero [34, 35]. Os valores relativos ao PPE foram ou fornecidos pela empresa ou
extraídos do software "Granta EduPack 2019"
Tabela 4: Composição química do metacaulino e cinzas volantes
Tabela 5: Diferença de densidade entre amostras porosas com 99,6 mm de diâmetro e
28,6 mm de diâmetro

Lista de abreviaturas

PPE: Polipropileno Expandido.
IDU: Indoor Unit.
ODU: Outdoor Unit.
COP: Coeficiente de Desempenho. *α*: Coeficiente de Absorção do Som.
MEV: Microscopia Eletrónica de Varrimento.
EDS: do inglês Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy.

1. Enquadramento

Dia após dia, as alterações climáticas tornam-se mais significativas, mostrando a necessidade de mudança drástica das práticas atuais de modo a atenuar os impactos ambientais causados pela atividade humana. A utilização constante de fontes de energia e materiais derivados de combustíveis fósseis, em particular os plásticos, e o seu impacto ambiental quer na sua produção, quer no seu descarte, representam um dos desafios centrais do século XXI, pelo que inúmeros estudos têm vindo a ser realizados com o objetivo de encontrar materiais alternativos, ou diminuir a pegada de carbono dos materiais convencionais. A principal desvantagem deste tipo de materiais a nível ambiental é a elevada energia incorporada e a significativa emissão de gases poluentes para a atmosfera na fase de descarte, essencialmente a emissão abundante de dióxido de carbono, sendo este um dos principais responsáveis pela destruição da camada de ozono [1, 2]. Uma alternativa pode passar pela substituição por materiais que tenham associadas menores emissões de CO_2 nas diferentes fases do ciclo de vida, desde a extração das matérias-primas até ao seu descarte, sem compromisso de desempenho.

O decréscimo da energia utilizada para o aquecimento e arrefecimento de edifícios representa um papel essencial na meta desenhada pela UE na transição para uma economia limpa e livre de carbono até 2050, especialmente pelo facto de que esta energia é responsável por aproximadamente metade do consumo de energia total na UE [2]. Por conseguinte, a produção e utilização de sistemas de aquecimento e arrefecimento eficientes e ecológicos é uma alternativa para reduzir significativamente o consumo de energia primária. Neste contexto surgem as bombas de calor, que sendo um equipamento que utiliza na sua maioria energia proveniente do meio ambiente, neste caso energia natural sem emissões de CO₂ na sua produção, constitui uma alternativa bastante eficaz ambientalmente quando comparada com a maioria dos equipamentos destinados ao aquecimento e arrefecimento de edifícios. Em contrapartida, as bombas de calor são um equipamento que, durante o seu funcionamento, emitem ruído. A poluição sonora induz uma série de problemas relacionados com a saúde física e mental das pessoas que é necessário controlar através de leis e regulamentos relativos à proteção contra o ruído [2, 3]. Este ruído pode ser atenuado através da utilização de materiais de absorção e isolamento de som, sendo o polipropileno expandido (PPE) o material utilizado na Bosch com este propósito. O objetivo deste estudo é o estudo

de alternativas às espumas de PPE, mais sustentáveis e com desempenho compatível com as exigências.

1.1. Bosch

A Bosch é uma empresa multinacional alemã fundada em 1886 por Robert Bosch, com a sua sede principal em Gerlingen. É uma empresa que opera a nível mundial encontrando-se representada em cerca de 125 países [4].

O grupo Bosch divide-se em quatro áreas empresariais:

- Soluções de mobilidade;
- Tecnologia industrial;
- Bens de consumo;
- Tecnologia de energia e edifícios [4].

A Bosch é representada em Portugal pela Bosch Termotecnologia, em Aveiro, pela Bosch Car Multimedia Portugal, em Braga, pela Bosch Security Systems, em Ovar, e a sua sede está situada em Lisboa [4].

A Bosch Termotecnologia é responsável pela gestão da unidade de negócios de água quente. Iniciou a sua atividade em 1988, com a aquisição da Vulcano Termodomésticos. Atualmente, esta empresa fornece produtos que visam estabelecer soluções de água quente para todo o Mundo. São, portanto, fabricados maioritariamente esquentadores (elétricos e a gás), caldeiras e bombas de calor [4].

2. Introdução

2.1. Bombas de calor

As bombas de calor são uma tecnologia inovadora que visa o aquecimento (e arrefecimento) de edifícios ou a produção de água quente para uso doméstico, tendo eficiências 4 vezes mais elevadas que a de outros equipamentos de combustão. Devido aos baixos impactos ambientais comparativamente com outras tecnologias, as bombas de calor têm ganho uma posição bastante relevante no mercado europeu ao longo dos anos [5, 6].

O funcionamento de uma bomba de calor envolve a absorção de calor do ar de um ambiente frio, a sua conversão através de um sistema de aquecimento e a sua condução para o interior da casa. É possível também ocorrer o processo oposto, ou seja, arrefecer o ambiente interior ao converter o calor extraído do ar numa temperatura mais baixa, sendo este modo de funcionamento menos usual [5]. As bombas de calor são compostas por uma IDU (*indoor unit*) e uma ODU (*outdoor unit*). A ODU está exposta ao meio ambiente e tem como principal função a absorção do ar exterior, já a IDU permite a extração do ar quente/frio, dependendo, para o interior do edifício, com o auxílio de um radiador ou um ventiloconvector. É utilizado um sistema de compressão de vapor, constituído por um condensador, uma válvula laminar, um evaporador e um compressor, de acordo com a Figura 1.



Figura 1: Ciclo de compressão de vapor de uma bomba de calor [7].

Quando o propósito é aquecimento a partir de fonte externa, o ciclo inicia-se no momento em que um líquido refrigerante com uma pressão elevada abandona o condensador. Este líquido é transportado até uma válvula laminar, reduzindo, desta maneira, a pressão do mesmo. O refrigerante com uma pressão baixa é conduzido até um evaporador que é constituído por um permutador de calor, onde, através do processo de convecção, o calor absorvido é transferido da fonte de um ambiente frio para o refrigerante (figura 1). O líquido sofre transição de fase, de líquido para gás, através de evaporação, à medida que o calor é absorvido. De notar que o refrigerante possui capacidade de evaporar até com temperaturas exteriores de aproximadamente 0 °C. Seguidamente, este gás sofre aumento de temperatura ao passar num compressor, que o pressuriza. Finalmente, o gás a uma temperatura elevada entra num condensador que, tal como o evaporador, possui um permutador de calor, permitindo a transferência do calor do refrigerante sob a forma gasosa para água, aumentando desta forma a temperatura da água até à temperatura que se pretende, ao mesmo

tempo que o refrigerante é convertido novamente num líquido, através do processo de condensação, recomeçando o processo. A água é posteriormente transportada até um tanque, que através de um sistema em serpentina aquece a água do tanque para uso doméstico, ou para um radiador, que permite o aquecimento do ar interior do edifício. Para além destes 4 componentes principais, o sistema é ainda constituído por uma válvula de 4 vias que permite alternar entre o modo de arrefecimento e o modo de aquecimento [2, 7, 8].

A Bosch apresenta duas gamas de bombas de calor, a Compress 6000 (mais conhecida como *compact heat pump*) e a Compress 3000 (*split heat pump*). A diferença entre elas é que na gama Compress 6000 a ligação entre a unidade interna e externa é efetuada com água e o circuito de gás refrigerante não necessita de ser manipulado pelo instalador, ou seja, a ODU é constituída pelos 4 componentes principais, enquanto que na gama Compress 3000 a ligação é executada com refrigerante, que é necessário ser manipulado pelo instalador, ou seja, a ODU integra o evaporador, válvula laminar e o compressor [9].

Apesar destes sistemas exigirem eletricidade para a conversão do calor, esta só representa 20% da energia fornecida. A maioria da energia utilizada pela bomba de calor (80%) é proveniente do meio ambiente, ou seja, resulta da radiação solar fornecida ao planeta, pelo que não é emitido CO₂ para a produção da mesma, sendo uma energia ilimitada. Estes equipamentos não utilizam combustíveis líquidos ou gasosos, nem geram combustão e, por conseguinte, não são necessárias condutas de exaustão de gases nem depósitos de acumulação de combustível, o que assegura menor custo, facilidade de instalação e reduções na libertação de gases que promovem o efeito de estufa [5, 7, 9].

A eficiência de uma bomba de calor é traduzida pelo coeficiente de desempenho (COP). Este é determinado pela razão entre a energia fornecida e a energia gerada. As bombas de calor utilizadas atualmente garantem valores de COP de 4-5, considerando uma temperatura da fonte de calor de 0 °C e uma temperatura do dissipador de calor de 35 °C. Ou seja, este equipamento consome apenas 1 kWh de eletricidade para fornecer entre 4-5 kWh de calor, sendo uma eficiência bastante mais elevada que a garantida, por exemplo, pelas caldeiras de condensação, que geram cerca de 1,07 kWh de calor a partir de 1 kWh de energia do combustível utilizado [7].

2.1.1. Acústica das bombas de calor

A exposição crescente dos seres humanos a fontes de poluição sonora e as consequências na saúde têm gerado preocupações nas populações. Em resposta, as autoridades estabeleceram como prioridade minimizar o som gerado por estes equipamentos, de modo a aumentar o conforto para os utilizadores. Antes de se chegar à conclusão de como é possível atenuar a acústica de uma bomba de calor, é necessário perceber o conceito de som [10].

Quando uma onda sonora é propagada e colide com um material, a energia incidente é dissipada de três formas: energia refletida, absorvida e transmitida. No caso das bombas de calor, é essencial que a energia sonora transmitida para o meio ambiente seja a menor possível, pelo que uma das soluções é utilizar um material que permita absorver e isolar o máximo possível aquela energia. Existem duas formas de atenuação: perda por transmissão sonora e absorção sonora.

O coeficiente de absorção de som, α , é utilizado para quantificar a dissipação do som por absorção, usando materiais porosos ou leves que permitem interromper o caminho das ondas mecânicas, sendo a energia convertida em calor. Este parâmetro está maioritariamente relacionado com diminuição da reverberação e do eco, no entanto auxilia também no bloqueio das ondas sonoras [3, 11].

A perda por transmissão sonora representa a quantificação da energia bloqueada por recurso a materiais densos e com uma espessura elevada. Um bom isolante acústico possui elevados valores de ambos os modos de atenuação, de modo a que a quantidade de som transmitida seja a menor possível e haja ténues reverberações e ecos.

As bombas de calor são constituídas por diversos componentes, alguns dos quais geram ruído. Considerando o facto de que o ruído provém essencialmente do compressor e do ventilador durante a operação da unidade, é importante garantir um correto isolamento acústico para atenuar o som proveniente destes componentes [12, 13]. No caso das bombas de calor produzidas na Bosch, o isolamento acústico é garantido pela aplicação de revestimentos poliméricos, nomeadamente de espumas de polipropileno expandido (PPE).

2.2. Polipropileno expandido (PPE)

O PPE é uma das espumas poliméricas mais produzidas globalmente. É utilizado na indústria automóvel, em utensílios para a casa, no acondicionamento de instrumentos

médicos, industriais e em aplicações que requerem elevado isolamento térmico e/ou acústico [14]. Abaixo encontra-se uma figura que mostra o uso de espumas de PPE no interior das bombas de calor.



Figura 2: Imagem exemplificativa do PPE no interior das bombas de calor (imagem fornecida pela Bosch).

O PPE é um polímero termoplástico, produzido através da mistura entre polipropileno e um agente de expansão em condições de elevada pressão e temperatura, que promovem a expansão do material originando porosidade. O PPE pode ser produzido por extrusão, por moldagem por injeção ou por moldagem por sopro [15].

A forma e as propriedades finais da espuma são muito dependentes do processo de fabrico, que vai condicionar a estrutura da espuma, o nível de reticulação e a presença de subprodutos residuais. O PPE é uma espuma com estrutura celular fechada, podendo ser classificada como poliolefina. As propriedades excecionais e o baixo custo fazem do PPE um material muito interessante quando comparado com outras espumas [14]. As propriedades mais relevantes estão indicadas abaixo (os valores assinalados foram fornecidos pelo fabricante ou extraídos do software "Granta EduPack 2019").

- Baixa densidade, variando entre 0,02 a 0,2 g/cm³;
- Resistência à tração entre 0,26 e 0,97 MPa;
- Energia de absorção elevada (com uma deformação de 50% situa-se entre 0,1 e 1,9 J/m³), pelo que resiste a vários tipos de impacto sem danos significativos;
- Resistente à água, a reagentes químicos e à maior parte dos óleos;
- Resistente a temperaturas entre 35 e 130 °C;
- Excelentes propriedades de isolamento térmico, possuindo condutividade térmica de 35-65 mW/m.K;

- A sua estrutura porosa permite um isolamento acústico razoável, cujo coeficiente de absorção acústica é de 0,03-0,24 na gama de frequências de 100 Hz a 6300 Hz;
- Baixo custo (1,54-1,69 €/kg) [16].

Os maiores inconvenientes deste material no processo de produção centram-se na sua alta cristalinidade e na baixa viscosidade de fusão. Além disso, o PPE não sofre acentuado endurecimento por deformação, que é um parâmetro necessário para suportar a força de alongamento necessária durante as últimas etapas do crescimento das bolhas de gás. Por isso, a produção de espumas com estrutura celular uniforme, baixo conteúdo de células abertas e adequada taxa de expansão é um processo complexo [17].

Na tabela 1 apresentam-se as propriedades físicas mais relevantes de uma espuma de PPE utilizada pela Bosch nas suas bombas de calor, possuindo uma densidade de 0,055 g/cm³.

Propriedades	Teste	Unidades	Valores
Resistência à			
Compressão a:	ISO 844		
25% deformação	DIN 53421	kPa	445
50%			422,5
75%			1000
Resistência à tração	ISO 1798	kPa	850
	DIN 53571		
Condutividade	ISO 8301-8302	mW/m.K	38
térmica	10°C		
Coeficiente de	ISO 354		0,11
absorção acústica	1250 Hz		
	40mm de		
	espessura		

Tabela 1: Propriedades de uma espuma de PPE utilizada pela Bosch nas suas bombas de calor com uma densidade de 0,055 g/cm³ (valores fornecidos pelo fabricante).

2.2.1. Impacto ambiental das espumas de polipropileno expandido

A sustentabilidade, o impacto ambiental e a utilização crescente dos plásticos representam um enorme desafio para a sociedade e, principalmente, para a indústria dos plásticos que precisa de se reinventar de modo a mitigar os problemas ambientais associados a esta classe de materiais. Inúmeros estudos têm vindo a ser realizados de forma a diminuir ou resolver os problemas ambientais criados pelos resíduos de plásticos industriais [18].

O consumo de energia e as emissões de CO₂ são os dois indicadores mais relevantes no sentido de medir os impactos ambientais da produção de materiais. Por cada quilograma de PPE produzido são emitidos entre 2,25 e 2,49 kg de CO₂ e consome-se entre 8,35 × $10^7 e 9.21 \times 10^7$ J de energia. Por outro lado, a combustão do PPE liberta entre 3,3 e 3,47 kg de CO₂ por kg de material incinerado, produzindo-se entre 3,99 × $10^7 e 4,2 \times 10^7$ J de energia (valores extraídos do software "Granta EduPack 2019").

Neste projeto, pretende-se avaliar a substituição das espumas de PPE utilizando um material produzido a baixa temperatura (≤ 40 °C) e utilizando resíduos industriais na sua produção – geopolímero.

2.3. Geopolímeros

A designação de geopolímero, também conhecido como polímero inorgânico, foi introduzida em 1976 por Joseph Davidovits [19]. Estes materiais são assim denominados devido ao facto de serem constituídos por uma estrutura tridimensional de unidades de AlO₄ e SiO₄ tetraedricamente coordenadas, com elevado grau de amorfismo tal como nos polímeros orgânicos (essencialmente de carbono e hidrogénio) [20].

De acordo com Davidovits, geopolímeros são polímeros que são transformados quando são submetidos a um processo de polimerização denominado de policondensação, adquirindo rapidamente uma certa forma a baixas temperaturas (geralmente inferiores a 100 °C e, por vezes, ambiente). Estes são ativados por uma solução alcalina. Já o prefixo "geo" traduz a natureza geológica ou inorgânica, que responde pela rigidez, inflamabilidade e estabilidade até temperaturas próximas de 1250 °C [21].

O interesse na utilização deste tipo de materiais tem crescido nas últimas décadas, podendo ser usados em diversas aplicações como betão, pavimentos, cerâmicos refratários, contenção e imobilização de resíduos tóxicos, como isolante térmico ou acústico, adsorvente de corantes nocivos e de metais pesados [22-25].

O custo de produção e a pegada ecológica dos geopolímeros podem ser atenuados pela possibilidade de utilização de resíduos ou subprodutos (p. ex. cinzas volantes e escórias) ao invés de matérias-primas virgens, evitando dessa forma consumos de energia e emissões de CO₂ associadas à calcinação do caulino (precursor do metacaulino, matéria-prima mais utilizada na produção deste ligante) [26]. Habert et al [26], indicaram que um geopolímero

com uma formulação à base de cinzas volantes liberta cerca de 169 kg CO_2/m^3 , com os eventuais ganhos dependentes da mistura utilizada.

Como já referido previamente, a formação da estrutura geopolimérica ocorre quando se mistura um aluminossilicato (usualmente sólido) e um ativador alcalino (tal como o hidróxido de sódio) em determinadas condições de temperatura e de pressão. A reação e as propriedades desenvolvidas variam consoante a razão molar de SiO₂/Al₂O₃ (sílica e alumina) e as condições de processamento. Dependendo da composição, estes materiais podem ser desenhados para possuir elevada resistência térmica e resistência a ácidos, elevada resistência à compressão nos tempos iniciais de cura, considerável tenacidade à fratura, durabilidade e baixa porosidade aparente [28].

Tendo em consideração tanto o custo como as propriedades finais desejadas, dependendo do tipo de aplicação para a qual o material se destina, existe uma certa variedade de matérias-primas que se podem utilizar para obter geopolímeros, sendo mais comuns o metacaulino [25], cinzas volantes (de carvão) e escórias metalúrgicas, em particular de altoforno. O metacaulino é um material pozolânico extremamente reativo, que se gera através da calcinação de argilas cauliníticas a temperaturas entre 700 e 900 °C [29].

2.3.1. Nomenclatura dos geopolímeros

A descrição da estrutura dos geopolímeros foi definida por Davidovits, há cerca de 25 anos, com uma nomenclatura com o termo "sialato", tendo em conta que sialato é uma abreviação para óxido aluminosilicato. A estrutura do sialato consiste na ligação alternada de tetraedros de SiO₄ e AlO₄, ocorrendo uma ligação de todos os oxigénios existentes [26, 30]. A matriz do geopolímero apresenta-se sob a forma de uma fórmula empírica, Equação 1.

$$M_n[-(S_i - O_2)_z - Al - O]_n. wH_2O \qquad \qquad \text{Equação 1}$$

Sendo "M" um elemento alcalino, "z" a razão Si/Al (sendo 1, 2 ou 3), "n" o grau de polimerização e w a quantidade de água. Se necessário, quando o ativador alcalino é sólido, uma certa quantidade de água é fundamental para gerar o ambiente de reação [26].

Consoante a razão Si/Al (z), é possível distinguir entre 3 tipos de geopolímeros. Estes encontram representados na Tabela 2 [26, 30].

Z	Nome	Simbologia	Si:Al	Estrutura molecular
1	Poli(sialato)	PS	-Si-O-Al-O-	SIO4 STON AIO4
2	Poli(sialato-siloxo)	PSS	-Si-O-Al-O- Si-O	and a grow
3	Poli(sialato- disiloxo)	PSDS	-Si-O-Al-O- Si-O-Si-O	- Joseph - Joseph

Tabela 2: Tipos de geopolímeros consoante a razão Si/Al [26, 30].

2.3.2. Geopolimerização

A geopolimerização, também denominada de ativação alcalina, é uma reação exotérmica que ocorre entre aluminossilicatos (ligantes) e um agente alcalino (ativador), resultando numa estrutura Si-O-Al. A ativação alcalina permite a transformação de estruturas amorfas e/ou metaestáveis em produtos compactos e com propriedades cimentícias [19, 21].

O mecanismo da geopolimerização envolve dissolução dos óxidos sólidos de sílica e alumina numa solução alcalina, difusão ou transporte dos elementos de Si e Al dissolvidos, formação de gel resultante da polimerização entre a solução de silicato e os elementos de Al e Si, e, por fim, endurecimento do gel. Durante a reação química, a água é libertada e colabora na formação do gel precursor da rede tridimensional de aluminossilicatos. O endurecimento do geopolímero é fortemente influenciado pela natureza das matérias-primas [23, 26].

Se o precursor for originado através de calcinação, tal como o metacaulino e cinzas volantes, o geopolímero exibirá melhores propriedades mecânicas quando comparado com matérias-primas não calcinadas (caulino). Isto pode ser explicado pelo facto de a calcinação tornar os mais materiais mais reativos, uma vez tornados total ou parcialmente amorfos [23].

O processo é, a seguir, descrito mais detalhadamente.

 Dissolução: na primeira etapa ocorre inicialmente a quebra de ligações covalentes Si-O-Si, Al-O-Si e Al-O-Al das matérias-primas, devido à interação com os iões hidroxilo (OH⁻) provenientes do ativador alcalino que provocam um aumento de pH da solução. As espécies resultantes da dissolução são incorporadas na solução alcalina. Esses grupos de elementos são então transformados numa fase coloidal.

- Coagulação: esta etapa dá-se pela acumulação dos produtos resultantes da rutura das ligações. Estes interagem, simultaneamente, entre si, formando uma estrutura coagulada.
- Condensação: a interação dos produtos origina uma estrutura condensada que, dependendo do tempo e da temperatura, pode desenvolver cristalização, ainda que a estrutura seja maioritariamente amorfa. Nesta mesma etapa inicia-se o processo de gelificação. Neste processo ocorre a libertação da água que foi consumida durante a dissolução, existindo uma reorganização da estrutura.
- Polimerização: após a gelificação, o sistema continua a reorganizar-se, à medida que a conectividade da rede e do gel aumenta, resultando numa rede tridimensional de aluminossilicatos [21, 31, 32].

A Figura 3 ilustra um modelo simplificado do mecanismo de reação de geopolimerização.

A estrutura dos geopolímeros pode diferir entre amorfa ou semi-cristalina, dependendo da temperatura de síntese. Assume uma estrutura amorfa quando os geopolímeros são obtidos a 20-90 °C, e uma estrutura semi-cristalina quando os geopolímeros são obtidos a 150-1200 °C [33].

Um dos desafios associados à ativação alcalina de resíduos é o efeito dos contaminantes presentes nas matérias-primas que interferem nas reações e afetam as propriedades finais do produto [23].



Figura 3: Modelo simplificado do mecanismo de reação de geopolimerização [31].

2.4. Comparação entre polipropileno expandido e geopolímero

A Tabela 3 faz uma comparação simples entre PPE e geopolímero, tendo em conta as vantagens e as desvantagens de cada material, utilizando dados obtidos em investigações precedentes. Em suma, segundo as investigações já realizadas, o PPE pode apresentar valores mais baixos de densidade, menor custo e garantir isolamento térmico semelhante aos geopolímeros. Contudo, os geopolímeros têm a si associadas menores emissões de CO₂ na etapa de produção, e podem garantir níveis superiores de absorção acústica. Salienta-se também que a reciclagem dos geopolímeros após o fim de vida das bombas de calor é expetavelmente um processo menos complexo em comparação com o de espumas de PPE.

De forma a obter propriedades térmicas e acústicas favoráveis e baixa densidade, sem aumentar o impacto ambiental, estudar-se-ão geopolímeros porosos, compósitos geopoliméricos contendo cortiça, compósitos geopoliméricos contendo borracha e estruturas geopoliméricas de multicamada.

Característica	Material	Propriedade	Valores	Comentário
	PPE		20-200	A densidade dos
Massa	Geopolímeros	Densidade (g/L)	150-1500	geopolímeros é comparável com o limite superior das espumas de PPE, contudo o PPE pode atingir densidades mais baixas. Este é um parâmetro importante para a redução da massa das bombas de calor.
Isolamento térmico	PPE	Condutividade térmica	35-65	Os materiais podem exibir condutividades
	Geopolímeros	(mW/m.K)	30-700	térmicas semelhantes.
Isolamento acústico	PPE		0,03-0,26	Ambos os materiais garantem bom
	Geopolímeros	Coeficiente de absorção acústica 0,05-0,	0,05-0,85	isolamento acústico, mas os geopolímeros são melhores. Os valores para o PPE foram fornecidos pela empresa Itecons.
Impacto ambiental	PPE	Emissãos do	2,91-3,21	Os geopolímeros
	Geopolímeros	CO ₂ (kg CO ₂ /kg)	0,0832- 0,0918 [19]	geram,por norma, menor quantidade de CO ₂ na sua produção.
Custo de produção	PPE		89,7-105	O custo de produção dos
	Geopolímeros	Preço (€/m ³)	~ 155	geopolímeros é superior ao custo de produção do EPP.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens do polipropileno expandido relativamente ao geopolímero [34, 35]. Os valores relativos ao PPE foram ou fornecidos pela empresa ou extraídos do software "Granta EduPack 2019".

2.5. Geopolímeros leves

Os geopolímeros leves são geralmente utilizados em aplicações onde o isolamento térmico e/ou sonoro é privilegiado. O maior benefício da aplicação deste tipo de materiais está associado com a redução da massa da estrutura final onde são utilizados, comparativamente com os materiais densos. A síntese de geopolímeros leves pode ser efetuada utilizando a incorporação de um agente de formação de poros na pasta geopolimérica ou produzindo um compósito que contenha um material leve como agregado. As propriedades finais dependem de parâmetros tais como o tamanho, a forma e a conectividade dos poros e, como tal, a técnica utilizada irá em última análise ditar as propriedades finais destes materiais [34-36].
2.5.1. Geopolímeros porosos

O interesse na utilização de geopolímeros intencionalmente desenhados para conter poros, para aplicações de elevado valor acrescentado, tais como isolamento térmico e acústico, resistência ao fogo, adsorção de metais pesados e reguladores de pH tem vindo a crescer progressivamente nos últimos anos [34, 35].

2.5.1.1. Síntese de espumas geopoliméricas

O processo de síntese mais comum que visa produzir espumas geopoliméricas envolve a geração química e/ou mecânica de gases na pasta geopolimérica, através da adição de um agente formador de poros, tal como peróxido de hidrogénio (H₂O₂) ou pós de alumínio ou silício metálico, usualmente identificada como técnica de formação química. Com a incorporação destes agentes, é expectável que ocorra uma mudança na cinética da reação de geopolimerização e na reologia da pasta [34, 37].

Esta estratégia baseia-se nas reações *in-situ* do agente formador de poros no meio alcalino, intrínsecas à ativação alcalina dos precursores de aluminossilicato. As reações químicas ocasionam a formação de bolhas de gás (p. ex. hidrogénio quando se utiliza pó de alumínio) que são mantidas dentro da pasta geopolimérica durante as diferentes fases de dissolução, transporte e polimerização do material, originando a criação de redes de macroporos no corpo rígido. A influência do teor incorporado e do tamanho das partículas do agente formador de poros irá afetar a porosidade dos geopolímeros, a sua resistência mecânica, condutividade térmica e propriedades acústicas [34-36].

2.5.1.1.1. Agentes formadores de poros

O pó de alumínio é dos agentes de formação de poros mais utilizados na produção de geopolímeros porosos, sendo bastante reativo em ambientes alcalinos. O pó de alumínio reage com a solução alcalina, libertando hidróxido de alumínio $Al(OH)_4$ e o gás H₂, de acordo com a Equação 2 [38, 39].

$$Al(s) + OH^{-}(aq.) + 3H_{2}O(l) \rightarrow Al(OH)_{4}^{-}(aq) + \frac{3}{2}H_{2}(g)$$
 Equação 2

As bolhas de gás são aprisionadas no interior da pasta, que expande e aumenta de volume [38].

Os peróxidos, tais como peróxido de hidrogénio e peróxidos orgânicos, são outra categoria de elementos que exercem a função de agente formador de poros. A sua decomposição causa a libertação de oxigénio. O peróxido de hidrogénio é termodinamicamente instável, pelo que pode ser facilmente decomposto em água e oxigénio, como representado nas Equações 3 e 4 [38].

$$H_2O_2(l) + OH^-(aq.) \rightarrow HO_2^-(aq.) + H_2O(l)$$
 Equação 3

$$HO_2^{-}(aq.) + H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + O_2(g) + OH^{-}(aq.)$$
 Equação 4

O tamanho, forma e distribuição dos macroporos presentes no material rígido dependem da quantidade de gás produzido e da molaridade do NaOH (usado como ativador). Uma maior concentração de agentes alcalinos na solução provoca aumento da viscosidade da pasta, dificultando a expansão das bolhas de gás e originando a formação de poros fechados e de menor dimensão. Já uma menor viscosidade permite, por norma, uma expansão superior das bolhas. Relativamente ao teor do agente de formação de poros, um aumento do conteúdo de H₂O₂ introduzido na solução permite um aumento do nível de expansão. Porém, quando a quantidade de H₂O₂ excede um determinado limite, a percentagem de oxigénio aumenta significativamente, provocando coalescência das bolhas. Como consequência, este fenómeno leva à abertura da estrutura, reduzindo a expansão e induzindo menores variações na densidade. Para além da influência destes dois fatores, verificou-se que a quantidade de água da pasta afeta também a porosidade dos geopolímeros, no sentido em que uma menor quantidade de água aumenta a viscosidade da pasta, dificultando a expansão das bolhas de gás [35-37].

A Figura 4 retrata o efeito da concentração do agente de formação de poros (neste caso, peróxido de hidrogénio) na porosidade final do material, comprovando-se a relação direta entre as duas variáveis [38].



Figura 4: Imagens óticas das diferentes espumas geopoliméricas obtidas utilizando diferentes teores de peróxido de hidrogénio. (A) 0.1% (em massa); (B) 0.2% (em massa); (C) 0.3% (em massa); (D) 0.4% (em massa) [38].

2.5.1.2. Propriedades dos geopolímeros porosos

Propriedades mecânicas

O aumento do teor de agente de formação de poros tende a diminuir a resistência mecânica dos materiais desenvolvidos. Novais et al. [35] verificaram que um aumento do teor de H_2O_2 de 0,03 % para 0,90 % (em massa) induz diminuição de densidade, de 1200 g/cm³ para 660 g/cm³, uma razão 2:1, e de resistência à compressão, de 8,8 MPa para 2,8 MPa, uma razão 3:1.

Condutividade térmica

A condutividade térmica é outro parâmetro fortemente influenciado pelo nível de porosidade, havendo relação inversa entre as duas propriedades. O tamanho e a distribuição dos poros afetam fortemente a condutividade térmica do material: para valores de porosidade semelhantes, quanto menor a dimensão dos poros, menor será a condutividade térmica. Isto acontece devido à redução da transferência de calor entre as fases sólidas [34]. Um estudo anterior [35] mostrou que a adição de 0,9 % de peróxido de hidrogénio (em massa) permitiu diminui a condutividade térmica 3,5 vezes por comparação com o geopolímero denso.

A condutividade térmica do material pode também variar consoante a resistência à difusão de vapor dos geopolímeros. Valores elevados desta propriedade podem comprometer as propriedades de isolamento térmico dos materiais quando em uso, devido

ao contacto com a humidade [35]. Contudo este problema pode ser resolvido através da aplicação de uma camada densa superficial (de reduzida espessura) impermeável à água.

Na generalidade, a porosidade é igualmente relevante tanto para o isolamento térmico como acústico, contudo, a natureza dos poros (abertos ou fechados) irá afetar de forma distinta estas duas propriedades [40].

Isolamento sonoro

As espumas geopoliméricas apresentam-se como materiais bastante eficientes no isolamento do som, ao dissipar a energia sonora do ruído em calor. O coeficiente de absorção do som e a perda do som por transmissão são quantificados de forma avaliar a eficiência de isolamento sonoro dos materiais [41].

O coeficiente de absorção do som é afetado pelo volume e distribuição de tamanho dos poros e pela temperatura de síntese, enquanto que a perda de transmissão do som é influenciada pela densidade e espessura das amostras [41]. Estudos revelaram que o efeito da temperatura de síntese dos geopolímeros no coeficiente de absorção de som é mais significativo a frequências menores (menos de 1500 Hz) e pouco pronunciada a frequências elevadas (> 3000 Hz). Relativamente à porosidade, um aumento do teor de agente de formação de poros geralmente induz a formação de poros abertos, sendo estes preferíveis para a absorção acústica [39].

2.5.2. Compósitos geopoliméricos contendo cortiça/borracha

Uma alternativa à produção de geopolímeros leves/porosos é a incorporação de agregados leves na matriz. Até agora, a maioria dos estudos realizados focaram-se na utilização de agregados poliméricos (como poliestireno ou poliuretano) fabricados a partir de combustíveis fósseis. No entanto, a procura de alternativas sustentáveis sugere a utilização de agregados naturais ou reciclados e de baixo custo, tais como a cortiça e a borracha [42, 43].

A cortiça é um recurso excecional extraído do sobreiro. Apesar de se constatar a existência de poucos estudos relativamente à utilização da cortiça como agregado na produção de geopolímeros, este compósito pode garantir uma combinação notável de propriedades: baixa densidade (aproximadamente 168 kg/m³), elevado isolamento térmico e acústico (valores de condutividade térmica compreendidos entre 68 e 273 mW/mK e valores

de coeficiente de absorção acústica entre 0,5 e 0,9). Além disso é um recurso renovável e não emite gases tóxicos durante a sua produção [42-44]. A borracha reciclada possui densidade superior (aproximadamente 340 kg/m³) mas é mais barata que a cortiça.

Os grânulos de cortiça/borracha são adicionados à suspensão contendo os precursores e a solução alcalina, sendo então o compósito sintetizado e convertido num material rígido [44].

A Figura 5 apresenta, a título exemplificativo, a fotografia de uma matriz geopolimérica e de compósitos contendo diferente teor de cortiça [44].



Figura 5: Imagem digital do geopolímero e dos diferentes tipos de compósitos obtidos com diferentes composições, contendo diferentes teores de cortiça [44].

2.5.2.1. Propriedades dos compósitos geopoliméricos contendo cortiça

A cortiça é um material que possui uma microestrutura extremamente porosa, constituída por células abertas. Como consequência possui propriedades como baixa densidade aparente (geralmente entre os 120 e 240 kg/m) e baixa permeabilidade à água [40]. A densidade aparente da cortiça é bastante inferior à do geopolímero, pelo que os granulados de cortiça vão ocupar um volume significativo no material compósito. Um estudo previamente realizado revelou que o compósito preparado com a maior quantidade de cortiça (92% vol.) possui densidade 77% inferior à do material denso [42]. Os valores de densidade destes compósitos, aliados às suas propriedades térmicas e acústicas, sugerem a sua utilização em bombas de calor como substituto das espumas de PPE [42, 44].

No entanto, a inclusão deste material no compósito ocasiona uma diminuição considerável da resistência à flexão e compressão, podendo atingir valores de 290 e 230 kPa (para teores de cortiça de 92% em volume), respetivamente, concluindo-se que o desempenho mecânico do compósito final é tanto menor quanto maior for a quantidade de cortiça incluída. Estes valores são inferiores aos da PPE, que possui uma resistência à flexão de 620-1130 kPa e resistência à compressão de 600-1300 kPa, consoante a densidade do material. Contudo, podem ser ajustados pela alteração do volume de cortiça a adicionar. Ainda assim, os valores acima referidos para os compósitos de cortiça são superiores a outros materiais de baixa condutividade térmica [42, 44].

De forma análoga, a condutividade térmica diminui com o acréscimo da cortiça no compósito e o desempenho a nível de absorção do som dos compósitos aumenta com o acréscimo da cortiça nos mesmos [42, 44].

Atualmente existe um número bastante limitado de estudos relativamente à incorporação da borracha na pasta geopolimérica. Um estudo realizado [Valente et al, 2012], compara os benefícios de um compósito geopolimérico contendo borracha face ao material Portland utilizado em construções cimentícias. A borracha utilizada provém da reciclagem de pneus dos carros, representando uma alternativa ecológica. Para além das propriedades acústicas e mecânicas, a borracha permite melhorar a resistência ao impacto [45].

A combinação de diferentes estratégias, como por exemplo a produção de um material multicamada contendo uma camada densa e uma camada com cortiça/borracha, poderá ser uma solução para atingir níveis de isolamento acústico elevados [43]. No âmbito deste estágio serão sintetizadas amostras de geopolímeros contendo duas camadas (densa/compósito de cortiça, densa/compósito de borracha) com o objetivo de otimizar o desempenho acústico dos materiais a desenvolver, tanto na absorção como na transmissão do som.

3. Procedimento experimental

3.1. Matérias primas

3.1.1. Matérias primas utilizadas

Na preparação dos geopolímeros usou-se metacaulino, cinzas volantes provenientes da queima de biomassa florestal, silicato de sódio hidratado e hidróxido de sódio. Na produção de geopolímeros porosos foram também empregues pó de alumínio e surfactante, e para a produção de compósitos geopoliméricos, grânulos de cortiça com tamanho entre 0,5 e 2,0 mm, e grânulos de borracha de tamanho compreendidos entre 0,8 e 2,0 mm.

As cinzas volantes foram cedidas por uma empresa de produção de pasta de papel e são a fonte principal de alumina e sílica para a produção dos geopolímeros. O metacaulino, com a referência Argical M1200S (Univar, França), foi utilizado em menor proporção, para ajustar a razão SiO₂/Al₂O₃. A ativação das matérias-primas foi realizada através da inserção de uma mistura de silicato de sódio (SiO₂/Na₂O = 3,2; Quimiamel, Portugal) e hidróxido de sódio com diversas concentrações (ACS reagent, 99%; Sigma Aldrich, Algés, Portugal), sendo a preparação da solução de NaOH efetuada por dissolução de grânulos de hidróxido de sódio em água destilada. A molaridade da solução de NaOH variou: 6 M, 8 M e 10 M. O pó de alumínio, com a referência Expandit BE 1101, foi adquirido à empresa Grimm Metallpulver GmbH, Alemanha. O surfactante foi obtido recorrendo à Clariant, sendo a sua referência Hotaspur OSBB. Os grânulos de cortiça foram cedidos pela empresa Relvas II – Rolhas de Champanhe S.A. Finalmente, os grânulos de borracha foram fornecidos pela Genan S.A.

3.1.2. Caracterização das matérias primas

3.1.2.1. Difração de Raio-X (DRX)

A técnica de DRX permitiu obter uma análise da composição mineralógica das matérias-primas (metacaulino e cinzas volante). Este ensaio foi realizado num equipamento Rigaku GeigerflexD/Max-Series, sob as condições de varrimento entre 10 a 80° (2 θ), com um passo de 0,02°, tempo de aquisição de 10 s e utilizando uma radiação K α Cu.

3.1.2.2. Fluorescência de Raio-X (FRX)

A composição química do metacaulino e das cinzas volantes foi avaliada via FRX, utilizando-se o equipamento Philips X'Pert PRO MPD do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

3.1.2.3. Análise microestrutural

Com o intuito de analisar a morfologia do metacaulino e das cinzas volantes aplicouse a técnica de microscopia eletrónica de varrimento (MEV), sendo utilizado um microscópio Hitachi S4100.

3.2. Preparação e caracterização dos geopolímeros

3.2.1. Preparação dos geopolímeros

Foram produzidos cinco tipos de geopolímeros: densos, porosos, compósitos geopoliméricos que contêm cortiça, compósitos geopoliméricos que contêm borracha e estruturas geopoliméricas em multicamada. A produção destes materiais envolveu a testagem de diversas formulações, variando a concentração do hidróxido de sódio (6, 8 e 10 M), a quantidade de pó de alumínio no caso dos geopolímeros porosos (0,05; 0,10 e 0,15% da massa total), a quantidade de cortiça (65, 70, 75, 80 e 85% do volume total) e de borracha (75, 80, 85 e 90%) nos compósitos. No caso das estruturas em bi-camada variou-se a espessura das camadas.

3.2.1.1. Geopolímeros densos

Antes de proceder à produção das amostras, foi necessário elaborar as soluções de hidróxido de sódio com as diferentes molaridades. Para isto, a massa de hidróxido de sódio sólido a utilizar foi determinada de acordo com as razões molares pretendidas e, posteriormente, dissolvido em água destilada.

Seguidamente encontra-se descrito o procedimento que gera amostras de geopolímeros densos:

- A massa dos diversos componentes sólidos (metacaulino e cinzas volantes) e líquidos (silicato de sódio e hidróxido de sódio) foi medida, segundo as seguintes proporções: 35% de cinzas volantes, 15% de metacaulino, 15% de silicato de sódio e 37,5% de hidróxido de sódio. Estes valores foram definidos em trabalhos anteriores [43, 44].
- Mistura dos componentes sólidos (metacaulino e cinzas volantes) num saco de plástico durante aproximadamente 1 minuto, de modo a garantir homogeneização. É importante salientar que os sólidos foram secos previamente numa estufa a 70-80 °C.
- Mistura dos componentes líquidos (silicato de sódio e hidróxido de sódio) durante 5 minutos numa placa de agitação.
- Adição dos componentes sólidos ao ativador e mistura utilizando um misturador intensivo durante 10 minutos.
- 5. Após este período de tempo, a pasta geopolimérica é vertida para um molde, cuja geometria é dependente dos ensaios de caracterização a realizar, sendo a parte superior do molde coberta com uma película polimérica para limitar a evaporação da água.
- 6. Cura das amostras à temperatura ambiente durante 24 horas.
- Extração dos provetes endurecidos dos moldes e cura das amostras à temperatura ambiente durante mais 27 dias.

Após o período de 28 dias, as amostras prosseguiram para ensaios mecânicos, nomeadamente de resistência à compressão, para ensaios de condutividade térmica e para ensaios de absorção de água. Para cada um dos ensaios foram utilizados 3 cubos (4 cm³), previamente cortados dos provetes 4 x 4 x 16 cm³. A densidade geométrica foi medida utilizando 9 provetes.

3.2.1.2. Geopolímeros porosos

A preparação de geopolímeros porosos segue o mesmo princípio da preparação de geopolímeros densos, no entanto com uma etapa extra. Depois de cumpridas todas as 5 primeiras condições e os precursores sólidos já estarem devidamente misturados com os ativadores, prossegue-se à inclusão do pó de alumínio e do surfactante na pasta, sendo a

massa de cada aditivo calculada relativamente à massa total dos componentes, segundo as seguintes proporções:

- Para o surfactante, a massa utilizada foi mantida constante (0,05%) [46].
- Relativamente ao pó de alumínio, a quantidade inserida variou entre 0,05% e 0,15% [25].

3.2.1.3. Compósitos geopoliméricos contendo cortiça

A preparação de compósitos geopoliméricos contendo cortiça seguiu o mesmo princípio da produção de geopolímeros densos, com a diferença de que neste processo há a inclusão da cortiça após a mistura dos componentes sólidos e líquidos. A quantidade de cortiça a inserir é dependente do volume total de pasta que se pretende produzir. Neste caso, o objetivo é obter amostras com as seguintes quantidades de cortiça (em volume relativamente à pasta geopolimérica):

 65%, 70%, 75%, 80% e 85%. De cada composição foram elaborados 2 tipos distintos de amostras, sendo a diferença entre eles resultante da utilização de soluções de NaOH com molaridades distintas (6 e 10 M).

3.2.1.4. Compósitos geopoliméricos contendo borracha

A preparação deste tipo de compósitos é semelhante à dos compósitos que contêm cortiça, contendo 75%, 80%, 85% e 90%, em volume. Estas amostras foram preparadas utilizando uma solução de NaOH de 10 M.

3.2.1.5. Estruturas geopoliméricas em multicamada

Foram produzidas as seguintes amostras:

- Bi-corpo contendo uma camada de geopolímero denso e uma camada de geopolímero preparada com 85% de cortiça. Foi alterada a espessura das camadas (8:32 cm, 10:30 cm e 12:28 cm);
- Bi-corpo contendo uma camada de geopolímero denso e uma camada de geopolímero contendo 90% de borracha (as espessuras das camadas variaram entre 8:32 cm e 10:30 cm).

As Figuras 6 e 7 representam as diferentes amostras preparadas dos bi-corpos com cortiça e dos bi-corpos com borracha, respetivamente.



Figura 6: Amostras com espessuras diferentes relativas aos bicorpos com cortiça.



Figura 7: Amostras com espessuras diferentes relativas aos bi-corpos com borracha.

3.2.2. Caracterização dos geopolímeros

3.2.2.1. Análise microestrutural

Recorreu-se à técnica de microscopia eletrónica de varrimento para analisar a morfologia dos diferentes tipos de geopolímeros e no caso dos geopolímeros bi-camada, para analisar a interface entre camadas. Realizaram-se também análises de EDS, com um feixe de eletrões de 25 keV, de modo a semi-quantificar os elementos presentes em diversas amostras.

3.2.2.2. Análise morfológica

A análise da morfologia dos geopolímeros foi efetuada com recurso ao microscópio ótico Leica EZ4HD, com câmara digital que permite obter as imagens com diferentes ampliações. Previamente, cortaram-se as amostras utilizando uma máquina de corte (Struers Secotom 10).

3.2.2.3. Resistência à compressão

A resistência à compressão das amostras (4 x 4 x 4 cm) foi avaliada recorrendo a uma máquina de ensaio universal (Shimadzu modelo AG-25 TA refresh), usando-se 3 amostras de cada composição. O ensaio foi realizado posicionando-se a amostra entre apoios, sendo aplicada uma carga no centro do material com um máximo de 250 kN, a uma velocidade constante de 0,5 mm/min até à fratura do material. O valor de tensão de rutura foi determinado com base na seguinte Equação 5.

$$\sigma = \frac{E}{A}$$
, Equação 5

Sendo:

 σ - Tensão de rutura (MPa);

F - Força aplicada para romper a amostra (N);

A - Área onde a força foi aplicada (mm²).

3.2.2.4. Densidade geométrica

A densidade geométrica das amostras foi determinada utilizando a seguinte equação:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \text{Equação 6}$$

Sendo:

m = massa da amostra (g);

v = volume da amostra calculado geometricamente (cm³).

3.2.2.5. Absorção de água

A absorção de água foi calculada medindo a massa das amostras secas após 28 dias de cura à temperatura ambiente, e medindo a massa saturada após imersão em água durante 24 horas. A fórmula utilizada para a determinação do valor de absorção de água das amostras está representada seguidamente:

$$aa (\%) = \frac{m_{hum} - m_s}{m_s}$$
, Equação 7

Sendo:

m_{hum}= massa da amostra após a imersão em água (g); m_s= massa da amostra seca (g).

3.2.2.6. Condutividade térmica

A condutividade térmica das várias composições foi medida utilizando um medidor de fluxo de seguindo a norma ASTM C5 18 – 04 [47]. A amostra é posicionada entre duas placas paralelas, onde é aplicado um fluxo de calor unidirecional que a atravessa, estabelecendo-se um gradiente de temperatura entre a placa superior e a placa inferior, colocadas a 55 e 40 °C respetivamente.

3.2.2.7. Ensaios acústicos

Os ensaios para determinação do coeficiente de absorção sonora (α) e da perda por transmissão sonora foram realizados em tubos de impedância na empresa Itecons, de acordo com as normas EN ISO 10534-2:2001e standard ASTM E2611-19, respetivamente. Para o ensaio de determinação da absorção sonora foram fornecidos dois provetes com o diâmetro de 9,96 cm e altura de 4 cm e dois provetes com o diâmetro de 2,86 cm e altura de 4 cm, sendo utilizado o método de função transferência a uma gama de frequências de 100 Hz a 6300 Hz. Já para o ensaio de determinação da perda por transmissão sonora foram fornecidos três provetes com o diâmetro de 9,96 cm e altura, sendo utilizado o método de duas cargas a uma gama de frequências de 100 Hz a 5000 Hz.

A avaliação da absorção de som de um material envolveu a colocação da amostra num tubo de impedância do tipo 4206 de "Brüel & Kjaer", estando este conectado a um sistema multi-analisador de pulso do tipo 3560-C (PUL03) de "Brüel & Kjaer" com software de analisador de pulso do tipo 7758 de "Brüel & Kjaer". Dentro do mesmo estão colocados dois microfones, sendo um dos microfones (TIM01-02) do tipo 4187 de "Brüel & Kjaer", acoplado a um pré amplificador (TIM01-05) do tipo 2670 de "Brüel & Kjaer" e o outro microfone (TIM01-03) do tipo 4187 de "Brüel & Kjaer", acoplado a um pré amplificador (TIM01-05) do tipo 2670 de "Brüel & Kjaer" e o outro microfone (TIM01-03) do tipo 4187 de "Brüel & Kjaer", acoplado a um pré amplificador (TIM01-04) do tipo 2670 de "Brüel & Kjaer". Finalmente, o tubo é constituído também por um calibrador de som (CLS03) do tipo 4231 de "Brüel & Kjaer", por um termo-higrómetro (THR04) com o modelo 321 de "CHY" e por um barómetro (BAR01) com o modelo 511 de

"Testo". Inicialmente é realizada uma calibração do equipamento para evitar possíveis erros dos microfones. Subsequentemente, um conjunto de medidas são realizadas a partir dos microfones, sendo a fonte de som um alto-falante. De notar que a face de absorção das amostras foi colocada em frente à fonte de som e numa posição normal relativamente ao eixo longitudinal do tubo.

A avaliação da perda de som por transferência é realizada segundo um método distinto do método de função transferência, o método de duas cargas. O equipamento é constituído pelos mesmos dispositivos do método anterior, com o acréscimo de 2 microfones e 2 pré-amplificadores. Um microfone (TIM01-06) do tipo 4187 de "Brüel & Kjaer", acoplado a um pré-amplificador (TIM01-08) do tipo 2670 de "Brüel & Kjaer" e um microfone (TIM01-07) do tipo 4187 de "Brüel & Kjaer", acoplado a um pré-amplificador do tipo 2670 de "Brüel & Kjaer". A amostra é colocada inicialmente dentro do tubo de impedância dentro de um suporte, entre dois tubos que contêm dois microfones em cada. O som é mais uma vez gerado por um alto-falante situado no final de um dos tubos. Um conjunto de medidas são sucessivamente realizadas a partir dos quatro microfones.

4. Discussão de resultados

4.1. Caracterização das matérias-primas

A Figura 8 apresenta o difratograma de raios X do metacaulino, uma das matériasprimas sólidas utilizadas na formulação dos geopolímeros. O espectro mostra que o metacaulino é um material com elevado amorfismo, apresentando ainda assim algumas fases cristalinas, maioritariamente quartzo e muscovite, mas também anatase.



Figura 8: Difratograma de raios X do metacaulino.

As cinzas volantes apresentam um grau de cristalinidade elevado, como se pode observar na Figura 9. Este precursor é constituído maioritariamente por quartzo, mas também microclina, calcite e cianite. Comparando os dois espetros (metacaulino e cinza volante), manifesta-se um grau de amorfismo superior no espetro do metacaulino, sendo esta uma das razões da sua maior reatividade.



Figura 9: Difratograma de raios-X das cinzas volantes.

A Tabela 4 apresenta a composição química (em óxidos) do metacaulino e da cinza volante, estimada por FRX (fluorescência de raio X). O metacaulino é composto na sua maioria por SiO₂ (52,07 %) e Al₂O₃ (40,06 %) e por outros componentes em menor quantidade, tais como TiO₂, K₂O, Fe₂O₃, CaO, MgO e Na₂O. Já as cinzas volantes são constituídas maioritariamente por SiO₂ (43,4 %), CaO (18,4 %), e Al₂O₃ (13,7 %).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
Metacaulino	52,1	40,1	1,98	1,09	1,85	0,13	0,27	0,08
(%)								
Cinzas	43,4	13,7	0,8	6,4	5,7	18,4	2,8	1,3
volantes (%)								

Tabela 4: Composição química do metacaulino e cinzas volantes.

A Figura 10 mostra as curvas cumulativas inferior e superior de distribuição granulométrica do metacaulino. Esta matéria-prima possui partículas de diâmetro inferior a 25 μ m e um tamanho médio de 5,51 μ m. Já as cinzas volantes (Figura 11) possuem partículas de diâmetro inferior a 1512 μ m e um diâmetro médio de 191,7 μ m. Ao comparar a granulometria do metacaulino com a das cinzas volantes, verifica-se que existe uma clara diferença, sendo o metacaulino constituído por partículas de menores dimensões. Este fator

irá afetar a reatividade dos precursores, sendo de esperar que um menor tamanho de partícula induza maior reatividade.



Figura 10: Distribuição granulométrica das partículas de metacaulino.



Figura 11: Distribuição granulométrica das partículas das cinzas volantes.

A morfologia dos precursores foi avaliada por microscopia eletrónica de varrimento (MEV), apresentando-se na Figura 12 as micrografias obtidas. As micrografias correspondentes às cinzas volantes (Figura 12c e 12d) mostram que estas são constituídas por partículas de morfologia irregular e tamanhos variáveis. O metacaulino apresenta partículas de menor dimensão e com morfologia mais regular.



Figura 12: Micrografias obtidas a partir do MEV das matérias-primas, sendo a) e b) do metacaulino e c) e d) das cinzas volantes.

4.2. Caracterização dos geopolímeros pororos

4.2.1. Caracterização macro e microestrutural

Na Figura 13 apresentam-se micrografias óticas dos geopolímeros porosos preparados com diferentes concentrações de NaOH (6, 8 e 10 M) e distintos teores de pó de alumínio (0,05, 0,10 e 0,15%).

NaOH (mol/dm³)



Figura 13: Imagens observadas na lupa relativamente aos geopolímeros porosos segundo diferentes molaridades e segundo diferentes teores de pó de alumínio.

As figuras abaixo representam os geopolímeros porosos analisados macroscopicamente (Figura 14) e microscopicamente (por MEV, Figura 15). As imagens confirmam que quanto maior o teor de agente porogéneo inserido na pasta geopolimérica, maior a expansão das bolhas de gás e, portanto, maior a quantidade e tamanho dos poros produzidos, sendo um fator que influencia as propriedades mecânicas e acústicas dos materiais finais.



Figura 14: Imagens macroscópicas dos geopolímeros porosos contendo: a) 0,05% de pó de alumínio; b) 0,10% de pó de alumínio; c) 0,15% de pó de alumínio.



Figura 15: Micrografias obtidas recorrendo ao MEV dos geopolímeros porosos contendo: a) 0,05% de pó de alumínio; b) 0,10% de pó de alumínio; c) 0,15% de pó de alumínio.

4.2.2. Densidade geométrica, resistência à compressão e absorção de água

4.2.2.1. Densidade geométrica

A influência do teor de agente porogéneo (pó de alumínio) na pasta geopolimérica e da molaridade do NaOH (utilizado como ativador) na densidade dos geopolímeros está ilustrada na Figura 16.



Figura 16: Influência do teor de formador de poros e da molaridade da solução de NaOH na densidade geométrica dos geopolímeros.

Como era de esperar, um aumento do teor de pó de alumínio promove a diminuição da densidade geométrica dos geopolímeros, independentemente da molaridade de NaOH utilizada. A densidade inferior (0,35 g/cm³) foi obtida para a composição preparada com 0,15% de formador de poros e utilizando uma solução de NaOH de 8 M. Era de esperar que uma maior concentração de ativador originasse aumento de densidade, no entanto as diferenças entre as composições (preparadas com igual teor de formador de poros) são pouco expressivas. Como seria de esperar, quando comparados com as espumas de PPE (polipropileno expandido), que possuem uma densidade de aproximadamente **0,06 g/cm³**, os geopolímeros porosos apresentam densidade claramente superior. Contudo, e apesar de ser uma desvantagem, é importante salientar que o foco do trabalho, nesta fase, é o desempenho acústico dos materiais.

4.2.2.2. Resistência à compressão

A resistência à compressão das amostras densas desenvolvidas está representada na Figura 17. Já a Figura 18 representa a resistência à compressão das amostras porosas.



Figura 17: Evolução dos valores de resistência mecânica dos geopolímeros densos em função da concentração de ativador.



Figura 18: Valores de resistência à compressão dos geopolímeros porosos em função do conteúdo de pó de alumínio e da concentração de ativador.

Como previsto pela superior extensão das reações, a superior concentração de NaOH provoca aumento de resistência mecânica. A única amostra que não segue esta tendência é a preparada com 0,05% de pó de alumínio, sendo superior a resistência do material preparado com solução de 6 M relativamente à amostra preparada com 8 M.

Um decréscimo bastante acentuado do valor de resistência mecânica (cerca de 90 %) foi observado ao adicionar 0,05% de pó de alumínio à pasta geopolimérica, sendo sucessivamente menor com o aumento do teor de agente porogéneo. O valor de resistência

mecânica mais baixo foi de 0,15 MPa, correspondente à amostra preparada com 0,15% de pó de alumínio e 6 M de concentração de ativador. Quando comparado com o valor da resistência à compressão do PPE (**1 MPa**), a amostra porosa com 0,05% de pó de alumínio apresenta uma vantagem clara, com um valor de resistência à compressão entre 1,95 e 4,60 MPa, dependendo da concentração de ativador. As amostras com 0,10% de pó de alumínio apresentam valores um pouco inferiores ao do PPE.

4.2.2.3. Absorção de água

A Figura 19 mostra os valores de absorção de água (em percentagem) das amostras.



Figura 19: Valores de absorção de água das amostras.

As amostras densas possuem valores de absorção de água semelhantes, um pouco acima de 20%, e obviamente muito inferiores aos das amostras porosas. Nestas, observa-se aumento de absorção de água de 0,05 para 0,10% de agente porogéneo, estabilizando os valores acima deste teor. É importante referir que nestes ensaios as amostras foram submersas em água por um período de 24 h, o que se afasta de um cenário real de incorporação deste material numa bomba de calor. Ainda assim, e para mitigar esta questão, sugere-se para trabalho futuro o revestimento dos geopolímeros com uma camada fina de um material hidrofóbico.

4.2.3. Condutividade térmica

A incorporação de agente porogéneo na pasta geopolimérica é expectável que cause diminuição da condutividade térmica das amostras, tanto mais expressiva quanto maior o teor incorporado. É o que se verifica na Figura 20, sendo o decréscimo mais acentuado entre 0,05 e 0,10% de pó de alumínio. O efeito da concentração de ativador é pouco relevante, em consonância com as reduzidas diferenças de densidade e de absorção de água. Apenas nas amostras preparadas com 0,15% de pó de alumínio parece haver tendência para aumento de condutividade com aumento de molaridade do ativador.



Figura 20: Progressão do valor de condutividade térmica dos geopolímeros porosos consoante o aumento de pó de alumínio inserido e da quantidade de agentes alcalinos na solução.

O valor de condutividade térmica mais baixa observada neste estudo para os geopolímeros porosos (preparado com 0,15% de agente porogéneo) é ainda assim cerca do dobro do PPE (**39 mW/m.K**).

4.2.4. Ensaios acústicos

As medições de desempenho acústico incidiram exclusivamente em amostras preparadas com solução ativadora de 6 M, com base nos pressupostos seguintes:

- Menor custo do ativador;
- A resistência mecânica dos geopolímeros porosos com esta concentração é suficiente para o tipo de aplicação pretendida para estes materiais;

 Minimização da viscosidade da pasta geopolimérica potenciando a formação de porosidade aberta, mais interessante no desempenho acústico. Esta diferença é visível na Figura 21.



Figura 21: Imagens de lupa dos geopolímeros porosos preparados com 0,05% de pó de alumínio: a) NaOH 6 M; b) NaOH 10 M.

4.2.4.1. Coeficiente de absorção acústica

Como referido na parte experimental (ver secção 3.2.2.7.), para este ensaio foram preparadas amostras (discos) com dois diâmetros distintos (99,6 e 28,6 mm). No caso dos geopolímeros porosos, verificou-se que a dimensão do molde usado para preparar as amostras afetava de forma significativa a expansão das pastas e, como tal, a densidade final obtida (Tabela 5).

Tabela 5: Difere	nça de densidade	e entre amostras p	orosas com 99,	6 mm de diâmetro	e 28,6 mm de diâmetro
------------------	------------------	--------------------	----------------	------------------	-----------------------

	Densidade (g/cm ³)	
Denso	$1,36 \pm 0,03$	
	D=99,6 mm	D=28,6 mm
0,05% Al	$0,\!69 \pm 0,\!01$	$1,03 \pm 0,01$
0,10% Al	$0,\!51 \pm 0,\!01$	$0{,}60\pm0{,}02$
0,15% Al	$0,\!43 \pm 0,\!02$	$0{,}68 \pm 0{,}02$
EPP	0,06	

Devido às diferenças entre as amostras, que inviabilizam a comparação direta entre as duas gamas de frequência estudadas (100-1600 Hz e 500-6300 Hz), decidiu-se caracterizar apenas as amostras com diâmetro superior, uma vez que apresentam uma maior exatidão dos resultados. Em trabalhos futuros, este aspeto poderá ser ultrapassado pela utilização de moldes com geometria idêntica e procedendo-se à retificação das amostras.

A Figura 22 mostra o coeficiente de absorção do som entre 100 e 1600 Hz. Como se pode verificar, todas as composições geopoliméricas porosas apresentam valores de absorção acústica muito superiores às espumas de PPE em toda a gama de frequências estudada. Os dados mostram que as espumas de PPE apresentam um valor máximo para o coeficiente de absorção sonora de 0,13 (1600 Hz), valor ligeiramente inferior ao dos geopolímeros densos. A composição preparada com menor teor de formador de poros (0,05 % Al) apresenta coeficiente de absorção máximo de 0,27 (1600 Hz). Um aumento do teor de formador de poros, e por consequência da porosidade das amostras, melhora expressivamente a capacidade de absorção sonora. A composição preparada com 0,10 % Al apresenta coeficientes de absorção do som sempre superiores a 0,56 no intervalo de frequências entre 600 e 1600 Hz, sendo máxima a absorção a 630 Hz (α =0,66). A composição com 0,15 % Al apresenta valores de α superiores a 0,70 num intervalo largo de frequências (500-1000 Hz).



Figura 22: Coeficiente de absorção acústica para diferentes frequências de amostras com diâmetro de 99,6 mm e, para efeitos de comparação, o PPE.

4.2.4.2. Perda de som por transmissão

O gráfico da Figura 23 compara o valor da perda do som por transmissão para as diferentes frequências (100 a 1250 Hz) e materiais estudados.



Figura 23: Valores de perda de som por transmissão para diferentes frequências de amostras com diâmetro de 99,6 mm e, para efeitos de comparação, o PPE.

A composição preparada com 0,05% Al apresenta valores de perda do som por transmissão muito superiores aos exibidos pelas espumas de PPE na gama de frequências estudada (100-600 Hz). A perda de som por transmissão máxima medida com esta composição foi de 33 dB, sendo de 22 dB no caso do PPE. Curiosamente, as diferenças entre esta composição e a composição de referência (geopolímero denso) são pouco significativas, apesar das diferenças de densidade (1,36 vs 0,69 g/cm³). Um aumento da porosidade das amostras (composições preparadas com 0,10 e 0,15% Al) induz uma diminuição da perda de som por transmissão, até valores próximos de 10 dB na composição com 0,15% Al.

4.3. Caracterização dos compósitos geopoliméricos contendo cortiça

4.3.1. Caracterização macro e microestrutural

Os compósitos contendo cortiça foram preparados utilizando uma solução de NaOH 10 M com base em trabalhos anteriores, e com o objetivo de assim ser possível a comparação direta entre os mesmos.

A Figura 24 mostra as amostras de compósitos contendo 65% (a) e 85% de cortiça (b). É possível observar maior homogeneidade na distribuição de partículas de cortiça na amostra com 85% deste componente.



Figura 24: Imagens macroscópicas dos compósitos contendo: a) 65% de cortiça; b) 85% de cortiça.

A Figura 25 ilustra imagens de MEV do compósito geopolimérico contendo 85% de cortiça.



Figura 25: Imagens de MEV do compósito com 85% de cortiça.

As amostras apresentam distribuição homogénea dos grãos de cortiça na matriz e ausência de segregação, apesar da diferença considerável de densidades dos dois componentes (0,06 e 1,61 g/cm³ da cortiça e pasta geopolimérica, respetivamente). A interface entre a matriz e os agregados de cortiça é também um dos fatores que pode influenciar as propriedades dos compósitos finais. A micrografia obtida por MEV mostra a existência de uma boa interface entre a matriz e o agregado, não sendo visível a presença de vazios ou quebras na ligação entre os dois materiais. É possível também observar as células fechadas típicas da cortiça e que contribuem para a baixa densidade geométrica dos compósitos por comparação com a referência (geopolímero denso). A título exemplificativo apresentam-se na Figura 26 mapas de EDS para este compósito, que ilustram a diferente composição química da matriz e do agregado.



Figura 26: Análise elementar EDS do compósito geopolimérico contendo 85% de cortiça.

4.3.2. Densidade geométrica, resistência à compressão e absorção de água

4.3.2.1. Densidade geométrica

A variação da densidade geométrica dos compósitos geopoliméricos contendo cortiça apresenta-se na Figura 27.



Figura 27: Variação da densidade geométrica dos compósitos geopoliméricos contendo diferentes quantidades de cortiça e consoante a concentração do ativador.

Como seria expectável, a densidade dos compósitos diminui à medida que o volume de cortiça incorporada aumenta, devido à menor densidade da cortiça comparativamente com a pasta geopolimérica. O compósito geopolimérico com maior quantidade de cortiça (85%) é o mais leve, tendo densidade de cerca de 0,36 g/cm³. Em praticamente todas as composições, a densidade tem uma tendência para diminuir quando se modifica a concentração do ativador de 6 para 10 M. Tal como nos geopolímeros porosos, as espumas de PPE apresentam uma densidade claramente inferior à dos compósitos geopoliméricos com cortiça.

4.3.2.2. Resistência mecânica

A resistência mecânica dos compósitos, apresentada na Figura 28, mostra que a resistência mecânica é tanto menor quanto maior a quantidade de cortiça incorporada.



Figura 28: Evolução dos valores de resistência à compressão das diferentes composições variando o teor de cortiça e a concentração de ativador.

A amostra com 85% de cortiça tem resistência à compressão de 0,48 MPa, sendo este valor inferior ao do PPE. É importante salientar que esta amostra sofre deformação plástica, tendo-se considerado a força máxima suportada pela amostra no cálculo da tensão de fratura. Por outro lado, o compósito contendo 75% de cortiça apresenta resistência à compressão superior à das espumas de PPE (1,43 MPa).

Fazendo a comparação entre os valores obtidos para os geopolímeros porosos e os compósitos de cortiça, verifica-se que a resistência mecânica das composições preparadas com 0,10% Al (em massa) e do compósito contendo 80 vol% cortiça é semelhante, aproximadamente 0,5 MPa.

4.3.2.3. Absorção de água

A Figura 29 mostra os valores de absorção de água dos compósitos.



Figura 29: Variação do valor de absorção de água dos compósitos geopoliméricos contendo cortiça.

É possível observar um aumento da percentagem à medida que se aumenta o volume de grânulos de cortiça na amostra. Este resultado sugere o aumento do volume de espaços vazios entre a pasta geopolimérica e a cortiça. Também se pode concluir que a molaridade do ativador afeta a água que a amostra consegue absorver, neste caso uma maior molaridade permite maior absorção (maior porosidade aberta). Esta indicação é coerente com a menor densidade das amostras preparadas com solução NaOH 10 M.

4.3.3. Condutividade térmica

A condutividade térmica dos diferentes compósitos está ilustrada na Figura 30. O decréscimo observado com teores crescentes de cortiça é coerente com o aumento de porosidade das amostras e com o caráter isolante intrínseco das partículas de cortiça. O valor de condutividade térmica do compósito contendo 85% de cortiça é ainda assim superior ao das espumas de PPE, sendo semelhante ao do geopolímero poroso preparado com 0,15% de pó de alumínio. O aumento da molaridade da solução de NaOH tende a diminuir a condutividade, pelas razões já indicadas.



Figura 30: Variação da condutividade térmica dos compósitos geopoliméricos consoante a quantidade de cortiça incorporada e a molaridade do NaOH.

4.3.4. Ensaios acústicos

4.3.4.1. Coeficiente de absorção acústica

A Figura 31 representa o coeficiente de absorção sonora para diferentes frequências (de 100 a 6300 Hz) dos distintos compósitos de cortiça e, para efeitos de comparação, do geopolímero denso e do PPE.



Figura 31: Coeficiente de absorção acústica para diferentes frequências dos compósitos geopoliméricos contendo diferentes quantidades de cortiça e do geopolímero denso e, para efeitos de comparação, do PPE.

O gráfico mostra uma clara diferença de comportamento entre os compósitos geopoliméricos contendo cortiça e o PPE. Todos os compósitos apresentam valores de coeficiente de absorção acústica superiores ao PPE, sendo muita expressiva a diferença quando se usam teores de cortiça superiores a 75%. Os compósitos com 80 e 85% de cortiça apresentam coeficientes de absorção acústica notáveis, superiores a 0,6 numa gama muito alargada de frequências. Como se observou numa das secções anteriores, o compósito contendo 80% de cortiça combina superior desempenho acústico com satisfatória resistência à compressão (superior a 0,5 MPa), sendo composição a explorar em estudos futuros de otimização das propriedades deste material.

4.3.4.2. Perda de som por transmissão

Os valores relativos à perda do som por transmissão para diferentes frequências (de 100 a 5000 Hz) estão indicados na Figura 32.



Figura 32: Valores de perda do som por transmissão para diferentes frequências dos compósitos geopoliméricos contendo diferentes quantidades de cortiça e, para comparação, do geopolímero denso e do PPE.

Os compósitos mais densos, contendo 70 e 75% de cortiça, possuem valores de perda do som por transmissão superiores aos exibidos pelas espumas de PPE em toda a gama de frequências analisada. A superior densidade favorece a perda por transmissão, embora seja pior a absorção acústica. Estes resultados sugerem que o desenvolvimento de uma estrutura multicamada poderá ser a chave para obter uma estrutura com elevado isolamento acústico, tanto por absorção como por transmissão. Esta possibilidade foi considerada no âmbito deste trabalho e será discutida na secção 4.5.4.

4.4. Caracterização dos compósitos geopoliméricos contendo borracha

4.4.1. Caracterização macro e microestrutural

A Figura 33 mostra os compósitos, em a) contendo 70% de borracha e em b) contendo 90% de borracha. É possível notar mais uma vez que existe maior homogeneidade na distribuição das partículas de borracha quando se usa maior quantidade deste componente.


Figura 33: Imagens macroscópicas dos compósitos geopoliméricos contendo: a) 75% de borracha e 10 M de concentração; b) 90% de borracha e 10 M de concentração.

A Figura 34 mostra imagem de MEV do compósito contendo 90% de borracha e preparado com solução 10 M de NaOH. Notam-se ligeiras fissuras entre o agregado e a matriz de geopolímero, provavelmente devido à má compactação da pasta geopolimérica. Mesmo assim, parece existir boa adesão entre o agregado e a matriz.



Figura 34: Imagens de MEV do compósito geopolimérico contendo 90% de borracha.

4.4.2. Densidade geométrica, resistência à compressão e ensaios de absorção de água

4.4.2.1. Densidade geométrica

A densidade geométrica dos compósitos (Figura 35) segue a mesma tendência das amostras com cortiça, ou seja, diminuição com o aumento da quantidade de borracha (mais leve que a matriz). Agora, no entanto, o decaimento de densidade não é tão acentuado que o verificado com cortiça, uma que a borracha não é tão leve ($d_{borracha} = 0,34 \text{ g/cm}^3$; $d_{cortiça} = 0,06 \text{ g/cm}^3$). Resulta óbvia a superior densidade dos compósitos de borracha relativamente à espuma de PPE.



Figura 35: Variação da densidade geométrica dos compósitos geopoliméricos contendo diferentes quantidades de borracha, preparados com solução 10 M de NaOH.

4.4.2.2. Resistência à compressão

A Figura 36 mostra a tensão de rutura das amostras, notando-se acentuada diminuição com o aumento do teor de borracha. A amostra contendo 85% deste agregado apresenta valor semelhante ao de compósitos de cortiça contendo igual teor.



Figura 36: Variação do valor de resistência à compressão dos compósitos geopoliméricos contendo borracha e preparados com solução 10 M de NaOH.

4.4.3. Condutividade térmica





Figura 37: Diminuição da condutividade térmica dos compósitos geopoliméricos contendo borracha e preparados com solução 10 M de NaOH com o aumento do conteúdo de borracha.

A superior densidade da borracha relativamente à cortiça justifica a maior condutividade térmica destes compósitos. O valor mais baixo agora atingido é cerca de quatro vezes superior ao do PPE.

4.4.4. Ensaios acústicos

4.4.4.1 Coeficiente de absorção acústica

Testou-se apenas o compósito contendo 90% de borracha, apesar do modesto desempenho mecânico. A Figura 38 mostra que o compósito apresenta superior desempenho que o PPE, sendo semelhante ao do compósito contendo 85% de cortiça.



Figura 38: Coeficiente de absorção acústica para diferentes frequências determinado no compósito geopolimérico com 90% de borracha e no PPE.

4.4.4.2. Perda de som por transmissão

A Figura 39 mostra a perda acústica por transmissão. Tal como no caso anterior (com cortiça), o compósito contendo 90% de borracha apresenta pior desempenho que o PPE. No entanto, a perda de som por transmissão do compósito contendo borracha é superior por comparação com o compósito contendo 85% de cortiça, possivelmente porque a densidade das amostras preparadas com borracha é superior. Estes resultados mostram que caso seja objetivo otimizar a perda de som por transmissão deverá ser usado menor teor de borracha ou, em alternativa, desenhar corpos multicamada com diferentes composições.



Figura 39: Valores de perda de som por transferência do compósito geopolimérico contendo 90% de borracha e do PPE.

4.5. Caracterização dos compósitos geopoliméricos em bi-camada

4.5.1. Caracterização macro e microestrutural

Foram produzidos dois corpos em bi-camada: (i) uma camada de compósito contendo 85% de cortiça e outra de geopolímero denso; (ii) uma camada de compósito contendo 90% de borracha e outra camada de geopolímero denso. A camada densa foi adicionada à amostra com o objetivo de otimizar a perda de som por transmissão e eventualmente fortalecer a estabilidade mecânica. De notar que a camada referente ao geopolímero denso tem de possuir reduzida espessura, para otimizar o desempenho global das amostras: elevada absorção e isolamento do som, baixa densidade e adequada resistência mecânica.

As observações de MEV encontram-se na Figura 40.



Figura 40: Imagens de MEV dos bi-corpos sendo: a) constituído por uma camada de compósito contendo 85% de cortiça e outra densa e b) uma camada constituída por compósito contendo 90% de borracha e outra densa.

A nível experimental verificaram-se dificuldades, nomeadamente com o aparecimento de fissuras na camada densa, devido à retração diferencial relativamente à outra camada. A fotografia da Figura 41 ilustra uma fissura na camada superior. A resolução desta dificuldade obrigou a aumentar a espessura da camada densa para um valor mínimo de 8 mm.



Figura 41: Ilustração do aparecimento de fissuras no bi-corpo com uma camada densa de 2mm.

A interface entre ambas as camadas é um fator determinante para garantir adequada adesão e resistência mecânica dos corpos. As imagens apresentadas na Figura 40 permitem inferir que existe uma boa adesão interfacial entre a camada densa e a camada com cortiça/borracha. Não foram observados espaços vazios ou fissuras na interface, o que sugere existir boa adesão entre as camadas.

4.5.2. Densidade geométrica, resistência à compressão e absorção de água

4.5.2.1. Densidade geométrica

Como se pode concluir a partir da Figura 42, a adição de uma camada densa ao compósito aumenta ligeiramente a sua densidade por comparação com os valores medidos para os compósitos monocamada.



Figura 42: Evolução da densidade geométrica dos bi-corpos de cortiça e de borracha consoante a espessura da camada densa e apresentação do valor do PPE para comparação.

O acoplamento de uma camada densa aumenta a densidade dos corpos, por exemplo de $0,36 \text{ g/cm}^3$ para $0,69 \text{ g/cm}^3$ no caso dos compósitos com cortiça e de $0,74 \text{ g/cm}^3$ para $0,94 \text{ g/cm}^3$ relativo aos compósitos com borracha.

4.5.2.2. Resistência à compressão



A Figura 43 mostra a resistência mecânica à compressão dos corpos em bi-camada.

Figura 43: Resistência mecânica à compressão dos bi-corpos, com o valor do PPE para efeitos de comparação.

Ao contrário das expetativas, a junção de camada densa ao material compósito poroso não originou ganhos de resistência à compressão significativos nos corpos em bi-camada. Isto acontece porque no ensaio mecânico as camadas comportam-se de forma independente e a fratura verifica-se do lado mais frágil (o compósito poroso). Ainda assim, a camada densa mantém inquebrável o que garante estabilidade aos corpos.



Figura 44: Imagem do ensaio de compressão do bi-corpo com cortiça.

4.5.3. Condutividade térmica

A Figura 45 mostra os valores de condutividade térmica das amostras.



Figura 45: Valores de condutividade térmica dos bi-corpos e comparação com o PPE.

O acréscimo de uma camada densa aos compósitos de cortiça e de borracha provoca incremento da condutividade térmica global dos corpos, aumentando com a espessura da camada densa. A amostra que possui menor condutividade térmica é naturalmente a constituída pela camada de cortiça acoplada ao material denso de menor espessura (8 mm), ainda assim 2,7 vezes superior ao PPE.

4.5.4. Ensaios acústicos

4.5.4.1. Coeficiente de absorção acústica

A Figura 46 mostra o coeficiente de absorção acústica dos bi-corpos. Como já referido anteriormente, a espessura da camada densa era de 10 mm.



Figura 46: Coeficiente de absorção acústica dos bi-corpos com cortiça e com borracha e comparação com os valores do PPE.

Tal como já se observava com os compósitos monocamada, os bi-corpos possuem coeficientes de absorção acústica muito superiores ao do PPE, aproximando-se de 1 para algumas frequências. Os valores observados para os bi-corpos são ligeiramente superiores aos dos compósitos monocamada respetivos. De notar, que para frequências superiores a 3000 Hz o bi-corpo contendo borracha apresenta superior desempenho comparativamente com o de cortiça.

4.5.4.2. Perda de som por transmissão

Os valores de perda de som por transmissão dos bi-corpos com cortiça e com borracha são apresentados na Figura 47.



Figura 47: Valores de perda de som por transmissão dos bi-corpos com cortiça e com borracha e valores do mesmo parâmetro do PPE para comparação.

A adição de uma camada densa permitiu aumentar os valores de perda de som por transmissão tanto dos compósitos com cortiça como dos compósitos com borracha, atingindo-se valores semelhantes aos do PPE, tal como se pretendia.

5. Conclusão

Este trabalho estudou a viabilidade da substituição do material utilizado como isolante acústico nas bombas de calor da Vulcano - Bosch Termotecnologia, S.A., o polipropileno expandido (PPE) por um material ecologicamente mais viável e com propriedades acústicas superiores ou semelhantes, o geopolímero.

O geopolímero pode ser produzido a partir de precursores provenientes de resíduos industriais, sendo neste trabalho utilizado como precursor principal cinzas volantes provenientes da queima de biomassa florestal. Para além dos geopolímeros densos, foram produzidos geopolímeros porosos, compósitos geopoliméricos contendo cortiça ou borracha, variando os teores de granulado de cada material inserido. Numa etapa final, e com o objetivo de otimizar a performance acústica destes materiais, foram produzidos bi-corpos, contendo uma camada densa e uma camada compósita contendo cortiça ou borracha.

Os resultados mostram que as propriedades dos materiais produzidos, nomeadamente a resistência mecânica, a condutividade térmica e a *performance* acústica, são fortemente dependentes do conteúdo de agente porogéneo ou do teor do granulado (cortiça ou borracha) e da molaridade do ativador, sendo que quanto maior o teor de pó de alumínio inserido ou a quantidade de agregado leve, menor a densidade, resistência mecânica e a condutividade térmica, de modo inverso garantindo superior absorção do som. A molaridade do ativador afeta diretamente a formação de poros abertos/fechados, visto que em geral, uma maior molaridade leva à formação de poros fechados.

As composições correspondentes ao geopolímeros porosos (0,05; 0,10 e 0,15%) apresentam coeficientes de absorção do som bastante superiores aos do PPE em toda a gama de frequências estudada (aproximadamente entre 0,2 e 0,8), porém apenas a composição com 0,05% de pó de alumínio apresenta valores de perda do som por transmissão superiores ao do PPE. A sua densidade é consideravelmente superior quando comparada com a do PPE, apresentando uma densidade mínima de 0,35 g/cm³. Este aspeto deve ser otimizado em trabalhos futuros. A resistência mecânica dos geopolímeros porosos deverá também ser otimizada, sugerindo-se a adição de um pequeno teor de fibras de vidro ou a utilização de formadores de poros alternativos.

Tal como se verificou com os geopolímeros porosos, todas as composições relativas aos compósitos com cortiça ou borracha e que foram caracterizadas quanto às suas propriedades acústica, apresentaram coeficiente de absorção de som superior ao das espumas de PPE. Contudo, é importante salientar que os compósitos com 80 e 85% de cortiça e 90% de borracha apresentam valores de perda de som por transmissão inferiores aos do PPE. Esta limitação pode ser ultrapassada pela inclusão de uma camada geopolimérica densa. Os resultados obtidos para os bi-corpos mostram que estes materiais apresentam uma *performance* acústica bastante eficiente tanto a nível de absorção do som, com coeficientes próximos de 1 em certas frequências, como a nível de transmissão do som, com valores semelhantes ao do PPE e uma resistência mecânica adequada. Porém, a sua densidade é bastante superior à do PPE e este ponto deve ser estudado/otimizado futuramente.

Os resultados deste trabalho demonstram o potencial da utilização dos geopolímeros como materiais de isolamento acústico com o objetivo de substituir as espumas de PPE. Ainda assim, existem propriedades que precisam de ser otimizadas, em particular a sua densidade geométrica, de modo a permitir a sua utilização em bombas de calor.

6. Referências Bibligráficas

[1] J. Kim e D. Cho, "Effects of waste expanded polypropylene as recycled matrix on the flexural, impact, and heat deflection temperature properties of kenaf fiber/polypropylene composites," Polymers (Basel), vol. 12, no. 11, pág. 1–11, 2020.

[2] S. Wagner e H. Hellgren, "3: Overview on Heat Pump Component Noise and Noise Control Techniques", 2020.

[3] L. Cao, Q. Fu, Y. Si, B. Ding, e J. Yu, "Porous materials for sound absorption," Compos. Commun., vol. 10, pág. 25–35, 2018.

[4] Tecnologia, Inteligência Artificial, Internet of Things, Condução Autónoma, Software, Mobilidade Inteligente | Bosch em Portugal." [Online]. Disponível: https://www.bosch.pt/.
[Acedido: 04-Dez-2020].

[5] I. Staffell, D. Brett, N. Brandon, e A. Hawkes, "A review of domestic heat pumps," Energy and Environmental Science, vol. 5, no. 11, pág. 9291–9306, 2012.

[6] F. J. Mota Ferreira "Desenvolvimento de uma bomba de calor MARTIFER ENER-Q", Relatório de projeto final do MIEM, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009.

[7] European Heat Pump Association, "Heat Pumps Technology and Environmental Impact", 2005.

[8] H. L. von. Cube, F. Steimle, and E. G. A. Goodall, "Heat pump technology," p. 379, 1981.

[9] B. Aerotérmicas, "Bombas de calor ar-água Compress" [Online]. Disponível: https://www.bosch-climate.pt. [Acedido: 08-Dez-2020].

[10] European Heat Pump Association, "White paper: heat pumps & sound", 2020.

[11] M. Gandoman e M. Kokabi, "Sound barrier properties of sustainable waste rubber/geopolymer concretes," Iran. Polym. J. (English Ed.), vol. 24, no. 2, pág. 105–112, 2015.

[12] L. Hannah, "Heat Pump Acoustics in a Typical Residential Setting", New Zealand Acoustics, Vol. 22, no. 4, pág. 4-7, 2009.

[13] X. Zhang, Y. Hu, S. Geng, Q. Hu, H. Wang, e S. Wang, "Research on Noise Reduction Scheme of Heat Pump Unit in a Square," J. Chem., vol. 2020, pág. 1-6, 2020. [14] V. Srivastava, R. Srivastava, "A Review on Manufacturing, Properties and Application of Expanded Polypropylene", MIT International Journal of Mechanical Engineering, Vol. 4, No. 1, pág. 22–28, 2014.

[15] S. Nakai, K. Taki, I. Tsujimura, e M. Ohshima, "Numerical simulation of a polypropylene foam bead expansion process," Polym. Eng. Sci., vol. 48, no. 1, pág. 107–115, 2008.

[16] A. Patel, M. K. Farooqui, "Processing and Characterization of Autoclave-based EPP Beads", Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto, 2010.

[17] L. Yu, Q. Zhu, e T. Yu, "Development and application of expanded polypropylene foam," J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed., vol. 28, no. 2, pág. 373–379, 2013.

[18] J. Kim e D. Cho, "Effects of waste expanded polypropylene as recycled matrix on the flexural, impact, and heat deflection temperature properties of kenaf fiber/polypropylene composites," Polymers (Basel), vol. 12, no. 11, pág. 1–11, 2020.

[19] K. Dantas Silva, A. Alves Rebelo, E. Fagury Neto, "Desenvolvimento de Geopolímeros a partir de Filito e Caulim do Estado do Pará", 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, 2014.

[20] E. P. Ivanova, K. Bazaka, R. J.Crawford, "Advanced synthetic and hybrid polymer biomaterials derived from inorganic and mixed organic–inorganic sources", New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare, Vol. 1, pág. 100-120, 2014.

[21] N. A. Antunes Dias, "Geopolímeros: Contributos para a redução das eflorescências", Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2012.

[22] G. G. D. Cardoso, R. L. R. P. Fagury, A. A. Rabelo, e E. Fagury Neto, "Estudo preliminar da síntese de geopolímeros baseados em metacaulim, cinzas volantes e filito da Região Sudeste do Pará", Technol. Sci., vol. 2, no. 1, pág. 37–42, 2020.

[23] K. Komnitsas e D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry", Minerals Engineering, vol. 20, pág. 1261-1277, 2007.

[24] R. M. Novais, J. Carvalheiras, D. M. Tobaldi, M. P. Seabra, R. C. Pullar, e J. A. Labrincha, "Synthesis of porous biomass fly ash-based geopolymer spheres for efficient removal of methylene blue from wastewaters", J. Clean. Prod., vol. 207, pág. 350–362, 2019.

[25] R. M. Novais, J. Carvalheiras, M. P. Seabra, R. C. Pullar, e J. A. Labrincha, "Highly efficient lead extraction from aqueous solutions using inorganic polymer foams derived from biomass fly ash and metakaolin", J. Environ. Manage., vol. 272, p. 111049, 2020.

[26] D. D. B. Nergis, M. M. A. B. Abdullah, P. Vizureanu, M. F. M. Tahir, "Geopolymers and Their Uses: Review", IOP Conference Series Materials Science and Engineering, vol. 374, no. 1, 2018.

[27] G. Habert, J. B. D'Espinose De Lacaillerie, e N. Roussel, "An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends," J. Clean. Prod., vol. 19, no. 11, pág. 1229–1238, 2011.

[28] N. Janosevic, S. Djoric-Veljkovic, G. Toplicic-Curcic, e J. Karamarkovic, "Properties of geopolymers," Facta Univ. - Ser. Archit. Civ. Eng., vol. 16, no. 1, pág. 45–56, 2018.

[29] M. Glavind, "Sustainability of cement, concrete and cement replacement materials in construction", Sustainability of Construction Materials, vol. 1, pág. 120-147, 2009.

[30] J. Davidovits, "Geopolymers and geopolymeric materials," J. Therm. Anal., vol. 35, no.2, pág. 429–441, 1989.

[31] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, e J. S. J. Van Deventer, "Geopolymer technology: The current state of the art," J. Mater. Sci., vol. 42, no. 9, pág. 2917–2933, 2007.

[32] F. Rao e Q. Liu, "Geopolymerization and its potential application in mine tailings consolidation: A review," Miner. Process. Extr. Metall. Rev., vol. 36, no. 6, pág. 399–409, 2015.

[33] B. Majidi, "Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: A review," Mater. Technol., vol. 24, no. 2, pág. 79–87, 2009.

[34] R. M. Novais, R. C. Pullar, e J. A. Labrincha, "Geopolymer foams: An overview of recent advancements", Progress in Materials Science, vol. 109. Elsevier Ltd, p. 100621, 2020.

[35] R. M. Novais, L. H. Buruberri, G. Ascensão, M. P. Seabra, e J. A. Labrincha, "Porous biomass fly ash-based geopolymers with tailored thermal conductivity", J. Clean. Prod., vol. 119, pág. 99–107, 2016.

[36] R. M. Novais, G. Ascensão, L. H. Buruberri, L. Senff, e J. A. Labrincha, "Influence of blowing agent on the fresh- and hardened-state properties of lightweight geopolymers", Mater. Des., vol. 108, pág. 551–559, 2016.

[37] S. Petlitckaia e A. Poulesquen, "Design of lightweight metakaolin based geopolymer foamed with hydrogen peroxide", Ceram. Int., vol. 45, no. 1, pág. 1322–1330, 2019.

[38] G. Masi, W. D. A. Rickard, L. Vickers, M. C. Bignozzi, e A. Van Riessen, "A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers", Ceram. Int., vol. 40, no. 9, pág. 13891–13902, 2014.

[39] C. Leiva, Y. Luna-Galiano, C. Arenas, B. Alonso-Fariñas, e C. Fernández-Pereira, "A porous geopolymer based on aluminum-waste with acoustic properties", Waste Manag., vol. 95, pág. 504–512, 2019.

[40] J. Stolz, Y. Boluk, and V. Bindiganavile, "Mechanical, thermal and acoustic properties of cellular alkali activated fly ash concrete", Cem. Concr. Compos., vol. 94, pág. 24–32, 2018.

[41] T. C. Hung, J. S. Huang, Y. W. Wang, e K. Y. Lin, "Inorganic polymeric foam as a sound absorbing and insulating material", Constr. Build. Mater., vol. 50, pág. 328–334, 2014.

[42] R. M. Novais, L. Senff, J. Carvalheiras, M. P. Seabra, R. C. Pullar, e J. A. Labrincha, "Sustainable and efficient cork - inorganic polymer composites: An innovative and ecofriendly approach to produce ultra-lightweight and low thermal conductivity materials", Cem. Concr. Compos., vol. 97, pág. 107–117, 2019.

[43] R. M. Novais, L. Senff, J. Carvalheiras, e J. A. Labrincha, "Bi-layered porous/corkcontaining waste-based inorganic polymer composites: Innovative material towards green buildings", Appl. Sci., vol. 10, no. 9, 2020.

[44] R. M. Novais et al., "Multifunctional cork – alkali-activated fly ash composites: A sustainable material to enhance buildings' energy and acoustic performance", Energy Build., vol. 210, p. 109739, 2020.

[45] M. Valente, M. Sambucci, M. Chougan, e S. H. Ghaffar, "Reducing the emission of climate-altering substances in cementitious materials: A comparison between alkaliactivated materials and Portland cement-based composites incorporating recycled tire rubber", J. Clean. Prod., vol. 333, p. 130013, 2022.

[46] R. M. Novais, G. Ascensão, N. Ferreira, M. P. Seabra, e J. A. Labrincha, "Influence of water and aluminium powder content on the properties of waste-containing geopolymer foams", Ceram. Int., vol. 44, no. 6, pág. 6242–6249, 2018.

[47] ASTM, C-518, Standard test method for steady-state thermal transmission properties by means of the heat flow meter apparatus, ASTM 04 (1991) 1–15.