



António Rodrigues Vieira

# Estudo sobre as reações pozolânicas de argilas calcinadas: contributo para o desenvolvimento de geomateriais

Dissertação de Doutoramento na área Científica de Engenharia Geológica, especialidade Geologia do Ambiente e Ordenamento, orientada pela Professora Doutora Lídia Catarino (FCTUC) e pelo Professor Coordenador Doutor José Fernandes (ISEP) e apresentada ao Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



António Rodrigues Vieira

# Estudo sobre as reações pozolânicas de argilas calcinadas: contributo para o desenvolvimento de geomateriais

Dissertação de Doutoramento na área Científica de Engenharia Geológica, especialidade Geologia do Ambiente e Ordenamento, orientada pela Professora Doutora Lídia Catarino (FCTUC) e pelo Professor Coordenador Doutor José Fernandes (ISEP) e apresentada ao Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



## **Agradecimentos**

Esta investigação não seria possível sem a ajuda e colaboração de pessoas e entidades a quem agradeço.

À Professora Doutora Lúcia Catarino pela orientação, definição da metodologia, apoio técnico na realização de ensaios, ajuda na interpretação dos resultados, permanente disponibilidade e enorme motivação transmitida durante a investigação.

Ao Professor Doutor José Fernandes coorientador desta investigação, pela disponibilidade na análise e interpretação dos resultados e na definição dos meios laboratoriais necessários para a realização de uma grande parte dos ensaios.

Ao Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, na pessoa do Professor Doutor Luís Carlos Gama Pereira pela forma carinhosa como me receberam na instituição e pelo apoio prestado durante a investigação.

Ao Professor Doutor Hélder Chaminé, pelo empenho, motivação e dinâmica que colocou no estabelecimento dos contatos e preparação da candidatura que possibilitou a realização desta tese.

Ao Eng.º Adriano Teixeira pelo enquadramento e revisão do texto respeitante ao enquadramento do estado da arte e aos mecanismos de hidratação do betão.

Ao Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP pela disponibilidade de meios colocados à disposição nomeadamente no Laboratório Geotecnia e Materiais de Construção.

Ao colega Rogério Pinheiro pela enorme disponibilidade que teve desde a ajuda na preparação das amostras até à obtenção dos resultados finais nos ensaios de betão.

À Mota-Engil, Engenharia e Construção pelo apoio e disponibilidade dos meios laboratoriais onde foram realizadas uma significativa parte dos ensaios.

Ao LEDAP e em particular ao Professor Doutor José Carlos Miranda Góis pela disponibilidade e ajuda na realização dos ensaios DSC.

Aos técnicos dos Laboratórios de Difração de Raios X, Sr. Carlos Maia e Sedimentologia da FCTUC, Srª. Manuela Blanco, pelo cuidado que colocaram nos ensaios aí realizados.

À Joana e à Inês enquanto alunos do ISEP pelo inegável ajuda que prestaram ao participarem e colaborarem na preparação das amostras e realização de ensaios.

Aos familiares que sempre me apoiaram e prescindiram da minha presença não deixando que este projeto ficasse por concluir.



## Resumo

A utilização de adições pozolânicas na composição do cimento portland ou na sua substituição parcial no fabrico do betão encontra-se bastante generalizada e são conhecidos os efeitos benéficos de tais adições na resistência mecânica e durabilidade. No entanto, a utilização de metacaulino como adição pozolânica não é ainda muito utilizada, eventualmente pelo seu recente desenvolvimento e pela dificuldade em definir as características adequadas ao desempenho necessário.

Com este trabalho pretende-se investigar a relação entre matérias-primas argilosas de diferentes origens geográficas (Cervães, Coja e Catraia dos Poços) com a qualidade do produto resultante e a influência deste na resistência do betão contribuindo deste modo para o conhecimento sobre o potencial de utilização deste tipo de pozolanas.

O metacaulino é obtido por calcinação de argilas onde a caulinite seja um dos minerais predominantes, em condições de temperatura e tempo de exposição adequados à natureza da matéria-prima. Na prática obtém-se um novo produto onde a cristalinidade da caulinite é destruída pela perda da água constituinte, o que lhe permite adquirir propriedades pozolânicas que ao reagir com o hidróxido de cálcio resultante da hidratação do cimento, formam compostos com propriedades aglomerantes, estáveis e insolúveis, de matriz porosa fina que aumentam a resistência mecânica e dificultam a penetração dos agentes agressivos.

Ao hidróxido de cálcio é atribuída grande parte da responsabilidade, embora que indireta, pela degradação do betão.

Estes fenómenos são tanto mais rápidos quanto maior for a porosidade do betão, podendo a pozolana possuidora de uma elevada finura, contribuir para a diminuição da rede porosa, aumentando a resistência à carbonatação e à penetração de outros agentes agressivos.

As argilas utilizadas nesta investigação foram selecionadas a partir dos materiais existentes com separação por via húmida das granulometrias inferiores a 74  $\mu\text{m}$  e a 63  $\mu\text{m}$ , procurando simular um processo industrial simples que utilize o máximo de recurso mineral disponível.

Determinaram-se as propriedades físicas e químicas das matérias-primas e das argilas calcinadas produzidas em consonância com as principais características preconizadas pelas normas ASTM C-618 e NF P 18-513 e compararam-se os resultados obtidos com os limites de aceitação das referidas normas, dos quais se destacam a finura (percentagem de partículas superiores a 63  $\mu\text{m}$  e 45  $\mu\text{m}$ ), teor em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , índice de atividade, fixação do hidróxido de cálcio e resistência à compressão.

Depois de calcinadas, as argilas foram utilizadas na substituição parcial do cimento portland no fabrico de provetes de betão para determinação da sua influência e verificação da evolução da resistência mecânica do betão entre 3 e 180 dias.

Concluiu-se que, embora alguns dos resultados da avaliação da qualidade do produto não cumpram com os requisitos da norma NF P 18-513 e as matérias-primas utilizadas fossem constituídas por diversos minerais argilosos com diferente composição química, granulometria e temperatura necessária para a calcinação, é possível produzir um material pozolânico com qualidade que permite a respetiva utilização na substituição parcial do cimento portland no fabrico de betão, mantendo ou melhorando a sua resistência mecânica.

#### **Palavras-chave**

Argila calcinada, desidroxilação, metacaulino, pozolana, propriedades cimentícias, resistência à compressão do betão.

## **Abstract**

The utilization of pozzolanic additions in the composition of Portland cement or in partial replacement of the same in the manufacture of concrete is very widespread and is well known the beneficial effects of such additions in the mechanical strength and durability of the concrete. However, the utilization of metakaolin as pozzolan is not yet widely used, due to the most recent developments and the difficulty to achieve the appropriate characteristics for the required performance.

This work aims to investigate the relationship between clay materials of different geographical origins (Cervães, Coja e Catraia dos Poços) with the quality of the resulting product and the importance of this to the concrete strength thus contributing to the knowledge of the potential for using this type of pozzolan in partial replacement of Portland cement.

Metakaolin is obtained by calcination of kaolinitic clays where this is one of the predominant minerals, under appropriate temperature and exposure time according to the nature of the raw material. In practice a new product is obtained where the crystallinity of kaolinite are destroyed by loss of the constituent water, which allows it to acquire pozzolanic properties and react with calcium hydroxide produced during the hydration of the concrete, to form compounds with cement properties, stable, insoluble, with thin porous matrix, increasing the mechanical strength and undermine the penetration of the aggressive agents.

Calcium hydroxide is assigned as the major responsibility, although indirect, by degradation of the concrete.

This phenomenon is much faster with concrete of higher porosity, but the utilization of pozzolan with a high fineness contributes to the reduction of porous network, enhanced resistance to carbonation and penetration of other aggressive agents.

The clays used in this investigation were selected from existing materials with wet separation for particle sizes of less than 74  $\mu\text{m}$  and 63  $\mu\text{m}$ , trying to simulate a simple industrial process that uses the maximum mineral resource available.

The physical and chemical properties of raw materials were evaluated and calcined clays were produced in line with the main features recommended by ASTM C - 618 and NF P18 -513 and the results were compared with the limits of acceptance of the standards, among which are the fineness (percentage of particles larger than 63  $\mu\text{m}$  and 45  $\mu\text{m}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  content, activity index, fixation of calcium hydroxide and compressive strength.

After calcination, the clays were used in partial replacement of Portland cement in the manufacture of concrete specimens for evaluation and verifying the evolution of the compressive strength of concrete between 3 and 180 days.

It was concluded that, despite the fact that some of the quality results didn't comply with the features of NF P 18-513, and the raw materials used were composed of several clay minerals with different chemical compositions, particle size and the calcination temperature, it is possible to produce a pozzolanic material with quality which allows the use in partial replacement of Portland cement in the manufacture of concrete while maintaining or improving its compressive strength.

### **Keywords**

Calcined clay, dehydroxylation, metakaolin, pozzolan, cement properties, compressive strength of the concrete.

## Índice

1	Objetivo e estrutura do trabalho .....	1
1.1	Objetivo do trabalho .....	3
1.2	Metodologia.....	7
1.3	Organização do trabalho.....	8
2	Geomateriais. O que são e a importância da sua utilização na constituição do betão .....	11
2.1	Cimentos geopoliméricos e pozolanas.....	13
2.2	O metacaulino .....	17
2.3	A natureza da matéria-prima e a sua relação com a pozolanicidade do produto calcinado.....	20
2.4	Condições particulares de calcinação de argilas contendo ilite e montmorilonite .....	23
2.5	Hidratação do cimento portland .....	30
2.6	Requisitos de durabilidade do betão .....	32
2.7	Mecanismos que afetam a durabilidade do betão.....	33
2.8	Reação pozolânica e consumo de hidróxido de cálcio .....	36
2.9	Importância da utilização de argilas calcinadas para a durabilidade do betão...	39
2.9.1	Resistência à compressão do betão .....	41
3	Metodologia de estudo da matéria-prima.....	45
3.1	Enquadramento .....	47
3.2	Justificação para os ensaios utilizados .....	48
3.3	Técnicas de ensaio e objetivos a atingir .....	49
3.3.1	Dimensão das partículas.....	49
3.3.2	Análise mineralógica .....	50
3.3.3	Análise química quantitativa .....	51
3.3.4	Ensaio de comportamento térmico.....	53
3.3.5	Superfície específica e finura.....	56
3.3.6	Massa volúmica.....	57
3.3.7	Valor do azul-de-metileno ( $MB_f$ ) .....	58
3.3.8	Pozolanicidade .....	58
3.3.9	Índice de atividade .....	60
3.4	Resistência à compressão do betão .....	63
4	Caracterização das matérias-primas .....	65
4.1	Enquadramento geológico e origem da matéria-prima.....	67
4.1.1	Argila de Cervães .....	67
4.1.2	Argila de Coja .....	69
4.1.3	Argila de Catraia dos Poços.....	71

4.2	Análise Granulométrica da matéria-prima .....	74
4.2.1	Argila de Cervães .....	75
4.2.2	Argila de Coja .....	76
4.2.3	Argila de Catraia dos Poços.....	77
4.3	Análise mineralógica por difração de raios X.....	80
4.3.1	Argila de Cervães .....	80
4.3.2	Argila de Coja .....	81
4.3.3	Argila de Catraia dos Poços.....	83
4.4	Análise química quantitativa (espectrometria de fluorescência de raios X) .....	86
4.5	Temperatura e tempo de exposição para a calcinação da argila.....	88
4.5.1	Argila de Cervães .....	89
4.5.2	Argila de Coja .....	92
4.5.3	Argila de Catraia dos Poços.....	93
4.6	Perda de massa por calcinação.....	93
5	Propriedades dos produtos calcinados .....	95
5.1	Introdução .....	97
5.2	Análise granulométrica por difração de raios laser .....	99
5.2.1	Argila de Cervães .....	99
5.2.2	Argila de Coja .....	100
5.2.3	Argila de Catraia dos Poços.....	102
5.3	Análise mineralógica por espectrometria de difração de raios X.....	105
5.4	Superfície específica .....	105
5.4.1	Argila de Cervães .....	106
5.4.2	Argila de Coja .....	106
5.4.3	Argila de Catraia dos Poços.....	107
5.5	Massa volúmica .....	107
5.6	Análise química quantitativa (espectrometria de fluorescência de raios X) ....	108
5.7	Perda de massa ao fogo .....	109
5.8	Exigências químicas do metacaulino.....	109
5.8.1	Teor em sílica, alumínio e ferro .....	110
5.8.2	Teor em cloretos .....	110
5.8.3	Teor em sulfatos .....	111
5.8.4	Teor total de alcalinos expressos em equivalente Na <sub>2</sub> O .....	111
5.8.5	Teor em óxido de cálcio livre.....	112
5.8.6	Teor em óxido de magnésio .....	112
5.8.7	Valor do azul-de-metileno.....	113
6	Influência da incorporação da argila calcinada nas propriedades do betão.....	115
6.1	Avaliação das propriedades pozolânicas.....	117

6.1.1	Norma NP EN 196-5:2006 .....	117
6.1.2	Ensaio Chapelle modificado .....	119
6.1.3	Índice de atividade .....	120
6.2	Resistência à compressão .....	123
7	Discussão dos resultados .....	131
7.1	Considerações sobre as matérias-primas utilizadas.....	134
7.2	Considerações sobre a composição química. Teor de SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	136
7.3	Relação entre a composição química e a perda de massa. ....	138
7.4	Relação entre a granulometria e a superfície específica .....	138
7.5	Relação entre o valor do azul-de-metileno (MB <sub>f</sub> ), a granulometria e a constituição mineralógica .....	139
7.6	Relação entre a superfície específica e a pozolanicidade .....	140
7.7	Relação entre a pozolanicidade e índice de atividade com a percentagem de partículas <10 µm .....	141
7.8	Relação entre a composição química (teor de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) e a mineralogia, com o índice de atividade e a pozolanicidade .....	143
7.9	Relação entre o consumo de Ca(OH) <sub>2</sub> e o índice de atividade. ....	145
7.10	Relação entre o Índice de atividade e a resistência à compressão .....	146
7.11	Considerações relativas às propriedades do betão .....	147
7.12	Compatibilidade das características das argilas calcinadas com a norma ASTM C-618 .....	151
7.13	Compatibilidade das argilas calcinadas estudadas com a norma NF P18-513 .	152
8	Conclusões .....	155
9	Bibliografia .....	163
10	Normas e Especificações.....	175



## Índice de figuras

Figura 1: Imagem microscópica de uma amostra de caulino original (a) e com moagem .....	22
Figura 2: Estruturas e fórmulas da caulinite (a), ilite (b) e montmorilonite (c). .....	24
Figura 3: Curvas típicas do DTG. ....	26
Figura 4 - Efeito da temperatura de calcinação na superfície específica de argilas. ...	28
Figura 5: Consumo de hidróxido de cálcio no tempo e como esta reação afeta a resistência do betão.....	37
Figura 6: Efeito do metacaulino na quantidade de hidróxido de cálcio no betão.....	38
Figura 7: Efeito do metacaulino na resistência à compressão do betão. ....	42
Figura 8: Efeito do metacaulino na expansão por ação da reação alcalis-sílica e imersão em NaCl. ....	43
Figura 9: Equipamento para análise granulométrica por difração de raios laser.....	50
Figura 10: Equipamento Rheometric Scientific STA1500.....	55
Figura 11: Forno e exsiccador.....	56
Figura 12: Moinho de impacto .....	57
Figura 13: Esquema de montagem do equipamento do ensaio Chappelle modificado..	59
Figura 14: Equipamento utilizado para os ensaios do índice de atividade. ....	61
Figura 15: Ensaio à flexão. ....	61
Figura 16: Obtenção dos meios primas do ensaio à Flexão. ....	62
Figura 17: Ensaio à compressão. ....	62
Figura 18: Provetes desmoldados e identificados com a idade do teste.....	64
Figura 19: Equipamento para avaliar a resistência à compressão.....	64
Figura 20: Pormenor geológico do local da pedreira de Cervães. ....	67
Figura 21: Pedreira de Cervães. ....	69
Figura 22: Extrato da carta geológica da região de Coja e Catraia dos Poços. ....	70
Figura 23: Frente de exploração da argila de Coja para produção de areia siliciosa. .	71
Figura 24: Contacto entre a arcose e a cobertura de cascalheira em Catraia dos Poços. ....	72
Figura 25: Corte geológico do depósito da Catraia dos Poços. ....	73
Figura 26: Frente disponível para colheita da amostra no nível superior de Catraia dos Poços (CPS).....	73
Figura 27: Pormenor da frente disponível para colheita da amostra no nível inferior de Catraia dos Poços (CPI).....	74



## Índice de tabelas

Tabela 1: Resistência à compressão de betão com cimento e ilite. ....	27
Tabela 2: Efeito da calcinação em diferentes propriedades físicas da argila. ....	29
Tabela 3: Abreviações e óxidos compostos do clínquer. ....	30
Tabela 4: Reatividade de pozolanas avaliada pelo teste Chapelle. ....	39
Tabela 5: Composição química e mineralógica das amostras estudadas. ....	41
Tabela 6: Composição da argamassa para determinação do índice de atividade. ....	60
Tabela 7: Composição utilizada no fabrico do betão dos cubos de ensaio. ....	63
Tabela 8: Percentagem de partículas nas frações CER-63 e CER-74. ....	75
Tabela 9: Percentagem de partículas nas frações COJ-63 e COJ-74. ....	76
Tabela 10: Percentagem de partículas nas frações CPI-63 e CPI-74. ....	78
Tabela 11: Percentagem de partículas nas frações CPS-63 e CPS-74. ....	78
Tabela 12: Parâmetros granulométricos das frações ensaiadas. ....	79
Tabela 13: Composição química quantitativa das frações 74 µm. ....	86
Tabela 14: Composição química quantitativa das frações 63 µm. ....	87
Tabela 15: Composição química da argila de Catraia dos Poços. Valores médios e perda ao rubro. ....	88
Tabela 16: Valores da perda de massa por calcinação. ....	94
Tabela 17: Exigências físicas das normas ASTM C-618 e NF P18-513. ....	98
Tabela 18: Exigências químicas das normas ASTM C-618 e NF P18-513. ....	99
Tabela 19: Percentagem de partículas nas frações CER-74 C e CER-63 C. ....	100
Tabela 20: Percentagem de partículas nas frações COJ-74 C e COJ-63 C. ....	101
Tabela 21: Percentagem de partículas nas frações CPS-74 C e CPS-63 C. ....	102
Tabela 22: Percentagem de partículas nas frações CPI-74 C e CPI-63 C. ....	103
Tabela 23: Conformidade dos parâmetros granulométricos das frações ensaiadas com as normas utilizadas. ....	104
Tabela 24: Relação entre a percentagem de partículas <10 µm, o D <sub>50</sub> e a superfície específica. ....	107
Tabela 25: Massa volúmica. ....	108
Tabela 26: Composição das frações 74 µm (%). ....	108
Tabela 27: Composição das frações 63 µm (%). ....	109
Tabela 28: Valores da perda de massa ao fogo. ....	109
Tabela 29: Massa da SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	110
Tabela 30: Teor em cloretos. ....	111
Tabela 31: Teor em sulfatos (SO <sub>3</sub> ). ....	111
Tabela 32: Teor em alcalinos totais. ....	112
Tabela 33: Teor em óxido de cálcio livre. ....	112
Tabela 34: Teor em óxido de magnésio. ....	113

Tabela 35: Valor do azul-de-metileno ( $MB_f$ ) para as frações em estudo. ....	113
Tabela 36: Resultado do ensaio de pozolanicidade pela norma NP EN 196-5:2006. .	117
Tabela 37: Resultados do ensaio Chapelle modificado. ....	119
Tabela 38: Composição da argamassa do índice de atividade. ....	121
Tabela 39: Resistência à flexão, à compressão e índice de atividade (CEM II/B-L 32,5N).....	121
Tabela 40: Resistência à flexão e compressão e índice de atividade (CEM II/B-L 32,5N).....	121
Tabela 41: Resistência à flexão, à compressão e índice de atividade (CEM I 42,5R).	122
Tabela 42: Comparação da RC de betão com 20% de substituição do cimento por argila calcinada com o índice de atividade mínimo de acordo com ASTM C-618. ....	123
Tabela 43: Resultados da resistência à compressão na fração CER-63 C. ....	123
Tabela 44: Resultados da resistência à compressão na fração COJ-63 C. ....	125
Tabela 45: Resultados da resistência à compressão na fração CPS-63 C. ....	126
Tabela 46: Resultados da resistência à compressão na fração CPI-63 C. ....	127
Tabela 47: Resultados da resistência à compressão da fração CPI-63 C com cimento CEM II/B-L 32,5N. ....	128
Tabela 48: Composição química – Adequabilidade às exigências das normas. ....	136
Tabela 49: Composição química ( $SiO_2$ e $Al_2O_3$ ) de amostras de argila calcinada. ....	137
Tabela 50: Relação do teor $SiO_2 + Al_2O_3$ com a perda de massa. ....	138
Tabela 51: Relação entre a granulometria e a superfície específica. ....	139
Tabela 52: Relação entre a granulometria ( $10\mu m$ ) e o $MB_f$ . ....	140
Tabela 53: Relação entre a superfície específica e a pozolanicidade. ....	141
Tabela 54: Relação entre a mineralogia, composição química e o consumo de $Ca(OH)_2$ . .....	144
Tabela 55: Relação entre o consumo de $Ca(OH)_2$ e o índice de atividade. ....	146
Tabela 56: Relação entre o índice de atividade e a resistência à compressão. ....	147
Tabela 57: Percentagem da resistência à compressão das frações estudadas em relação à do provete padrão. ....	148
Tabela 58: Compatibilidade das argilas calcinadas CER e COJ com a norma ASTM C- 618. ....	151
Tabela 59: Compatibilidade das argilas calcinadas CPS e CPI com a norma ASTM C- 618. ....	152
Tabela 60: Compatibilidade das argilas calcinadas CER e COJ com a norma NF P18- 513. ....	153
Tabela 61: Compatibilidade das argilas calcinadas CPS e CPI com a norma NF P18- 513. ....	154

## Índice de Gráficos

Gráfico 1: Gráfico de interpretação da pozolanicidade dos cimentos (norma NP EN 196-5:2006).....	59
Gráfico 2: Resultado da análise granulométrica por DRL das frações CER-63 e CER-74. ....	75
Gráfico 3: Resultado da análise granulométrica por DRL das frações COJ-63 e COJ-74. ....	76
Gráfico 4: Resultado da análise granulométrica por DRL das frações de Catraia dos Poços CPI-63 e CPI-74. ....	78
Gráfico 5: Resultado da análise granulométrica das frações de Catraia dos Poços CPS-63 e CPS-74. ....	79
Gráfico 6: Minerais identificados na fração CER-74 pelo método da amostra em pó. .	80
Gráfico 7: Minerais identificados na fração CER-74 pelo método da lâmina sedimentada,.....	81
Gráfico 8: Minerais identificados na fração COJ-74 pelo método da amostra total em pó. ....	82
Gráfico 9: Sobreposição das curvas de identificação dos minerais na fração COJ-74 pelo método da lâmina sedimentada tratada com glicol e aquecida a 550 °C.....	82
Gráfico 10: Minerais identificados nas frações CPS-74 e CPI-74 pelo método da amostra total em pó. ....	83
Gráfico 11: Minerais identificados nas frações CPS-74 pelo método da lâmina sedimentada.....	84
Gráfico 12: Minerais identificados na fração CPI-74 pelo método da lâmina sedimentada.....	84
Gráfico 13: Gráfico conjunto com os minerais identificados nas diferentes frações 6385	
Gráfico 14: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra CER-74.....	89
Gráfico 15: Resultado do ensaio DSC/TG da fração CER-74 C 650. ....	90
Gráfico 16: Resultado do ensaio DSC/TG da fração CER-74 C 750. ....	91
Gráfico 17: Minerais identificados nas frações CER-74 C-650 e CER-74 C-750 .....	91
Gráfico 18: Resultado do ensaio DSC da fração COJ-63.....	92
Gráfico 19: Resultado do ensaio DSC das frações CPS-63 e CPI-63.....	93
Gráfico 20: Resultado da análise granulométrica por DRL das frações CER-74 C e CER-63 C. ....	100
Gráfico 21: Resultado da análise granulométrica por DRL das frações COJ-74 C e COJ-63 C. ....	101
Gráfico 22: Resultado da análise granulométrica por DRL das frações CPS-74 C e CPS-63 C. ....	102

Gráfico 23: Resultado da análise granulométrica por DRL para a fração CPI-74 C e CPI-63.....	103
Gráfico 24: Gráfico conjunto de DRX com os minerais identificados nas diferentes frações 63 C.....	105
Gráfico 25: Diagrama para a determinação da pozolanicidade para a fração CER-74 C. ....	118
Gráfico 26: Diagrama para a determinação da pozolanicidade da fração COJ-74 C. .	118
Gráfico 27: Diagrama para a determinação da pozolanicidade da fração CPI-74 C...	119
Gráfico 28: Evolução da resistência à compressão com a idade da fração CER-63 C. ....	124
Gráfico 29: Evolução da resistência à compressão com a idade da fração COJ-63 C.	125
Gráfico 30: Evolução da resistência à compressão com a idade da fração CPS-63 C.	126
Gráfico 31: Evolução da resistência à compressão com a idade da fração CPI-63 C.	127
Gráfico 32: Evolução da resistência à compressão com a idade da fração CPI-63 C.	129
Gráfico 33: Correlação entre a pozolanicidade e percentagem de partículas <10 µm. ....	141
Gráfico 34: Correlação entre o índice de atividade e a percentagem de partículas <10 µm.....	142
Gráfico 35: Correlação entre o índice de atividade e a percentagem de SiO <sub>2</sub> . ....	142
Gráfico 36: Correlação entre o índice de atividade e a percentagem de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	143
Gráfico 37: Correlação entre a percentagem de SiO <sub>2</sub> e a percentagem de partículas <10 µm. ....	145
Gráfico 38: Correlação entre a pozolanicidade e a percentagem de SiO <sub>2</sub> .....	145
Gráfico 39: Percentagem da resistência à compressão das frações estudadas em relação à do provete padrão. ....	149
Gráfico 40: Evolução do consumo de Ca(OH) <sub>2</sub> até aos 28 dias. ....	150

## Índice de equações

Equação 1 .....	18
Equação 2 .....	36



## Lista de abreviaturas

AC – Argila calcinada

Al – Plagioclase (albite)

B - Biotite

BET – Brunnauer, Emmett y Teller

C - Caulinite

CEM I 42,5R – Cimento portland com  $\geq 95$  % de clínquer

CEM II/B-L 32,5N – Cimento portland de calcário ( $21\% \leq \text{calcário} \leq 35\%$ )

CER-74 - Fração de Cervães  $<74 \mu\text{m}$

CER-74 C 650 - Fração de Cervães  $74 \mu\text{m}$  calcinada a  $650^\circ\text{C}$

CER-74 C 750 - Fração de Cervães  $<74 \mu\text{m}$  calcinada a  $750^\circ\text{C}$

CER-74 C - Fração de Cervães  $<74 \mu\text{m}$  calcinada a  $750^\circ\text{C}$

CER-63 C – Fração de Cervães  $<63 \mu\text{m}$  calcinada a  $750^\circ\text{C}$

Cl - Clorite

COJ-74 – Fração de Coja  $<74 \mu\text{m}$

COJ-74 C - Fração de Coja  $<74 \mu\text{m}$  calcinada a  $750^\circ\text{C}$

COJ-63 - Fração de Coja  $<63 \mu\text{m}$

COJ-63 C - Fração de Coja  $<63 \mu\text{m}$  calcinada a  $750^\circ\text{C}$

CPS-74 - Fração de Catraia dos Poços superior  $<74 \mu\text{m}$

CPS-74 C - Fração de Catraia dos Poços superior  $<74 \mu\text{m}$  calcinada a  $750^\circ\text{C}$

CPS-63 - Fração de Catraia dos Poços superior  $<63 \mu\text{m}$

CPS-63 C - Fração de Catraia dos Poços superior  $<63 \mu\text{m}$  calcinada a  $750^\circ\text{C}$

CPI-74 - Fração de Catraia dos Poços inferior  $<74 \mu\text{m}$

CPI-74 C - Fração de Catraia dos Poços inferior  $<74 \mu\text{m}$  calcinada a  $750^\circ\text{C}$

CPI-63 - Fração de Catraia dos Poços inferior  $<63 \mu\text{m}$

CPI-63 C - Fração de Catraia dos Poços inferior  $<63 \mu\text{m}$  calcinada a  $750^\circ\text{C}$

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

CTCV – Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

DTA - *Differential Thermal Analyzer*

DRL – Difração de raios laser

d - Dia

EAA – Espectrofotometria de absorção atômica (Chama)

DRX – Espectrometria de difração de raios X

EM – Elementos menores

FRX – Espectrometria de fluorescência de raios X

EFRXP – Espectrometria de fluorescência de raios X (portátil)

F – Feldspato potássico (K)

IL - Ilite

IGM – Instituto Geológico e Mineiro (atual LNEG)

IPN – Instituto Pedro Nunes

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

LGMC (ISEP) – Laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção do ISEP

LSDCTUC - Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra

LEDAP – Laboratório de Energética e Detónica

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil

M – Montmorilonite

ND – Não determinado

P – Plagioclase

PR – Perda ao rubro

PSD – *Particle size distribution*

Q - Quartzo

RC – Resistência à compressão

TG – Termogravimetria

VD – Valor declarado

# **1 Objetivo e estrutura do trabalho**



## 1.1 Objetivo do trabalho

O cimento portland tem sido, desde a sua invenção em 1824, o ligante privilegiado para o fabrico de betão, um dos materiais de construção mais utilizado pelo homem e decisivo no desenvolvimento de infraestruturas essenciais.

De acordo com o *International Cement Review* (Armstrong, 2012), a produção mundial de cimento em 2011 encontra-se próximo dos 3,5 biliões de toneladas anuais, dos quais apenas 4 % da produção é transacionada no mercado global, o que significa que o cimento continua a ser um produto utilizado essencialmente próximo dos locais de produção.

A matéria-prima principal para o fabrico do cimento são rochas ricas em carbonato de cálcio, silicatos de alumínio e óxidos de ferro, que por serem materiais abundantes na natureza, permitiram a instalação desta indústria próximo dos locais de consumo, ou em regiões com meios de transporte de baixo custo que possibilitam a sua distribuição rápida e eficiente.

A elevada popularidade do betão fabricado com o cimento portland deve-se à versatilidade conseguida com as diferentes características obtidas pelas variadas e engenhosas composições desenvolvidas nas últimas décadas, o que permitiu inúmeras e distintas aplicações nas mais complexas e exigentes obras de engenharia.

Graças à trabalhabilidade e moldabilidade no estado fresco, durabilidade e resistência a cargas quando endurecido e mais resistente ao fogo que outros materiais de construção, o betão à base do cimento portland rapidamente substituiu os ligantes da antiguidade.

Contudo, ao conhecermos melhor o produto, a vida útil de cada composição e o seu comportamento ao longo dos anos, verifica-se a necessidade de melhorar a sua qualidade com a introdução de adições que melhorem o processo de aplicação, a resistência e a durabilidade.

Por outro lado, na medida em que vão diminuindo as matérias-primas locais para o fabrico do cimento e o custo de produção aumenta pelo valor da energia ou da tecnologia e pelas compensações utilizadas para controlo ambiental, coloca-se a possibilidade da sua substituição, ainda que parcial, sem comprometer e se possível melhorando, a qualidade do betão nas suas mais diversas formas de utilização.

O aquecimento global é atribuído em grande parte às emissões para a atmosfera dos chamados gases com efeito de estufa, com o principal destaque para o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sendo a indústria de produção do cimento responsável por cerca de 5 % das emissões mundiais (Rubenstein, 2012) com a produção de uma tonelada de cimento a gerar aproximadamente 0,652 t de CO<sub>2</sub> (WBCSD, 2012).

O cimento, embora sendo um consumidor intensivo de energia e recursos naturais com impactos regionais e globais, é um dos produtos mais utilizados pelo homem com um consumo médio anual superior a 450 kg *per capita*, (WBCSD, 2012) adquirindo uma importância relevante no fabrico de betão já que este, pela sua resistência, possibilita a proteção dos cidadãos, animais e materiais com a construção de estruturas capazes de resistirem a temperaturas extremas, inundações, erosão costeira e estabilidade de solos, curiosamente fenómenos cujas causas são em grande parte atribuídas ao aquecimento global, do qual a indústria do cimento é uma das maiores responsáveis.

A Comissão Europeia para a Empresa e Indústria entende que a produção do cimento, através da adoção das melhores tecnologias disponíveis, pode desempenhar um papel muito significativo na redução do consumo de energia e impacto ambiental, pelo facto de poder utilizar resíduos selecionados de outras indústrias como materiais alternativos ou combustível, evitando deste modo o consumo das matérias-primas e a criação de soluções de deposição.

Sendo a indústria cimenteira uma grande consumidora de energia e emissão de CO<sub>2</sub> em resultado do processo de transformação dos minerais, a motivação para a sua redução é muito elevada e coloca a indústria sob várias diretivas relativas a emissões para a atmosfera, controlo integrado de prevenção de poluição, processamento de resíduos, incineração de resíduos e REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) (European Commission, 2012).

Para além da emissão de CO<sub>2</sub> a indústria cimenteira é ainda responsável pela emissão de óxidos de azoto, dióxido de enxofre e poeira, sendo o seu controlo e redução conseguido com a introdução de tecnologias que contribuem para o aumento do custo de produção.

Muito embora se assista nos últimos anos à procura de soluções para a redução das referidas emissões, a produção de cimento portland ainda não é possível sem a emissão de CO<sub>2</sub> resultante da descarbonização do calcário (CaCO<sub>3</sub>) quando incinerado à temperatura próxima dos 1450 °C. Os métodos para redução das emissões de CO<sub>2</sub> têm incluído a substituição parcial dos combustíveis fósseis, utilização de tecnologias de produção mais eficientes ou utilização de composições de cimento utilizando materiais cimentícios alternativos. A utilização de cimentos compostos com substituição do cimento portland por materiais cimentícios poderá traduzir-se numa redução de 20 % na emissão de CO<sub>2</sub> (Rubenstein, 2012).

Com o atual nível de desenvolvimento da indústria cimenteira a redução da produção de dióxido de enxofre não é fácil ou rapidamente melhorável, já que, segundo Rubenstein (2012) citando Ba-Shammakh et al. 2008, a redução de 20 % das emissões de CO<sub>2</sub> da indústria cimenteira, tem um aumento de custo de produção de

17,4 % podendo este valor ser de 55 % se procurarmos reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> em 50 %.

Desde há muito que a comunidade científica e a indústria têm desenvolvido trabalhos de pesquisa das propriedades e processo de produção de ligantes alternativos, existindo inúmeras publicações sobre o tema e uma vasta experiência na utilização de alguns desses produtos com reconhecidas vantagens para a qualidade do betão. Geralmente são produtos de elevada qualidade, nem sempre os mais económicos, não resultando daí uma substituição sistemática do cimento, mas apenas uma adição quando se pretende melhorar o desempenho do betão em obras com exigência de qualidade elevada.

Existe uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados como pozolana. Alguns já estão a ser utilizados comercialmente como seja o caso das cinzas volantes, as escórias e o fumo de sílica no fabrico de cimentos compostos para melhorar propriedades ou como adições para redução de custo.

Os cimentos compostos são muito utilizados num grande número de países, mas a sua composição é variável com a disponibilidade dos subprodutos pozolânicos em cada região. Na Europa, por exemplo, a pozolana natural é utilizada na Espanha, Grécia e Itália, enquanto na Holanda, Bélgica, Noruega, Islândia e França é comum utilizar-se o fumo de sílica (John & Ding, 2007).

É neste contexto que surgem os materiais alternativos utilizados como adições, de que é exemplo o metacaulino, que não sendo ainda um produto de utilização corrente como material cimentício, poderá ver a sua posição alterar-se com a consciencialização global para o consumo de produtos mais amigos do ambiente.

A introdução de um material do tipo metacaulino na substituição parcial do cimento portland para o fabrico de betão apresenta, importantes vantagens técnicas, económicas e ambientais (Sabir & Wild, 2001, Torgal & Jalali, 2006, Samet et al., 2007, Agredo et al., 2008, Tafraoui et al., 2009, Badogiannis & Tsvivilis, 2009):

- Aumento da durabilidade do betão fundamentalmente pela fixação do hidróxido de cálcio produzido na fase de hidratação responsável pela carbonatação;
- Aumento da resistência final do betão pelo melhor preenchimento dos vazios na constituição da pasta principalmente quando se utilizam materiais de reduzida dimensão e elevada superfície específica;
- Diminuição da quantidade de ligante tradicional a utilizar no caso de se pretender manter uma determinada resistência mecânica;
- Potencial utilização de subprodutos de produção industrial (minas, pedreiras, indústria do papel) e diminuição do consumo de matérias-primas;

- Diminuição dos impactes ambientais gerados na produção do cimento pois esta exige uma maior temperatura, com maior consumo de energia e maior libertação de CO<sub>2</sub> quando comparado com os materiais do tipo metacaulino;
- Diminuição do custo de produção do betão não só pela utilização de menor quantidade de cimento portland, mas também pela substituição deste por produtos mais económicos.

Weil, Drombrowski e Buchwald (2009) referem que a utilização de geopolímeros na composição do betão pode ser otimizada em termos ambientais com a utilização de subprodutos industriais. Embora esta otimização seja recomendada, na prática existem problemas técnicos que podem prejudicar o desempenho do produto. Os subprodutos industriais têm uma composição química muito irregular quando comparados com as matérias-primas originais, pelo que os produtos daí resultantes poderão não ser de fácil utilização pela indústria. Além disso, geralmente, os subprodutos só estão disponíveis em determinadas regiões, o que não permite criar regras de utilização globais e quando disponíveis numa determinada região, podem inibir a utilização de novas técnicas e produtos alternativos.

Em Portugal são conhecidos os problemas de controlo e armazenagem dos subprodutos resultantes da produção de areia em depósitos aluvionares ou em pedreiras de granito com elevada caulinização superficial. A maior parte destes subprodutos são minerais argilosos com relevante percentagem de caulino, onde se pensa que exista potencial para aproveitamento como material cimentício.

Existem ainda importantes depósitos de minerais argilosos no país que pela sua composição física e química, não têm despertado o interesse da indústria cerâmica e do papel para o seu aproveitamento.

Foi neste contexto que surgiu o desafio de estudar uma matéria-prima que fosse capaz de entrar na composição do betão em substituição parcial do ligante tradicional, de fácil acesso sob o ponto de vista da produção, mais barata que os atuais metacaulinos comerciais e com melhor desempenho ambiental, não só pelo menor consumo de energia e menor produção de gases de efeito de estufa na sua produção, mas também, porque em alguns casos, é possível o aproveitamento de subprodutos industriais de razoável qualidade e disponibilidade.

As normas europeias e regulamentos disponíveis, embora considerem as adições pozolânicas, são na sua maioria omissos quanto à incorporação de metacaulino na composição do betão. A aprovação da norma NF P 18-513, *Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons – Définitions, spécification, critères de conformité*, poderá abrir o caminho para uma norma de âmbito europeu regulamentando a utilização do produto.

Esta falta de regulamentação poderá ser uma das razões pela qual o metacaulino não é utilizado regularmente na composição do betão, mas existirão certamente outras razões como o elevado preço do metacaulino quando comparado com outros produtos tais como as cinzas volantes, a relativa juventude deste produto ou a heterogeneidade da qualidade das matérias-primas e dos padrões de qualidade diferenciados daí resultantes.

Neste trabalho, tomou-se como ponto de partida a necessidade de procurar uma matéria-prima capaz de produzir um material pozolânico do tipo metacaulino em condições económicas vantajosas e de fácil utilização, estudar as condições de produção e avaliar o resultado da introdução do referido produto na substituição parcial do ligante do betão. Paralelamente foram estudadas origens alternativas de produtos de constituição essencialmente argilosa resultantes da produção de agregados, mas que por se encontrarem disponíveis, de fácil acesso e baixo custo, poderiam, caso obtivessem as propriedades necessárias após seleção e tratamento térmico, representar uma alternativa válida para algumas aplicações.

## **1.2 Metodologia**

Este estudo foi conduzido de modo a compreender e determinar as condições de calcinação de materiais argilosos com diferentes origens para a produção de materiais cimentícios do tipo metacaulino.

Entre os diferentes materiais argilosos disponíveis para estudo encontravam-se os subprodutos da lavagem de areia em pedreiras graníticas da região de Cervães (Vila Verde - Braga) ou em depósitos aluvionares de Coja. Existia ainda a possibilidade de estudar depósitos de minerais argilosos tendo a preferência recaído sobre o depósito de Catraia dos Poços, por ser um depósito mineral disponível para exploração e sobre o qual já existem estudos técnicos e de avaliação da qualidade do produto.

Uma vez recolhidos e seleccionados os materiais argilosos a utilizar, foram efetuados ensaios de caracterização da matéria-prima que permitiram conhecer a sua composição química e características físicas.

Na fase seguinte avaliaram-se as condições de desidroxilação, as características físicas e químicas do novo produto e a sua pozolanicidade.

Finalmente foram realizados ensaios de avaliação do comportamento do betão onde o cimento portland foi parcialmente substituído por quantidades variáveis de material pozolânico obtido por calcinação da matéria-prima argilosa.

Os materiais argilosos utilizados neste trabalho são compostos essencialmente por caulinite, illite e montmorilonite, variando a percentagem de cada uma delas em função do local de recolha da amostra utilizada no estudo.

As significativas diferenças de estrutura e composição das matérias-primas são determinantes para as condições de desidroxilação e obtenção de propriedades pozolânicas do produto calcinado.

### **1.3 Organização do trabalho**

Este estudo foi dividido em oito capítulos procurando-se apresentar a informação recolhida e os resultados do estudo de forma organizada e de fácil compreensão.

**Capítulo 1 – Objetivo e estrutura do trabalho** – Neste capítulo define-se a estrutura descritiva, apresenta-se a fundamentação e a metodologia do trabalho a realizar.

**Capítulo 2 – Geomateriais. O que são e a importância da sua utilização na constituição do betão** - Descrição do estado atual de conhecimento dos ligantes geopoliméricos e do seu potencial para utilização como material cimentício. Compreensão das reações de hidratação do cimento portland e dos fatores que afetam a durabilidade do betão. Descrição dos mecanismos que regem a obtenção das propriedades pozolânicas pelas argilas calcinadas bem como o seu contributo para a durabilidade do betão.

**Capítulo 3 – Metodologia de estudo da matéria-prima** – Definição dos ensaios e objetivos a atingir no conhecimento das características das matérias-primas e estudos das suas propriedades físicas e químicas com a realização de ensaios definidos na metodologia de estudo.

**Capítulo 4 – Caracterização das matérias-primas** – Estudos das propriedades física e químicas das matérias-primas utilizadas com a realização de ensaios definidos na metodologia em estudo.

**Capítulo 5 – Propriedades dos produtos calcinados** – Avaliação das propriedades física e químicas dos produtos após tratamento térmico, que se julgam com interesse para a definição da sua adequabilidade na substituição parcial do cimento portland nas

pastas de argamassa e betão. Comparação dos resultados com normas de referência para este tipo de adições.

**Capítulo 6 – Influência da incorporação da argila calcinada nas propriedades do betão** – Avaliação do comportamento do betão fabricado com adição de argila calcinada em substituição parcial do cimento portland. Comparação dos resultados com normas e referência para este tipo de adições.

**Capítulo 7 – Discussão dos resultados** – Avaliam-se e comentam-se os resultados obtidos em comparação com as normas de referência utilizadas e sugerem-se procedimentos relativos ao processo de fabrico.

**Capítulo 8 – Conclusões** – Resumem-se as principais incidências técnicas encontradas no decorrer do estudo e a aplicabilidade de argilas calcinadas no fabrico do betão em substituição do cimento portland e recomendações para trabalhos futuros na mesma temática.



## **2 Geomateriais. O que são e a importância da sua utilização na constituição do betão**



## 2.1 Cimentos geopoliméricos e pozolanas

O termo "geopolímero" (polímeros minerais resultantes de geosíntese) foi introduzido por Joseph Davidovits na década de 70 do séc. XX para definir materiais sólidos de base caulínica sintetizados pela reação de um alumino-silicato em pó com uma solução alcalina. Este produto estava naquela data a ser desenvolvido em resposta à necessidade de encontrar materiais inorgânicos resistentes ao fogo (Provis & Deventer, 2009) e não propriamente para substituir o ligante tradicional cimento portland na composição do betão.

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

Geopolímero, materiais cimentícios, meta-argila ou metacaulino, são igualmente algumas das designações correntemente utilizadas para definir produtos obtidos com argilas, que depois de calcinadas sob determinadas condições, adquirem propriedades pozolânicas. Apesar desta variedade de nomenclaturas, todos estes termos descrevem materiais sintetizados pelo mesmo processo térmico (Duxon et al., 2007).

A síntese dos materiais de construção por reação alcalina de um produto sólido foi demonstrada por Purdon em 1940 com a utilização de cinzas volantes ricas em cálcio (Provis & Deventer, 2009).

Na década de 50 do século XX, no Instituto de Engenharia Civil de Kiev, na Ucrânia, Viktor Glukhovsky na procura de cimentos alternativos devido à baixa produção de cimento portland naquela data, estudou a ativação alcalina de escórias, tendo identificado os produtos de hidratação como sendo compostos por silicato de cálcio hidratado e alumino-silicato de cálcio e sódio hidratados (Torgal et al., 2008) que designou por "solo-cimento".

Glukhovsky foi o primeiro investigador a sugerir que, o modelo de transformação de cinzas vulcânicas em zeólitos durante o processo de formação de rochas sedimentares a baixa pressão e temperatura, poderia ser utilizado para a produção de materiais cimentícios (Komnitsas & Zaharaki, 2007).

Os zeólitos são minerais cristalinos naturais, compostos por alumino-silicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos (Virta, 2001), formadas essencialmente quando as cinzas vulcânicas se depositaram em ambientes lacustres alcalinos ou quando as camadas de cinza foram percoladas pela água.

As investigações de Glukhovsky incidiram ainda na natureza química dos cimentos antigos, procurando perceber a razão do seu excelente comportamento e encontrar o

fator ou fatores de tão elevada estabilidade (Pinto, 2004, Davidovits, 2008, Torgal et al., 2008).

Ao estudar os cimentos antigos Glukhovsky detetou fases cristalinas de geles de silicatos cálcicos de estrutura semelhante à que ocorre no cimento portland e a presença da analcite (zeólito), um alumino-silicato de sódio hidratado, a quem se atribui a responsabilidade pela resistência ao desgaste das argamassas e betões antigos e que poderá representar até cerca de 41 % da sua matriz cimentícia (Pinto, 2004).

Como os zeólitos encontrados nos cimentos antigos apresentavam um carácter amorfo concluiu-se que se tratava de um produto final estável não tendo sido utilizados como matéria-prima na obtenção dos cimentos, em que se apresentariam como materiais cristalinos, mas apenas o resultado final de um processo reativo diferente do que se verifica no cimento portland e que envolve alumino-silicatos, cal e outros materiais em meio alcalino (Pinto, 2004).

Davidovits formulou num congresso de egiptologia em 1979 a hipótese das pirâmides do Egito terem sido construídas há 4.500 anos com blocos moldados contendo geopolímeros (Geopolymer-Institute, 1996).

Apesar da controvérsia gerada quanto à química envolvida poder ser comparável à atual geopolimerização, não restam dúvidas que estamos perante blocos rochosos sintéticos (Provis & Deventer, 2009), tendo investigações químicas e mineralógicas posteriores, constatado que num mesmo bloco se encontravam fragmentos de rocha de diferente proveniência unidos por um ligante artificial.

Também Torgal et al., 2008, citando Malinowsky (1991) referem o resultado da investigação realizada em construções antigas reparadas com cimento portland normal, tendo notado que a reparação se desintegrou passados 10 anos, mostrando a sua baixa durabilidade quando comparado com os cimentos antigos.

Os ligantes geopoliméricos com origem no metacaulino apresentam uma série de vantagens quando comparados com o cimento portland (Davidovits, 2008):

- Redução da emissão de CO<sub>2</sub> até 6 vezes;
- Resistência mecânica mais elevada;
- Baixa condutividade térmica;
- Capacidade de imobilizar metais pesados;
- Resistência a altas temperaturas;
- Resistente ao ataque químico;
- Imune à reação alcali-sílica.

No entanto, apesar de terem passado várias décadas desde o início do seu desenvolvimento, a indústria de geopolímeros enfrenta ainda a necessidade de

divulgação do conhecimento relativo ao desenvolvimento do produto e à sua capacidade de desenvolver propriedades que possibilitem aplicação industrial a baixo custo.

Alguns investigadores (Duxson et al., 2007, Weil et al., 2009) expressaram a sua opinião relativamente à dificuldade da utilização mais generalizada dos geopolímeros na indústria cimenteira tendo apontado entre outras as seguintes razões:

- A utilização do geopolímero, não sendo um problema, precisa de ser enquadrado nas atuais normas reguladoras dos materiais cimentícios;
- Falta de nomenclatura uniforme para definir os geopolímeros inorgânicos face à grande variedade da composição química que podem apresentar;
- Os geopolímeros com origem em materiais secundários possuem uma composição química variável quando comparados com as matérias-primas;
- Os materiais com potencial pozolânico, especialmente os que possuem a composição química desejada, só estão disponíveis em algumas regiões;
- Falta de histórico sobre resultados da durabilidade por ser uma tecnologia recente;
- Posição conservativa e compreensiva da indústria face à introdução de novos produtos.

O sucesso dos geopolímeros dependerá por isso da capacidade em demonstrar que as propriedades resultantes da sua utilização terão uma longevidade que permita a substituição dos ligantes tradicionais. Com a procura crescente por materiais de construção produzidos com baixa emissão de CO<sub>2</sub>, o cimento geopolimérico pode ser largamente utilizado em substituição do cimento portland se forem encontradas soluções relativas à especificação do produto e adequadas à matéria-prima de origem. Pelo contrário, a utilização de adições pozolânicas no fabrico de betão tem observado um importante interesse e desenvolvimento recente. Originalmente o termo pozolana estava associado às cinzas de origem vulcânica e terras calcinadas que reagem com a cal à temperatura ambiente quando na presença de água. Entretanto o termo estendeu-se a todos os alumino-silicatos que finamente divididos e na presença da água reagem com o hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades cimentícias (Sabir & Wild, 2001).

O *American Concrete Institute* define pozolana como um material silicioso ou sílico-aluminoso, que possui reduzidas ou nenhuma propriedades cimentícias, mas que quando finamente moído e na presença de água, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente dando origem a compostos com propriedades cimentícias (Farzam, 2000).

De acordo com a ASTM C-618 (2003), *Standard specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for use in Concrete*, as pozolanas podem ser naturais (por exemplo, cinzas vulcânicas, argilas ou xistos) ou artificiais (por exemplo, cinzas volantes escórias alto-forno, micro sílica).

Atualmente a indústria cimenteira disponibiliza composições de cimento com pozolanas naturais ou artificiais, que para além dos benefícios técnicos, possibilita a redução dos problemas ambientais relacionados com o uso do cimento portland como ligante do betão, sobretudo com a redução no consumo de energia utilizada na calcinação e na redução da emissão de gases intensificadores do efeito de estufa, emitidos para a atmosfera durante a produção.

A aplicação das pozolanas em substituição parcial do cimento portland é possível devido à presença da sílica amorfa na sua constituição química, fase ativa que em contacto com a água e à temperatura ambiente reage com o hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento portland para formar silicatos de cálcio hidratados (Massazza, 1993).

Já em 1920 as pozolanas naturais eram utilizadas nos Estados Unidos na construção de barragens e outras infraestruturas de betão por se reconhecer a melhor resistência ao ataque pelos sulfatos e o menor calor de hidratação (Tilkalsky & Huffman, 2001).

A quantidade de pozolanas naturais a utilizar na substituição do cimento é variável com o seu índice de atividade e a especificação do betão exigida. Normalmente, a percentagem de pozolana pode variar entre 5 % e 35 % da massa do cimento (Tilkalsky & Huffman, 2001).

Os ligantes geopoliméricos baseados nas pozolanas podem utilizar como matéria-prima materiais inorgânicos constituídos por sílica e alumina e que tenham sido sujeitos a um tratamento térmico que torne o material amorfo (mais reativo). A argila, com comprovadas propriedades pozolânicas quando calcinada em condições específicas, representa, pela sua ampla disponibilidade e fácil tratamento, uma atrativa origem de pozolanas em regiões onde não estejam disponíveis outros produtos.

A maior parte dos estudos publicados sobre a utilização de argila calcinada como material pozolânico utilizam argila rica em caulinite (Frías et al., 2000, Courard et al., 2003, Darimont et al., 2003, Bich, 2005, Carmo & Portella, 2008, Abo-el-Enein et al., 2010, Alujas et al., 2010, Li et al., 2010). Contudo, os depósitos de argila existentes na natureza são geralmente constituídos por diversos materiais argilosos, fator que afeta o seu potencial para utilização como pozolana. Verifica-se contudo, um crescente interesse por parte da comunidade científica na investigação e compreensão do comportamento de materiais argilosos de natureza e constituição diversa.

## 2.2 O metacaulino

O metacaulino pode ser definido como um produto com grande superfície específica obtido por calcinação e moagem de uma argila rica em sílica e a alumina, que quando amorfas, adquirem propriedades pozolânicas (NF P 18-513).

Em 1962 foi pela primeira vez utilizado o metacaulino incorporado no fabrico do betão da barragem de Jupia no Brasil para contrariar a reação alcali-sílica provocada pelos agregados utilizados no fabrico do betão. O metacaulino foi obtido por calcinação de argila caulínica a temperaturas entre 650 °C e 800 °C (Provis & Deventer, 2009). A reação alcalis-sílica é uma reação expansiva de origem interna e motivada pelas reações entre certos constituintes reativos dos agregados e os iões hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) e alcalinos ( $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ ) do ligante ou de outros constituintes do betão (LNEC E-461, 2007).

Desde então têm-se multiplicado os trabalhos de investigação sobre as condições de fabrico e utilização de materiais pozolânicos produzidos com subprodutos industriais ou com matérias-primas argilosas preferencialmente ricas em caulino.

É na última década do século XX que se observa uma explosão de investigações em institutos e universidades relacionados com a tecnologia das pozolanas. Ainda assim, mesmo com a elevada pesquisa científica e trabalhos experimentais realizados, a sua utilização comercial é reduzida. Apesar de todos os estudos realizados e da relativa facilidade de produção, o metacaulino continua a não ser um produto de utilização corrente em substituição parcial do cimento.

Só em 1994 é que o metacaulino começou a ser comercializado nos Estados Unidos e na Europa, tendo os relatórios dos diversos autores publicados desde então, demonstrado que a sua incorporação na substituição parcial do cimento portland do betão produzia a mesma resistência mecânica que a sílica de fumo, mas com uma menor necessidade de água, menor consumo de plastificantes, melhor trabalhabilidade, excelente durabilidade e possibilidade de aplicações arquitectónicas quando possui cor branca (Gutiérrez & Torres, 2003).

Também é sabido que volume de subprodutos industriais com propriedades pozolânicas produzidos mundialmente, excede a procura, mas acredita-se que a sua utilização aumentará com a introdução de medidas que potenciem os benefícios ambientais associados à sua utilização, e contribuam para uma construção mais sustentável (Sabir & Wild, 2001).

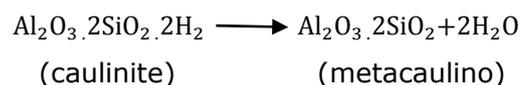
Ao contrário de outras pozolanas artificiais, tais como as cinzas volantes e a sílica de fumo que são subprodutos industriais, o metacaulino pode ser produzido em condições controladas por ativação térmica.

O caulino é uma argila constituída essencialmente por caulinite  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , mineral estruturado por justaposição de duas folhas, uma tetraédrica e outra octaédrica que se ligam partilhando a sua face octaédrica numa sequência repetitiva. Os átomos de alumínio que estão intimamente ligados aos grupos hidroxilos são os mais influenciados pela remoção da água constituinte, um processo endotérmico que ocorre aproximadamente entre os 500 °C e os 800 °C (Sabir & Wild, 2001).

Quando os materiais, estruturados em camadas, como a caulinite são submetidos a um intenso tratamento térmico, sofrem um considerável rearranjo atómico com a destruição da estrutura hexagonal das camadas e a perda quase total da cristalinidade. A estrutura original fica desorganizada formando um novo material denominado metacaulino. É esta desorganização que é responsável pelo aumento da reatividade do metacaulino na reação de geopolimerização (Palomo et al., 1999).

A reação da modificação da caulinite através da desidroxilação para metacaulino é a seguinte:

Equação 1



Em resultado da desidroxilação a massa volúmica da caulinite diminui de 2,64 g/cm<sup>3</sup> para 2,51 g/cm<sup>3</sup>, a porosidade aumenta de 45 % para 50 % e a superfície específica aumenta cerca de 5 m<sup>2</sup>/g. A temperatura necessária para a desidroxilação é tanto maior quanto mais organizada for a estrutura cristalina. Quanto mais pequenos forem os cristais e mais defeitos apresentar a estrutura, menor será a energia de ativação (Stubna et al., 2006).

A temperatura necessária à transformação de desidroxilação dos materiais argilosos varia entre os diferentes grupos de argilas e depende igualmente da dimensão das partículas e do regime de calcinação (temperatura e tempo de calcinação).

Para a investigação em curso, podem distinguir-se 3 intervalos de temperatura onde ocorrem significativas alterações das estruturas dos materiais argilosos (Heller-Kallai, 2006):

**Temperatura acima da desidratação, mas abaixo da desidroxilação** – Compreendida entre a temperatura ambiente e a temperatura de desidroxilação, fase em que as argilas perdem a água de hidratação e absorvida. Como resultado, o espaço entre camadas altera-se e modifica-se a porosidade.

Abaixo da temperatura de desidroxilação a reação é reversível ou seja, se juntarmos água ao produto consegue-se obter de novo a hidratação da argila.

**Temperatura acima da desidroxilação mas abaixo daquela que promove a destruição completa da estrutura** – as alterações ocorridas neste intervalo de temperatura variam conforme os diferentes grupos de argilas e o regime de calcinação. O grupo da caulinite torna-se amorfo aos raios X.

**Temperaturas de recristalização** – Argilas desidroxiladas podem organizar-se em novas estruturas cristalinas com temperaturas mais elevadas. Quando os minerais adquirem uma nova fase cristalina, perdem a sua identidade embora a sua orientação cristalográfica esteja frequentemente associada ao material de origem.

Acima dos 900 °C torna-se uma reação irreversível, iniciando-se as fases de cristalização de alta temperatura com a formação de mulite e cristobalite que modificam de maneira significativa o carácter amorfo do material e logo o seu potencial de combinação química.

O caulino desidroxilado adquire uma estrutura amorfa e um potencial de reatividade elevado, tanto maior quanto menor for a coordenação electrónica do ião Al. Este material pozolânico com pouco ou mesmo nenhum valor cimentício, apresenta propriedades aglomerantes quando moído finamente e na presença de humidade reage quimicamente com hidróxido de cálcio à temperatura ambiente possibilitando obter constituintes com propriedades cimentícias (Lopez, 2009).

As diferenças na composição e estrutura cristalina da matéria-prima, são fatores determinantes na microestrutura do produto final, isto é, o metacaulino pode adquirir valores de superfície específica, grau de finura e colorações variáveis em função das suas características argilosas iniciais (Pinto, 2004).

O metacaulino distingue-se das restantes pozolanas atualmente em utilização, por uma velocidade de reação mais rápida e por uma maior reatividade com o hidróxido de cálcio libertado pelo cimento portland (Bich, 2005).

As transformações térmicas do caulino foram objeto de inúmeros trabalhos de investigação que demonstraram que a temperatura, taxa de incremento e tempo de exposição bem como o de arrefecimento têm grande importância no processo de desidroxilação (Bich, 2005, Duxson et al., 2006, Bich et al., 2009).

A atividade pozolânica do metacaulino depende de vários fatores, os mais significantes dos quais parecem ser a composição química e mineralógica, a cristalinidade do caulino original, o grau de amorfismo, o grau de desidroxilação, a superfície específica, o conteúdo de hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$  na pasta do cimento, a quantidade de

cimento e a relação água ligante (Alonso & Palomo, 2001, Chandrasekhar & Ramaswamy, 2002,

Duxson et al., 2006, Gutiérrez et al., 2008, Bich et al., 2009, Alujas et al., 2010, Ilce et al., 2010, Elimbi et al., 2011).

Bich (2005) concluiu que não existe uma relação linear entre a taxa de desidroxilação e a atividade pozolânica na idade jovem (7 dias), sendo apenas possível estabelecer uma relação linear aos 28 e 90 dias. A atividade pozolânica relaciona-se com a cristalinidade já que é maior com a estrutura cristalina mais desorganizada. Na sua investigação, Bich não demonstrou existir uma relação entre a atividade pozolânica e a quantidade de partículas inferiores a 10 µm ou a superfície específica.

A avaliação da reatividade do metacaulino pode realizar-se por métodos diretos ou indiretos. Os métodos diretos baseiam-se na avaliação da quantidade de hidróxido de cálcio fixado e os métodos indiretos avaliam a resistência à compressão aos 28 dias. Um dos critérios para avaliar o desempenho da caulinite calcinada é o grau de desidroxilação  $D_{t_9}$  calculado pela perda de massa. A desidroxilação da caulinite pura (39,5 % Al, 46,5 % SiO<sub>2</sub> e 14 % H<sub>2</sub>O) em ambiente atmosférico tem uma perda de massa de aproximadamente 13,76 % (Shvarzman et al., 2002, Ilic et al., 2010).

O termo "atividade do aditivo" aplicado ao metacaulino quando utilizado como adição na constituição do betão, é entendido para duas propriedades, a atividade química (atividade pozolânica) e efeito de micro filler (Shvarzman et al., 2002).

### **2.3 A natureza da matéria-prima e a sua relação com a pozolanicidade do produto calcinado.**

São vários os trabalhos realizados com o objetivo de determinar as melhores condições de obtenção de pozolanicidade nas argilas calcinadas e os efeitos resultantes pelas diferentes propriedades quando utilizadas na composição do betão (Sánchez-Soto et al., 1994, Kaloumenou et al., 1999, Kakali 2001, Shvarzman et al., 2002, Bich, 2005, Provis & Deventer, 2009 Elimbi et al., 2011). As principais preocupações relacionam-se com a composição química, temperatura e tempo de exposição para a calcinação, grau de amorfismo obtido, irregularidade da superfície das partículas, granulometria e superfície específica do produto.

Pela extraordinária diferenciação que a natureza coloca nas argilas, os resultados dos trabalhos analisados não são consensuais, mas de uma forma geral alertam para as dificuldades encontradas, permitindo estabelecer critérios de investigação adequados ao tipo de matéria-prima e ao objetivo pretendido.

Shvarzman, Kovler, Schamban, Grader e Shter (2002), estudaram o comportamento de diferentes materiais tendo concluído que o índice de atividade de um caulino e de

uma argila caulínica sem tratamento térmico, pela sua estrutura cristalina, não reagia com a portlandite comportando-se apenas como fíler com reduzido interesse para a resistência à compressão do betão. Concluíram também que o tratamento térmico de caulinos ou argilas caulínicas a temperaturas entre 500 °C e 700 °C aumenta consideravelmente a atividade pozolânica.

Por seu lado, Kaloumenou, Badogiannis, Tsivilis e Kakali (1999) observaram que as argilas com baixo teor de alumina calcinadas à temperatura de 550 °C não obtinham a desidroxilação completa.

Badogiannis, Kakali e Tsivilis (2005) estudaram as condições para produção de metacaulino a partir de diferentes argilas pobres em caulinite, tendo concluído que o tratamento térmico a 650 °C durante 3 horas era suficiente para a obtenção de propriedades pozolânicas para caulinos com baixo teor de sulfatos. A remoção do SO<sub>3</sub> exige tratamento térmico a 850 °C.

Elimbi, Txhakout e Hjopwouo (2011) estudaram 3 argilas com diferentes proporções de caulino e sílica, tendo concluído que a perda de massa era menor na argila com maior teor de sílica e que a calcinação do caulino acima dos 700 °C era prejudicial para o tempo de presa e resistência à compressão do betão por eventual início da recristalização.

Agredo e Gutiérrez (2007) estudaram a importância do teor de caulinite utilizando duas amostras com a mesma origem, uma no estado tal e qual e outra tratada por lavagem, desenlameamento, seleção e concentração da caulinite. A amostra original com 22,7 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passou a 38,9 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depois de beneficiada. As amostras foram calcinadas durante duas horas a 700 °C, verificando-se que o caulino mais rico em alumina apresentava maior atividade nas idades jovens. Ainda assim, apesar da menor percentagem da alumina, o caulino original superou o índice de atividade mínimo da norma ASTM C-618 aos 28 dias.

Gutiérrez e Torres (2003) também concluíram que a temperatura de tratamento térmico assim como o tipo de argila utilizada têm influência nas propriedades pozolânicas do metacaulino. Os parâmetros do tratamento térmico ótimo devem ser avaliados considerando as características da matéria-prima, a percentagem de caulinite e o seu grau de amorfismo, de modo a possibilitar obter um material de alta reatividade. Um caulino calcinado a temperaturas entre 500 °C e 900 °C permite obter uma pozolana adequada para utilizar como adição ao cimento e à cal.

São igualmente importantes, para a compreensão da atividade pozolânica, as indicações de Kakali (2001) ao concluírem que a atividade do metacaulino é fortemente influenciada pela cristalinidade do caulino de origem. Uma caulinite bem ordenada transforma-se num metacaulino menos reativo.

A finura do produto calcinado é também apontada como de elevada importância para a reação pozolânica. No entanto, Kaloumenou, Badogiannis, Tsivilis e Kakali (1999) estudaram diferentes graus de finura por moagem de um caulino calcinado a 650 °C durante 3 h, tendo concluído que a granulometria inicial do produto não influenciava a desidroxilação nem a pozolanicidade do material produzido. Sánchez-Soto, Justo e Pérez-Rodríguez (1994) estudaram o efeito da moagem na modificação da estrutura de uma argila com caulino, pirofilite e ilite, tendo concluído que a superfície específica aumenta na fase inicial da moagem, seguindo-se alguma aglomeração e diminuição da superfície específica se a moagem for prolongada. Na fase inicial assiste-se a uma desagregação e quebra das lâminas, seguindo-se uma aglomeração e arredondamento das partículas (Figura 1).

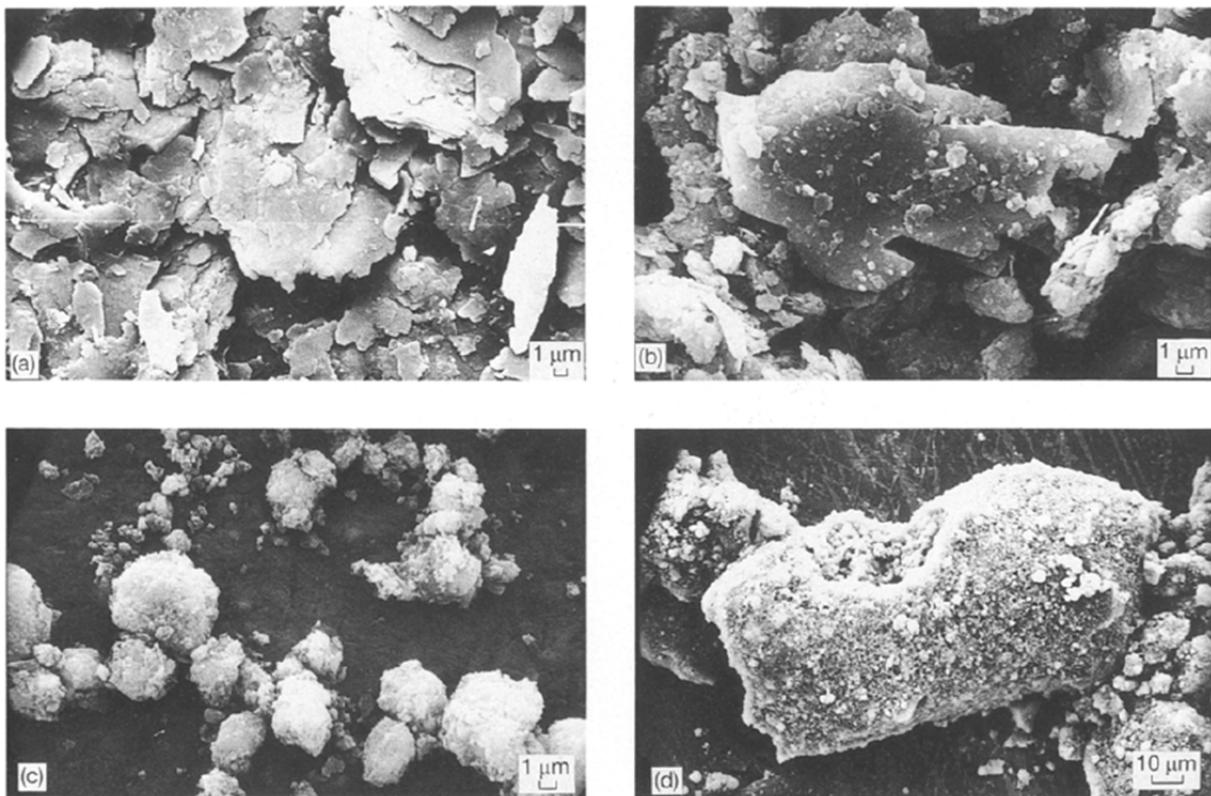


Figura 1: Imagem microscópica de uma amostra de caulino original (a) e com moagem em 10 min (b), 32 min (c) e 60 min (d) (Adaptado de: Sánchez-Soto, Justo & Pérez-Rodríguez, 1994).

Bich (2005) concluiu também que não existe relação entre a atividade pozolânica a percentagem de partículas inferiores a 10 µm e a superfície específica.

Shvarzman, Kovler, Schamban, Grader e Shter (2002) observaram que a superfície específica contribui para o índice de atividade apenas no primeiro dia enquanto não se iniciam as reações químicas com os minerais amorfos resultantes da calcinação.

Gutiérrez e Torres (2003) verificaram ainda que o grau de desidroxilação não é um bom indicador da atividade pozolânica na idade jovem do betão, já que graus de

desidroxilação obtidos por diferentes modos de calcinação produzem diferentes resultados até aos 7 dias. Já para a idade de 28 dias e superior, o grau de desidroxilação é pertinente para a atividade pozolânica, sendo esta maior quanto maior for a desorganização da estrutura mineralógica.

Nóbrega, Sousa, Marinho e Carneiro (2000) estudaram composições de argamassas para o fabrico de pastas de recuperação de edifícios antigos e concluíram que os resultados dependem do tipo de metacaulino diferenciado pelas propriedades físicas e químicas, tais como a finura, a composição química e o grau de cristalização e que estas interferem com as propriedades das argamassas no estado anidro, fresco e endurecido.

#### **2.4 Condições particulares de calcinação de argilas contendo ilite e montmorilonite**

Quando nos propusemos estudar as argilas de região de Coja e Catraia dos Poços para produzir materiais pozolânicos, sabíamos que estávamos perante produtos complexos formados por minerais diferentes e em proporções variáveis. Por isso tornou-se importante uma revisão da literatura que focasse essencialmente os aspetos da desidroxilação e reação pozolânica deste tipo particular de argilas.

A argila é geralmente constituída por uma mistura de diferentes minerais que associados aos parâmetros do processo de ativação térmica podem prejudicar a adequabilidade destas argilas para a produção de geopolímeros.

A estrutura base dos minerais de argila (principalmente caulinite, ilite e montmorilonite) consiste em duas unidades, uma octaédrica e outra tetraédrica (Figura 2). Na caulinite, a folha octaédrica é formada por oxigénio e hidroxilos nos quais os átomos do alumínio se encontram em coordenação octaédrica. O ferro e magnésio podem estar presentes em substituição do alumínio. A segunda unidade estrutural é a sílica tetraédrica na qual o átomo de silício se encontra equidistante dos 4 átomos de oxigénio ou possíveis hidroxilos, coordenados de forma tetraédrica com o átomo de silício no centro. Estes tetraedros agrupam-se para formar uma malha hexagonal infinita em duas direções horizontais formando a chamada folha tetraédrica da sílica. A folha tetraédrica da sílica e a folha octaédrica unem-se partilhando os átomos de oxigénio ou os hidroxilos. Os restantes minerais argilosos, embora com características diferentes, tem como base a mesma estrutura octaédrica e tetraédrica (Murray, 2007), daí resultando uma energia de ligação variável mas ainda assim verificando-se que entre os 500 °C e os 700 °C os hidróxidos são eliminados (Gomes, 1986).

É esta característica que possibilita à caulinite, quando submetida a temperatura próxima de 700 °C por um determinado período de tempo, perder cerca de 13,76 % da sua massa por desidroxilação (Shvarzman et al., 2002, Ilic et al., 2010), quebrando a estrutura organizada que possuía e transformando-se em metacaulino, produto amorfo com propriedades pozolânicas.

Os minerais do grupo da ilite são os que mais frequentemente se encontram nas argilas. Possuem estruturas semelhantes às das micas macroscópicas, das quais derivam em regra por divisão física e alteração química. A observação ao microscópio electrónico evidencia lamelas de forma alongada com bordos geralmente irregulares e diâmetros que normalmente se situam entre 0,1 – 0,2 µm (Gomes, 1986).

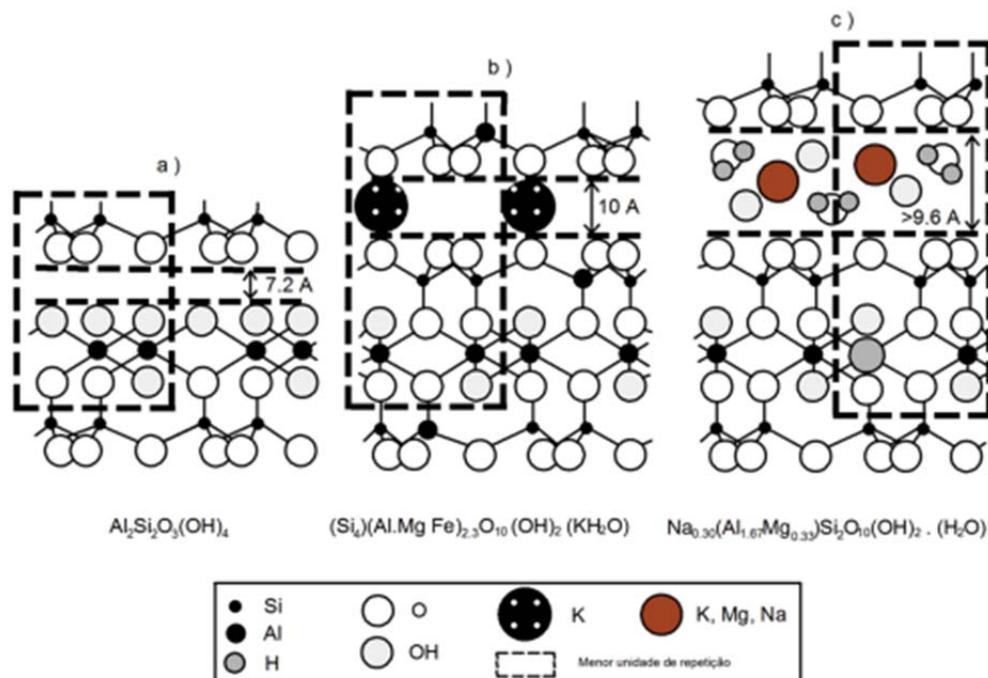


Figura 2: Estruturas e fórmulas da caulinite (a), ilite (b) e montmorilonite (c).  
(Adaptado de: Fernandez, Martirena & Scrivener, 2001)

Segundo Gomes (1986) a estrutura da ilite é constituída por duas folhas tetraédricas que ensanduicham uma folha octaédrica em relação à qual o ião coordenado pode ser  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . Na folha tetraédrica  $\frac{1}{4}$  do  $\text{Si}^{4+}$  é substituído por  $\text{Al}^{3+}$ . Encontram-se iões  $\text{K}^+$  e/ou  $\text{Na}^+$  entre as folhas tetraédricas de camadas adjacentes que contrariam o desequilíbrio da cargas elétricas resultantes das substituições isomórficas referidas e que asseguram a ligação eletrostática entre camadas estruturais adjacentes. A temperatura de desidroxilação da ilite aproxima-se dos 900 °C.

O grupo da montmorilonite é também conhecido por grupo das esmectites, palavra que evidencia a sua estrutura esmética ou lamelar.

*A estrutura da esmectite é constituída por duas folhas tetraédricas de sílica que ensanduicham uma folha octaédrica em que o catião coordenado é normalmente o  $Al^{3+}$  ou o  $Mg^{2+}$ . Os cristais de montmorilonite são de dimensões muito reduzida (0,15  $\mu m$  em média), têm espessura mais fina que a ilite e a caulinite e limites muito irregulares (Gomes, 1986).*

A temperatura de desidroxilação da montmorilonite aproxima-se dos 750 °C. A temperatura e condições de calcinação devem ser escolhidas de acordo com o tipo de mineral e respetivas condições de desidroxilação e recristalização. A melhor opção é a que possibilitar a produção da desidroxilação completa sem produzir novas formas cristalinas. As argilas comuns com ilite e montmorilonite desenvolvem propriedades reativas quando calcinadas, muito embora a ilite exija temperaturas mais elevadas e quase sempre apresenta baixa reatividade.

Fernandez, Martirena e Scrivener (2011) também estudaram a origem e comportamento da atividade pozolânica da caulinite, da ilite e da montmorilonite calcinadas a 600 °C e a 800 °C tendo concluído que a caulinite era a que apresentava o maior potencial pozolânico. A ilite teve um comportamento comparável ao efeito do fíler e sem interação química com o cimento, enquanto a montmorilonite mostrou algum consumo de hidróxido de cálcio já quando calcinada a 600 °C.

A análise das curvas de termogravimetria diferencial DTG da caulinite, ilite e montmorilonite isoladas (Figura 3), permite observar uma ligeira perda de massa para a caulinite e ilite entre os 30 °C e os 100 °C em resultado da evaporação da água absorvida. No mesmo intervalo de temperatura a montmorilonite apresenta uma perda de massa maior já que a sua estrutura possibilita uma maior absorção entre as diferentes folhas constituintes. Para qualquer dos minerais a desidroxilação verifica-se entre os 400 °C e 800 °C com a posição dos picos dependendo da estrutura e ligação dos hidroxilos. Para a caulinite a desidroxilação está terminada aos 650 °C.

Na curva da caulinite observa-se também uma perda de massa próximo dos 250 °C. Não sendo uma característica observada em todas as caulinites, esta acontece quando na composição química da amostra existe halosite (Lopez, 2009), mineral de transição para caulinite resultante da meteorização do feldspato potássico.

O comportamento térmico de uma mistura de materiais argilosos difere no entanto, do comportamento de cada fase em separado o que particulariza cada argila com diferente composição. Ao estudar o fenómeno da desidroxilação de argilas complexas com caulinite, ilite e montmorilonite, Alujas, Fernández, Martirena, Scrivener e Quintana (2010) concluíram que com o aumento de temperatura se verificava um aumento do diâmetro das partículas e diminuição da superfície específica, principalmente acima dos 800 °C, por efeito de fenómenos de sinterização, aglomeração e recristalização.

Buchwald (2009), no caso de misturas de argilas calcinadas contendo ilite e montmorilonite, concluiu que a temperatura de calcinação não deveria ultrapassar os 750 °C para evitar a formação de novas fases estáveis tais como a espinela. Além disso, Drita, Besson e Muller (1995), com base nas curvas da análise térmica diferencial das montmorilonites com diferente composição química, observam uma transformação endotérmica próxima dos 700 °C, mas as montmorilonites com baixo teor de Fe podem mostrar duas transformações de difração entre os 500 °C e os 700 °C sugerindo que podem existir duas reações endotérmicas.

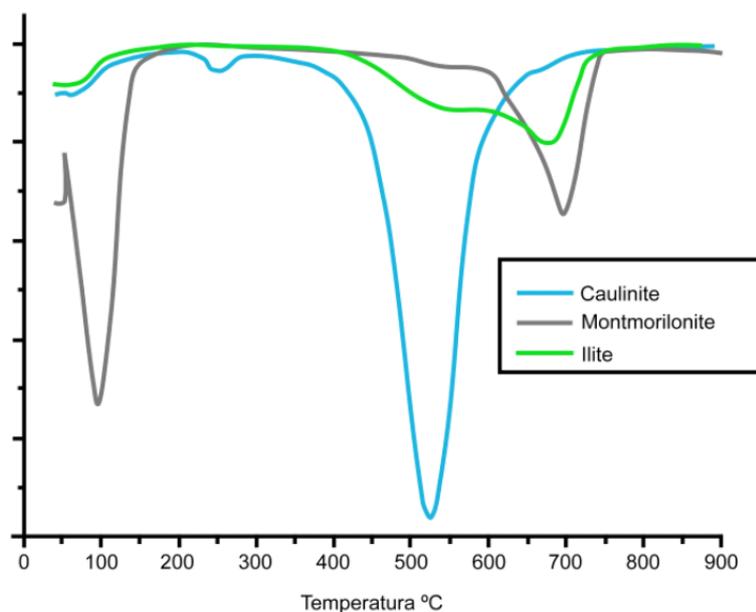


Figura 3: Curvas típicas do DTG.  
(Adaptado de: Lopez, 2009)

A ilite pura tem uma baixa atividade pozolânica. A ilite sem tratamento térmico comporta-se praticamente como um inerte sob o ponto de vista da química do cimento e betão. A destruição estrutural da ilite na desidroxilação a 650 °C não é significativa. Contudo, um considerável aumento da destruição da estrutura cristalina é observado com amostras calcinadas a 790 °C e um aumento superior quando calcinada a 930 °C. O aumento da resistência à compressão do betão com ilite calcinada é mais notável depois dos 28 dias. Ainda assim, devido ao fraco desempenho relativo à resistência à compressão, a ilite é considerada como material de baixa pozolanicidade (He et al., 1995).

Os resultados da Tabela 1 mostram que a ilite sem tratamento ou calcinada a 650 °C tem um comportamento idêntico ao material inerte.

Estudos de difração de raios X evidenciam que a desidroxilação não destrói completamente a estrutura da ilite e ainda são observáveis estruturas cristalinas mesmo depois da calcinação a 930 °C. A superfície específica diminui

significativamente com a calcinação entre 650 °C e os 930 °C pelo aumento da aglomeração das partículas e redução dos poros devida à elevada temperatura ao mesmo tempo que se observa a diminuição da massa volúmica (He, Makovicky & Osbaeck, 1995).

Tabela 1: Resistência à compressão de betão com cimento e ilite.

(Adaptado de: He, Makovicky & Osbaeck, 1995)

Dias de cura	Resistência à compressão (MPa)				Betão de referência
	Temperatura de calcinação				
	20 °C	650 °C	790 °C	930 °C	
2	18,6	18,9	20,0	19,1	33,7
7	33,0	32,8	33,4	35,6	53,7
28	38,5	39,2	44,4	54,6	69,2
91	38,5	40,3	46,4	59,8	65,6

Para perceber o comportamento e alteração às propriedades físicas das duas montmorilonites durante a calcinação, uma cálcica e outra sódica, He, Makovicky e Osbaeck (1996) utilizaram amostras calcinadas a diferentes temperaturas e submetidas ao mesmo processo de moagem, tendo concluído que a montmorilonite cálcica e a montmorilonite sódica possuíam comportamento idêntico, com a massa volúmica a aumentar significativamente depois da calcinação a 740 °C e a diminuir gradualmente com a calcinação a temperaturas superiores. Numa primeira fase a desidratação, desidroxilação e consequente contração das partículas de montmorilonite resulta no aumento da massa volúmica, mas com o aumento da temperatura de calcinação verifica-se a separação das lâminas das partículas e consequente redução da massa volúmica. Já a superfície específica diminui com o aumento da temperatura de calcinação. A observação do comportamento das partículas calcinadas no microscópio electrónico mostra que a 730 °C existe a deformação das partículas (placas) e a 830 °C adquirem forma esférica. Os mesmos autores estudaram igualmente a influencia destas pozolanas na constituição de pastas de cimento tendo concluído que a relação água/cimento diminui para as argilas calcinadas a 730 °C. O aumento da temperatura de calcinação não tem significativa interferência em qualquer dos tipos de argilas. A explicação relaciona-se com o efeito da desidroxilação, que por destruir a estrutura da montmorilonite, destrói a capacidade de absorção de água do espaço entre camadas. Em relação à resistência à compressão do betão com montmorilonite calcinada, concluíram que existe uma significativa diferença aos 730 °C entre a montmorilonite sódica e a montmorilonite

cálcica, com a segunda a demonstrar maior atividade pozolânica atribuída à presença de sílica livre. Contudo, aos 830 °C essas diferenças desaparecem por recristalização da sílica.

O processo de calcinação induz diferenças da superfície específica, curva granulometria e massa volúmica da caulinite, ilite e montmorilonite. O aumento de diâmetro verificado na distribuição granulométrica das partículas (*Particle Size Distribution, PSD*) (Tabela 2) confirma a tendência para aglomeração desta com o aumento de temperatura, sendo a aglomeração maior na montmorilonite seguindo-se a ilite e a caulinite (Figura 4). A superfície específica diminui com a temperatura em todas as argilas, sendo menor na caulinite e maior na montmorilonite. Quanto à massa volúmica verifica-se que na caulinite permanece praticamente igual enquanto na ilite diminui e na montmorilonite aumenta (Fernández, Martirena & Scrivener, 2011).

Ainda segundo os mesmos autores, na difração de raios X (DRX) aos 600 °C os picos da caulinite praticamente desaparecem indicando uma significativa perda da cristalinidade. Quanto à ilite, a análise DRX para 600 °C e 800 °C mostra pouca alteração relativamente ao material original e a montmorilonite pode apresentar ainda alguns picos após a desidroxilação em resultado da presença de outros minerais.

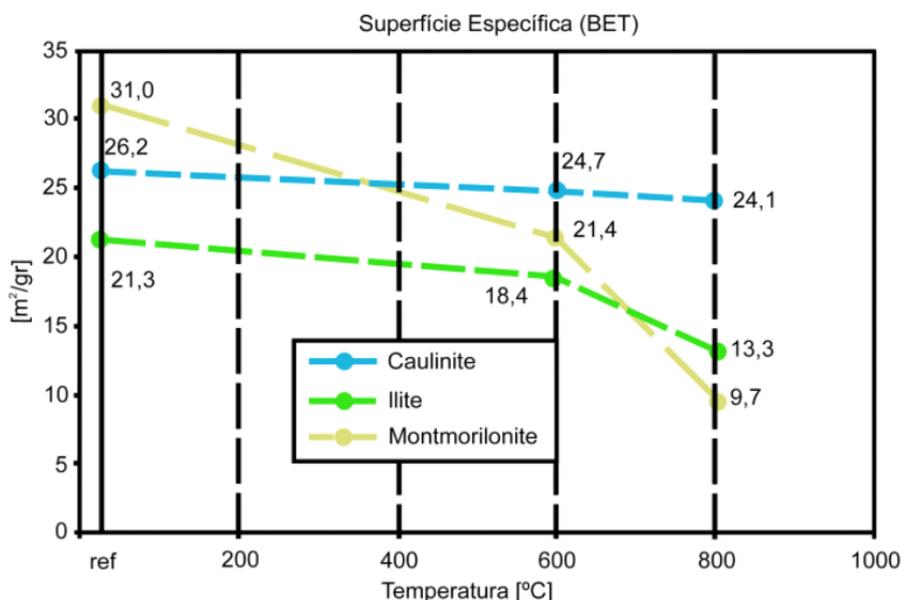


Figura 4 - Efeito da temperatura de calcinação na superfície específica de argilas. (Adaptado de: Lopez, 2009)

Em resumo, são várias as propriedades (superfície específica, diâmetro médio, massa volúmica e cristalinidade) dos produtos argilosos que sofrem modificações com a calcinação a várias temperaturas.

Tabela 2: Efeito da calcinação em diferentes propriedades físicas da argila.

(Adaptado de: Fernández, Martirena & Scrivener, 2011)

Método	BET	PSD	Picnómetro	DRX
Parâmetro	Superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio (D <sub>50</sub> ) mm	Massa volúmica (kg/m <sup>3</sup> )	Cristalinidad e
Caulinite referência	26,1512	4,88	2,67	Alta
Caulinite 600 °C	24,6978	6,97	2,55	Baixa
Caulinite 800 °C	24,1283	8,28	2,65	Baixa
Illite referência	21,3277	3,97	2,80	Alta
Illite 600 °C	18,4316	4,48	2,69	Alta
Illite 800 °C	13,3214	4,90	2,72	Alta
Montmorilonite referência	31,0287	2,98	2,42	Alta
Montmorilonite 600 °C	21,3860	14,10	2,70	Média
Montmorilonite 800 °C	9,7221	20,56	2,58	Média

No que respeita a características relacionáveis com a durabilidade do betão, os materiais pouco reativos apresentam uma baixa performance no que respeita à absorção e porosidade, embora com valores acima dos apresentados pelas misturas com fíler. A mistura de montmorilonite induz contudo uma menor absorção de água entre os 28 e 90 dias de endurecimento, confirmando a pozolanicidade tardia do produto. A resistência à compressão é maior para o betão com metacaulino já a partir dos 7 dias de idade, tendo-se confirmado também que a porosidade inversamente proporcional à resistência à compressão para qualquer das composições estudadas (Fernández et al., 2011).

O estudo das condições de pozolanicidade de uma argila natural complexa composta por caulinite, illite e montmorilonite quando comparados com aqueles minerais no estado puro, permitem verificar que, o caulino era o que possuía maior potencial para atividade pozolânica quando calcinado a temperaturas entre 650 °C e 800 °C, dependendo do seu grau de pureza e minerais associados. A argila beneficiada por sedimentação permitia produzir argila com menor teor de minerais não argilosos, tais como o quartzo e o feldspato (Lopez, 2009).

## 2.5 Hidratação do cimento portland

A principal matéria-prima do cimento portland é o calcário com cerca de 80 % da massa total, seguindo-se a argila e a sílica. A argila adiciona o alumínio e o ferro podendo em algumas circunstâncias ser necessário adicionar pequenas quantidades de óxido de ferro para corrigir o teor.

Depois de moídos os vários constituintes são calcinados a elevadas temperaturas, libertando água e dióxido de carbono. Ao produto anidro, que é arrefecido rapidamente para evitar transformações cristalinas prejudiciais, dá-se o nome de clínquer.

O clínquer tem como constituintes essenciais 4 óxidos (

Tabela 3): óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Estão ainda presentes em pequena quantidade, o óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e outras substâncias de menor importância (Moir, 2003).

De modo a simplificar a descrição dos 4 óxidos principais, a indústria utiliza a designação simplificada de óxido de cálcio (C), sílica (S), alumina (A) e ferro (F).

Ao clínquer moído é acrescentado gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) para regular a presa de modo a evitar que os aluminatos, com presa quase instantânea, prejudiquem a utilização prática do cimento.

O endurecimento das pastas de cimento é provocado pela mistura do cimento portland com a água o que dá origem a reações químicas chamadas de hidratação e a novos constituintes obtidos nas referidas reações conhecidos como produtos de hidratação ou hidratos (Lopez, 2009).

Tabela 3: Abreviações e óxidos compostos do clínquer.

(Adaptado de: Moir, 2003)

Óxido	Abreviação	Compostos	Abreviação	Nome do mineral	Intervalo típico (% da massa)
CaO	C	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	Alite	45 - 65
$\text{SiO}_2$	S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	Belite	10 - 30
$\text{Al}_2\text{O}_3$	A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	Aluminato	5 - 12
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	F	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	Ferrite	6 - 12

Ao entrarem em contacto com a água, os silicatos de cálcio alite ( $\text{C}_3\text{S}$ ) e belite ( $\text{C}_2\text{S}$ ) produzem silicato de cálcio hidratado, o principal elemento aglutinante dos agregados constituintes do betão. O  $\text{C}_3\text{S}$  é mais reativo que o  $\text{C}_2\text{S}$  e para uma temperatura próximo dos 20 °C e aproximadamente 50 % do  $\text{C}_3\text{S}$  hidrata-se ao fim de 3 dias e 80

% aos 28 dias. Já a hidratação do  $C_2S$  não tem grande expressão até aos 14 dias (Moir, 2003).

Uma importante característica na hidratação do  $C_3S$  é que depois de uma reação inicial, passa por um período dormente geralmente superior a uma hora no qual a reação parece suspender-se, o que permite que o betão seja espalhado e compactado antes de se iniciar o endurecimento. Algumas teorias têm sido desenvolvidas para explicar o período dormente, mas a mais aceite é a que considera a formação de uma camada protetora de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) na superfície do  $C_3S$  no início da reação, terminando o período dormente com a destruição e degradação da referida película (Moir, 2003).

Na ausência de sulfato de cálcio solúvel o aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) reage rapidamente com a água, ocorrendo a formação de hidratos cristalinos na forma de  $C_2AH_8$ , e  $C_4AH_{19}$ , que se convertem em  $C_2AH_6$ , numa reação rápida e altamente exotérmica. A adição de gesso antes da mistura com água controla as reações iniciais com a formação de uma camada protetora de etringite ( $C_6AS_3H_{32}$ ) na superfície dos cristais de  $C_3A$ . A etringite cristaliza sob a forma de pequenas agulhas prismáticas na superfície do  $C_3A$ , formando uma barreira e reduzindo a sua velocidade de hidratação (Moir, 2003).

Enquanto existir gesso na solução na forma de iões  $SO_4^{2-}$  continua a formação de etringite. Segue-se um período de intensa libertação de calor associado à precipitação do hidróxido de cálcio e formação do C-S-H ao mesmo tempo que se inicia o endurecimento.

Da reação de hidratação do silicato de cálcio resulta o silicato de cálcio hidratado, um produto pouco cristalino denominado gel aglomerante que confere a resistência ao betão e o hidróxido de cálcio, também chamado portlandite que constitui cerca de 20 a 25 % do volume do produto de hidratação, em cristais muito friáveis e de baixa resistência, solúveis em água e que não contribuem para a resistência e durabilidade do betão (Heukamp, 2003).

Verifica-se passadas 16 horas, o final da curva do principal pico de hidratação e inicia-se um novo processo de formação de etringite que se acredita possa ocorrer em resultado da instabilidade da camada protetora verificada no final da fase dormente. Em alguns cimentos com baixa relação  $SO_3/C_3A$  ocorre a formação de monossulfato. Aos 28 dias, o cimento portland curado a 20 °C é de esperar que esteja aproximadamente 90 % hidratado. O grau de hidratação é fortemente influenciado pela finura do cimento e em particular pela proporção das partículas de dimensão superior a 30  $\mu m$  que poderão não ser completamente hidratadas e terem influência na resistência a longo prazo (Moir, 2003).

A hidratação do cimento acontece lentamente ao longo da vida do betão, com parte dos compostos químicos a hidratarem-se desde algumas horas até a alguns anos e é bastante mais complexa do que a dos constituintes individuais anteriormente explicada (Moir, 2003).

## 2.6 Requisitos de durabilidade do betão

A Norma NP EN 206-1:2007 *Betão, Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade*, aplica-se ao betão destinado a estruturas betonadas no local, estruturas prefabricadas e produtos estruturais prefabricados para edifícios e estruturas de engenharia civil e especifica os requisitos para:

- Os materiais constituintes do betão;
- As propriedades de betão fresco e endurecido e a sua verificação;
- As limitações à composição do betão;
- A especificação do betão;
- A entrega do betão fresco;
- Os procedimentos de controlo da produção;
- Os critérios de conformidade e a avaliação da conformidade.

A norma inclui as referências normativas europeias aplicáveis nomeadamente à NP EN 450-1:2008 – *Cinzas volantes para betão. Parte 1: Definição, especificações e critérios de conformidade*, à NP EN 934-2:2009 – *Adjuvantes para betão, argamassas e caldas de injeção* e à EN 13.263-2 – *Sílica fume for concrete. Part 2 – conformity evaluation*. A norma NP EN 206-1:2007 considera a possibilidade de utilização de adições tipo II (adições pozolânicas ou hidráulicas latentes) na composição do betão (cinzas volantes e sílica de fumo). Considera-se adição, *um material finamente dividido utilizado no betão com a finalidade de lhe melhorar certas propriedades ou alcançar propriedades especiais* (NP EN 206-1, 2007). As adições minerais podem ser incorporadas no betão para reduzir o calor de hidratação ou melhorar a resistência, a trabalhabilidade e a durabilidade (Camões, 2006).

Para assegurar a durabilidade das estruturas são impostos limites às características do betão consoante o ambiente envolvente a que a estrutura vai ficar sujeita. A Norma NP EN 206-1:2007 remete este assunto para a especificação LNEC E 464-2007, onde são definidos os limites para o recobrimento nominal mínimo, a dosagem de cimento mínima, a razão água/cimento e a classe de resistência.

Se o betão estiver em conformidade com os valores limite, deve presumir-se que o betão da estrutura satisfaz os requisitos de durabilidade para a utilização pretendida nas condições ambientais específicas, desde que:

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

## **2.7 Mecanismos que afetam a durabilidade do betão**

A durabilidade do betão pode ser definida como a capacidade para resistir às ações de intemperismo, ataque químico, abrasão ou outro qualquer processo de deterioração. O conceito de durabilidade é difícil de quantificar. Por essa razão é mais usual utilizar a expressão "vida útil", definida como o tempo em que o betão conserva os requisitos para o qual foi estudado (Nilsson, 2003).

Com exceção da deterioração mecânica, a maior parte das ações adversas para a durabilidade envolvem o transporte de fluidos através do betão. Por isso, em termos gerais, uma boa resistência à compressão e baixa permeabilidade devem proporcionar uma adequada durabilidade.

A experiência obtida nas últimas décadas com a observação do comportamento do betão utilizado nas construções em betão armado e pré-esforçado permite verificar que as referidas estruturas se degradam rapidamente causando a diminuição da sua vida útil, obrigando a efetuar intervenções dispendiosas ou mesmo, em casos extremos, a sua integral substituição.

A vida útil de um betão e o seu desempenho é afetada por vários fatores entre os quais efeitos complexos do meio ambiente sobre as estruturas de betão e a reações destas a esses efeitos. O desempenho de estruturas de betão ao longo da sua vida não pode ser melhorado apenas pelo aumento da qualidade dos materiais utilizados, mas relaciona-se também com o projeto estrutural, os materiais, a execução da obra e as condições de cura (Coutinho, 2008).

O betão pode deteriorar-se ao longo do tempo por diferentes razões. Podemos agrupar as causas de degradação em 3 tipos principais: químicas, físicas ou eletromagnéticas, esta última relacionada com a corrosão das armaduras (Nilsson, 2003).

A corrosão das armaduras é a principal causa da ruína prematura do betão e pode verificar-se após a carbonatação do betão de recobrimento, fazendo baixar a alcalinidade e destruindo a camada protetora da armadura, por penetração de cloretos de origem interna - constituintes, adjuvantes ou adições contaminadas - ou de origem externa - ambientes marítimos ou sais anticongelantes - e em condições particulares após fissuração - correntes vagabundas, corrosão do aço do pré-esforço devido a heterogeneidade ou formação de hidrogénio (Coutinho, 2008).

Em ambientes especiais o betão também pode sofrer ataque químico por várias substâncias tais como sulfatos ou ácidos. A degradação do betão pode ainda ocorrer por expansão interna devido à reação de alguns constituintes com a água absorvida (Nilsson, 2003).

A deterioração das estruturas de betão é afetada pelas reações com a água exterior e outros compostos nela dissolvidos e transportados, sendo esse transporte mais ou menos facilitado pela rede porosa e pelas condições ambientais na superfície do betão. A maior ou menor facilidade para a água se movimentar no interior do betão é determinada pelo tipo e tamanho dos poros, fendas existentes (micro e macro) e sua distribuição, razão pela qual se torna imprescindível o controlo da sua natureza e distribuição para a obtenção de uma estrutura durável. Depois de ganhar presa e durante a fase de hidratação, a pasta de cimento endurecida é constituída por hidratos pouco cristalizados de diversos compostos contendo ainda poros capilares cheios de água e outros componentes. Em termos da durabilidade do betão é da maior importância eliminar a continuidade da rede capilar (Coutinho, 2008).

Num elevado número de processos de deterioração verifica-se a combinação de várias reações químicas e físicas, muitas vezes complexas, onde um ou vários processos de transporte são decisivos para a velocidade da degradação. Obviamente que a porosidade do betão é decisiva para o processo de transporte e conseqüentemente, em muitos casos, decisivo para a durabilidade e vida útil do betão (Nilsson, 2003).

O processo de transporte e a permeabilidade são muito importantes para penetração, distribuição ou perda de substâncias essenciais para o betão, seus constituintes ou armadura, quer individualmente quer combinados com outros acontecimentos, de que são exemplo (Nilsson, 2003):

- Transporte de sulfatos de origem externa que reagem com os aluminatos para formar etringite;
- Difusão interna de alcalis na água intersticial até atingir agregados reativos, promovendo uma reação alcali-agregado;
- Penetração do cloro da água do mar ou sais utilizados durante o degelo ou dióxido de carbono do ar que penetra no betão e destro a passividade da armadura;

- Penetração de água até saturação dos poros que quando congela origina fissuração;
- Movimento da água de origem interna e externa, sendo absorvida pela etringite (incluindo a tardia) ou alcali sílica gel, ou agindo como um obstáculo para o transporte de gases ou vapor com pré-requisito para o movimento de íões;
- Difusão do oxigênio participando na corrosão das armaduras;
- Lixiviação dos alcalis e hidróxido de cálcio da água intersticial ou água envolvente;
- Penetração de vapor através de uma superfície seca desde uma fonte de evaporação criada durante um incêndio;
- Penetração do gel de alcali-sílica, mais ou menos viscoso, desde uma partícula reativa expansiva para os poros da pasta circundante;
- Desidratação causando retração e fissuras associadas.

O ataque químico envolve a dissolução de substâncias ou reações químicas entre substâncias e componentes do betão. Os produtos de reação podem causar problemas de dissolução ou expansão (Nilsson, 2003) e podem ter várias origens:

- Ataque ácido dissolvendo o ligante da superfície do betão;
- Ataque por sulfatos na superfície, por água do solo ou do mar, ou ataque interno (formação tardia de etringite) com a formação de produtos com grande poder de absorção de água, que por expansão originam fissuras. A etringite absorve a humidade originando expansão e rompimento da matriz do betão;
- Reação alcalis-agregado, com o alcali do cimento ou do exterior, reagindo com agregados reativos originando produtos expansivos. O mecanismo é provocado pela reação de certas formas de sílica reativa dos agregados, com o potássio, o sódio e hidróxido de cálcio constituintes do betão, criando um gel expansivo em volta dos agregados, produzindo uma fendilhação generalizada e podendo conduzir à desintegração total do betão;
- Carbonatação ou neutralização por ácidos fracos, incluindo o dióxido de carbono que reagem com a água intersticial reduzindo o pH da água no betão endurecido, conduzindo a eliminação do óxido protetor das armaduras (despassivação) e abrindo caminho à corrosão;
- Ataque por água originando a lixiviação dos alcalis, do hidróxido de cálcio e ligantes.

O ataque físico simples pode acontecer pela penetração de um líquido neutro ou calor no betão ou num dos seus constituintes, originando expansões e fissurações internas ou à superfície (Nilsson, 2003), sendo exemplos:

- Temperaturas extremas resultantes de incêndios ou outros aquecimentos significativos seguidos de arrefecimento;
- Ataque por geada ou sais utilizados no descongelamento;
- Erosão, intemperismo, etc.

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

Um importante processo físico de deterioração relaciona-se com o mecanismo de transporte em muitos dos processos de degradação, sendo vários os mecanismos de transporte (Nilsson, 2003):

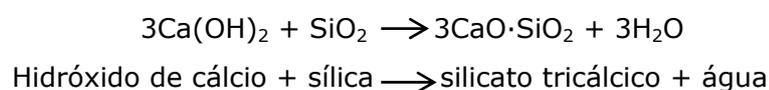
- Por permeabilidade, no qual um fluido, líquido ou gasoso, se move nos poros ou fissuras do betão devido a diferenças de pressão. A água é o principal fluido a movimentar-se por permeabilidade no betão e como tal tem uma importância relevante na durabilidade.
- Por difusão de vapor, gás ou substância dissolvida num fluido devido à formação de gradientes, onde a concentração de substâncias que possua uma fonte de alimentação tende a dispersar-se até atingir o equilíbrio (efeito de difusão), sendo a resistência criada pela densidade da rede porosa, o tamanho dos poros e irregularidade das paredes.
- Por eletromigração devida à movimentação dos iões em campo elétrico.
- Ou transporte combinado quando uma substância se move num fluido, um gás ou um solvente contendo iões, a substância é transportada por convecção, mas o fluido move-se por permeabilidade. Dentro do fluido a substância pode mover-se por difusão ou por eletromigração.

## 2.8 Reação pozolânica e consumo de hidróxido de cálcio

A atividade pozolânica ou pozolanicidade é a aptidão que certos materiais possuem para, na presença de água, fixarem o hidróxido de cálcio formando hidratos com propriedades cimentícias (Bich, 2005).

A reação pozolânica pode ser explicada pela seguinte:

Equação 2



Como já referido, a hidratação do cimento portland produz cerca de 20 % a 25 % da sua massa na forma de hidróxido de cálcio. A adição de pozolanas com  $\text{SiO}_2$  presente em estado amorfo ou estrutura cristalina fraca em substituição parcial do cimento utilizado no fabrico do betão, especialmente as altamente reativas provocam a reação e combinação com o hidróxido de cálcio, formando compostos estáveis com poder aglomerante, tais como aluminatos e silicatos de cálcio hidratados (Souza, 2003).

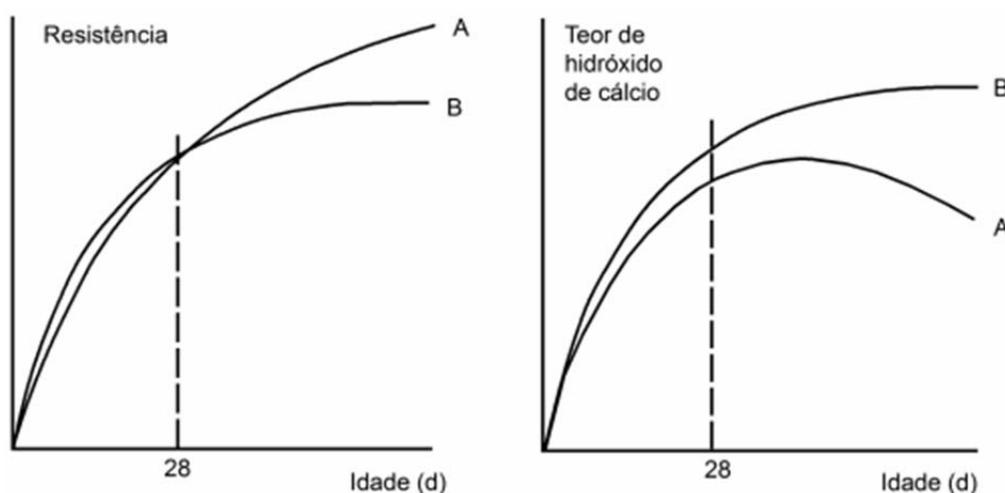


Figura 5: Consumo de hidróxido de cálcio no tempo e como esta reação afeta a resistência do betão

(A) betão com pozolana do tipo cinzas volantes e (B) betão de controlo.  
(Adaptado de: Lewis et al., 2003)

A redução do hidróxido de cálcio durante a hidratação do cimento origina subprodutos estáveis e insolúveis com uma estrutura de poros muito finos (do tipo zeólitos), reduzindo o ataque por agentes externos com diminuição da permeabilidade e porosidade e aumentando a resistência do betão. A reação ocorre dentro dos poros e nas superfícies de contacto da pozolana. Nos primeiros dias e à temperatura de 20 °C pouca atividade pozolânica ocorre - Figura 5 - (Lewis et al., 2003).

Segundo Dal Molin (1995), citado por Sousa (2003) através do uso de difratogramas de raios X é possível verificar já nas primeiras idades do betão, a redução da intensidade da difração do hidróxido de cálcio nas misturas com sílica ativa, o que evidencia o início da reação pozolânica. Com o aumento da temperatura a reação pozolânica acelera, mantendo-se contudo lenta quando comparada com o desenvolvimento das reações de hidratação do cimento exposto à temperatura ambiente.

No caso das pozolanas produzidas por calcinação de argilas, pela sua constituição diversificada, a reação pozolânica pode ser, como anteriormente referido, fortemente influenciada pelas condições de produção e características da matéria-prima original.

Diversos trabalhos estudaram os produtos de reação entre o metacaulino e o hidróxido de cálcio.

Alujas, Fernández, Martirena, Scrivener e Quintana (2010) estudaram diferentes temperaturas de calcinação em argilas compostas por caulinite, illite e montmorilonite, tendo concluído que o consumo de hidróxido de cálcio era rápido após as 24 horas da hidratação do cimento na argila de grande superfície específica calcinada a 600 °C. A argila calcinada a 800 °C, com uma superfície específica menor apresentava consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  aos 90 dias equivalente ao produto calcinado a 600 °C, o que leva a supor que a temperatura superior deu origem a uma maior quantidade de material reativo apesar da menor superfície específica.

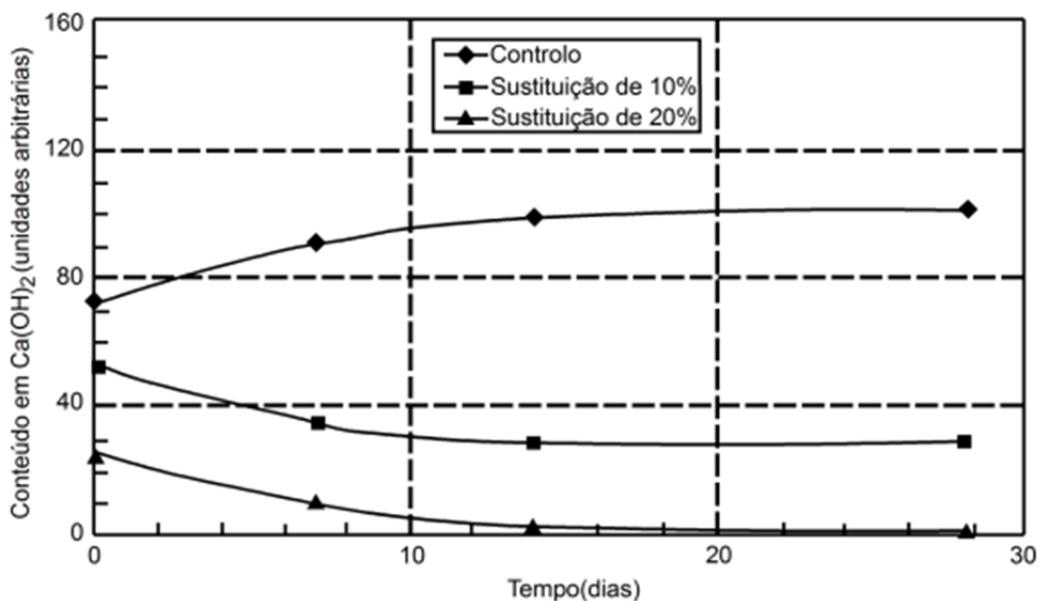


Figura 6: Efeito do metacaulino na quantidade de hidróxido de cálcio no betão.  
(Adaptado de: Lewis, Lindon, Peter & Ray, 2003)

Lewis, Lindon, Peter e Ray (2003), baseados em resultados das experiências de Larbi e Bijen (1991), mostram que o hidróxido de cálcio era praticamente eliminado da matriz do cimento quando utilizado o metacaulino em 20 % de substituição parcial do cimento (Figura 6).

A falta de estrutura cristalina das pozolanas é também umas das razões para a reatividade pozolânica, sendo esta tanto mais elevada quanto mais a estrutura do estado cristalino estiver destruída. Segundo Rodrigues (2004) esta reatividade é diretamente proporcional à superfície específica, já que a reação será facilitada devido ao aumento da superfície de contacto entre a sílica o hidróxido de cálcio e alumina.

A reatividade do metacaulino pode ser comparada com outras pozolanas através do teste Chapelle modificado. Na Tabela 4 é possível verificar que entre as adições

pozolânicas utilizadas na composição do betão, o metacaulino é o produto que consome maior quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  por grama de pozolana.

Roszcynialsky (2002) realizou a avaliação da atividade pozolânica de pastas de cimento hidratadas por análise térmica diferencial, tendo confirmado a evolução do consumo de hidróxido de cálcio (portlandite) ao longo do tempo até aos 90 dias.

Tabela 4: Reatividade de pozolanas avaliada pelo teste Chapelle.

(Adaptado de: Lewis et al., 2003)

Pozolana	Reatividade (mg de $\text{Ca(OH)}_2$ consumido por g de pozolana)
Escórias	40
Microsílica	427
Cinzas volantes	875
Metacaulino	1050

## 2.9 Importância da utilização de argilas calcinadas para a durabilidade do betão

Embora a utilização de argilas calcinadas já seja conhecida e utilizada desde a civilização Romana, o uso do metacaulino como uma adição pozolânica nos betões atuais não é muito popular pese embora o facto dos trabalhos desenvolvidos e publicados documentarem consistentemente a situação (Camões et al., 2004, Badogiannis, 2005, Samet et al., 2007, Alujas et al., 2010).

A porosidade do betão facilita a entrada de líquidos e gases capazes de favorecer e/ou promover alterações químicas no interior do betão, que podem afetar a durabilidade e a estabilidade do cimento, razão pela qual se têm proposto modificações na composição dos cimentos e do betão, misturando materiais muito finos e reativos que exercem simultaneamente ações químicas de combinação e físicas de preenchimento dos vazios.

A porosidade da pasta com metacaulino é menor do que na pasta com apenas escórias de alto-forno o que contribui para o aumento da durabilidade do betão (Lewis et al., 2003).

O metacaulino quando adicionado ao betão, melhora substancialmente o desempenho mecânico e a durabilidade, uma vez que se combina quimicamente com o hidróxido de cálcio resultante da reação de hidratação do cimento, para formar silicatos de cálcio, sílico-aluminatos e aluminatos de cálcio hidratados, numa reação pozolânica em que

se verifica o preenchimento dos poros pelos novos constituintes, alterando a estrutura porosa do material cimentício (Agredo & Gutiérrez, 2007) ao mesmo tempo que se verifica o chamado "efeito de fíler" com origem numa maior dispersão das partículas finas.

Embora o efeito de fíler obtido pelo preenchimento dos vazios possa induzir uma maior compactação, a massa volúmica do metacaulino ( $2,4 \text{ kg/m}^3$ ) é menor que a do cimento portland ( $3,1 \text{ kg/m}^3$ ). Por isso, quando se utiliza metacaulino em substituição parcial do cimento, o volume do material cimentício aumenta, obrigando à redução do volume de areia sendo necessário uma redução em 5% quando se substitui 10% do cimento por metacaulino (Lewis et al., 2003).

O maior volume de material cimentício no betão com metacaulino aumenta a necessidade de água, facto facilmente ultrapassado com a utilização de um plastificante. O betão contendo metacaulino é mais fácil de bombear e o maior volume de finos permite melhor acabamento nas superfícies verticais (Lewis et al., 2003).

Com o objetivo de entender o comportamento de um novo material adicionado à lista de materiais pozolânicos (Poon et al., 2002), realizaram ensaios em que comparam o efeito da utilização de metacaulino, fumo de sílica e cinzas volantes na constituição do betão e em provetes apenas com cimento portland, tendo concluído:

- O betão incorporando 5 %, 10 % e 20 % de metacaulino e com uma relação água/cimento de 0,3, apresenta uma resistência à compressão maior que o betão de controlo em todas as idades até aos 90 dias, tendo a maior resistência sido obtida nos provetes com 10 % de substituição do cimento portland;
- O betão com metacaulino apresenta um resistência superior nos primeiros dias do que o betão equivalente com fumo de sílica;
- Para betão com uma relação água/cimento de 0,3, o metacaulino e o fumo de sílica diminuem a dimensão dos poros e a porosidade com o aumento da idade. As cinzas volantes diminuem a dimensão dos poros mas aumentam a porosidade até à idade de 28 dias.

Os parâmetros relativos à durabilidade do betão com dois metacaulinos diferentes foram estudados por (Agredo & Gutiérrez, 2007) tendo concluído que, para qualquer dos metacaulinos em estudo (Tabela 5), o comportamento do betão relativamente à penetração de água e coeficiente de absorção capilar era superior ao da amostra padrão executada apenas com cimento portland. Este bom desempenho deve-se fundamentalmente à reação pozolânica com produção de geles adicionais capazes de preencherem os microporos da matriz cimentícia. Confirmaram ainda que o metacaulino produzido com maior percentagem de caulinite possuía um

comportamento melhor que o metacaulino mais pobre. Quanto à fixação do hidróxido de cálcio nas composições estudadas, concluíram que efetivamente o metacaulino obtido da amostra mais rica em caulinite (caulino B) apresentava um desempenho mecânico superior nas primeiras idades de endurecimento do betão, sendo no entanto de realçar que o metacaulino de menor qualidade alcança valores de pozolanicidade de 112 % aos 28 dias, praticamente iguais aos obtidos com o caulino B para a mesma idade.

A avaliação por termogravimetria permitiu verificar que o metacaulino mais puro foi o que fixou maior percentagem de hidróxido de cálcio (47,7 %) quando comparado com o menos puro (29,7 %). Quanto à influência da utilização do metacaulino na resistência à penetração de água e ao coeficiente de absorção capilar concluíram que qualquer dos caulinos teve um comportamento superior ao da amostra padrão (Agredo & Gutiérrez, 2007).

Tabela 5: Composição química e mineralógica das amostras estudadas.

(Adaptado de: Agredo & Gutiérrez, 2007)

Componente (%)	Caulino A	Caulino B
SiO <sub>2</sub>	65,44	45,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,79	38,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72	1,30
CaO	0,19	-
MgO	0,51	-

### 2.9.1 Resistência à compressão do betão

O betão é classificado em classes relativamente à resistência à compressão obtida aos 28 dias, sendo este o parâmetro tradicional de controlo para avaliar a sua capacidade de resistir às diversas condições de carga a que possa estar sujeito quando em serviço.

Segundo Lewis et al.,2003, o estudo sobre o efeito da utilização do metacaulino na resistência à compressão do betão está reportado em numerosos estudos nem sempre de forma coincidente. Se por um lado alguns estudos afirmam que o metacaulino não tem efeitos adversos na resistência à compressão outros afirmam que existem significativos aumentos de resistência. Este aparente conflito resulta da diversidade:

- dos ensaios de avaliação;
- da formulação da composição da mistura;
- do tipo de cimento utilizado;

- da qualidade do metacaulino.

Lewis et al., 2003 citando Gold & Shirvill (1992) demonstraram que a inclusão de metacaulino no betão aumentava a resistência à compressão, indicando que o nível ótimo de substituição se situava entre 5 % e 10 % do peso do ligante (Figura 7), valor a partir do qual o aumento da percentagem de substituição não produzia efeitos significativos a não ser o de substituir o tipo de ligante.

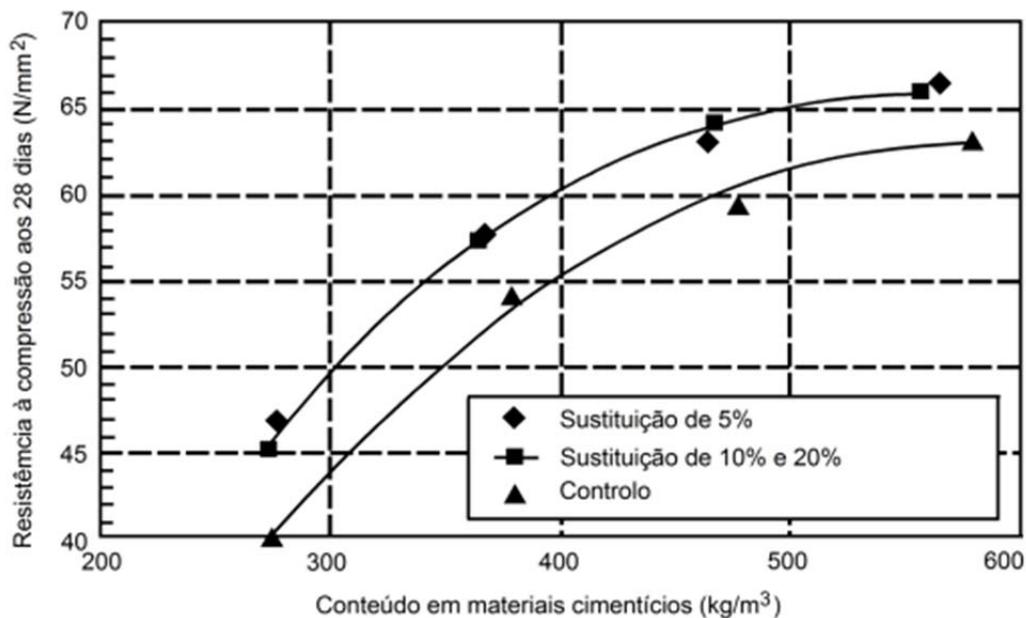


Figura 7: Efeito do metacaulino na resistência à compressão do betão.  
(Adaptado de: Lewis et al., 2003)

Outros autores demonstraram que para substituição de 10, 15 e 20 % a resistência à compressão do betão é superior à dos provetes de controlo com cimento portland aos 90 dias (Badogiannis et al., 2004), (Momtazi et al., 2007).

Uma grande parte do chamado betão pronto é fabricado com cimentos compostos contendo cinzas volantes ou escórias de alto-forno, isto é, materiais pozolânicos ativados do mesmo modo que o metacaulino. Lewis, Sear, Wainwright e Ryle (2003), citando Asbridge *et al.* (1994), demonstraram que o metacaulino utilizado em combinação com as escórias de alto-forno aumentava a resistência à compressão ao fim de 96 dias.

Sampaio, Coutinho e Sampaio, (2001) estudaram a evolução da resistência à compressão do betão quando o metacaulino substituíu em 10 % a quantidade do cimento na argamassa tendo concluído que existia um aumento de 4 % aos 80 dias.

A incorporação de metacaulino na composição do betão apresenta outras vantagens nomeadamente a diminuição da retração e o aumento da resistência ao gelo/degelo,

ataque pelos sulfatos, penetração do íon de cloro, resistência aos ácidos e da reação alcali-sílica (Fernández-Giménez & Palomo, 2009).

A Figura 8 apresenta o efeito do metacaulino na expansão por ação da reação alcali-sílica e imersão em NaCl.

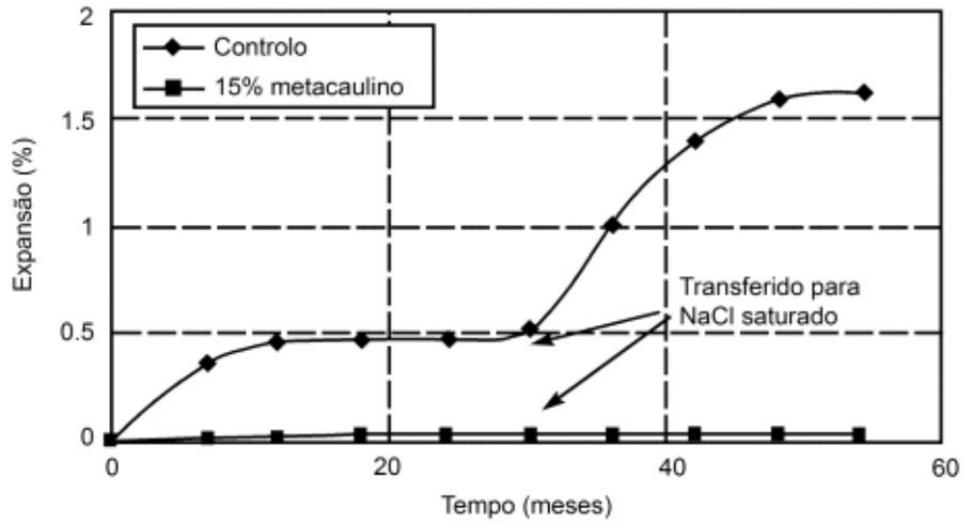


Figura 8: Efeito do metacaulino na expansão por ação da reação alcali-sílica e imersão em NaCl.

(Adaptado de: Lewis et al., 2003)



### **3 Metodologia de estudo da matéria-prima**



### 3.1 Enquadramento

O objetivo desta investigação é estudar o potencial pozolânico de argilas de modo a possibilitar a sua utilização, quando ativadas termicamente, como substituto parcial da matriz cimentícia do betão. Conhecidos os diversos estudos já realizados com a utilização de caulino para o fabrico do metacaulino e sobre a utilização de resíduos industriais (Barata & Molin, 2002, Torgal et al., 2009) propusemo-nos investigar dois subprodutos (lamas) da produção de areia e uma argila de composição mista com caulinite, ilite e montmorilonite.

Um dos critérios impostos à investigação foi relativo às questões técnicas de obtenção das amostras a analisar de modo que, os ensaios e os seus resultados obtidos pudessem ser considerados praticáveis sob o ponto de vista industrial e com a utilização de matérias-primas o mais possível próximo do seu estado natural.

A produção e comercialização de areia origina uma significativa quantidade de lamas da lavagem do agregado e a limpeza dos maciços rochosos para exploração geram um grande volume de solos com uma elevada percentagem de argila. Em qualquer das situações o custo de movimentação e armazenagem destes subprodutos tem uma importância relevante e as áreas ocupadas representam quase sempre um impacto visual local. A utilização do subproduto lamas, ainda que processado para garantir a qualidade da fração argilosa, será para além de uma mais-valia económica, uma oportunidade para obtenção de um produto cimentício.

Na região norte do país grande parte das explorações de areia são realizadas em pedreiras de granito. O primeiro produto a ser estudado provém de uma pedreira deste tipo na região de Cervães (Vila Verde, Braga).

O segundo produto a estudar é uma argila resultante da exploração de areia na região de Coja (Arganil). A areia é explorada de um terraço aluvionar resultante da erosão, transporte e deposição de materiais graníticos. Tal como no caso do subproduto anterior, as lamas produzidas são um problema económico para a exploração pela dificuldade no seu armazenamento e movimentação.

O terceiro produto ensaiado é proveniente de um depósito aluvionar de argila estudado para aproveitamento como matéria-prima para a indústria cerâmica na região de Catraia dos Poços (Arganil), mas que até à presente data não foi alvo de uma exploração industrial.

### 3.2 Justificação para os ensaios utilizados

Para a investigação em curso era determinante conhecer as propriedades das matérias-primas e relacioná-las com o desempenho do produto calcinado quando utilizado na composição do betão como adição em substituição parcial do cimento portland.

Para além do conhecimento das características físicas, químicas e tecnológicas da matéria-prima, importante não só sob o ponto de vista do resultado como material pozolânico, mas também no que se refere ao método de exploração e aproveitamento do depósito mineral consideramos necessário obter informação sobre a qualidade do produto quando comparado com as características exigidas ao metacaulino pelas normas em vigor.

A definição dos ensaios a realizar na matéria-prima e no produto calcinado teve como base as normas ASTM C-618 *Standard specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for use in Concrete* e NF P 18-513 *Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons – Définitions, spécification, critères de conformité* para permitir comparar os valores obtidos com os exigidos pelas referidas normas. Além destes foram realizados outros ensaios considerados úteis para a investigação.

Os ensaios foram divididos em 3 grupos:

– **Caracterização das matérias-primas e estudo das condições de calcinação:**

Análise granulométrica por peneiração húmida – Quantificação do produto utilizável na massa total;

Análise granulométrica por difração de raios laser – Determinação da finura;

Análise mineralógica por difração de raios X – Determinação dos minerais presentes na amostra;

Análise química quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X – Quantificação dos elementos/compostos químicos presentes;

Calorimetria diferencial de varrimento e termogravimetria – Determinação das temperaturas e perdas de massa associadas à desidroxilação;

Perda de massa por calcinação – Determinação da perda de massa às temperaturas seleccionadas.

– **Determinação das propriedades dos produtos calcinados:**

Calorimetria diferencial de varrimento e termogravimetria – Determinação da eficiência de desidroxilação;

Análise granulométrica por difração de raios laser - Determinação da finura;

Análise mineralógica por difração de raios X – Determinação dos minerais presentes na amostra;

Determinação da superfície específica e da massa volúmica;

Determinação do teor em sílica e alumínio, cloretos, sulfatos, óxido de sódio, óxido de potássio, óxido de cálcio livre e óxido de magnésio.

Análise química quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X - Quantificação dos elementos/compostos químicos presentes;

Determinação da perda ao fogo – Determinação da perda massa por calcinação de elementos voláteis;

Determinação do azul-de-metileno – Verificação da qualidade dos finos da amostra.

– **Estudo das propriedades pozolânicas e determinação do desempenho do betão com adição de argila calcinada:**

Determinação da pozolanicidade da argila calcinada – Pelo método da determinação da pozolanicidade dos cimentos pozolânicos;

Determinação da pozolanicidade da argila calcinada – Pelo método da fixação do hidróxido de cálcio;

Determinação do índice de atividade pozolânica;

Determinação da resistência à compressão do betão com adição de argila calcinada.

### **3.3 Técnicas de ensaio e objetivos a atingir**

#### **3.3.1 Dimensão das partículas.**

A análise granulométrica da matéria-prima tem como objetivo conhecer a percentagem de material contido na fração utilizável para a produção do material pozolânico e nas restantes frações que possam vir a ser utilizadas para outros fins.

O ensaio consiste na separação de uma porção de material, por meio de um conjunto de peneiros, em diversas classes granulométricas. De modo a remover todas as partículas finas da superfície da areia, o método adotado foi o da peneiração com lavagem, Especificação LNEC E 239 – *Análise granulométrica por peneiração*.

Nas frações de dimensão inferior a 74 µm utilizou-se a técnica de difração de raios laser para avaliar a granulometria da amostra. O princípio de funcionamento baseia-se na avaliação da taxa de luminosidade absorvida por uma solução em centrifugação contendo a amostra dispersa. Assim, quando um feixe de luz monocromático colimado

alcança uma quantidade de partículas, parte desta luz é sujeita a um espalhamento, outra parte é absorvida e a restante é transmitida. No espalhamento a luz pode ser difratada, refratada e refletida. Um conjunto de lentes, detetores fotoelétricos e um microprocessador captam a intensidade da energia espalhada e transformam-na em distribuição volumétrica, assumindo-se o princípio de que as partículas são esféricas (Florêncio & Selmo, 2006).

Este ensaio foi realizado num equipamento de marca Coulter (Figura 9) nas instalações do Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra (LSDCTUC).



Figura 9: Equipamento para análise granulométrica por difração de raios laser.  
Cortesia: LSDCTUC

A amostra em pó foi dispersa no recipiente integrado no sistema que contém cerca de meio litro de água purificada.

A quantidade de amostra em suspensão é regulada pelo próprio aparelho que assinala o momento de paragem da introdução do produto. Para cada amostra realizaram-se 3 ensaios com o objetivo de verificar a homogeneidade e representatividade dos resultados, sendo as curvas obtidas a partir da média dos valores.

### 3.3.2 Análise mineralógica

A difração de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva indicada para a determinação das fases cristalinas de uma substância. Tal é possível porque na maior

parte dos sólidos, os átomos ordenam-se em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

Os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam distintas para os diversos planos cristalinos.

Os ensaios foram realizados nas instalações do Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, pelo método da amostra total em pó.

Na análise por difração de raios X por este método nem sempre é possível individualizar alguns tipos de argila, como por exemplo distinguir a caulinite da clorite, razão pela qual se utilizou também o método complementar das lâminas sedimentadas.

Para uma melhor identificação dos minerais presentes, as lâminas sedimentadas foram tratadas com etilenoglicol durante 48 h e aquecidas a 550 °C durante 2 h e 30 min, porque ambos os tratamentos provocam alterações da estrutura cristalina em alguns minerais permitindo a sua identificação.

Os resultados da difração de raios X permitem também uma avaliação semiquantitativa dos minerais presentes.

### **3.3.3 Análise química quantitativa**

As normas ASTM C 618 e NF P 18-513 obrigam os produtos pozolânicos a determinadas exigências químicas. Os ensaios realizados destinam-se a verificar a compatibilidade da matéria-prima e dos produtos obtidos com as referidas normas.

#### **a) Espectrometria de fluorescência de raios X**

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa, identificando os elementos presentes na amostra, mas também quantitativa, permitindo conhecer a proporção aproximada de cada um.

Uma parte dos ensaios foram realizados no Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV) e as incertezas das medições efetuadas permitem considerar os resultados com a probabilidade de 95 %.

Paralelamente utilizou-se o equipamento de espectrometria de fluorescência de raios X portátil do ISEP (FRXP). Trata-se de um equipamento de fácil utilização e que permite

identificar e quantificar rapidamente os elementos presentes (dependendo do modelo e programa instalado). Contudo, apresenta limitações na detecção de alguns elementos leves como o sódio por exemplo, pelo que na sua utilização deverão sempre ser consideradas as técnicas de calibração com amostras padrão e a comparação dos resultados com os de outros laboratórios.

#### **b) Teor em sílica, alumina e ferro**

A determinação do somatório dos teores em sílica, alumina e ferro é uma das exigências da norma ASTM C-618. Quanto à norma NF P 18-513 esta apenas considera o somatório dos teores de sílica e alumínio.

Os valores utilizados foram obtidos pelo ensaio de espectrometria de fluorescência de raios X.

#### **c) Teor em cloretos**

A determinação do teor em cloretos expresso em iões  $\text{Cl}^-$ , seguiu os procedimentos da norma NP EN 196-2, *Método de ensaio dos cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos* e foi realizado no Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro pelo método analítico de potenciometria - elétrodo seletivo.

#### **d) Teor em sulfatos**

A determinação do teor em sulfatos seguiu os procedimentos da norma NP EN 196-2, *Método de ensaio dos cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos* e foi realizado no CTCV por Gravimetria - Precipitação com  $\text{BaCl}_2$ .

#### **e) Teor em alcalinos, expresso em equivalente $\text{Na}_2\text{O}$**

O teor em alcalinos totais é determinado segundo a norma NP EN 196-2, *Método de ensaio dos cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos* para determinação dos teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ .

O teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente é determinado pela expressão:

Equivalente em óxido de sódio =  $\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{K}_2\text{O}$

Os ensaios foram realizados no CTCV pelo método de espectrofotometria de absorção atômica (chama).

#### **f) Teor em óxido de cálcio livre**

O método de referência para determinação do teor em óxido de cálcio livre nos cimentos e pozolanas é o descrito na norma NP EN 451-1:2006, *Métodos de ensaio das cinzas volantes. Parte 1- Determinação do teor de óxido de cálcio livre*.

O ensaio foi realizado no Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro pelo método da espectrofotometria de absorção atômica (chama).

#### **g) Teor em óxido de magnésio**

O teor em alcalinos totais é determinado segundo a norma NP EN 196-2, *Método de ensaio dos cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos*.

O ensaio foi realizado no Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro pelo método da espectrofotometria de absorção atômica (chama).

### **3.3.4 Ensaios de comportamento térmico**

A desidroxilação da argila é fundamental para a desorganização cristalina e obtenção de propriedades pozolânicas. Na natureza, as argilas são formadas por diferentes minerais e combinações quantitativas, razão pela qual, embora se conheçam as temperaturas de desidroxilação de cada mineral separadamente, nem sempre é fácil decidir qual a temperatura ideal e o tempo de exposição para um determinado produto, de modo a minimizar o custo da energia utilizada. A desidroxilação total da amostra pode no entanto exigir um período de exposição prolongado, sem que com isso se consiga uma melhoria significativa da pozolanicidade.

#### **a) Calorimetria diferencial de varrimento e termogravimetria**

A calorimetria diferencial de varrimento (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*) é uma técnica utilizada para estudar a alteração de um material quando submetido a uma subida de temperatura programada numa atmosfera controlada. Baseia-se na

análise da diferença de energia fornecida à amostra em estudo e a um material de referência, em função da temperatura. A amostra e o material de referência são submetidos a uma taxa de aquecimento pré-determinada e a calorimetria diferencial de varrimento mede o fluxo de calor envolvido em todo o processo.

Quando um material sofre alguma transformação estrutural, irá absorver ou libertar calor. Sempre que a temperatura da amostra for diferente da referência, o equipamento fará variar o fornecimento de calor de modo a manter a diferença de temperatura nula.

O equipamento regista a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, aquecidas pela mesma fonte de calor e colocadas simetricamente dentro da mesma câmara de aquecimento. Esta diferença de temperatura é proporcional à variação de fluxo de calor e à constante determinada na calibração, sendo usada pelo controlo do aparelho de modo a converter a diferença de potencial adquirida pelos termopares em energia por unidade de tempo (Brown, 1998).

A quantidade de energia por unidade de tempo fornecida à amostra é a referência para manter este equilíbrio e é proporcional ao calor libertado pela amostra, também por unidade de tempo.

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

Os ensaios foram realizados no equipamento do Laboratório de Energética e Detónica (LEDAP) onde é sócio fundador a Universidade de Coimbra. O equipamento *Rheometric Scientific STA1500* (Figura 10) utilizado nos ensaios descritos neste trabalho só tem uma câmara de aquecimento e realiza ensaios de calorimetria diferencial de varrimento e termogravimetria simultaneamente.

O controlo da atmosfera dentro do forno é realizado através de um gás de arrasto (azoto).

Cada ensaio utilizou uma amostra com um peso próximo de 20 mg colocada na câmara de aquecimento à temperatura próxima de 25 °C, seguida de uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até à temperatura máxima de aquecimento de 900 °C, de modo a não atingir a temperatura de vitrificação. O material de referência utilizado foi alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em pó.

Foram ensaiadas matérias-primas das principais frações em estudo de modo a entender qual a temperatura a que se verificava a desidroxilação e respetiva perda de

massa. Posteriormente ensaiaram-se algumas frações calcinadas para confirmar o grau de desidroxilação obtido no processo.



Figura 10: Equipamento *Rheometric Scientific STA1500*  
Cortesia: LEDAP

#### **b) Perda de massa por calcinação**

Durante a calcinação das argilas para obtenção de produtos pozolânicos, registaram-se os valores de perda de massa decorrentes do processo e associada à quantidade de água removida da amostra. Os resultados podem ser comparados com os obtidos no ensaio de termogravimetria.

Na argila de Cervães, utilizaram-se numa fase exploratória as temperaturas de 650 °C e 750 °C com o tempo de exposição de 30 minutos de modo a verificar a evolução decorrente em cada calcinação. Na segunda fase, com base nas conclusões dos estudos anteriores, foi utilizada, para todas as amostras, a temperatura de 750 °C com uma hora de exposição, tendo em atenção a presença de montmorilonite. A ilite foi considerada com baixo potencial pozolânico.

Os ensaios foram realizados no Laboratório Central da Mota-Engil (LCME).

#### **c) Perda de massa ao fogo**

Além da perda de massa por calcinação às temperaturas definidas, foi também determinada a perda de massa da amostra por exposição ao fogo do produto calcinado baseada na norma NP EN 1744-1:2000. *Test for chemical properties of aggregates. Part 1: Chemical analysis, Section 17 – Determination of loss on ignition.*

Os ensaios foram realizados no Laboratório Central da Mota-Engil (LCME).

O objetivo deste ensaio é determinar a perda de massa devido à libertação de elementos voláteis e verificar a compatibilidade do produto com os requisitos químicos das normas NF P 18-513 e ASTM C-618.

A amostra é pesada e colocada em cadinho tapado no interior no forno elétrico (Figura 11) a  $(950 \pm 25) ^\circ\text{C}$ . Após cinco minutos a esta temperatura retira-se a tampa e deixa-se no forno durante 10 minutos para que, por calcinação ao ar, sejam retirados o dióxido de carbono, a água e oxidados quaisquer elementos oxidáveis eventualmente presentes.

A amostra é novamente pesada após arrefecimento em exsiccador.



Figura 11: Forno e exsiccador  
Cortesia: LCME

### 3.3.5 Superfície específica e finura

A superfície específica é a área superficial das partículas por unidade de massa (expressa em  $\text{m}^2/\text{kg}$  ou  $\text{cm}^2/\text{g}$ ).

Para a determinação da superfície específica seguiu-se a norma NP EN 196-6, *Métodos de ensaio dos cimentos pelo método de Blaine (permeabilidade ao ar)*.

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

Os ensaios foram realizados no laboratório do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro.

Os metacaulinos comerciais de alta reatividade têm geralmente superfície específica superior a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , o que se traduz num produto com diâmetro médio entre 3 e  $5 \mu\text{m}$ . A elevada superfície específica é importante para assegurar uma boa distribuição das partículas e o maior preenchimento dos vazios da argamassa do betão, aumentando

assim a sua durabilidade, mas não é fator preponderante para a desidroxilação e pozolanicidade (Kaloumenou, Badogiannis, Tsivillis & Kakali, 1999).

Bich (2005) também concluiu que não existem diferenças relevantes no índice da atividade pozolânica para produtos constituídos por partículas com diâmetro médio abaixo dos 10  $\mu\text{m}$  e a norma NF P 18-513 refere que metacaulinos com superfície específica entre 8  $\text{m}^2/\text{g}$  a 12  $\text{m}^2/\text{g}$  têm atividade comparável aos produtos mais finos com 12  $\text{m}^2/\text{g}$  a 20  $\text{m}^2/\text{g}$ .

A moagem e seleção é uma operação dispendiosa e pouco eficiente para produtos finos. Souza e Molin (2002) investigaram diversos tipos de moagem na tentativa de obter metacaulino de alta reatividade com origem em argilas calcinadas tendo concluído que as diferentes técnicas utilizadas não respondiam eficazmente ao objetivo necessário.

Nesta investigação, a moagem para desagregação do produto após calcinação realizou-se em moinho de impacto (Figura 12) no Laboratório de Geotecnia e Tratamento de Minerais do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra.



Figura 12: Moinho de impacto  
Cortesia: DCTUC

### 3.3.6 Massa volúmica

A massa por unidade volumétrica ou massa volúmica foi determinada de acordo com a norma NP EN 1097-7, *Determinação da densidade do fíler – Método do picnómetro*.

O conhecimento da variação do valor da massa volúmica nos diferentes lotes fabricados é um dos parâmetros de controlo das normas ASTM C-618 e NF P 18-513.

Os ensaios foram realizados no laboratório do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro.

### 3.3.7 Valor do azul-de-metileno ( $MB_f$ )

O ensaio de azul-de metileno utiliza-se habitualmente para verificar a qualidade dos finos de um produto de construção. O ensaio é realizado de acordo com a norma NP EN 933-9, *Ensaio das propriedades geométricas dos agregados. Parte 9: Determinação do teor de finos. Ensaio do azul-de-metileno*. No caso do metacaulino deverá ser seguido o anexo A (normativo) para fração granulométrica 0/0,125 mm.

A norma ASTM C-618 não utiliza este ensaio para definição das características das pozolanas naturais. Na Europa o ensaio é muito utilizado para estudo da qualidade dos finos de um produto de construção, e foi incluído na norma NF P 18-513 relativa à utilização de metacaulino como adição no betão.

Os ensaios foram realizados no LCME e estão expressos em  $g_{\text{corante}}/\text{kg}$  de metacaulino.

### 3.3.8 Pozolanicidade

No caso dos cimentos pozolânicos o ensaio segue a norma NP EN 196-5:2006, *Ensaio de pozolanicidade de cimentos pozolânicos*, com objetivo de calcular as concentrações do ião hidróxido e do ião cálcio (expresso em óxido de cálcio), presentes na solução aquosa em contacto com o cimento hidratado, depois de um período de tempo determinado (8 a 15 dias), com a quantidade de ião cálcio que faz saturar uma solução da mesma alcalinidade.

As concentrações são representadas num gráfico, considerando-se que o cimento é pozolânico se o resultado se situar abaixo do lado inferior da curva (Gráfico 1).

Os ensaios foram realizados no CTCV.

A norma NF P 18-513, indica o ensaio Chapelle modificado para avaliar a reatividade pozolânica com base na quantidade de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) consumida por grama de metacaulino durante a reação pozolânica. Uma grama de metacaulino é misturada com 2 gramas de  $\text{Ca(OH)}_2$  e 250 mL de água à temperatura de 90 °C, durante 16 horas sendo o  $\text{Ca(OH)}_2$  livre determinado por titulação numa solução ácida de HCl. Paralelamente é realizado um ensaio sem metacaulino.

Os ensaios incluídos nesta investigação foram realizados no Laboratório de Engenharia Civil e Materiais de Construção da Universidade de Aveiro, de acordo com o anexo A da norma NF P 18-513.

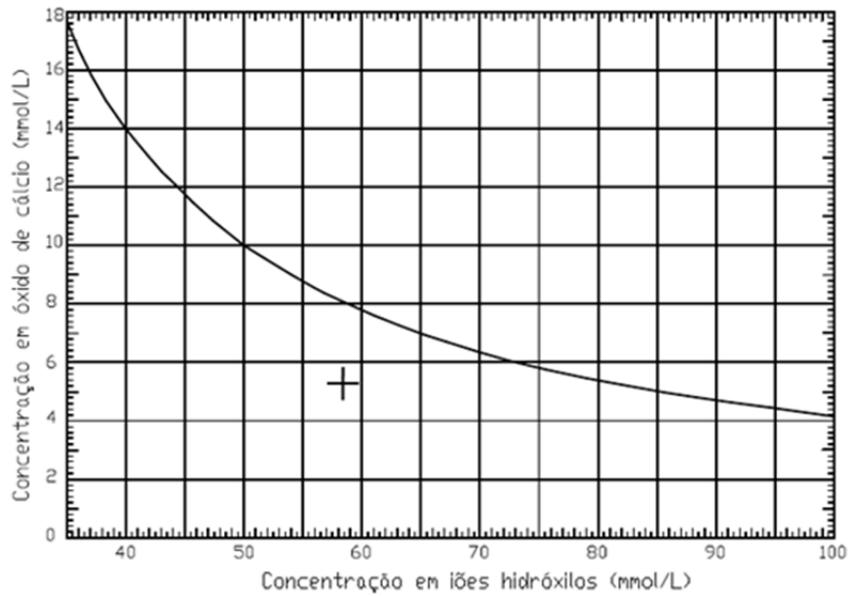


Gráfico 1: Gráfico de interpretação da pozolanicidade dos cimentos (norma NP EN 196-5:2006).

A Figura 13 representa um esquema do equipamento utilizado para a realização do ensaio.

Segundo a norma NF P 18-513, para que o produto seja considerado reativo, o consumo mínimo de  $\text{Ca(OH)}_2$  deverá ser 700 mg/g de metacaulino.

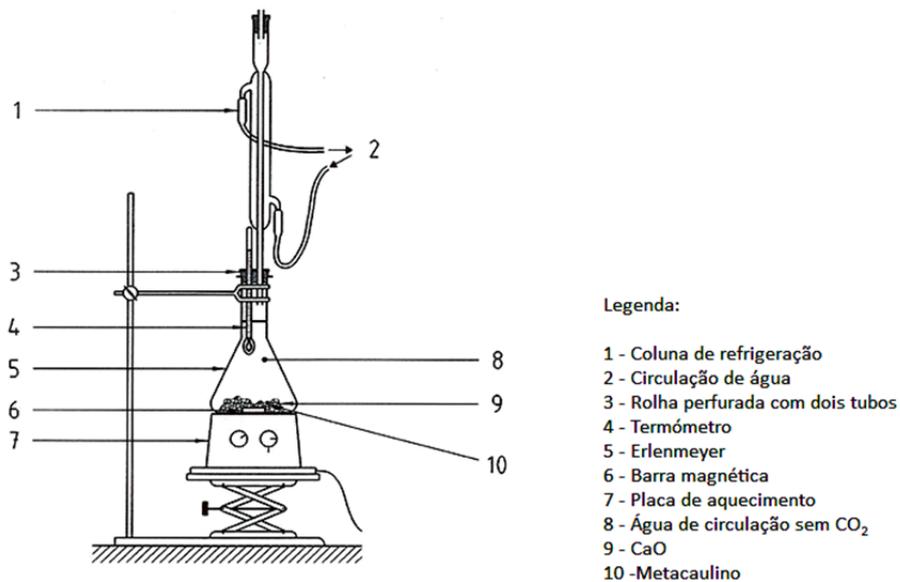


Figura 13: Esquema de montagem do equipamento do ensaio Chapelle modificado. (Fonte: NF P18-513)

### 3.3.9 Índice de atividade

A norma NF P 18-513 define índice da atividade como a relação entre a resistência à compressão obtida aos 28 dias de duas pastas de betão em que o ligante numa delas é constituído por 85 % de cimento e 15 % de metacaulino e a outra em que o ligante é 100 % cimento.

Na determinação do índice de atividade seguindo a norma NF P 18-513 utilizou-se 15 % de argila calcinada na composição da argamassa. Esta norma especifica duas categorias, onde para o metacaulino do tipo A o índice de atividade mínimo deverá ser de 110 % do valor do provete de controlo e para o metacaulino do tipo B o índice de atividade mínimo deverá ser 90 %.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção do ISEP de acordo com os procedimentos da NP EN 196-1 *Métodos de ensaio dos cimentos. Parte 1: determinação das resistências mecânicas* e utilizou-se o equipamento Controls, Modelo 65 - L11G2/C para determinação da resistência à compressão (Figura 14).

Na preparação da argamassa a areia normalizada CEN foi substituída por areia natural siliciosa 0/2 mm.

A norma NF P 18-513 especifica que os cimentos a utilizar deverão ser do tipo CEM I, da classe 42,5R ou 52,5R. Neste estudo, para além do cimento portland CEM-I 42,5R com mais de 95 % de clínquer foi também utilizado o cimento portland de calcário CEM II/B-L 32,5N (21 a 35 % de fíler de calcário).

A resistência à compressão foi obtida em provetes equivalentes a cubos de 40 mm de aresta provenientes dos prismas com 40 x 40 x 160 mm depois de ensaiados à flexão, aos 28 dias.

Para o estudo foram produzidos três provetes de controlo com 100 % de cimento e três provetes para cada fração com uma substituição de 15 % do cimento por argila calcinada.

Utilizou-se água da rede pública e manteve-se a quantidade constante para todos os provetes.

Na argamassa dos provetes utilizaram-se as seguintes composições (Tabela 6):

Tabela 6: Composição da argamassa para determinação do índice de atividade.

	Água (g)	Cimento (g)	Argila calcinada (g)	Areia (g)
Provetes de controlo	250	450	-	1350
Provete com adição	250	382	68	1350



Figura 14: Equipamento utilizado para os ensaios do índice de atividade.  
Cortesia: LGMC|ISEP

A amassadura foi realizada mecanicamente num misturador e os moldes foram cheios em duas fases, cada uma seguida de compactação mecânica.

Os provetes foram desmoldados após 24 horas e imersos em água à temperatura de  $(20 \pm 1^\circ\text{C})$  sendo retirados aos 28 dias e secos à temperatura ambiente aproximadamente 20 minutos antes de serem ensaiados.

A norma de ensaio prevê que os provetes sejam submetidos ao ensaio de flexão e com os meios provetes obtidos avaliada a resistência à compressão.

No ensaio à flexão (Figura 15), o provete é colocado de modo a receber a meio vão, uma carga vertical que aumenta gradualmente ao ritmo 0,05 MPa/s até à rotura, registando-se a força máxima de rotura por flexão.

A expressão do resultado é dada pela média dos valores encontrados nos ensaios.



Figura 15: Ensaio à flexão.  
Cortesia: LGMC|ISEP

Do provete ensaiado à flexão obtêm-se dois prismas (Figura 16) que são ensaiados à compressão, num equipamento normalizado.



Figura 16: Obtenção dos meios primas do ensaio à Flexão.  
Cortesia: LGMC|ISEP

Depois de colocado e centrado o prisma no prato da máquina é-lhe aplicada uma carga gradual crescente, ao ritmo 0,5 MPa/s, até à rotura. Regista-se a força máxima de rotura por compressão (Figura 17).

A expressão dos resultados é dada pela média dos resultados obtidos em cada meio provete.

A norma ASTM C-618 especifica como limite mínimo para as pozolanas tipo N (pozolanas naturais ou calcinadas) o índice de atividade de 75 % aos 7 ou 28 dias. O procedimento de ensaio recomendado pela ASTM, C 311 – *Standard test methods for sampling and testing fy ash or natural pozolans for use in portland cement concrete* utiliza 20 % de pozolana em substituição do cimento portland. Por isso os valores do índice de atividade desta investigação não devem ser comparados com os requisitos da norma ASTM C-618.



Figura 17: Ensaio à compressão.  
Cortesia: LGMC|ISEP

### 3.4 Resistência à compressão do betão

A resistência à compressão é um dos principais parâmetros de avaliação da qualidade do betão.

Os ensaios foram realizados no LGMC|ISEP com base nos procedimentos da norma NP EN 12390-3 – *ensaios do betão endurecido – Parte 3: Resistência à compressão dos provetes*.

O ensaio tem como princípio submeter provetes cúbicos à compressão numa máquina de ensaio normalizada, registando a carga máxima suportada para cálculo da resistência à compressão média.

Para minimizar o consumo de metacaulino, utilizaram-se provetes cúbicos com 5 cm de aresta. No total fabricaram-se 15 cubos de cada composição de modo a obter resultados médios de 3 ensaios aos 3, 7, 28, 90 e 180 dias.

Utilizaram-se composições de controlo apenas com o cimento como ligante e composições com substituição do cimento por metacaulino nas percentagens de 10 %, 15 % e 20 %.

Foram realizados ensaios com dois tipos de cimento, o CEM I 42,5R e o CEM II/B-L 32,5N com a seguinte dosagem (Tabela 7):

Tabela 7: Composição utilizada no fabrico do betão dos cubos de ensaio.

Denominação <sup>o</sup>	% Argila calcinada	Cimento	Argila calcinada	Areia 0/2	Areia 0/4	Agregado 6/14	Água	Adjuvante
		(kg/m <sup>3</sup> )	(L/m <sup>3</sup> )	(L/m <sup>3</sup> )				
Padrão	0	355	0	400	410	975	176	2,8
10%	10	320	35	400	410	975	176	2,8
15%	15	300	55	400	410	975	176	2,8
20%	20	283	72	400	410	975	176	2,8
Módulo de finura ASTM	-	-	-	1,81	3,62	6,53	-	-
Massa volúmica	-	3100	2600	2610	2620	2640	1000	1000

Para facilitar a moldagem utilizou-se o adjuvante, Sikamente 400 Plus fornecido pela SIKA, um adjuvante superplastificante, forte redutor de água e retardador de presa para betão. Utilizou-se água da rede pública e manteve-se a quantidade constante para todos os provetes.

O betão foi colocado em moldes e compactado numa mesa vibratória.

Após 24 horas desmoldam-se os provetes, identificam-se (Figura 18) e colocam-se em água à temperatura ambiente ( $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) com a espessura da água acima dos provetes maior que 5 mm.



Figura 18: Provetes desmoldados e identificados com a idade do teste.  
Cortesia: LGMC|ISEP

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

Depois de colocado e centrado o prisma no equipamento de ensaio, é-lhe aplicada uma carga gradual contínua e crescente (Figura 19), até à rotura. Regista-se a força máxima de rotura por compressão. Os resultados são expressos em MPa.



Figura 19: Equipamento para avaliar a resistência à compressão.  
Cortesia: LGMC|ISEP

## **4 Caracterização das matérias-primas**



## 4.1 Enquadramento geológico e origem da matéria-prima

### 4.1.1 Argila de Cervães

As amostras utilizadas são provenientes de uma pedra propriedade da Mota-Engil, Engenharia e Construção SA, localizada na freguesia de Cervães, no Concelho de Vila Verde do Distrito de Braga e tem a designação CER. A pedra insere-se num afloramento de granito não porfiróide de grão médio a grosseiro, predominantemente biotítico, conhecidos por "mancha da Serra do Busto".

O enquadramento geológico da zona tem por base a notícia explicativa da folha 5-C Barcelos, da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000 (Teixeira, Medeiros, Alves & Moreira, 1969).

Esta mancha granítica é um corpo alongado segundo orientação aproximadamente norte-sul, com mais de 10 km de afloramento contínuo e largura média bastante regular inferior a 2 km (Figura 20). Encontra-se encaixada em terrenos metamórficos xistosos com numerosos filões de quartzo e aplito-pegmatitos.



Figura 20: Pormenor geológico do local da pedra de Cervães.  
(Adaptado de: Carta Geológica de Portugal e notícia explicativa da folha 5-C Barcelos, Esc. 1:50.000 (Teixeira et al., 1969)

A sul da mancha granítica e a cotas mais baixas, encontram-se depósitos sedimentares plioquaternários areno-argilosos, claramente provenientes de desagregação meteórica do granito (depósitos de Ucha). Na bacia do rio Cávado, as ocorrências de caulino estão relacionadas com bacias sedimentares Cenozóicas, resultantes da caulinização de materiais graníticos (Coelho et al., 2006).

O granito, durante milhões de anos esteve sujeito a decomposição, originando argilas residuais e caulinos. A caulinização ocorreu no ciclo de gliptogénese/sedimentação favorecendo a meteorização química. Consequentemente também ocorreu a meteorização física, ou seja, os processos hidrotermais ou as condições climáticas anteriores e contemporâneas favoreceram o processo de decomposição da rocha-mãe (Alves & Pereira, 2000).

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

A amostra argilosa utilizada neste estudo foi recolhida no depósito existente na pedreira. Trata-se do subproduto residual do processamento de rocha para produção de areia por britagem e classificação com lavagem. O processamento mecânico da rocha com britagem e seleção granulométrica origina a desagregação das partículas mais frágeis caulinizadas e a constituição de uma polpa com maior ou menor percentagem de argila, conforme a origem dos materiais utilizados na produção de areia, e partículas finas de quartzo, feldspato, biotite e moscovite.

A polpa resultante da fase de seleção e lavagem é tratada em espessador para clarificação e recuperação de água, constituindo as lamas a descarga de fundo do processo.

A área de exploração da pedreira (Figura 21) possui em média 15 m de solos arenosos resultantes da alteração do granito e cerca de 10 m de rocha granítica fortemente meteorizada. Esta pedreira apenas utiliza o granito meteorizado para produção de areia, pelo que a fração argilosa presente nas lamas não será a mais rica em argila, podendo conter uma elevada percentagem de pequenas partículas de quartzo ou feldspato.



Figura 21: Pedreira de Cervães.  
(Na parte superior da fotografia é visível um dos depósitos de argila resultante da produção de areia)

#### 4.1.2 Argila de Coja

Na região de Arganil, encontram-se diversas formações detríticas de idade Cretácica e Terciária que se traduzem em enchimento sedimentar de bacias, sendo uma delas conhecida como "Arcoses de Coja". Largamente representada na plataforma do Mondego, esta formação tem sido considerada como referência pelos bons afloramentos ligados à exploração para a indústria cerâmica e areeiros (Cunha, 2000). Segundo o mesmo autor as arcoses de Coja correspondem a uma sucessão detrítica constituída essencialmente por arcoses e microconglomerados que sofreram transporte aquoso num sistema com cursos de água entrançados e de baixa profundidade.

Cunha e Reis (1991), indicaram que as arcoses de Coja integram essencialmente arcoses grosseiras e conglomerados com quartzito, quartzo leitoso, feldspato, xisto e granito. As areias são constituídas por quartzo predominantemente hialino, feldspato (fundamentalmente microclina), moscovite, biotite, podendo existir como acessórios a turmalina e o rútilo. As camadas de arcose apresentam cor verde acinzentada ou esbranquiçada e podem atingir cerca de 50 m de espessura máxima.

O membro inferior das arcoses de Coja (membro do Casalinho de Cima) é constituído por arcoses maciças, em camadas tabulares que se podem interpretar como originárias em sedimentação episódica. Na constituição da argila a montmorilonite é predominante, acompanhada por ilite e escassa caulinite. A cimentação dos grãos é constituída por dolomicrite, sendo ainda observáveis concreções dolomíticas (Cunha, 2000).

O material estudado foi recolhido na bacia de decantação de lamas de uma exploração de areia situada num afloramento próximo de Coja (Figura 22), no Concelho de Arganil do Distrito de Coimbra e tem a designação COJ.

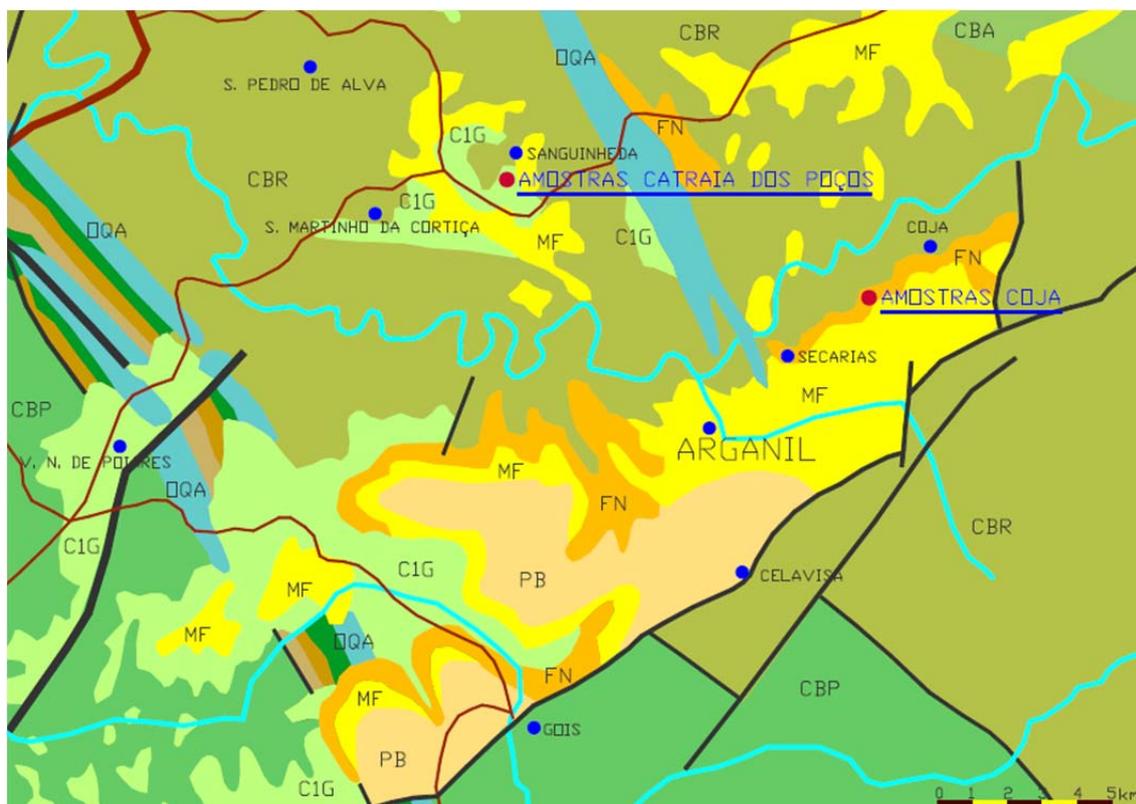


Figura 22: Extrato da carta geológica da região de Coja e Catraia dos Poços.

(Adaptado de: Carta geológica de Portugal escala 1:500.000, 1992)

Legenda: — Falha; C1G – Grés do Buçaco; FN – Arcoses da Coja; PB – Casalheiras de planalto da Beira Baixa; MF – Conglomerados de Folques e lutitos de Vidoal; CBR – Formação de Rosmaninhal; CBA – Formação de Almededa; CPB – Formação de Perais; OSG – Grupo de Sanguinheira (arenitos e pelitos); OQA – Formação do quartzito Armoricano.

A arcose da área em exploração apresenta aspeto conglomerático maioritariamente de cor branca, com estratos em tons vermelhos onde abunda o quartzo leitoso, o que possibilita o aproveitamento da formação para a produção de areia. Na parte superior do afloramento são visíveis cascalheiras grosseiras maioritariamente quartzíticas e feldspáticas cobertas por solos argilosos de cor vermelha (Figura 23).



Figura 23: Frente de exploração da argila de Coja para produção de areia siliciosa.

#### 4.1.3 Argila de Catraia dos Poços

Na região da Catraia dos Poços foi identificada uma importante ocorrência de minerais feldspáticos, quartzo e caulino (Grade & Moura, 1997) cujo aproveitamento industrial não foi até à presente data realizado. Por este motivo surgiu o interesse da caracterização desta matéria-prima sob o ponto de vista da produção de materiais pozolânicos que possam ser adicionados ao cimento no fabrico de betão.

O depósito de Catraia dos Poços (Figura 24) integra uma formação geológica que ocorre nas chamadas "Arcoses da Lomba do Alvite", entre S. Martinho da Cortiça e Sanguinheda, Concelho de Arganil, Distrito de Coimbra (Grade & Moura, 1997). Corresponde à base da formação "Grés do Buçaco" e apresenta forma irregular, ocupando uma área com cerca de 4 km<sup>2</sup> com espessura máxima na vizinhança de Sanguinheda (Cunha, 1999) citando (Reis & Cunha, 1986). Possui orientação aproximada NW/SE, com 6,5 km de comprimento e cerca de 3,5 km de largura encontra-se depositado sobre um "bed-rock" xistento (Complexo Xisto-Grauváquico) constituído por xistos argilosos de cores amarela a avermelhada, afetados em geral por um metamorfismo de baixa a média pressão e encontra-se intensamente fraturado por falhas de atitude vertical e sub-vertical (Grade et al., 1994).

Nesta região a formação sedimentar é constituída predominantemente por arcoses grosseiras, apresentando corpos lenticulares conglomeráticos, com calhaus de quartzo

e quartzito. Possuem matriz caulínica, associada a quantidades variáveis de ilite, montmorilonite e óxidos de ferro. Esta arcose, sem vestígio de material xistento, pressupõem uma sedimentação precedida de fase erosiva bastante moderada do substrato, sendo os granitos do maciço antigo a sua grande fonte alimentadora. A cor é branca ou branca-amarelada, por vezes com laivos avermelhados (Grade et al., 1994).



Figura 24: Contacto entre a arcose e a cobertura de cascalheira em Catraia dos Poços.

Com o intuito de avaliar as potencialidades o IGM (atual LNEG) realizou 8 sondagens mecânicas com um total de 400 m de perfuração. Estas sondagens possibilitaram a realização de perfis de interpretação (Figura 25) que serviram de base aos cálculos efetuados para avaliação das áreas e das reservas exploráveis, tendo sido estimadas 35.000.000 de toneladas úteis das quais cerca de 12.000.000 de toneladas na fração inferior a 74  $\mu\text{m}$  (Grade et al., 1994).

Para conhecer a aplicabilidade da matéria-prima na indústria cerâmica, Grade & Moura (1997), estudaram mais detalhadamente esta fração, concluindo pela existência de variações laterais e verticais de fácies que indicavam a ocorrência de concentrações heterogêneas dos principais componentes minerais.

Do ponto de vista mineralógico identificaram-se dois grupos distintos, com um grupo de amostras em que o mineral predominante é a montmorilonite e outro grupo em que é a caulinite. A ilite, o quartzo e o feldspato são os restantes elementos presentes. No que respeita à granulometria da fração inferior a 74  $\mu\text{m}$ , este estudo concluiu que 50 % das partículas tem dimensão inferior a 10  $\mu\text{m}$  e 75 % tem diâmetro compreendido entre 2 e 45  $\mu\text{m}$  (Grade & Moura, 1997).

Para esta investigação, as amostras foram recolhidas nos taludes expostos do depósito da Catraia dos Poços na proximidade de Sanguinheda (Figura 25) em escavações realizadas para o empréstimo de materiais do aterro para a construção do Itinerário Complementar 6.

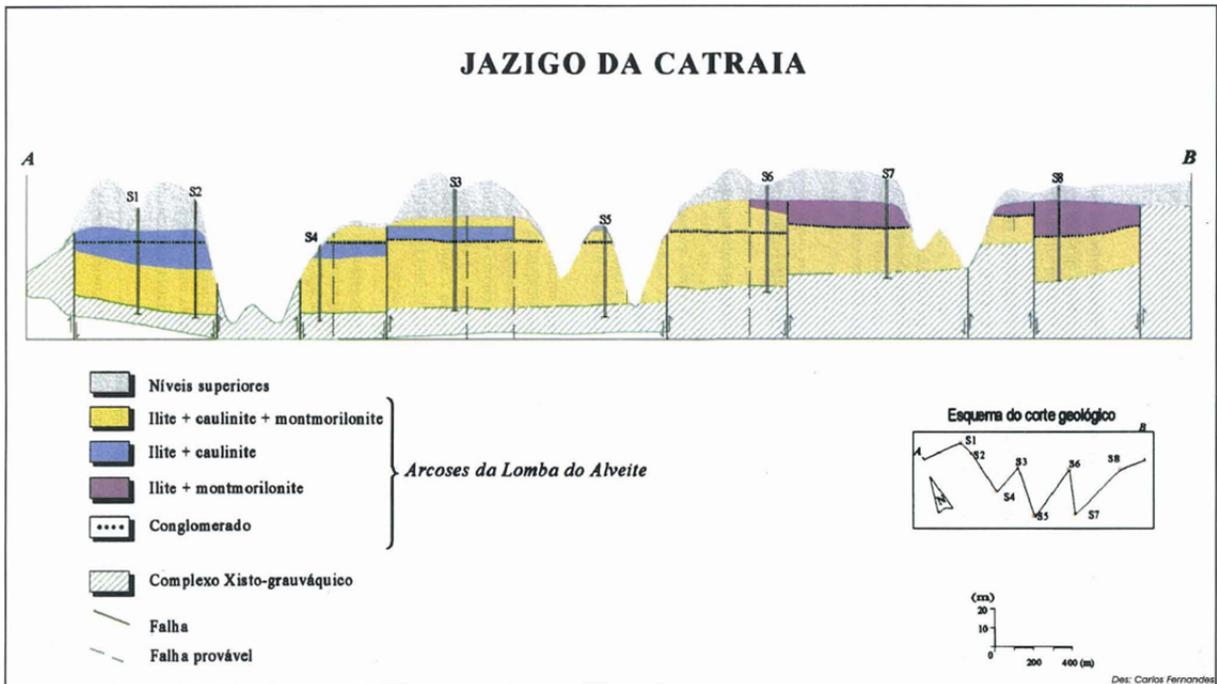


Figura 25: Corte geológico do depósito da Catraia dos Poços.  
Adaptado de: (Grade & Moura, 1997)

A amostra do nível superior (designada por CPS), mais grosseira, apresentava uma coloração mista, com predominância do branco, intercalada com estratos amarelos e vermelhos (Figura 26).



Figura 26: Frente disponível para colheita da amostra no nível superior de Catraia dos Poços (CPS).

A amostra do nível inferior (designada por CPI), de grão mais fino, tinha cor predominantemente branca (Figura 27).

Apesar da recolha ter sido realizada em diversos locais expostos, de modo a aumentar a sua representatividade, face à dimensão do depósito quando comparado com a área exposta pela escavação, admitimos que a amostra obtida possa possuir diferenças significativas quando comparada com os valores indicados pelo estudo de Grade (Grade & Moura, 1997), já que estes foram obtidos com testemunhos de sondagens em diferentes locais do depósito.



Figura 27: Pormenor da frente disponível para colheita da amostra no nível inferior de Catraia dos Poços (CPI).

#### **4.2 Análise Granulométrica da matéria-prima**

A análise granulométrica das diferentes amostras da matéria-prima recolhidas para estudo foi efetuada após peneiração por via húmida, sedimentação e secagem das frações inferiores a 74  $\mu\text{m}$  e 63  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.1 Argila de Cervães

A análise granulométrica da amostra recolhida em Cervães indica que a percentagem de argila com dimensão inferior a 63  $\mu\text{m}$  é cerca de 21 %, enquanto para a fração inferior a 74  $\mu\text{m}$  é possível recuperar cerca de 40 % da massa total.

A investigação sobre a pozolanicidade da argila de Cervães calcinada realizou-se com duas frações granulométricas: inferior a 74  $\mu\text{m}$  e inferior a 63  $\mu\text{m}$ .

Analisando as curvas granulométricas das frações CER-63 e CER-74 (Gráfico 2), verificamos que a fração CER-63 possui cerca de 97 % das partículas com dimensão inferior a 63  $\mu\text{m}$ , cerca de 93 % de partículas inferiores a 45  $\mu\text{m}$  (325 mesh) e 37 % de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . O  $D_{50}$  desta fração é 16  $\mu\text{m}$ .

Quanto à fração CER-74 verificamos que esta possui cerca de 95 % de partículas menores que 74  $\mu\text{m}$ , 89 % das partículas com dimensão inferior a 63  $\mu\text{m}$ , 77 % de partículas menores que 45  $\mu\text{m}$  e 22 % de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . O  $D_{50}$  desta fração é 27  $\mu\text{m}$  (Tabela 8).

Tabela 8: Percentagem de partículas nas frações CER-63 e CER-74.

Fração	%<74 $\mu\text{m}$	%<63 $\mu\text{m}$	%<45 $\mu\text{m}$	%<10 $\mu\text{m}$	$D_{50}$ $\mu\text{m}$
CER-63	-	97	93	37	16
CER-74	95	89	77	22	27

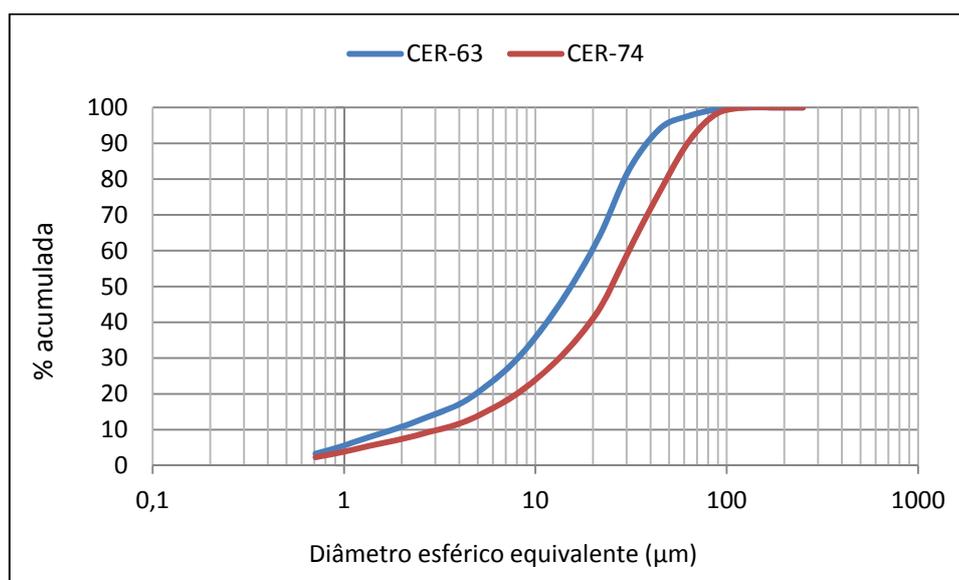


Gráfico 2: Resultado da análise granulométrica por DRL das frações CER-63 e CER-74.

#### 4.2.2 Argila de Coja

A amostra COJ-74 foi obtida por lavagem e crivagem a 74  $\mu\text{m}$  do material existente na pedreira para retirar impurezas de origem orgânica e algumas partículas de dimensão superior. Após secagem em estufa e desagregada, foi novamente passada no peneiro de 74  $\mu\text{m}$ .

A fração COJ-63 foi obtida por crivagem da amostra 74  $\mu\text{m}$ .

Analisando as curvas granulométricas das frações COJ-63 e COJ-74 (Gráfico 3), verificamos que a fração COJ-63 possui cerca de 98 % de partículas inferiores a 63  $\mu\text{m}$ , 93 % de partículas inferiores a 45  $\mu\text{m}$  e cerca de 45 % de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . O  $D_{50}$  desta fração é 13  $\mu\text{m}$ .

Quanto à fração COJ-74 verificamos que esta possui aproximadamente 99 % de partículas menores que 74  $\mu\text{m}$ , 88 % de partículas menores que 45  $\mu\text{m}$  e apenas 30 % de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . O  $D_{50}$  desta fração é 20  $\mu\text{m}$  (Tabela 9).

Tabela 9: Percentagem de partículas nas frações COJ-63 e COJ-74.

Fração	%<74 $\mu\text{m}$	%<63 $\mu\text{m}$	%<45 $\mu\text{m}$	%<10 $\mu\text{m}$	$D_{50}$ $\mu\text{m}$
COJ-63	-	98	93	45	13
COJ-74	99	95	88	30	20

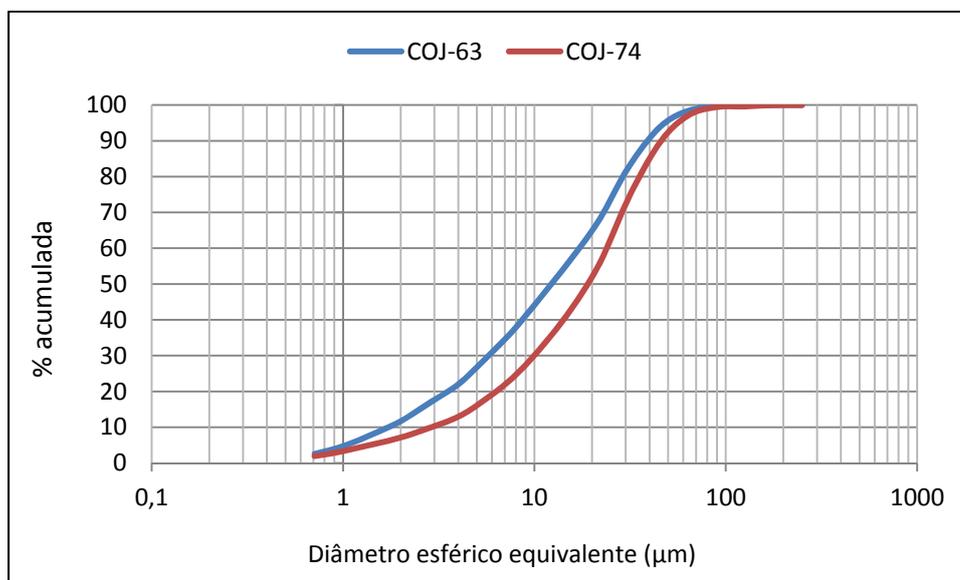


Gráfico 3: Resultado da análise granulométrica por DRL das frações COJ-63 e COJ-74.

### 4.2.3 Argila de Catraia dos Poços

As amostras da região da Catraia dos Poços foram recolhidas nos taludes de escavações existentes na proximidade de Sanguinheda. Como já vimos na descrição geológica, as arcoses de Catraia dos Poços apresentam um grau de heterogeneidade elevado. Conscientes da representatividade de qualquer das amostras para uma formação geológica com aquela dimensão, procurámos estudar aquelas que ainda assim fossem as mais representativas das áreas de escavação, em dois níveis diferentes da formação.

Qualquer das amostras era constituída por areias grosseiras e argilas maioritariamente brancas, embora no nível superior existissem veios de cor amarela e vermelha que fizeram igualmente parte da amostra.

O tratamento das amostras para a obtenção da fração fina necessário à continuação do estudo, realizou-se em laboratório com peneiração por via húmida, sedimentação, secagem e pesagem das frações resultantes.

Para o estudo da pozolanicidade foram utilizadas as frações CPS-74 e CPI-74 compostas por partículas menores que 74  $\mu\text{m}$  e CPS-63 e CPI-63 compostas por partículas menores que 63  $\mu\text{m}$ .

Com o objetivo de conhecer melhor ao produto existente no depósito realizou-se a análise granulométrica das amostras CPS e CPI.

A amostra CPI possui 22,5 % de partículas passadas no peneiro de 63  $\mu\text{m}$  e 27,4 % na fração inferior a 74  $\mu\text{m}$  enquanto a amostra CPS tem apenas 18,7 % inferior a 63  $\mu\text{m}$  e 22 % inferior a 74  $\mu\text{m}$ .

As partículas de dimensão superior são constituídas essencialmente por feldspato e quartzo com cerca de 90 % com dimensão inferior a 2 mm na fração CPI e 87 % na fração CPS.

Para o aproveitamento económico do depósito, dever-se-á ter em consideração a utilidade das partículas de feldspato e quartzo de dimensão superior a 63  $\mu\text{m}$ . O IGM nos estudos publicados (Grade et al., 1994) evidenciou a tendência para uma maior quantidade de feldspato na fração 500/74  $\mu\text{m}$  e um enriquecimento em quartzo para os lotes de dimensão superior a 500  $\mu\text{m}$ .

Analisando as curvas granulométricas das frações CPI (Gráfico 4), verificamos que a fração CPI-63 possui cerca de 98 % das partículas com dimensão inferior a 63  $\mu\text{m}$ , 96 % de partículas inferiores a 45  $\mu\text{m}$  e 52 % de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . O  $D_{50}$  desta fração é 9  $\mu\text{m}$ .

A fração CPI-74 possui cerca de 98 % das partículas com dimensão inferior a 74  $\mu\text{m}$ , 93 % das partículas com dimensão inferior a 63  $\mu\text{m}$ , 85 % de partículas inferiores a

45  $\mu\text{m}$  e cerca de 40 % de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . O  $D_{50}$  desta fração é 17  $\mu\text{m}$  (Tabela 10).

Tabela 10: Percentagem de partículas nas frações CPI-63 e CPI-74.

Fração	%<74 $\mu\text{m}$	%<63 $\mu\text{m}$	%<45 $\mu\text{m}$	%<10 $\mu\text{m}$	$D_{50}$ $\mu\text{m}$
CPI-63	-	98	96	52	9
CPI-74	97	93	85	40	17

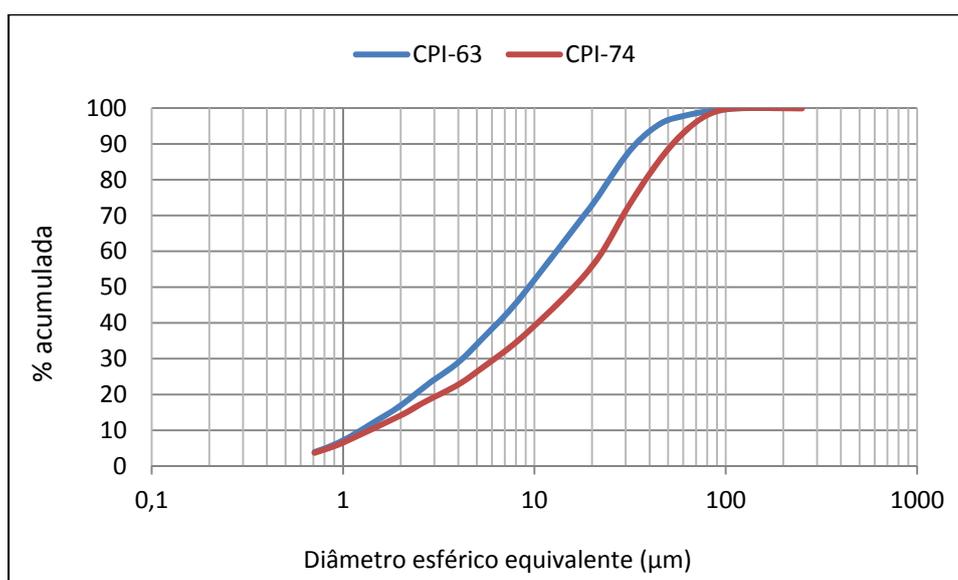


Gráfico 4: Resultado da análise granulométrica por DRL das frações de Catraia dos Poços CPI-63 e CPI-74.

Quanto à fração CPS-63 (Gráfico 5) verificamos que esta possui 100 % de partículas menores que 63  $\mu\text{m}$ , 98 % de partículas menores que 45  $\mu\text{m}$  e 55 % de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . O  $D_{50}$  desta fração é 9  $\mu\text{m}$ .

Já na fração CPS-74 verificamos que esta possui 99 % de partículas menores que 74  $\mu\text{m}$ , 98 % de partículas menores que 63  $\mu\text{m}$ , 96 % de partículas menores que 45  $\mu\text{m}$  e cerca de 38 % de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$ .

O  $D_{50}$  desta fração é 16  $\mu\text{m}$  (Tabela 11).

Tabela 11: Percentagem de partículas nas frações CPS-63 e CPS-74.

Fração	%<74 $\mu\text{m}$	%<63 $\mu\text{m}$	%<45 $\mu\text{m}$	%<10 $\mu\text{m}$	$D_{50}$ $\mu\text{m}$
CPS-63	-	100	98	55	9
CPS-74	99	98	96	38	16

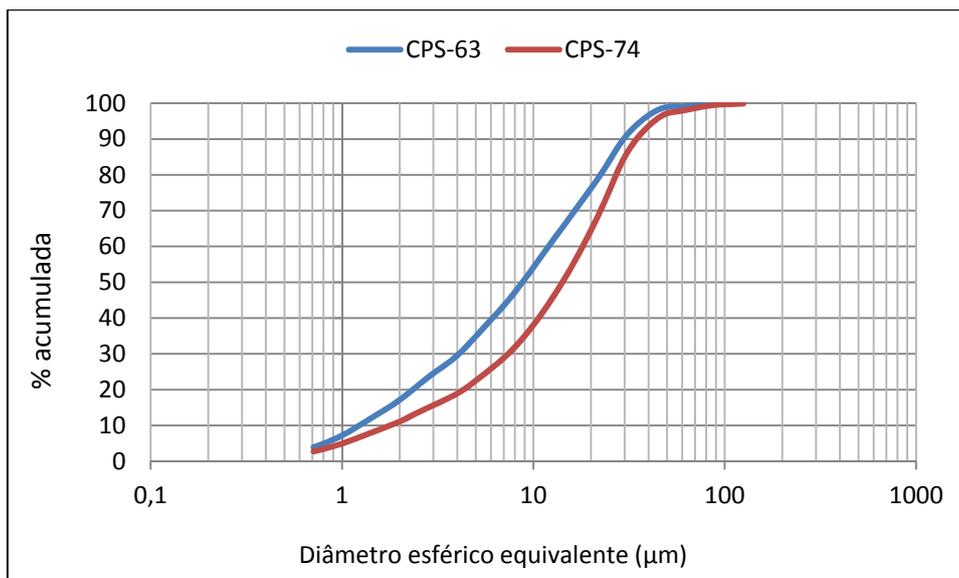


Gráfico 5: Resultado da análise granulométrica das frações de Catraia dos Poços CPS-63 e CPS-74.

Uma análise conjunta à finura das diferentes frações analisadas, permite concluir que as matérias-primas de Catraia dos Poços são as que possuem a maior quantidade de partículas argilosas de menor diâmetro com mais de 50 % destas inferiores a 10 µm e um diâmetro médio de 9 µm (Tabela 12).

Tabela 12: Parâmetros granulométricos das frações ensaiadas.

	%<74 µm	%<63 µm	%<45 µm	%<10 µm	D <sub>50</sub>
CER-63	-	97	93	37	16
CER-74	95	89	77	22	27
COJ-63	-	98	93	45	13
COJ-74	99	95	88	30	20
CPI-63	-	98	96	52	9
CPI-74	97	93	85	40	17
CPS-63	-	100	98	55	9
CPS-74	99	98	96	38	16

### 4.3 Análise mineralógica por difração de raios X

A análise mineralógica por difração de raios X foi realizada com as frações inferiores a 74  $\mu\text{m}$  pelo método da amostra total em pó. No método de ensaio com lâminas sedimentadas, a amostra foi crivada abaixo 63  $\mu\text{m}$ .

#### 4.3.1 Argila de Cervães

O difratograma da amostra CER-74 (Gráfico 6) permite identificar os principais minerais constituintes com realce para a caulinite, a ilite, a moscovite, a plagióclase (albite), o quartzo e o feldspato potássico.

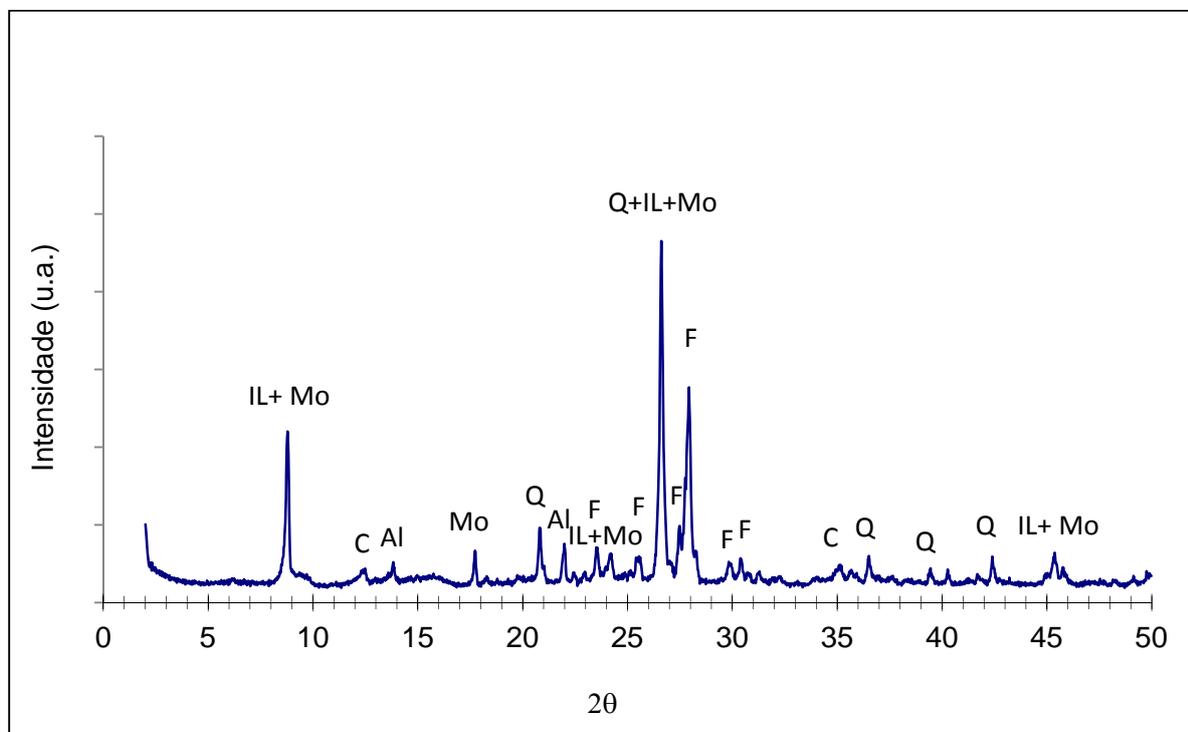


Gráfico 6: Minerais identificados na fração CER-74 pelo método da amostra em pó.  
(C) – Caulinite; (IL) – Ilite; (Q) – Quartzo; (Mo) – Moscovite (Al) – Plagióclase (Albite); (F) – Feldspato potássico

Na análise dos difratogramas da amostra CER-74 obtido método das lâminas sedimentadas, (Gráfico 7) evidencia-se a presença dos principais minerais constituintes (caulinite, ilite, montmorilonite, quartzo, feldspato e plagióclase).

Quando aquecida a 550  $^{\circ}\text{C}$ , verifica-se o desaparecimento da caulinite a 12,35  $\text{\AA}$ , mantendo-se contudo o plano de difração da montmorilonite sobreposto ao da ilite, já que a temperatura de desidroxilação destes minerais é superior aquela valor.

Numa avaliação semiquantitativa pelo método proposto por Gomes (1986) através dos resultados do DRX confirmamos que os minerais argilosos presentes na amostra são a montmorilonite (40 %), a ilite/moscovite (24 %) e a caulinite (35 %). Esta análise evidencia ainda que cerca de 24 % dos minerais contidos na amostra não possuem propriedades argilosas.

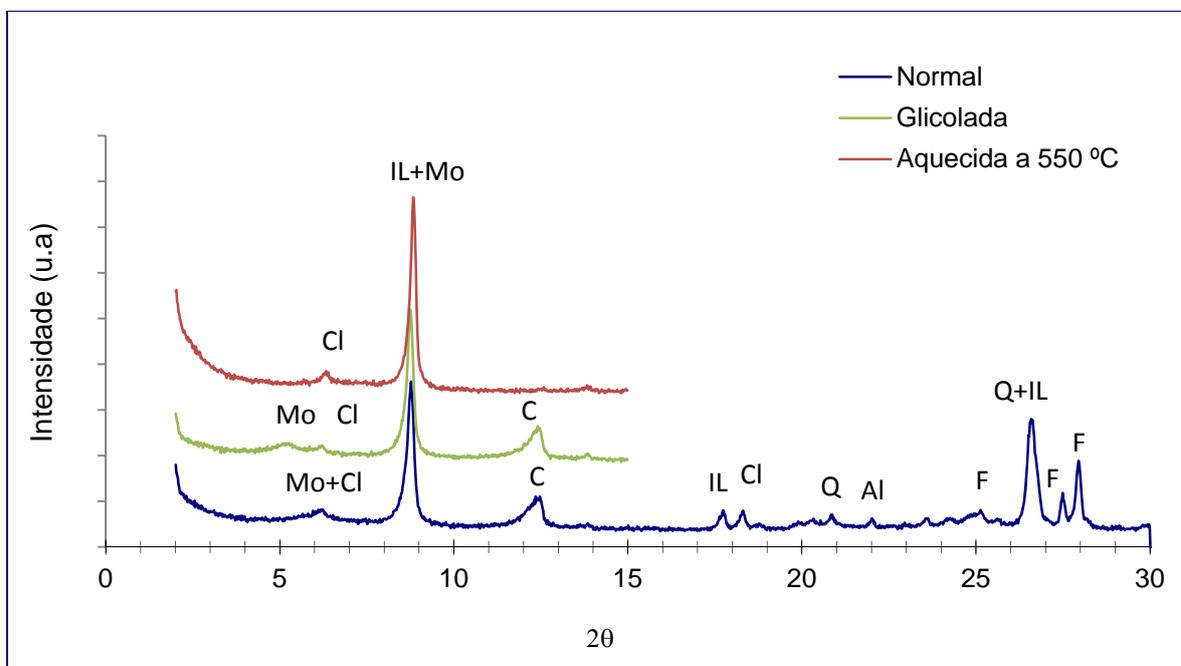


Gráfico 7: Minerais identificados na fração CER-74 pelo método da lâmina sedimentada, com glicol e aquecida a 550 °C. (C) – Caulinite; (IL) – Ilite; (Mo) – Moscovite; (Al) – Plagioclase (Albite); (Q) – Quartzo; (Cl) – Clorite; (F) – Feldspato potássico

#### 4.3.2 Argila de Coja

Os planos de difração de raios X de maior intensidade com interesse para investigação estão relacionados com o quartzo, a ilite, o feldspato potássico, a montmorilonite e a caulinite (Gráfico 8), sendo estes dois últimos os que têm maior importância para o estudo da pozolanicidade da argila.

No Gráfico 9 estão representados os difratogramas da amostra COJ-74 pelo método das lâminas sedimentadas, sendo visíveis os planos de difração de alguns elementos cristalinos, anotando-se os mais representativos para o estudo como a presença de caulinite, montmorilonite, ilite e moscovite.

O resultado da análise da amostra glicolada confirma a presença da montmorilonite, verificando-se a deslocação do plano de difração da montmorilonite de 14 para 17 Å. Na lâmina sedimentada aquecida a 550 °C, desaparecem os planos de difração da caulinite.

A avaliação semiquantitativa através dos resultados do DRX indica que os minerais argilosos presentes na amostra são a montmorilonite (60 %), a ilite (20 %) e a caulinite (20 %). Esta análise evidencia ainda que cerca de 20 % dos minerais contidos na amostra não possuem propriedades argilosas.

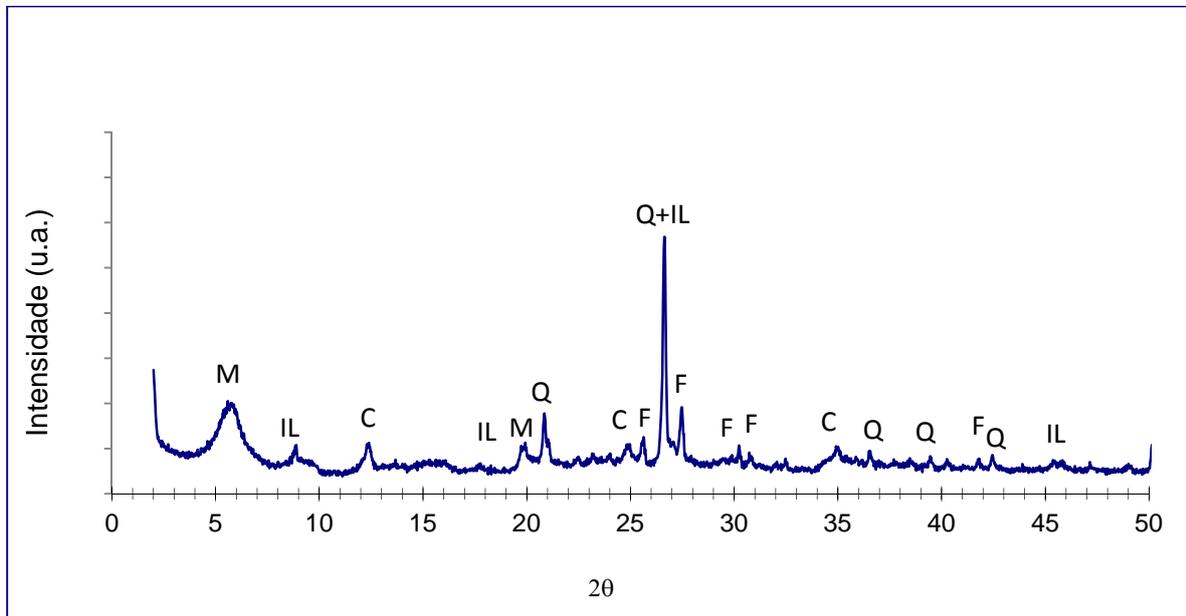


Gráfico 8: Minerais identificados na fração COJ-74 pelo método da amostra total em pó. (C) – Caulinite; (IL) - Ilite (M) – Montmorilonite; (Q) – Quartzito; (F) – Feldspato K.

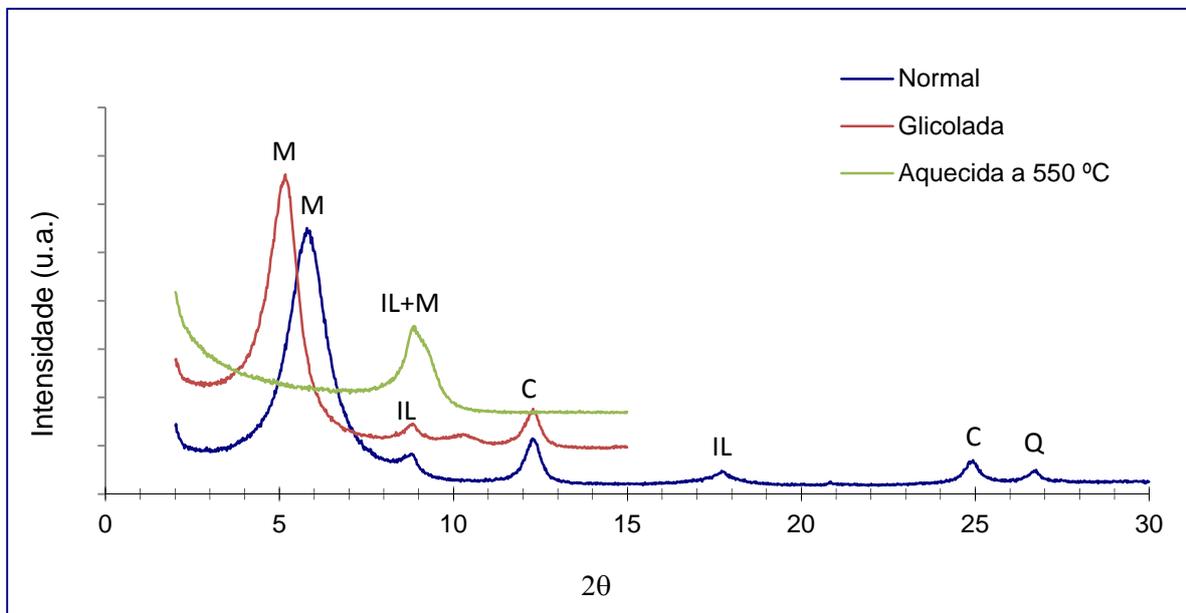


Gráfico 9: Sobreposição das curvas de identificação dos minerais na fração COJ-74 pelo método da lâmina sedimentada tratada com glicol e aquecida a 550 °C. (C) – Caulinite; (IL) - Ilite (M) Montmorilonite; (Q) - Quartzito

### 4.3.3 Argila de Catraia dos Poços

No Gráfico 10 observam-se os planos de difração de raios X das amostras de Catraia dos Poços CPS-74 e CPI-74.

Os planos de difração de maior intensidade com interesse para a investigação estão relacionados com a montmorilonite, a caulinite, a ilite, o quartzo, o feldspato potássico sendo os dois primeiros os que mais contribuem para a pozolanicidade da argila.

Nesta amostra era já expectável presença de montmorilonite, ilite e caulinite devido ao conhecimento de estudos anteriores (Grade et al., 1994, Grade & Moura, 1997) mas a montmorilonite apenas apresenta planos de difração bem definidos nas lâminas sedimentadas.

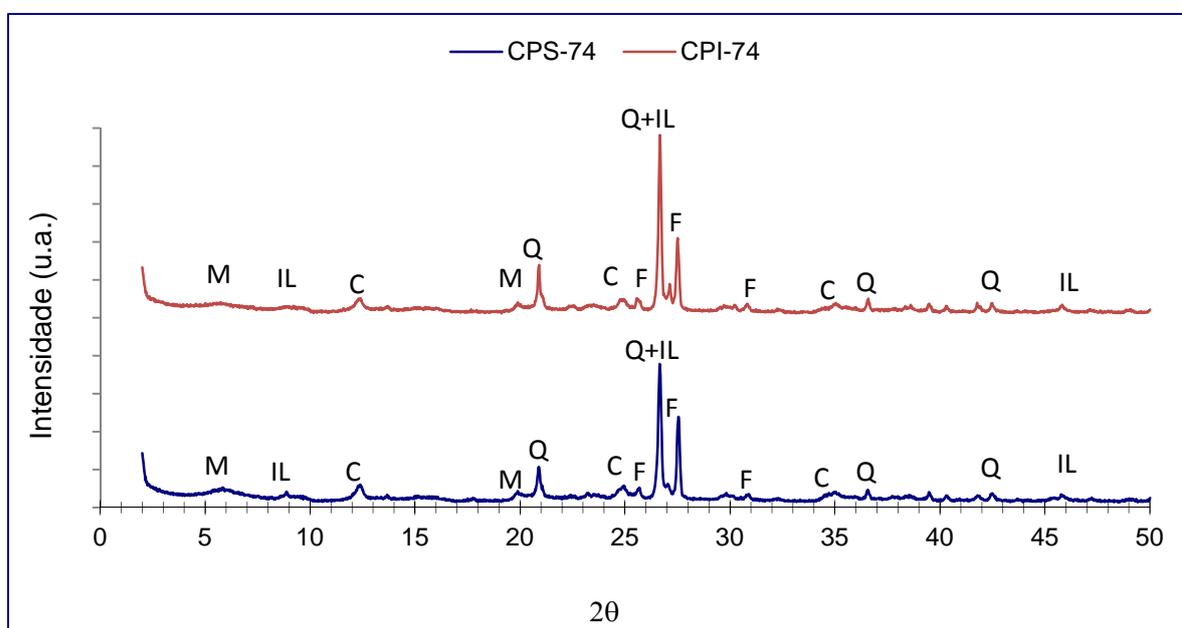


Gráfico 10: Minerais identificados nas frações CPS-74 e CPI-74 pelo método da amostra total em pó.

(C) – Caulinite; (IL) - Ilite (M) – Montmorilonite; (Q) – Quartzito; (F) – Feldspato potássico.

O resultado da análise à fração CPS-74 pelo método da lâmina sedimentada glicolada confirma a presença da montmorilonite, e com o aquecimento a 550 °C desaparecem os planos de difração da caulinite (Gráfico 11).

A avaliação semiquantitativa através dos resultados do DRX indica que os minerais argilosos presentes na amostra CPS são a montmorilonite (55 %), a ilite (5 %) e a caulinite (39 %). Esta análise evidencia ainda que cerca de 5 % dos minerais contidos na amostra não possuem propriedades argilosas.

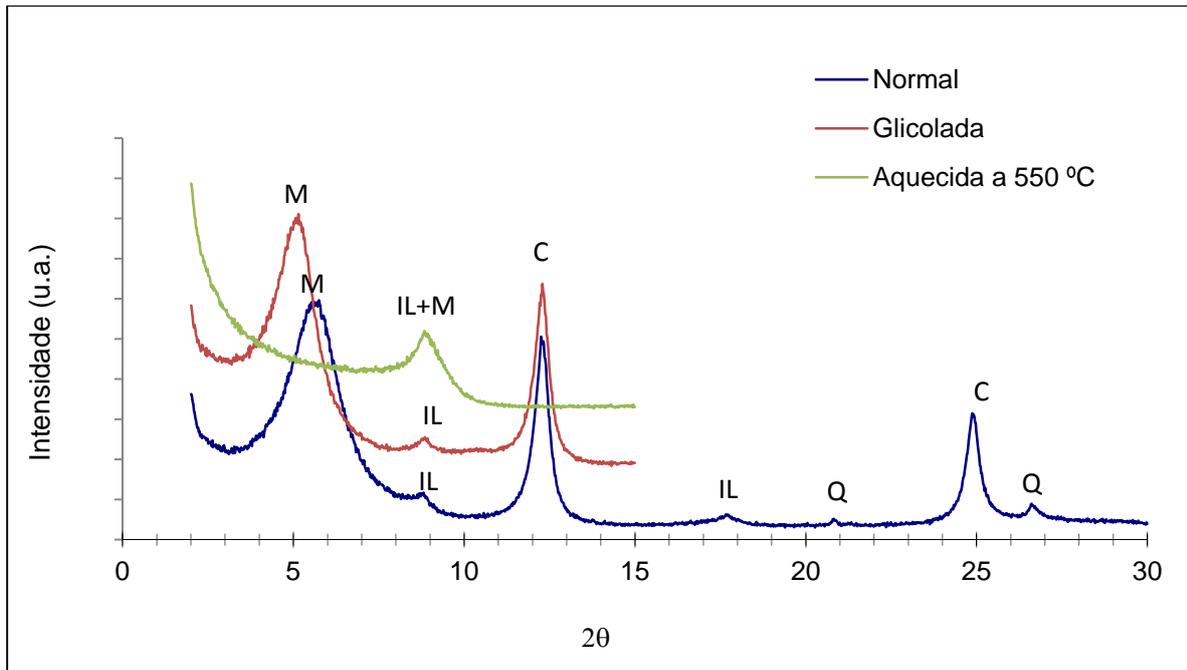


Gráfico 11: Minerais identificados nas frações CPS-74 pelo método da lâmina sedimentada tratada com glicol e aquecida a 550 °C.  
(C) - Caulinite; (IL) - Ilite (M) - Montmorilonite; (Q) - Quartzo.

No Gráfico 12 está representado o difratograma da amostra CPI-74 analisada pelo método da lâmina sedimentada normal. Observam-se os planos de difração de alguns elementos cristalinos, notando-se de forma mais expressiva a presença da montmorilonite e da caulinite. A ilite e o quartzo são outros dos minerais presentes.

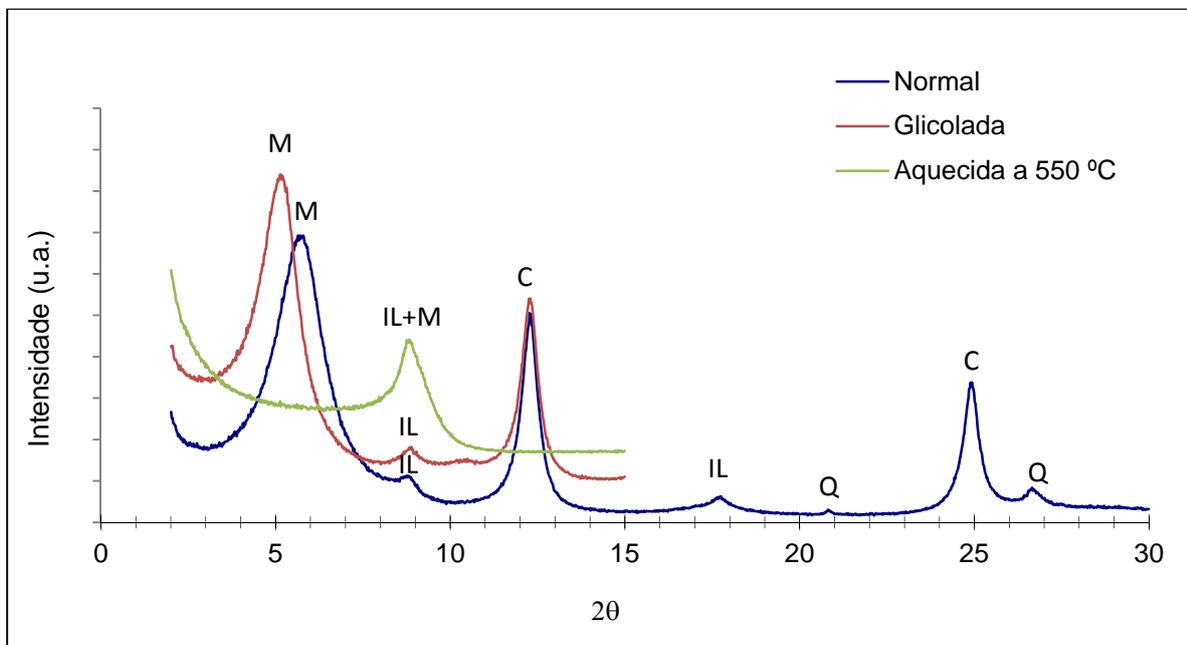


Gráfico 12: Minerais identificados na fração CPI-74 pelo método da lâmina sedimentada tratada com glicol e aquecida a 550 °C.  
(C) - Caulinite; (IL) - Ilite (M) - Montmorilonite; (Q) - Quartzo.

O comportamento dos minerais com os tratamentos de glicol e aquecimento a 550 °c é idêntico ao da amostra CPS-74.

A avaliação semiquantitativa através dos resultados do DRX indica que os minerais argilosos presentes na amostra são a montmorilonite (13 %), a ilite (4 %) e a caulinite (83 %). Esta análise evidencia ainda que cerca de 4 % dos minerais contidos na amostra não possuem propriedades argilosas.

As frações 63 µm (Gráfico 13) foram também submetidas à análise mineralógica por difração de raios X e confirmada a presença dos minerais identificados nas frações de 74 µm.

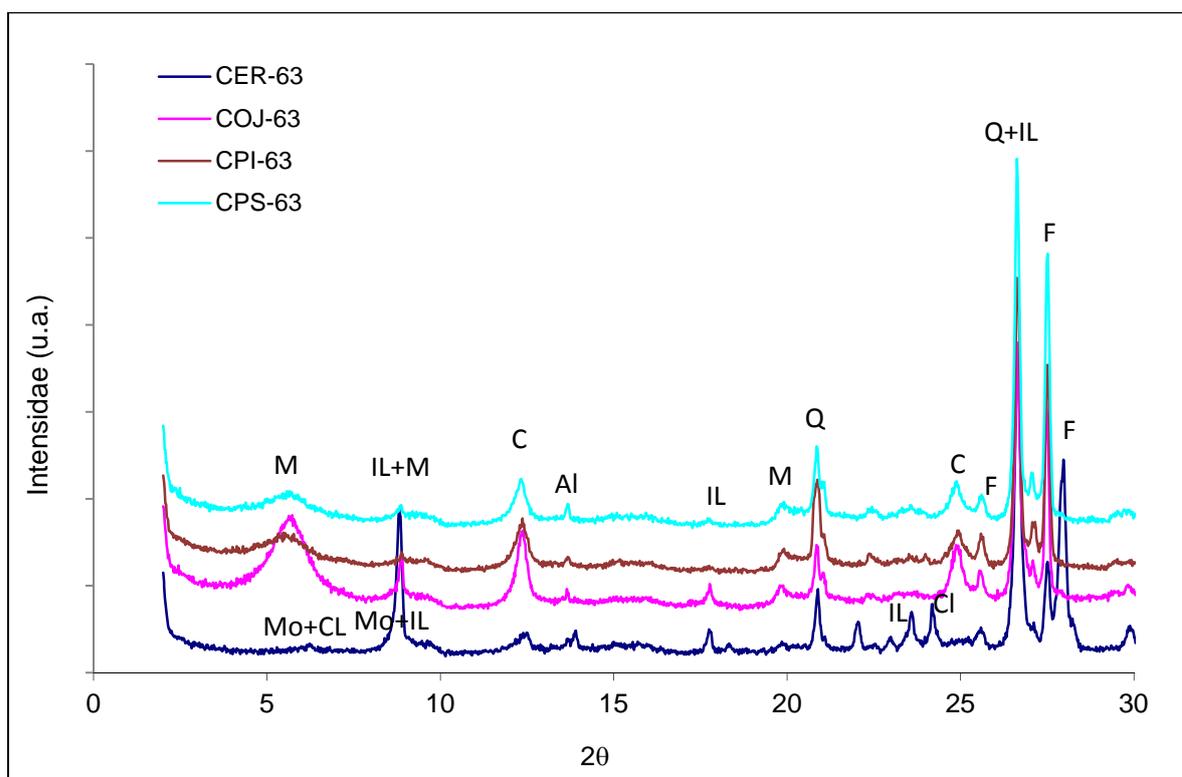


Gráfico 13: Gráfico conjunto com os minerais identificados nas diferentes frações 63 pelo método da amostra total em pó.

(C) – Caulinite; (M) – Montmorilonite; (IL) – Ilite; (Mo) – Moscovite; (Al) – Plagioclase (Albite); (Q) – Quartzo; (Cl) – Clorite; (F) – Feldspato potássico

No gráfico observam-se as principais diferenças da constituição mineralógica com realce para a maior intensidade nos picos da caulinite nas amostras de Coja e Catraia dos Poços, maior intensidade nos picos de montmorilonite na amostra de Coja e a presença da clorite e da moscovite na amostra de Cervães.

#### 4.4 Análise química quantitativa (espectrometria de fluorescência de raios X)

Na Tabela 13 são indicados os valores da composição química obtidos pelo método da espectrometria de fluorescência de raios X para as diferentes frações utilizadas no estudo.

O óxido de ferro presente nas diversas amostras não é impeditivo da utilização da argila como adição no fabrico de betão, embora contribua para uma coloração mais avermelhada, principalmente depois do produto calcinado.

Embora as diferentes frações possuam basicamente os mesmos constituintes químicos, nota-se uma significativa diferença na massa de cada elemento conferindo alguma heterogeneidade aos produtos das diferentes origens ou do mesmo depósito.

Na fração CER-74 observa-se a presença de óxido de cálcio e óxido de sódio na constituição química da amostra, este último relacionado com a existência de albite identificada na análise de DRX.

Tabela 13: Composição química quantitativa das frações 74 µm.

Composição química (% massa)				
Óxido	CER-74	COJ-74	CPS-74	CPI-74
SiO <sub>2</sub>	61,00	61,00	65,00	77,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,00	21,00	20,20	12,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,20	3,90	2,20	0,31
CaO	1,10	-	-	-
MgO	1,00	2,30	0,80	-
Na <sub>2</sub> O	2,30	-	-	-
K <sub>2</sub> O	4,30	4,40	5,00	8,60
TiO <sub>2</sub>	0,55	0,49	0,66	0,40
PR e outros	4,55	6,91	6,14	1,49

A amostra de argila COJ-74, embora originária de uma formação geológica distinta da de Cervães, possui uma composição mineralógica com teores de sílica, alumina e óxido de ferro idênticos. Identificou-se por DRX a presença da montmorilonite e uma maior presença de caulinite do que na amostra de Cervães mas não foi detetada a presença de óxidos de cálcio e sódio nesta amostra. A continuidade da investigação procurará demonstrar se estes elementos são decisivos para a obtenção de propriedades pozolânicas com a calcinação da argila.

Os resultados da composição química das amostras recolhidas na formação de Catraia dos Poços, CPS-74 e CPI-74, evidenciam a heterogeneidade da formação geológica. As amostras recolhidas em níveis diferentes, para além da coloração, apresentam diferenças importantes nos teores de sílica, alumina, óxido de ferro e óxido de potássio. As frações do nível superior apresentam maiores valores de alumina e óxido de ferro em contraste com as frações do nível inferior com maiores teores de sílica e óxido de potássio.

Constata-se a baixa percentagem de alumina e a elevada percentagem de sílica na fração CPI-74 podendo tal indicar que existe uma elevada percentagem de partículas de quartzo e/ou feldspato.

Quanto ao valor do óxido de ferro este é maior na amostra mais superficial, aquela em que eram visíveis tonalidades indicadoras de oxidação.

Em qualquer das amostras identifica-se a presença de potássio com maior incidência na amostra do nível inferior.

A Tabela 14 indica os valores da composição química obtidos pelo método da espectrometria de fluorescência de raios X portátil para as diferentes frações abaixo dos 63  $\mu\text{m}$  utilizadas na investigação.

Os valores encontrados são muito semelhantes aos da amostra de 74  $\mu\text{m}$ , sendo no entanto de realçar a tendência para a diminuição do  $\text{SiO}_2$  e aumento do  $\text{K}_2\text{O}$  nas frações mais finas.

Tabela 14: Composição química quantitativa das frações 63  $\mu\text{m}$ .

Composição química (% massa)				
Óxido	CER-63	COJ-63	CPS-63	CPI-63
$\text{SiO}_2$	60,04	62,90	62,75	73,07
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,58	21,18	20,20	12,66
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,65	2,63	2,08	0,25
CaO	0,93	0,03	0,30	-
MgO	0,05	0,01	-	0,01
$\text{Na}_2\text{O}$	2,30	-	-	-
$\text{K}_2\text{O}$	5,45	6,91	6,22	10,67
$\text{TiO}_2$	0,50	0,54	0,54	0,43
Outros	4,50	5,80	7,91	2,91

Também se verifica a diminuição do valor do MgO em todas as frações, mas admitimos que parte dessa diminuição seja devida à dificuldade do equipamento XRF em detetar os elementos leves.

A comparação dos valores obtidos para as amostras CPI e CPS com os resultados obtidos por Grade e Moura (1997) permitem concluir que a fração CPS (Tabela 15) é a que mais se aproxima dos resultados por eles obtidos, com as maiores diferenças detetadas na quantidade de SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO e perda ao rubro.

Tabela 15: Composição química da argila de Catraia dos Poços. Valores médios e perda ao rubro  
Fonte: (Grade & Moura, 1997).

Óxido	Valor médio (%)
SiO <sub>2</sub>	56,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,29
Fe total	3,57
MnO	0,03
CaO	0,20
MgO	1,41
Na <sub>2</sub> O	0,12
K <sub>2</sub> O	3,40
TiO <sub>2</sub>	0,56
P.R.	12,39

#### 4.5 Temperatura e tempo de exposição para a calcinação da argila

O objetivo do ensaio realizado com a técnica de calorimetria diferencial de varrimento foi determinar a temperatura em que se verifica a desidroxilação de alguns minerais presentes na amostra. Os ensaios preliminares foram realizados com a amostra de Cervães pelo que o estudo desta é mais desenvolvido, com a utilização de duas temperaturas da calcinação e análise das amostras calcinadas por calorimetria diferencial de varrimento e termogravimetria, de modo a verificar o grau de desidroxilação e a eficácia da calcinação nas temperaturas utilizadas.

Foi também realizada a análise das frações calcinadas a diferentes temperaturas por espectrometria de difração de raios X de modo a verificar se a cristalinidade dos minerais cristalinos argilosos tinha sido destruída.

#### 4.5.1 Argila de Cervães

O termograma do Gráfico 14 permite observar as principais reações endotérmicas próximo dos 100 °C, correspondente à desidratação da amostra, próximo dos 250 °C no que se supões corresponder à desidroxilação da haloisite (Makenzie, 1970, Lopez, 2009) e a 550 °C temperatura característica da desidroxilação da caulinite. A oscilação verificada entre os 850 °C e os 900 °C estará associada à desidroxilação da ilite.

A perda de massa total verificada com o ensaio termogravimétrico foi aproximadamente 3,5 %, fato corroborado com o ensaio de perda ao rubro indicando uma baixa percentagem de minerais do tipo caulinite presentes na amostra. No ensaio para determinação da perda ao rubro realizado no CTCV por gravimetria a 1000 °C obteve-se uma perda de massa de 3,5 ( $\pm 0,4$ ) %, valor idêntico ao obtido no ensaio de termogravimetria (TG).

Para temperaturas acima de 750 °C verificam-se pequenas perdas de massa possivelmente associadas à desidroxilação da ilite que ocorre a temperaturas acima de 800 °C. A perda de massa associada a esta transformação é praticamente nula.

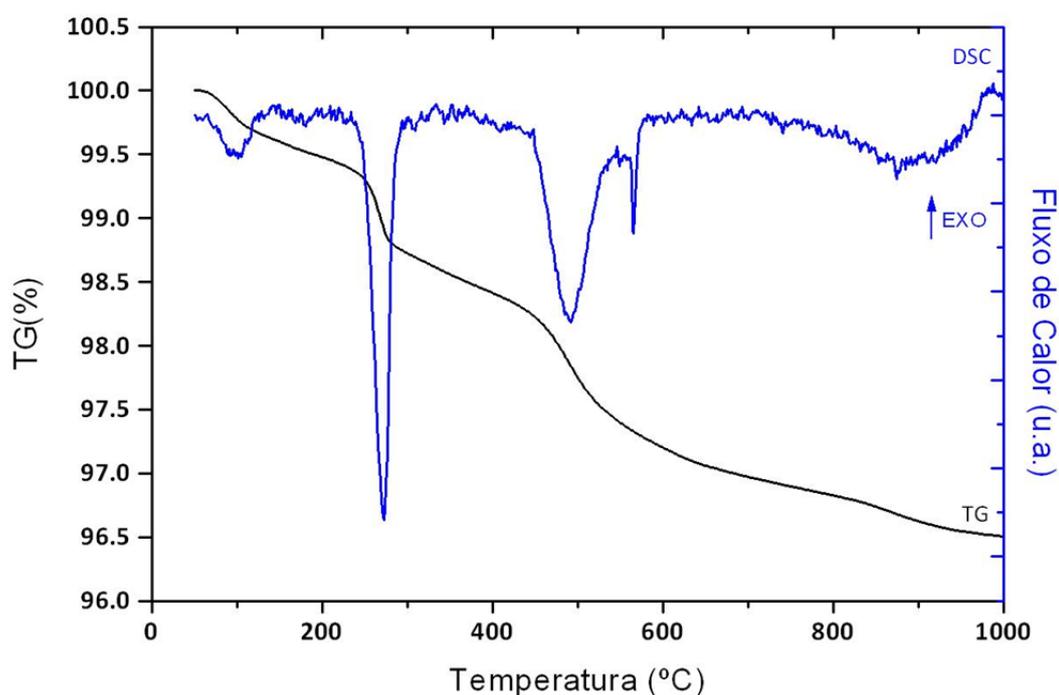


Gráfico 14: Resultado do ensaio DSC/TG da amostra CER-74.

Com base nos ensaios calorimétricos da amostra CER-74 confirma-se que estamos perante um produto com pequena quantidade de caulinite, já que o pico endotérmico próximo dos 550 °C correspondente à desidroxilação da caulinite não é muito pronunciado e a perda de massa associada corresponde apenas a cerca de 1,2 %.

Nesta fase do estudo foram ainda realizados ensaios de verificação do resultado da calcinação pela técnica de calorimetria diferencial de varrimento nas frações CER-74 C 650 (calcinação a 650 °C durante 30 min.) e CER-74 C 750 (calcinação a 750 °C durante 30 min.). O objetivo do ensaio era verificar o nível de desidroxilação para cada uma das temperaturas utilizadas.

Nos Gráficos 15 e 16 encontram-se as curvas TG e DSC para as referidas frações onde se observa um pequeno pico endotérmico próximo dos 570 °C sem perda de massa associada correspondendo à inversão do quartzo *alfa* para quartzo *beta*.

Próximo dos 850 °C verifica-se uma transformação associada à perda de massa resultante da desidroxilação da illite.

Já quanto à perda de massa total, verifica-se que é praticamente nula em qualquer das amostras e observável para além dos 800 °C sendo que na CER-74 C 650 a massa final foi 99,2 % da massa inicial e na CER-74 C 750 a massa final foi de 99,6 % da massa inicial.

O resultado da termogravimetria confirma uma perda de massa na desidroxilação maior para a amostra calcinada a 750 °C.

Face aos resultados obtidos e ao elevado grau de desidroxilação verificado em qualquer das temperaturas utilizadas, concluímos que a desidroxilação destes minerais argilosos é possível por calcinação a 750 °C.

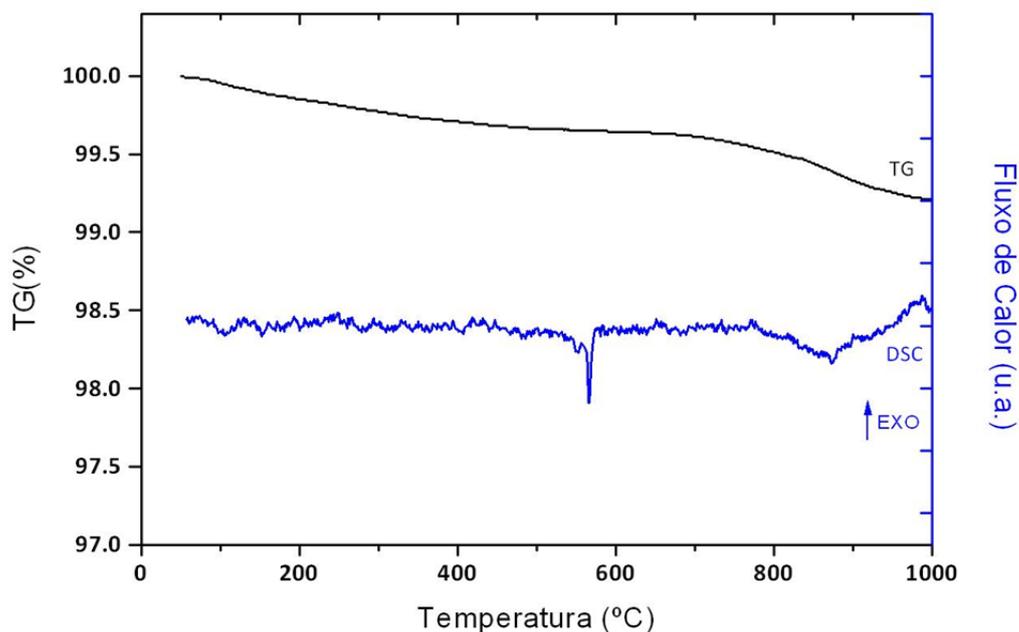


Gráfico 15: Resultado do ensaio DSC/TG da fração CER-74 C 650.

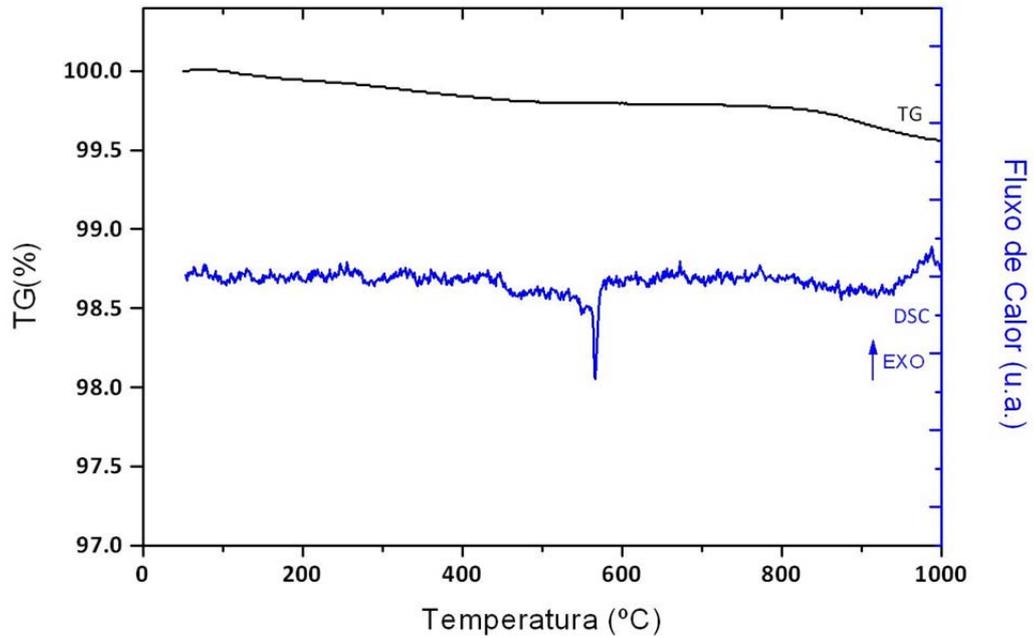


Gráfico 16: Resultado do ensaio DSC/TG da fração CER-74 C 750.

Com o objetivo de verificar a interferência da calcinação na cristalinidade dos minerais das amostras utilizou-se também a técnica de espectrometria difração de raios X nas amostras CER-74 calcinadas com as duas temperaturas utilizadas (Gráfico 17).

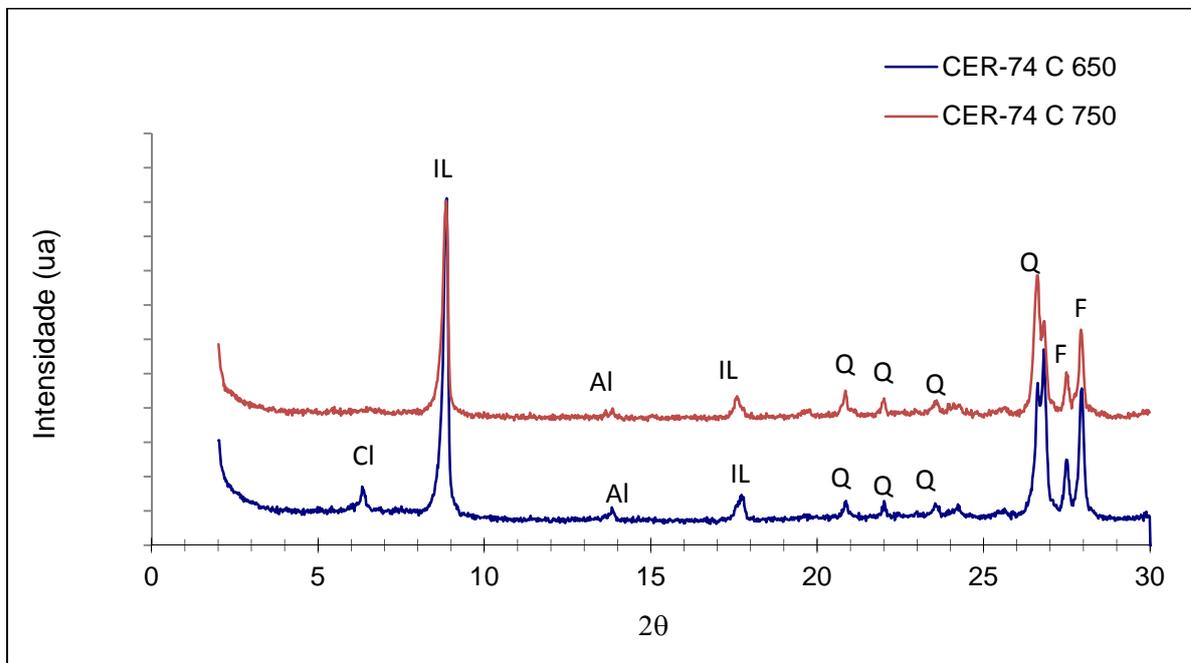


Gráfico 17: Minerais identificados nas frações CER-74 C-650 e CER-74 C-750 pelo método da lâmina sedimentada (IL) - Ilite; (Q) - Quartzo; (Al) - Plagioclase (Albite); (F) - Feldspato potássico.

Em comparação com o difratograma da mesma fração não calcinada (Gráfico 6), na amostra calcinada a 650 °C, a principal diferença encontra-se no desaparecimento do plano de difração da caulinite próximo dos 7 Å e a diminuição de intensidade do plano de difração da ilite. Já na fração calcinada a 750 °C verifica-se o desaparecimento dos planos de difração da clorite, mantendo-se os planos de difração do quartzo, plagioclase, feldspato e a maioria da ilite. Em ambos os casos os planos de difração associados à plagioclase são atenuados.

Face aos resultados da análise por raios X onde se verificou o desaparecimento dos planos dos minerais desidroxiláveis mantendo-se identificáveis os restante minerais, entendeu-se que não seria relevante para a investigação continuar a realizar estes ensaios nas amostras calcinadas posteriormente de Coja e Catraia dos Poços.

#### 4.5.2 Argila de Coja

No Gráfico 18 encontra-se a curva DSC da fração COJ-63 sendo possível observar as principais reações endotérmicas. Até próximo dos 150 °C, correspondente à desidratação da amostra e um pouco antes dos 400 °C até próximo dos 750 °C, temperatura característica da desidroxilação da caulinite e montmorilonite.

A oscilação verificada entre os 800 °C e os 900 °C estará associada à desidroxilação da ilite.

Conclui-se que as amostras de Coja podem ser desidroxiladas à temperatura próxima de 750 °C.

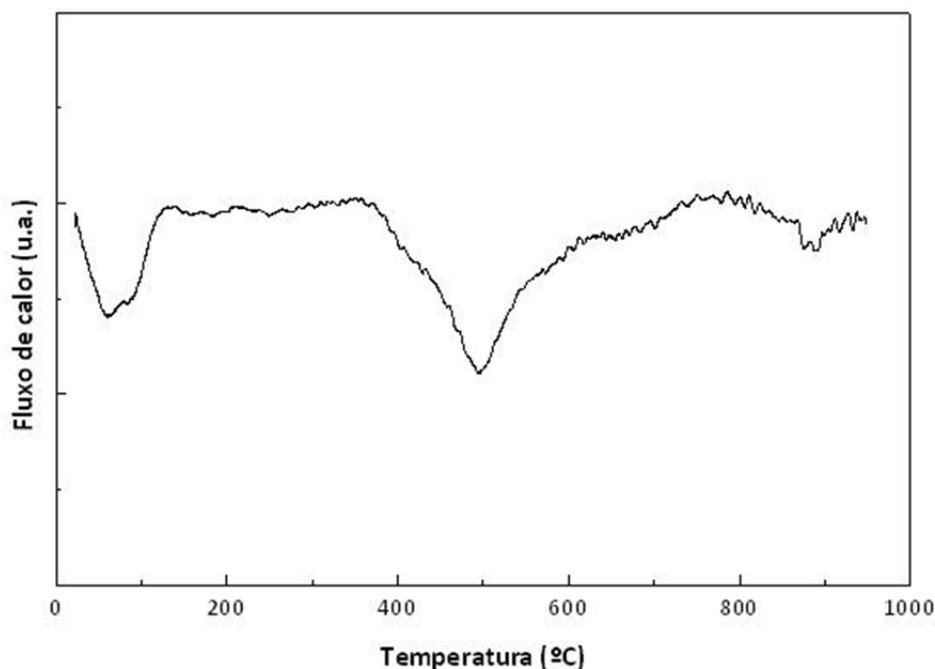


Gráfico 18: Resultado do ensaio DSC da fração COJ-63.

### 4.5.3 Argila de Catraia dos Poços

No Gráfico 19 encontram-se as curvas DSC das frações CPI-63 e CPS-63 sendo possível observar as principais reações endotérmicas. Até próximo dos 120 °C, correspondente à desidratação da amostra, e um pouco antes dos 400 °C até cerca dos 600 °C como resultado da desidroxilação da caulinite e alguma montmorilonite. A oscilação verificada entre os 800 °C e os 900 °C estará associada à desidroxilação da illite.

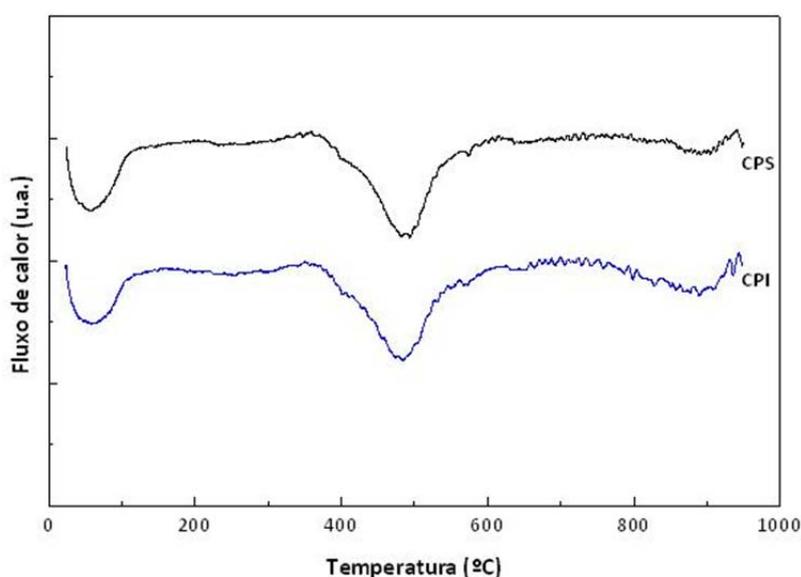


Gráfico 19: Resultado do ensaio DSC das frações CPS-63 e CPI-63.

### 4.6 Perda de massa por calcinação

Com este ensaio procurou-se conhecer a massa total perdida durante a calcinação das amostras e relacionar esse valor com a presença de minerais do tipo caulinite ou montmorilonite. Quanto mais a perda de massa se aproximar do valor de 13,76 %, maior será a percentagem de minerais de argila do tipo caulinite e montmorilonite. Como vimos anteriormente, (subcapítulo 4.5), a calcinação a 650 °C e durante 30 minutos poderá ser suficiente para a desidroxilação quase completa da argila, fator relevante no consumo de energia. No entanto, pela complexidade mineralógica das amostras ensaiadas, e com apoio na revisão da literatura de estudos anteriores, fixou-se para a continuidade da investigação, a temperatura de calcinação em 750 °C e o tempo de exposição em uma hora (essencialmente devido à presença da montmorilonite nas amostras).

O valor da perda de massa total observado nas frações CER é inferior a 5 % (Tabela16), confirmando a avaliação semiquantitativa dos resultados do DRX, indicando que a amostra não é constituída por uma grande quantidade de minerais argilosos diminuindo por isso o seu potencial para adquirirem propriedades pozolânicas por desidroxilação.

Tabela 16: Valores da perda de massa por calcinação.

Fração	Perda de massa por calcinação
CER-74	4,33
CER-63	4,95
COJ-74	10,43
COJ-63	10,61
CPS-74	5,96
CPS-63	6,94
CPI-74	6,73
CPI-63	7,41

A fração de granulometria inferior CER-63 apresenta uma perda de massa ligeiramente superior à fração CER-74, eventualmente pela constituição mineralógica possuir menor quantidade de partículas não argilosas, já que os teores de sílica e alumina são semelhantes em qualquer das frações.

As frações COJ-74 e COJ-63 indicam uma perda de massa por calcinação um pouco acima de 10 %, fato que atribuímos à presença de minerais argilosos do tipo caulinite e montmorilonite identificados por DRX. A fração COJ-63 embora mais fina, não apresenta um valor muito diferente da fração COJ-74, evidenciando composição mineralógica semelhante. Os teores de sílica e alumina são idênticos em qualquer das frações analisadas.

Os valores de perda de massa resultantes da calcinação das amostras CPS e CPI calcinadas a 750 °C permitem dizer que em qualquer das amostras a perda de massa é maior para a fração mais fina e para a mesma granulometria a perda de massa é maior nas frações CPI.

## **5 Propriedades dos produtos calcinados**



## 5.1 Introdução

As normas conhecidas relativas à utilização de argila calcinada como adição ou em substituição parcial do cimento no fabrico de betão, nomeadamente a ASTM C-618 *Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete* e a NF P 18-513 *Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons – Définitions, Spécifications, critères de conformité*, indicam propriedades físicas e químicas às quais o produto deve obedecer.

Importa lembrar as definições de pozolana utilizadas pelas referidas normas.

A ASTM C-618 inclui o metacaulino na classe N – Pozolanas naturais ou de materiais calcinados, encontrando-se a definição na norma ASTM C-125, *Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates*, como sendo um material silicioso ou sílico-aluminoso, que possui reduzidas ou nenhuma propriedades cimentícias, mas que quando finamente moído e na presença de água, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente dando origem a compostos com propriedades cimentícias.

A norma NF P 18-513 define metacaulino como um produto de grande superfície específica obtido por calcinação e moagem ou moagem e calcinação de uma argila composta maioritariamente por caulinite.

A definição de metacaulino da norma NF P 18-513 não se aplica aos produtos provenientes da calcinação de argilas não caulínicas, cinzas de inceneração de pasta de papel e outros resíduos industriais.

Por sua vez, a norma NP EN 206-1, *Betão. Parte 1: Especificação desempenho, produção e conformidade*, define as adições pozolânicas ou hidráulicas latentes (tipo II) como material finamente dividido utilizado no betão com a finalidade de lhe melhorar certas propriedades ou alcançar propriedades especiais.

As Tabelas 17 e 18 resumem as principais exigências físicas e químicas de normas referentes à utilização de pozolanas como adição no betão. São constatáveis diferentes critérios de exigência e dentro do mesmo parâmetro por vezes verificam-se diferentes valores. Destes destacamos:

- O valor do índice de atividade da norma NF P 18-513 é significativamente mais exigente que na norma ASTM C-618 (muito embora os ensaios sigam metodologia diferente no que respeita ao teor de substituição do cimento portland).
- A norma NF P 18-513 é mais exigente que a norma ASTM C-618 na dimensão das partículas do metacaulino, requerendo maior controlo na produção nomeadamente na fase final de moagem e seleção.

- A norma NF P 18-513 admite maior variação no valor da massa volúmica (cerca de 7,5 % para um caulino padrão).
- Quanto à composição química, a norma NF P 18-513 obriga a maior controlo de qualidade com a introdução de parâmetros que não são exigidos pela norma ASTM C-618, é mais exigente no teor de  $SO_3$ .
- A norma ASTM inclui o  $Fe_2O_3$  na soma da massa para um valor de 70 % enquanto a NF P18-513, para além de não considerar o  $Fe_2O_3$ , exige 90 % de massa de  $SiO_2 + Al_2O_3$ , valor que poderá ser difícil de obter numa grande variedade de argilas calcinadas.
- A norma ASTM admite uma perda ao fogo de 10 % (2,5 vezes mais que a norma NF P18-513).
- A norma ASTM não utiliza a determinação do valor do azul-de-metileno como parâmetro requerido para aceitação do produto.

Tabela 17: Exigências físicas das normas ASTM C-618 e NF P18-513.

Norma/Propriedades	Unidade	ASTM C-618 Classe N	NF P18-513
Material retido no peneiro 45 $\mu m$	% máxima	34	
Passados no peneiro 63 $\mu m$ (Cat. $F_H$ )	% mínima		95
Passados no peneiro 63 $\mu m$ (Cat. $F_M$ )	% mínima		70
Índice da atividade aos 7 ou 28 dias	% mínima	75	
Índice da atividade aos 28 dias (tipo A)	% mínima		110
Índice da atividade aos 28 dias (tipo B)	% mínima		90
Água requerida	% máxima	115	
Água requerida (Cat. $W_H$ )	>		1,15
Água requerida (Cat. $W_M$ )	<		1,15
Variação da massa volúmica	% máxima	5	$\pm 200 kg/m^3$
Variação da finura	% máxima	5	
Expansão ou retração	% máxima	0,8	<10 mm

Tabela 18: Exigências químicas das normas ASTM C-618 e NF P18-513.

Norma/Propriedades	Unidade	ASTM C-618 Classe N	NF P18-513
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% mínima	70	
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% mínima		90
SO <sub>3</sub>	% máxima	4	1
MgO	% máxima		4
CaO	% máxima		1
Cloretos	% máxima		0,1
Alcalinos totais em Na <sub>2</sub> O			Valor declarado
Perda ao fogo	% máxima	10	4
Azul-de-metileno	gr corante/kg		10
Consumo de Ca(OH) <sub>2</sub>	mg mínimo		700
Teor de humidade	% máxima	3	

## 5.2 Análise granulométrica por difração de raios laser

### 5.2.1 Argila de Cervães

Analisando a curva granulométrica obtida por difração de raios laser (Gráfico 20) da fração CER-74 C verifica-se que esta possui cerca de 93 % das partículas passadas no peneiro 74 µm, o que significa que 7 % das partículas não foram convenientemente desagregadas pela trituração, operação necessária para separar as partículas aglomeradas na calcinação. A amostra foi desagregada em laboratório com trituração em almofariz.

Cerca de 90 % das partículas têm dimensão inferior a 63 µm e um pouco mais de 24 % ficam retidas no peneiro 45 µm cumprindo com o requisito da norma ASTM C-618. O produto não cumpre com o requisito da norma NF P 18-513 da categoria F<sub>H</sub> já que não possui pelo menos 95 % de passados no peneiro 63 µm. A moagem e seleção do produto após calcinação poderão reduzir a dimensão das partículas e enquadrar o produto dentro da especificação requerida.

O D<sub>50</sub> da fração CER-74 C é 27 µm e 22 % das partículas que constitui a amostra têm dimensão inferior a 10 µm.

Quanto à fração CER-63 C, verifica-se que cerca de 98 % das partículas se encontram abaixo da dimensão 63 µm e cerca de 5 % ficam retidas no peneiro 45 µm, cumprindo com os requisitos das normas ASTM C-618 e NF P 18-513 (categorias F<sub>M</sub> e F<sub>H</sub>).

O  $D_{50}$  da fração CER-63 C é 14  $\mu\text{m}$  e cerca de 40 % das partículas têm dimensão inferior a 10  $\mu\text{m}$  (Tabela 19).

Tabela 19: Percentagem de partículas nas frações CER-74 C e CER-63 C.

Fração	%<74 $\mu\text{m}$	%<63 $\mu\text{m}$	%>45 $\mu\text{m}$	%<10 $\mu\text{m}$	$D_{50}$ $\mu\text{m}$
CER-63 C	-	98	5	40	14
CER-74 C	93	90	24	21	27

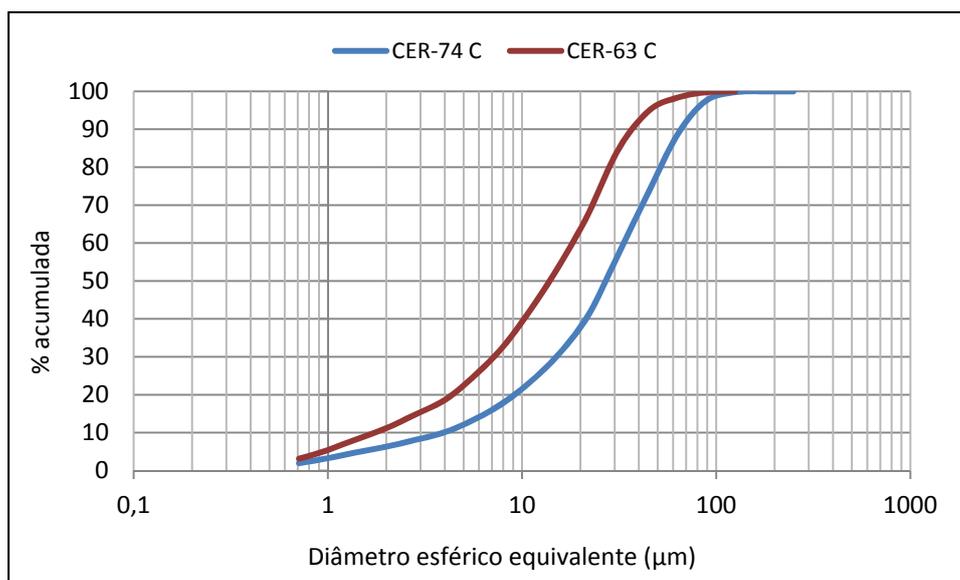


Gráfico 20: Resultado da análise granulométrica por DRL das frações CER-74 C e CER-63 C.

### 5.2.2 Argila de Coja

As frações COJ-74 C e COJ-63 C foram desagregadas por trituração mecânica em moinho de impacto.

O Gráfico 21 traduz o resultado da avaliação granulométrica, podendo concluir-se que na fração COJ-74 mais de 98 % das partículas passam no peneiro 74  $\mu\text{m}$ , cerca de 95 % passam no peneiro 63  $\mu\text{m}$  e quase 8 % ficam retidas no peneiro 45  $\mu\text{m}$ , cumprindo com o requisito da norma ASTM C-618 e da norma NF P 18-513 para qualquer das categorias.

O  $D_{50}$  da fração COJ-74 C é 16  $\mu\text{m}$  e 35 % das partículas que constitui a amostra têm dimensão inferior a 10  $\mu\text{m}$ .

Em comparação com a curva da amostra CER-74 C verifica-se que a trituração mecânica produziu uma maior desagregação das partículas aglomeradas na calcinação.

Quanto à fração COJ-63 C, verifica-se que cerca de 98 % das partículas se encontram abaixo da dimensão 63  $\mu\text{m}$  e cerca de 7 % ficam retidas no peneiro 45  $\mu\text{m}$ , cumprindo com os requisitos das normas ASTM C-618 e NF P 18-513 da categoria F<sub>M</sub>.

O D<sub>50</sub> da fração COJ-63 C é um pouco superior a 14  $\mu\text{m}$  e cerca de 39 % das partículas têm dimensão inferior a 10  $\mu\text{m}$  (Tabela 20).

Tabela 20: Percentagem de partículas nas frações COJ-74 C e COJ-63 C.

Fração	% <74 $\mu\text{m}$	% <63 $\mu\text{m}$	% >45 $\mu\text{m}$	% <10 $\mu\text{m}$	D <sub>50</sub> $\mu\text{m}$
COJ-63 C	-	98	7	39	14
COJ-74 C	98	95	8	35	16

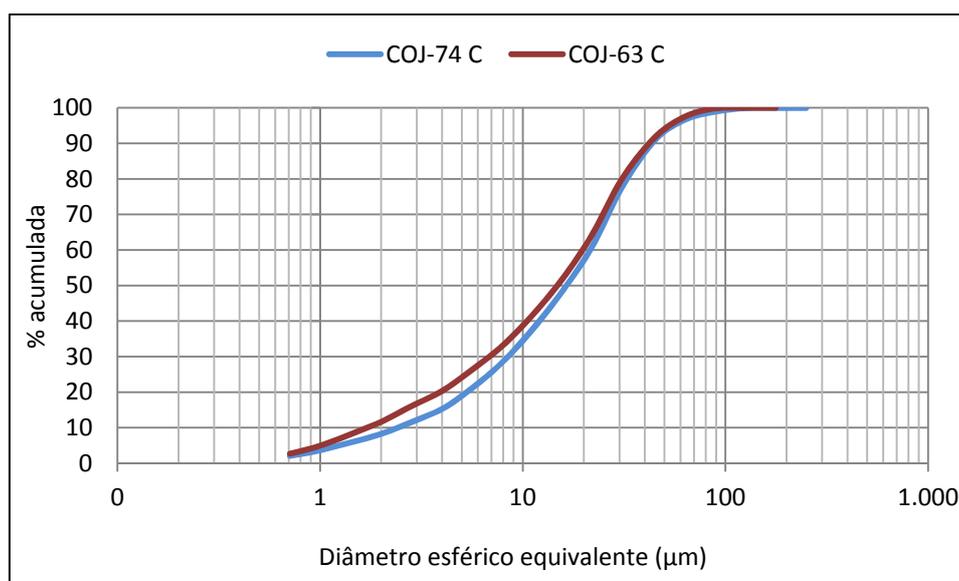


Gráfico 21: Resultado da análise granulométrica por DRL das frações COJ-74 C e COJ-63 C.

A trituração mecânica simples com uma passagem pelo moinho de impacto demonstrou ser adequada para a desagregação das partículas aglomeradas na calcinação. Num processo industrial com classificação das partículas de maior dimensão, será possível aumentar a finura do produto por trituração em circuito fechado.

### 5.2.3 Argila de Catraia dos Poços

As frações calcinadas da argila de Catraia dos Poços foram desagregadas em moinho de impacto antes da análise por difração de raios laser.

Quanto à curva granulométrica da amostra CPS-74 C (Gráfico 22) observa-se que cerca de 96 % das partículas possuem dimensão inferior a 74  $\mu\text{m}$ , 93 % passam no peneiro 63  $\mu\text{m}$  e 15 % ficam retidas no peneiro 45  $\mu\text{m}$  cumprindo com o requisito granulométrico da norma ASTM C-618 mas cumprindo apenas na categoria  $F_M$  da norma NF P 18-513.

O  $D_{50}$  da fração CPS-74 C é 17  $\mu\text{m}$  e 39 % das partículas têm dimensão inferior a 10  $\mu\text{m}$ .

Na fração CPS-63 C, verifica-se que 98 % das partículas se encontram abaixo da dimensão 63  $\mu\text{m}$  e cerca de 6 % ficam retidas no peneiro 45  $\mu\text{m}$ , cumprindo com os requisitos granulométricos das normas ASTM C-618 e NF P 18-513 da categoria  $F_M$ . O  $D_{50}$  da fração CPS-63 C é um pouco superior a 11  $\mu\text{m}$  e cerca de 47 % das partículas têm dimensão inferior a 10  $\mu\text{m}$  (Tabela 21).

Tabela 21: Percentagem de partículas nas frações CPS-74 C e CPS-63 C.

Fração	% <74 $\mu\text{m}$	% <63 $\mu\text{m}$	% >45 $\mu\text{m}$	% <10 $\mu\text{m}$	$D_{50}$ $\mu\text{m}$
CPS-63 C	-	98	6	47	11
CPS-74 C	96	93	15	39	17

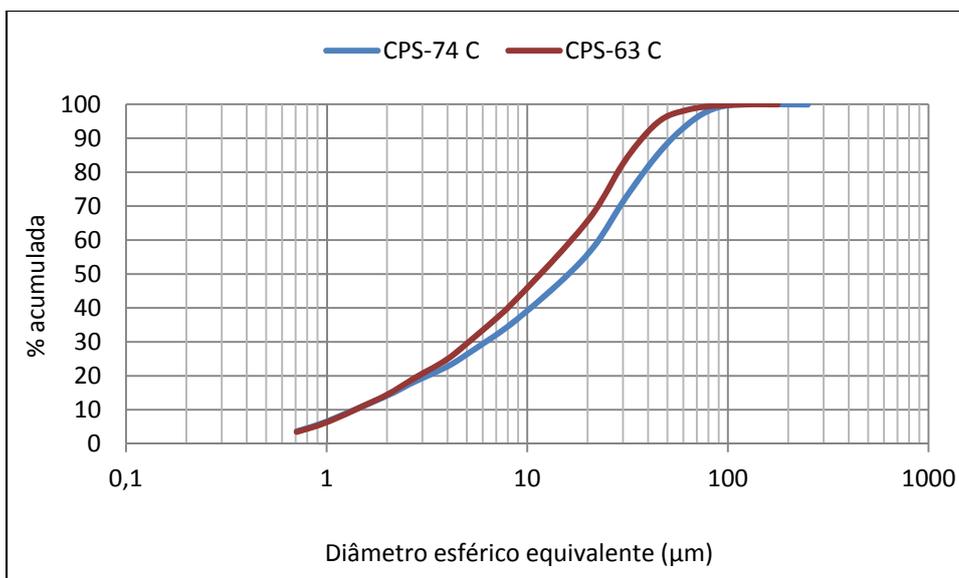


Gráfico 22: Resultado da análise granulométrica por DRL das frações CPS-74 C e CPS-63 C.

Quanto à amostra CPI (Gráfico 23) verifica-se que na fração CPI-74 C 100 % das partículas tem dimensão inferior a 74  $\mu\text{m}$ , 98 % passam no peneiro 63  $\mu\text{m}$  e 5 %

ficam retidas no peneiro 45  $\mu\text{m}$  cumprindo com os requisitos granulométricos das normas ASTM C-618 e NF P 18-513. O  $D_{50}$  da amostra é 14  $\mu\text{m}$  e 40 % das partículas têm dimensão inferior a 10  $\mu\text{m}$ .

Na fração CPI-63 C, verifica-se que cerca de 99 % das partículas se encontram abaixo da dimensão 63  $\mu\text{m}$  e cerca de 3 % ficam retidas no peneiro 45  $\mu\text{m}$ , cumprindo com os requisitos granulométricos das normas ASTM C-618 e NF P 18-513.

O  $D_{50}$  da fração CPI-63 C é um pouco superior a 9  $\mu\text{m}$  e cerca de 54 % das partículas têm dimensão inferior a 10  $\mu\text{m}$  (Tabela 22).

Tabela 22: Percentagem de partículas nas frações CPI-74 C e CPI-63 C.

Fração	% <74 $\mu\text{m}$	% <63 $\mu\text{m}$	% >45 $\mu\text{m}$	% <10 $\mu\text{m}$	$D_{50}$ $\mu\text{m}$
CPI-63 C	-	99	3	54	9
CPI-74 C	98	97	4	41	14

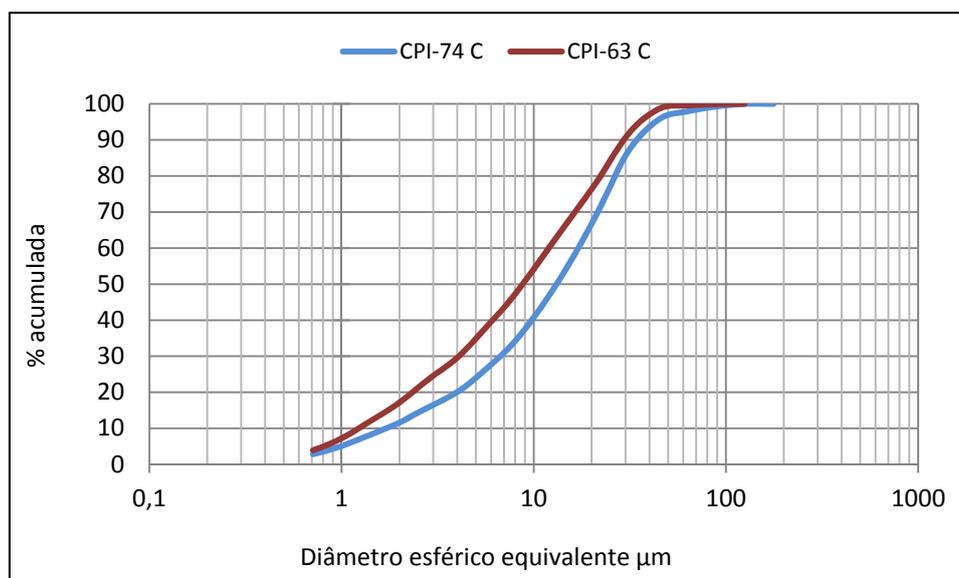


Gráfico 23: Resultado da análise granulométrica por DRL para a fração CPI-74 C e CPI-63.

Um quadro resumo permite verificar a compatibilidade granulométrica das frações estudadas com as normas em comparação (Tabela 23). Para a norma NF P 18-513 verifica-se que todas as frações 63 podem ser classificadas na classe  $F_H$  já que possuem mais de 95 % de partículas com dimensão inferior a 63  $\mu\text{m}$ . As frações 74 são classificadas na categoria  $F_M$ .

Quanto à norma ASTM C-618, verifica-se que todas as frações se encontram dentro do limite de aceitação na percentagem de retidos no peneiro de 45  $\mu\text{m}$ .

Tabela 23: Conformidade dos parâmetros granulométricos das frações ensaiadas com as normas utilizadas.

	% <63 $\mu\text{m}$	NF P18-513	% >45 $\mu\text{m}$	ASTM C-618
CER-63 C	98	F <sub>H</sub>	5	34
CER-74 C	90	F <sub>M</sub>	24	34
COJ-63 C	98	F <sub>H</sub>	7	34
COJ-74 C	95	F <sub>H</sub>	8	34
CPS-63 C	98	F <sub>H</sub>	6	34
CPS-74 C	93	F <sub>M</sub>	15	34
CPI-63 C	99	F <sub>H</sub>	3	34
CPI-74 C	97	F <sub>H</sub>	4	34

### 5.3 Análise mineralógica por espectrometria de difração de raios X

Nesta fase da investigação realizou-se a análise mineralógica por espectrometria de difração de raios X nas frações <63 µm com o objetivo de verificar se a cristalinidade dos minerais argilosos teria sido destruída com a calcinação.

No Gráfico 24 estão representados os difratogramas da amostra menores que 63 µm analisadas pelo método da amostra total em pó. Observam-se os planos de difração de alguns elementos cristalinos, notando-se o desaparecimento dos planos de difração da caulinite e da montmorilonite em todas as frações.

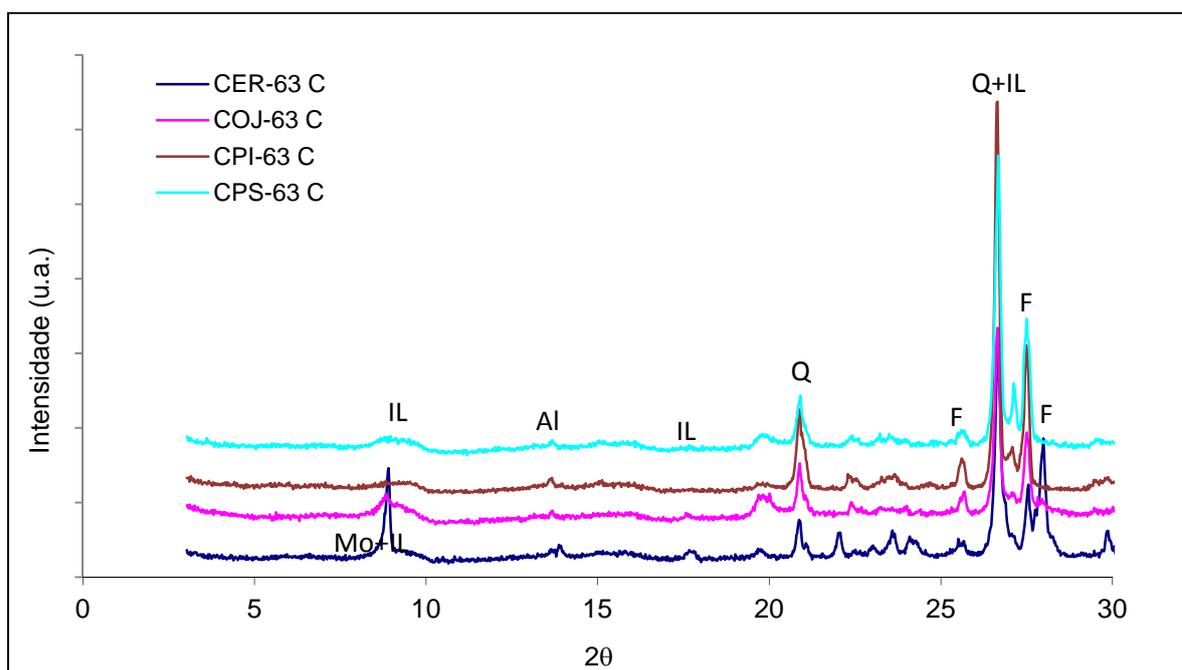


Gráfico 24: Gráfico conjunto de DRX com os minerais identificados nas diferentes frações 63 C pelo método da amostra total em pó.

(IL) – Ilite; (Mo) – Moscovite; (Al) – Plagioclase (Albite); (Q) – Quartzo; (Cl) – Clorite; (F) – Feldspato potássico

### 5.4 Superfície específica

Dois dos objetivos da adição de metacaulino na constituição das pastas de betão são a obtenção de uma boa distribuição das partículas para reagirem com hidróxido de cálcio e o preenchimento dos vazios com as partículas mais finas da mistura de modo a diminuir a rede de poros e aumentar a resistência à penetração dos agentes agressivos.

Quanto maior a superfície específica, maior será a facilidade de reação com o hidróxido de cálcio devido à disponibilidade de área de contato entre os agentes da

reação pozolânica, principalmente nas primeiras idades do betão. A distribuição granulométrica terá influência na dispersão das partículas que reagirão com o hidróxido de cálcio livre ou servirão de enchimento dos vazios intersticiais (Nita & John, 2007).

Embora as argilas calcinadas apresentem atividade pozolânica para diferentes valores de superfície específica, (Justice et al., 2005) adição de metacaulinos com a mesma origem e composição química, origina maiores valores de resistência à compressão e durabilidade nos produtos com maior superfície específica.

A grande maioria dos metacaulinos de alta reatividade possui elevada superfície específica, por vezes superior a  $10 \text{ m}^2/\text{gr}$  e  $D_{50}$  inferior a  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . No entanto, um produto pozolânico com superfície específica muito grande pode exigir maior quantidade de água na amassadura, prejudicando a resistência do betão.

Embora as normas referentes à utilização de pozolanas apenas incluam para controlo o parâmetro granulométrico de uma determinada dimensão máxima das partículas, entendeu-se interessante conhecer a superfície específica dos materiais em estudo.

Os valores encontrados para as diferentes amostras ensaiadas na investigação são relativamente baixos quando comparados pelos valores indicados na norma NF P 18-513, fato que atribuímos à natureza das amostras de argila com materiais não lamelares e superfície com poucas irregularidades.

#### **5.4.1 Argila de Cervães**

Como já referido, a fração CER-74 C foi obtida por classificação de um produto existente proveniente de uma britagem e lavagem para produção de areia. Não é por isso de estranhar que a dimensão média das partículas seja maior que em outros materiais argilosos.

Na análise à superfície específica dos produtos em estudo incluímos os parâmetros  $D_{50}$  e percentagem de retidos no peneiro  $45 \text{ }\mu\text{m}$  (Tabela 24).

Para facilitar comparações, os ensaios foram realizados em todas as frações calcinadas de  $74 \text{ }\mu\text{m}$  e na fração CPI-63 C.

#### **5.4.2 Argila de Coja**

A argila de Coja é proveniente de uma exploração de material sedimentar para produção da areia e a amostra foi recolhida numa área de decantação de sólidos onde a sedimentação diferenciada terá tido influência na granulometria da fração.

Em comparação com a argila de Cervães, verificamos uma maior superfície específica, menor percentagem de retidos no peneiro 45  $\mu\text{m}$  e menor  $D_{50}$ .

#### 5.4.3 Argila de Catraia dos Poços

A argila de Catraia dos Poços foi obtida por lavagem e classificação húmida para obtenção das frações a estudar. Efetivamente, as curvas granulométricas das frações CPS-74 C e CPI-74 C são significativamente diferentes, fato que deverá estar relacionado com a idade de deposição da formação geológica e natureza dos minerais constituintes, mais ou menos ricos em caulinite, montmorilonite ou ilite.

Numa análise conjunta dos resultados das amostras de diferente proveniência (Tabela 24), não é possível estabelecer uma relação direta entre a percentagem de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  o  $D_{50}$  e a superfície específica, no entanto, na mesma amostra mas com diferente granulometria (CPI-74 C e CPI-63 C), verificou-se que a superfície específica é maior na fração com menor percentagem de retidos no peneiro de 45  $\mu\text{m}$ .

Tabela 24: Relação entre a percentagem de partículas <10  $\mu\text{m}$ , o  $D_{50}$  e a superfície específica.

Fração	% <10 $\mu\text{m}$	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Superfície específica ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
CER-74 C	21	27	3626
COJ-74 C	35	16	5842
CPS-74 C	39	17	2984
CPI-74 C	41	14	1674
CPI-63 C	54	9	4464

#### 5.5 Massa volúmica

A massa volúmica é um dos parâmetros físicos de controlo do metacaulino já que as normas indicam um valor máximo de variação durante a produção. Na Tabela 25 indicam-se os valores obtidos nas diferentes amostras em estudo e valores de referência de minerais de argila (Lopez, 2009).

Os valores obtidos nas amostras utilizadas na investigação estão em concordância com os valores padrão.

Tabela 25: Massa volúmica.

Fração	Massa volúmica (kg/m <sup>3</sup> )
CER-74 C	2,67
COJ-74 C	2,55
CPS-74 C	2,59
CPI-74 C	2,58
Caulinite	2,67
Montmorilonite	2,42
Ilite	2,80

### 5.6 Análise química quantitativa (espectrometria de fluorescência de raios X)

Nesta fase da investigação a análise química quantitativa foi realizada com o equipamento FRXP. Pela limitação que este tipo de equipamentos possui na análise ao Na<sub>2</sub>O, utilizou-se o valor obtido na análise por fluorescência de raios X das frações não calcinadas realizado no CTCV.

Os resultados obtidos com o método da FRXP (Tabelas 26 e 27) não apresentam diferenças significativas quando comparados com os das amostras não calcinadas para a mesma fração. As principais diferenças verificam-se nos valores do SiO<sub>2</sub> e do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da fração CPI-74 C.

Tabela 26: Composição das frações 74 µm (%).

Óxido	CER-74 C	COJ-74 C	CPS-74 C	CPI-74 C
SiO <sub>2</sub>	60,38	62,80	66,97	66,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,16	21,47	21,19	21,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,74	4,48	2,35	1,99
CaO	0,90	0,27	0,22	0,11
MgO	0,05	0,03	0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O	2,30	-	-	-
K <sub>2</sub> O	5,75	5,47	5,92	6,35
TiO <sub>2</sub>	0,50	0,50	0,50	0,50
Outros	3,22	4,98	2,84	3,20

Tabela 27: Composição das frações 63 µm (%).

Óxido	CER-63 C	COJ-63 C	CPS-63 C	CPI-63 C
SiO <sub>2</sub>	59,20	61,90	66,0	70,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,32	21,48	23,27	13,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,93	4,28	2,74	1,17
CaO	1,15	0,35	0,24	0,06
MgO	0,07	0,03	0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O	2,30	-	-	-
K <sub>2</sub> O	5,54	5,86	6,49	8,8
TiO <sub>2</sub>	0,50	0,51	0,42	0,42
Outros	4,99	5,59	0,83	5,42

### 5.7 Perda de massa ao fogo

O objetivo do ensaio é determinar a perda de massa ao fogo de elementos oxidáveis voláteis de amostras calcinadas a 750 °C e verificar a compatibilidade do produto calcinado com as exigências químicas das normas ASTM C-618 e NF P 18-513.

Analisando a Tabela 28 verificamos que todas as frações cumprem com os requisitos de qualquer das normas em comparação. Observa-se a tendência para uma menor perda de massa ao fogo nas frações com a mesma origem mas de menor dimensão.

Tabela 28: Valores da perda de massa ao fogo.

Fração	%	Fração	%
CER-74 C	2,30	CPS-74 C	0,78
CER-63 C	0,74	CPS-63 C	0,98
COJ-74 C	1,55	CPI-74 C	0,81
COJ-63 C	1,20	CPI-63 C	0,50

### 5.8 Exigências químicas do metacaulino.

A utilização do metacaulino como adição ou substituição parcial do cimento está regulamentada nos países onde a utilização desta pozolana é mais frequente. Como já

referido, para orientação deste estudo temos vindo a seguir as normas ASTM C-618 e NF P 18-513.

Neste capítulo são apresentados os resultados da avaliação da composição química das argilas calcinadas utilizadas na investigação.

### 5.8.1 Teor em sílica, alumínio e ferro

A norma ASTM C-618 define como limite mínimo o parâmetro de 70 % de massa para o somatório do  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  para que as pozolanas da classe N possam ser utilizadas na composição do betão. Quanto à norma NF P 18-513, esta apenas considera o somatório da  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  estabelecendo como mínimo o valor de 90 %.

Os valores da Tabela 29 permitem concluir que nenhum dos produtos calcinados cumpre com o valor da norma NF P 18-513, embora o CPS-63 C se aproxime bastante do valor limite.

Já no que respeita à norma ASTM C-618, todos os produtos cumprem com o requisito químico para o somatório da massa do  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabela 29: Massa da  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Frações	(%) de massa				
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
CER-74 C	60,38	23,16	83,54	3,74	87,28
CER-63 C	59,20	22,32	81,52	3,93	85,45
COJ-74 C	62,80	21,47	84,37	4,48	88,85
COJ-63 C	61,90	21,48	83,38	4,28	87,66
CPS-74 C	66,97	21,19	88,16	2,35	89,50
CPS-63 C	66,0	23,27	89,27	2,74	92,01
CPI-74 C	66,29	21,55	87,84	1,99	89,78
CPI-63 C	70,74	13,38	84,12	1,17	85,29

### 5.8.2 Teor em cloretos

O teor em cloretos não se encontra indicado nas propriedades a observar pelas pozolanas na norma ASTM C -618, no entanto, para a norma NF P 18-513 o valor máximo admissível é de 0,1 %.

Os resultados obtidos nas frações estudadas (Tabela 30) não têm expressão, encontrando-se quase sempre abaixo do limite de detecção do equipamento de análise (Lq) que corresponde a 0,005 %, cumprindo assim com o requerido pela NF P 18-513.

Tabela 30: Teor em cloretos.

Fração	(%) de massa
CER-74 C	<0,005 <sup>L.q.</sup>
COJ-74 C	<0,005 <sup>L.q.</sup>
CPS-74 C	<0,005 <sup>L.q.</sup>
CPI-74 C	0,005

### 5.8.3 Teor em sulfatos

De acordo com a norma ASTM C-618 o teor máximo de sulfatos admitido numa pozolana tipo N para o fabrico de betão é 4 % enquanto na norma NF P 18-513 esse valor deve ser inferior a 1 %.

Analisando os resultados das frações ensaiadas (Tabela 31) verificamos que os mesmos não têm expressão pois ou se encontram abaixo do limite de detecção do equipamento (Lq) ou são sempre inferiores a 0,05 %, cumprido assim com os requisitos das referidas normas.

Tabela 31: Teor em sulfatos (SO<sub>3</sub>).

Fração	(%) de massa
CER-74 C	<0,005 <sup>L.q.</sup>
COJ-74 C	0,05
CPS-74 C	0,05
CPI-74 C	0,05

### 5.8.4 Teor total de alcalinos expressos em equivalente Na<sub>2</sub>O

Para os alcalinos totais expressos em Na<sub>2</sub>O equivalente, a norma ASTM C-618 não indica valor limite para as pozolanas tipo N, enquanto a norma NF P 18-513 apenas exige que o valor seja declarado.

Analisando os valores obtidos nas frações ensaiadas por fluorescência de raios X, (Tabela 32) verifica-se alguma dispersão de resultados com a argila de Coja e da Catraia dos Poços Inferior a apresentarem os valores mais elevados. Estes valores não são impeditivos da utilização do produto já que o produtor apenas tem que declarar o valor.

Tabela 32: Teor em alcalinos totais.

Fração	(%) de massa
CER-74 C	0,68
COJ-74 C	3,24
CPS-74 C	0,68
CPI-74 C	3,55

#### 5.8.5 Teor em óxido de cálcio livre

A norma ASTM C-618 não especifica um limite para o teor em óxido de cálcio. Contudo a norma NF P 18-513 especifica o valor máximo de 1 % em massa para o metacaulino utilizado como adição no fabrico do betão.

Na Tabela 33 pode verificar-se que o teor de CaO da fração CER-74 C encontra-se acima do limite fixado pela norma NF P 18-513.

Tabela 33: Teor em óxido de cálcio livre.

Fração	(%) de massa
CER-74 C	1,2
COJ-74 C	<0,1 <sup>L.q.</sup>
CPS-74 C	<0,1 <sup>L.q.</sup>
CPI-74 C	<0,1 <sup>L.q.</sup>

#### 5.8.6 Teor em óxido de magnésio

A norma ASTM C-618 não especifica valor limite máximo quanto ao teor de óxido de magnésio presente nos materiais pozolânicos a utilizar como adições no betão. Quanto à norma NF P 18-513 o valor limite é de 4 % da massa do metacaulino.

Os resultados obtidos nas diversas frações analisadas (Tabela 34) são todos compatíveis com a norma NF P 18-513.

Tabela 34: Teor em óxido de magnésio.

Fração	(%) de massa
CER-74 C	0,87
COJ-74 C	2,3
CPS-74 C	0,68
CPI-74 C	0,72

### 5.8.7 Valor do azul-de-metileno

A norma NF P 18-513 utiliza este parâmetro para controlo de qualidade do metacaulino. Embora todos os valores encontrados estejam dentro do limite da norma, verifica-se alguma dispersão de resultados para as diferentes origens da matéria-prima, embora todos sejam compatíveis com a norma.

Contudo, os valores mais elevados do  $MB_f$  parecem estar relacionados com as frações com maior percentagem de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  (Tabela 35 Tabela 35).

Tabela 35: Valor do azul-de-metileno ( $MB_f$ ) para as frações em estudo.

Fração	$MB_f$
CER-74 C	1,5
CER-63 C	3,3
COJ-74 C	5,7
COJ-63 C	6,6
CPS-74 C	8,3
CPS-63 C	8
CPI-74 C	8
CPI-63 C	4,6



## **6 Influência da incorporação da argila calcinada nas propriedades do betão**



## 6.1 Avaliação das propriedades pozolânicas

A pozolanicidade é a capacidade que alguns produtos têm de reagir com o hidróxido de cálcio libertado do cimento durante a fase de hidratação do betão, para formar produtos que contêm propriedades hidráulicas.

A pozolanicidade pode ser avaliada por métodos diretos (ensaio Chappelle modificado, DRX) ou por método indireto (avaliação da resistência mecânica ao longo do tempo – índice de atividade) (Nita & John, 2007).

A norma NF P 18-513 inclui o Anexo A (normativo) sobre a utilização do ensaio Chappelle modificado para determinação da fixação do hidróxido de cálcio. No entanto algumas das frações deste estudo foram também analisadas com base na norma NP EN 196-5, *Pozolanicidade dos cimentos pozolânicos*, tentando verificar se existia algum paralelismo entre os dois métodos.

### 6.1.1 Norma NP EN 196-5:2006

Embora a norma NP EN 196-5:2006 não seja a recomendada para a determinação da pozolanicidade de argilas calcinadas, entendeu-se proceder ao ensaio sobre um restrito número de amostras, tendo sido utilizadas as frações CER-74 C, COJ-74 C, CPS-74 C e CPI-74 C e CPI-63 C (Tabela 36).

O resultado do ensaio na fração CER-74 C indica tratar-se de um produto não pozolânico já que o valor, embora próximo da curva, projeta-se no lado superior desta (Gráfico 25).

O Gráfico 26 referente à fração COJ-74 C indica que a amostra estudada apresenta potencial pozolânico uma vez que o valor se projeta no lado inferior da curva.

Para a argila de Catraia dos Poços foram analisadas as frações CPS-74 C, CPI-74 C e CPI-63 C. O resultado de qualquer das frações encontra-se na parte inferior da curva (Gráfico 27), o que permite admitir alguma pozolanicidade dos produtos analisados.

Tabela 36: Resultado do ensaio de pozolanicidade pela norma NP EN 196-5:2006.

Parâmetro analítico	Pozolanicidade (mmol/L)				
	CER-74 C	COJ-74 C	CPS-74 C	CPI-74 C	CPI-63 C
CaO	7,4	5,2	5,4	5,7	6,3
OH <sup>-</sup>	65	57,9	58,8	60,2	63,8

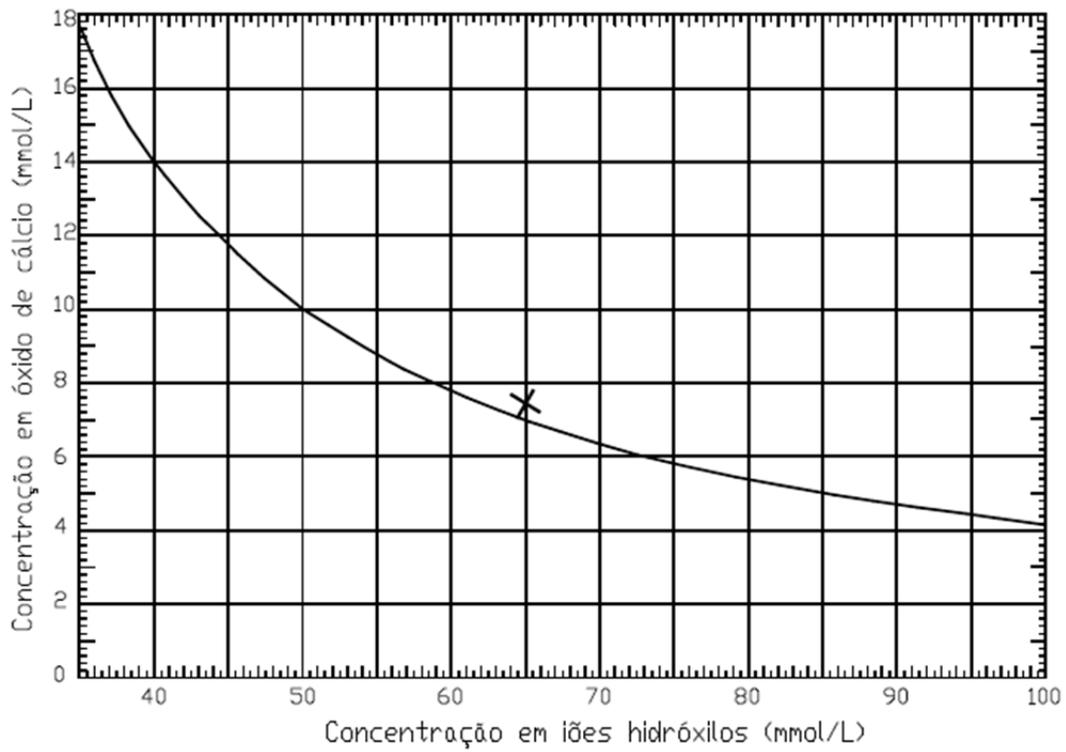


Gráfico 25: Diagrama para a determinação da pozolanicidade para a fração CER-74 C.

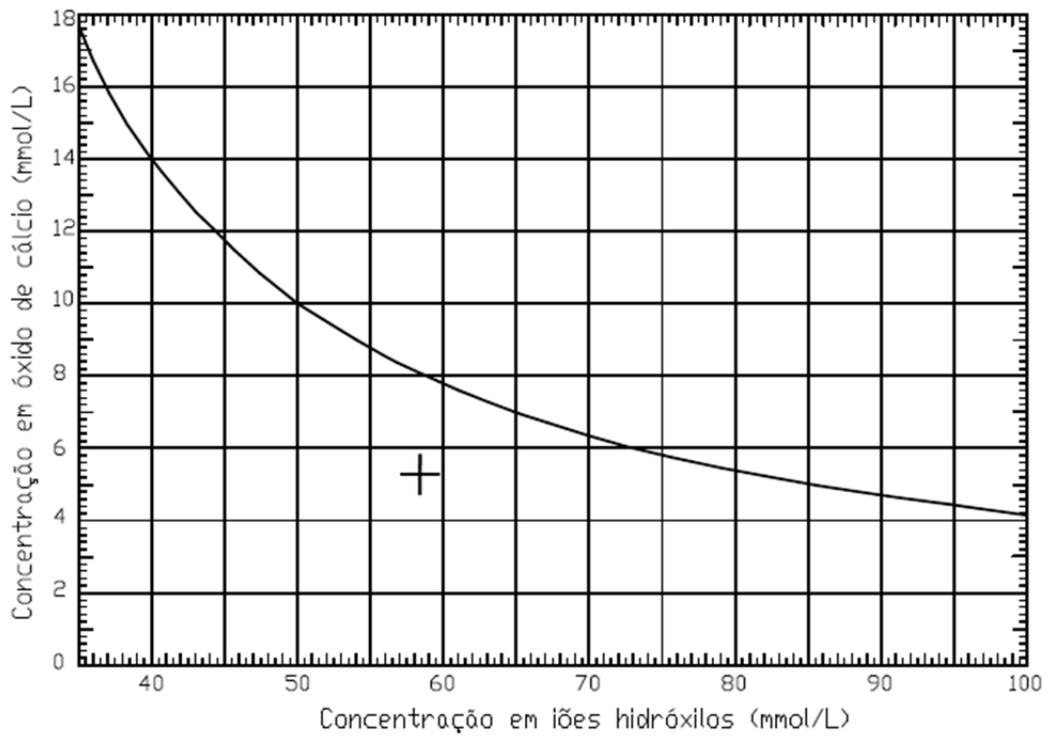


Gráfico 26: Diagrama para a determinação da pozolanicidade da fração COJ-74 C.

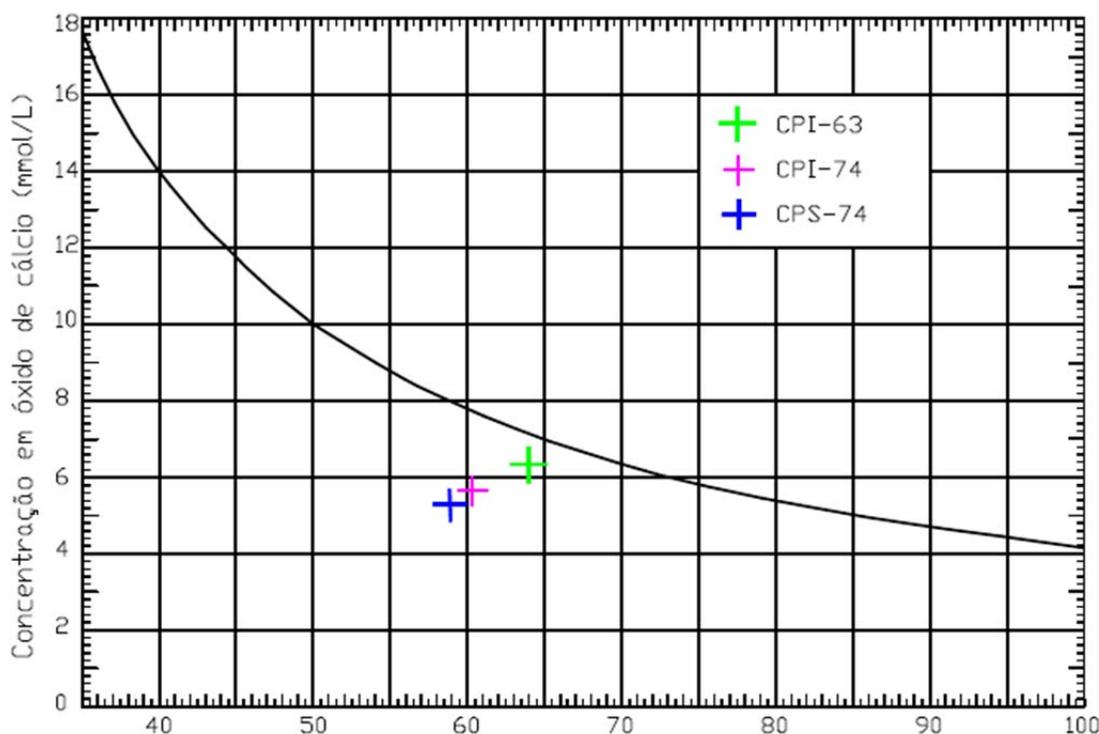


Gráfico 27: Diagrama para a determinação da pozolanicidade da fração CPI-74 C.

### 6.1.2 Ensaio Chapelle modificado

O ensaio Chapelle modificado avalia o consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por grama de argila calcinada.

Nesta fase do estudo foram avaliadas por este método as frações CER-74 C, COJ-74 C, CPS-74 C, CPI-74 C e CPI-63 C. Os resultados são descritos na Tabela 37. Todas as frações ensaiadas apresentam um consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  inferior ao limite mínimo da norma NF P 18-513 (valor mínimo = 700 mg/gr).

Tabela 37: Resultados do ensaio Chapelle modificado.

Fração	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumido (mg)
CER-74 C	212,1
COJ-74 C	343,6
CPS-74 C	420,0
CPI-74 C	411,5
CPI-63 C	445,4

O resultado do ensaio Chapelle modificado para a amostra CER-74 C confirma a fraca pozolanicidade deste produto, com um consumo de 212 mg  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por grama de

metacaulino. A fraca perda de massa por calcinação, indicador de estarmos perante uma argila com baixa percentagem da caulinite ou outros minerais argilosos capazes de modificarem a sua estrutura por ação do calor, a granulometria grosseira e a baixa superfície específica desta fração, deverão ter contribuído para o baixo valor encontrado.

A argila de Coja apresenta um pozolanicidade moderada baixa quando comparado o valor especificado na norma NF P 18-513.

A argila de Catraia dos Poços calcinada é a que apresenta maior consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  para qualquer das frações analisadas. Verificou-se que as frações de idêntica granulometria de níveis diferentes apresentavam valores de consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  semelhantes. A fração CPI-63 C é a que possui maior consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$ , eventualmente pelo facto de possuir maior finura, maior superfície específica e composição mineralógica diferente. A fração CPI foi no entanto, a que apresentou o teor de  $\text{SiO}_2$  mais elevado e o menor teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### **6.1.3 Índice de atividade**

A norma NF P 18-513 especifica que os cimentos a utilizar na determinação do índice de atividade deverão ser do tipo CEM I 42,5R ou 52,5R. Neste estudo, para além do cimento portland CEM I 42,5R com mais de 95 % de clínquer foram também realizados ensaios para avaliação do índice de atividade com o cimento portland de calcário CEM II/B-L 32,5N (21 % a 35 % de filer de calcário), de modo a compreender o comportamento das argamassas produzidas com aquele cimento quando misturadas com argila calcinada.

O cimento CEM II/B-L 32,5N é recomendado para o fabrico de betão até à classe C20/25 e caracteriza-se pelo desenvolvimento lento das resistências iniciais e boa trabalhabilidade em argamassas, enquanto o cimento CEM I 42,5R é utilizado em todas as classes até à C 45/55 e apresenta elevadas resistências em todas as idades. Com o cimento CEM II/B-L 32,5N ensaiaram-se todas as frações e com o cimento portland CEM I 42,5R foram ensaiadas apenas as frações CER-63 C, COJ-63 C, CPS-63 C, CPI-63 C.

Para o estudo foram produzidos três provetes de controlo com 100 % de cimento e três provetes para cada fração com uma substituição de 15 % do cimento. Nas argamassas dos provetes utilizaram-se as seguintes composições (Tabela 38):

Tabela 38: Composição da argamassa do índice de atividade.

Argamassa dos provetes de controlo				
	Água (g)	Cimento (g)	Metacaulino (g)	Areia (g)
Provetes de controlo	250	450	-	1350
Provete com adição	250	382	68	1350

Na Tabela 39 apresentam-se os resultados médios obtidos com os diferentes provetes da fração 74, para a resistência à flexão e à compressão aos 28 dias e o índice de atividade em relação aos provetes de controlo cimento portland CEM II/B-L 32,5N.

Tabela 39: Resistência à flexão, à compressão e índice de atividade (CEM II/B-L 32,5N).

Fração	RF (MPa)	RC (MPa)	IA (% MPa) aos 28 dias
Controlo	4,60	19,67	100
CER-74 C	3,37	16,89	85,8
COJ-74 C	3,52	16,50	83,9
CPS-74 C	4,32	18,52	94,2
CPI-74 C	4,51	18,51	94,1

Na Tabela 40 apresentam-se os resultados médios obtidos com os diferentes provetes da fração 63, para a resistência à flexão e à compressão aos 28 dias e o índice de atividade em relação aos provetes de controlo com cimento CEM II/B-L 32,5N.

Tabela 40: Resistência à flexão e compressão e índice de atividade (CEM II/B-L 32,5N).

Fração	RF (MPa)	RC (MPa)	IA (% MPa) aos 28 dias
Controlo	4,97	20,48	100
CER-63 C	4,93	19,95	97,4
COJ-63 C	5,09	19,30	94,2
CPS-63 C	5,29	20,87	101,9
CPI-63 C	5,58	22,7	110,8

O produto CPI-63 C apresenta um índice de atividade elevado, mas não pode ser considerado como metacaulino tipo A da norma NF P 18-513 uma vez que o resultado foi obtido com cimento diferente do estabelecido na norma de ensaio (NP EN 196-1).

Comparando os resultados das Tabelas 39 e 40 obtidos com provetes fabricados com o mesmo tipo de cimento e onde apenas se modificou a granulometria da argila calcinada, verificamos uma tendência para aumento do índice de atividade com a diminuição da granulometria. Efetivamente, o maior índice de atividade verificado com as frações CPS-63 C e CPI-63 C correspondem às que apresentam na sua constituição maior percentagem de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$  e menor percentagem de partículas superiores a 45  $\mu\text{m}$ .

Interessante é igualmente o índice de atividade da fração CER-63 C pois apresenta um valor superior a 97 % ainda que a percentagem de minerais argilosos na amostra seja apenas de 75 %.

Na Tabela 41 apresentam-se os resultados médios obtidos com os diferentes provetes, para a resistência à flexão e à compressão aos 28 dias e o índice de atividade em relação aos provetes de controlo com cimento portland CEM I 42,5R.

Tabela 41: Resistência à flexão, à compressão e índice de atividade (CEM I 42,5R).

Fração	RF (MPa)	RC (MPa)	IA (% MPa) aos 28 dias
Controlo	5,84	33,93	100
CER-63 C	6,08	31,56	93,0
COJ-63 C	6,10	33,95	100,0
CPS-63 C	5,85	31,43	92,6
CPI-63 C	6,03	33,85	99,7

Os resultados das amostras ensaiadas com utilização do cimento CEM I 42,5R apenas cumprem o limite dos metacaolinos tipo B da norma NF P 18-513.

Comparando os resultados das Tabelas 40 e 41 obtidos com provetes fabricados com o mesmo tipo de argila mas com cimento diferente, verifica-se melhor desempenho com a argila COJ-63 mas as frações CER-63, CPI-63 e CPS-63 têm o índice de atividade superior quando a argila calcinada é adicionada ao cimento CEM II/B-L 32,5N.

Os resultados obtidos no ensaio Chapelle modificado não permitem classificar os produtos ensaiados como pozolânicos de acordo com a norma NF P 18-513, face ao baixo consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$ . No entanto, perante o desempenho demonstrado no índice de atividade, alguns dos produtos calcinados utilizados apresentam um comportamento idêntico ou superior ao do provete padrão, potenciando a sua utilização como adição, no fabrico de betão.

Relativamente à norma ASTM C-618, se utilizarmos para uma análise comparativa os resultados dos ensaios de determinação da resistência à compressão com 20 % de

argila calcinada em substituição do cimento (Tabela 42), verificamos que os mesmos podem enquadrar-se dentro do limite dos 75 % da resistência à compressão aos 28 dias relativamente ao provete de controlo apenas com cimento.

Tabela 42: Comparação da RC de betão com 20% de substituição do cimento por argila calcinada com o índice de atividade mínimo de acordo com ASTM C-618.

		IA (% MPa) aos 7 dias		IA (% MPa) aos 28 dias	
			%		%
CEM-I 42,5R	Controlo	44,9	100	53,2	100
	CER-63 C	31,1	69,2	48,9	91,7
	COJ-63 C	38,5	85,7	49,8	93,6
	CPS-63 C	40,4	90	53,5	100
	CPI-63 C	38,9	86,6	50,3	94,5

## 6.2 Resistência à compressão

A resistência à compressão é um dos principais parâmetros de avaliação da qualidade e durabilidade do betão.

O ensaio tem como princípio submeter provetes cúbicos à compressão numa máquina de ensaio normalizada, registando a carga máxima suportada para cálculo da resistência à compressão média.

Para minimizar o consumo de argila calcinada, utilizaram-se provetes cúbicos com 5 cm de aresta. No total fabricaram-se 15 cubos de cada composição de modo a obter resultados médios de 3 provetes aos 3, 7, 28, 90 e 180 dias.

Utilizou-se o cimento CEM I 42,5R para os provetes ensaios das frações CER-63 C, COJ-63 C, CPS-63 C e CPI-63 C.

A Tabela 43 resume os resultados obtidos com a fração CER-63 C.

Tabela 43: Resultados da resistência à compressão na fração CER-63 C.

Dias (d) / %	Resistência à compressão (MPa)					
	3 d	7 d	28 d	90 d	180 d	%
Padrão 100% CEM I 42,5R	33,7	44,9	53,2	58,9	59,4	100
10 % de argila calcinada	37,7	41,3	52,6	58,7	57,7	97,1
15 % de argila calcinada	31,5	41,3	49,8	54,2	56,9	95,8
20 % de argila calcinada	29,1	31,1	48,9	53,3	53,2	89,6

Como se observa, a resistência dos provetes têm um comportamento diferente conforme a percentagem de argila calcinada utilizada. Com 10 % de substituição do cimento por argila calcinada, a resistência inicial (aos 3 dias) é maior que no provete de controlo, para passar a ser inferior, embora próxima, nas restantes idades. Aos 180 dias a resistência do provete de betão com 10 % de substituição do cimento é 97,1 % do provete de controlo.

Nas restantes combinações de substituição do cimento por argila calcinada, verifica-se que a resistência é inferior em todas as idades. Aos 180 dias a resistência dos provetes de betão com 15 % de substituição do cimento por argila calcinada é 95,8 % da resistência à compressão do provete padrão e para os provetes com 20 % de substituição do cimento é de 89,6 %.

Uma constatação dos resultados aos 180 dias é que a resistência dos provetes com argila calcinada é menor quanto maior for a percentagem de substituição de cimento. O produto calcinado CER-63 C, embora não contribua para a melhoria da qualidade do betão, permite admitir, que alguns subprodutos da produção de agregados contendo argilas, quando devidamente beneficiados, poderão proporcionar a produção de materiais pozolânicos com propriedades cimentícias (Gráfico 28).

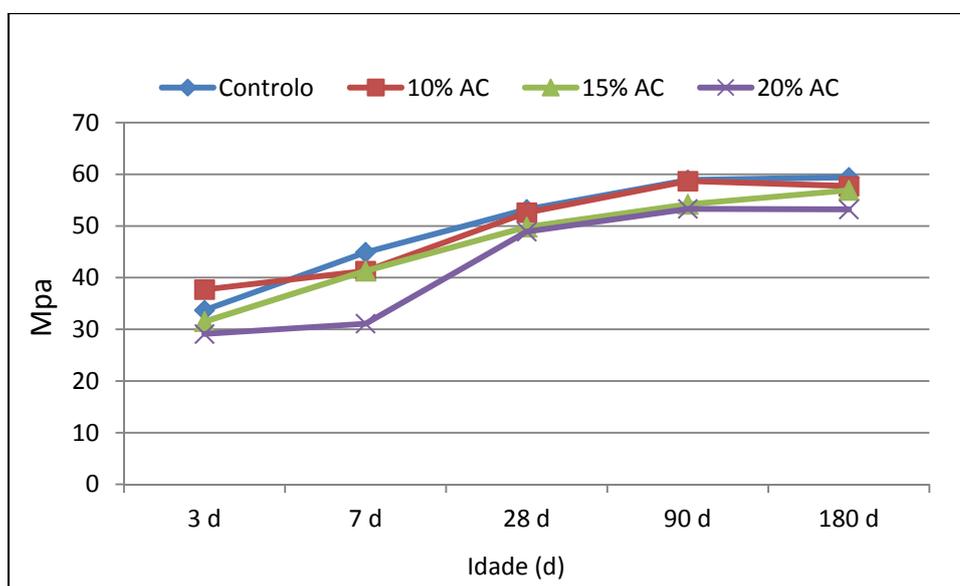


Gráfico 28: Evolução da resistência à compressão com a idade da fração CER-63 C.

A Tabela 44 resume os resultados obtidos com a fração COJ-63 C. O provete com 10 % de substituição do cimento por argila calcinada apresenta uma resistência à compressão superior aos 3 dias mas nas restantes idades tem um valor menor, embora próximo da RC do provete de controlo, com 95,2 % dessa resistência aos 180 dias.

O provete com 15 % de substituição do cimento por argila calcinada tem uma resistência à compressão inferior ao provete de controlo até aos 28 dias, mas uma resistência superior aos 90 e 180 dias.

Tabela 44: Resultados da resistência à compressão na fração COJ-63 C.

Dias (d) / %	Resistência à compressão (MPa)					
	3 d	7 d	28 d	90 d	180 d	%
Padrão 100% CEM I 42,5 R	33,7	44,9	53,2	58,9	59,4	100
10 % de argila calcinada	37,2	40,7	51,1	56,0	56,6	95,2
15 % de argila calcinada	31,2	42,4	52,2	59,2	60,1	101,2
20 % de argila calcinada	33,4	38,5	49,8	51,9	58,6	98,7

O provete com 20 % de substituição do cimento por argila calcinada possui resistência à compressão ligeiramente inferior ao provete de controlo em todas as idades com 98,7 % aos 180 dias.

Sendo o produto COJ-63 C obtido por calcinação a 750 °C de uma amostra sem qualquer beneficiação para além da seleção com rejeição das partículas superiores a 63 µm, a sua adição no fabrico de betão em substituição parcial do cimento (15 %), embora não apresente benefícios significativos, é possível sem comprometer a qualidade do betão (Gráfico 29).

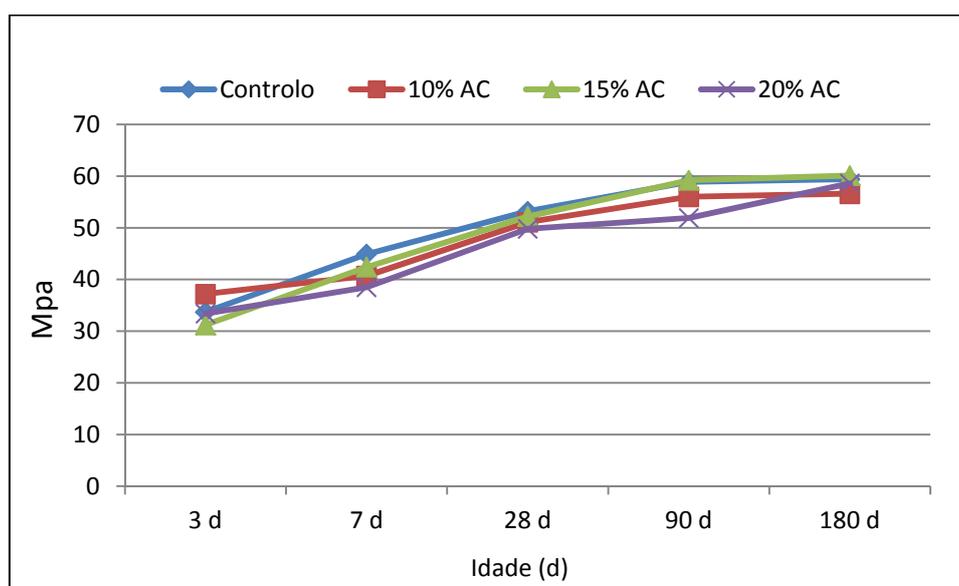


Gráfico 29: Evolução da resistência à compressão com a idade da fração COJ-63 C.

A Tabela 45 resume os resultados obtidos com a fração CPS-63 C. O provete com 10 % de substituição do cimento por argila calcinada apresenta uma resistência ligeiramente inferior aos 3, 7 e 90 dias mas nas restantes idades tem um valor superior ao provete de controlo com mais 7 % aos 180 dias.

O provete com 15 % de substituição do cimento por argila calcinada tem uma resistência inferior ao provete de controlo em todas as idades e 98,7 % da resistência aos 180 dias. O provete com 20 % de substituição do cimento por argila calcinada possui resistência ligeiramente inferior ao provete de controlo em todas as idades (igual aos 28 dias) com 96,1 % aos 180 dias.

Tabela 45: Resultados da resistência à compressão na fração CPS-63 C.

Dias (d) / %	Resistência à compressão (MPa)					
	3 d	7 d	28 d	90 d	180 d	%
Padrão 100% CEM I 42,5 R	33,7	44,9	53,2	58,9	59,4	100
10 % de argila calcinada	33,4	42,7	55,3	54,8	63,7	107,2
15 % de argila calcinada	33,3	41,2	52,1	54,6	58,6	98,7
20 % de argila calcinada	29,8	40,4	53,5	55,5	57,1	96,1

Os resultados obtidos com a amostra CPS obtida sem beneficiação da argila indicam que existe potencial para obtenção de um produto calcinado com maior pozolanicidade, capaz de poder ser utilizado como adição no fabrico do betão substituindo parcialmente o cimento (Gráfico 30).

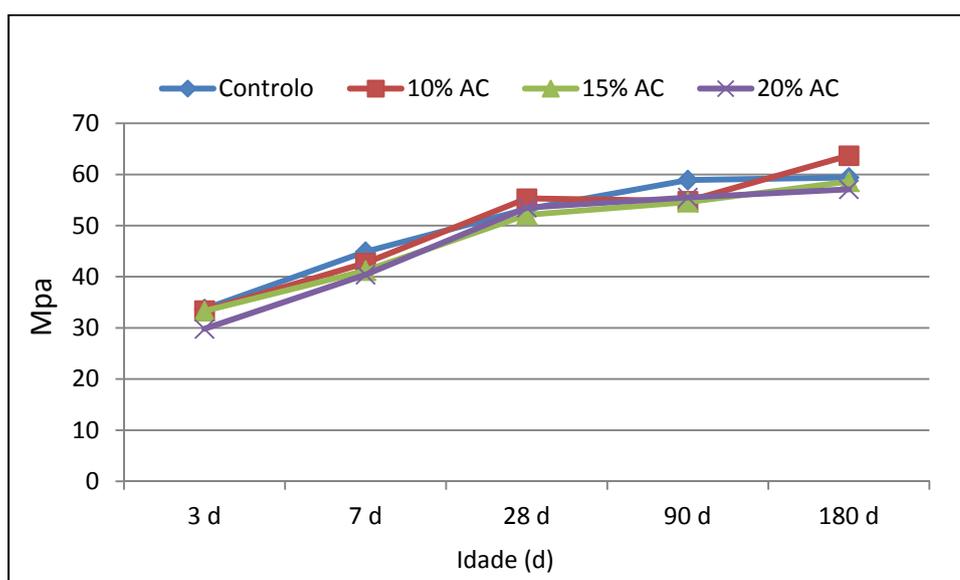


Gráfico 30: Evolução da resistência à compressão com a idade da fração CPS-63 C.

A Tabela 46 resume os resultados obtidos com a fração CPI-63 C. O provete com 10 % de substituição do cimento por argila calcinada apresenta uma resistência superior aos 3 dias e ligeiramente inferior nas restantes idades, com 99 % da resistência do provete de controlo aos 180 dias. O provete com 15 % de substituição do cimento por argila calcinada tem uma resistência inferior ao provete de controlo em todas as idades chegando as 94,6 % da resistência aos 180 dias. O provete com 20 % de substituição do cimento por argila calcinada possui resistência ligeiramente inferior ao provete de controlo em todas as idades com 96,3 % da resistência aos 180 dias.

Tabela 46: Resultados da resistência à compressão na fração CPI-63 C.

Dias (d) / %	Resistência à compressão (MPa)					%
	3 d	7 d	28 d	90 d	180 d	
Padrão 100% CEM I 42,5 R	33,7	44,9	53,2	58,9	59,4	100
10 % de argila calcinada	39,7	43,8	52,9	58,7	58,8	99,0
15 % de argila calcinada	33,1	39,7	52,5	54,1	56,2	94,6
20 % de argila calcinada	28,2	38,9	50,3	53,0	57,2	96,3

Os resultados obtidos com a amostra CPI obtida sem beneficiação da argila indicam que existe potencial para obtenção de um produto calcinado com maior pozolanicidade, capaz de poder ser utilizado como adição no fabrico do betão substituindo parcialmente o cimento (Gráfico 31).

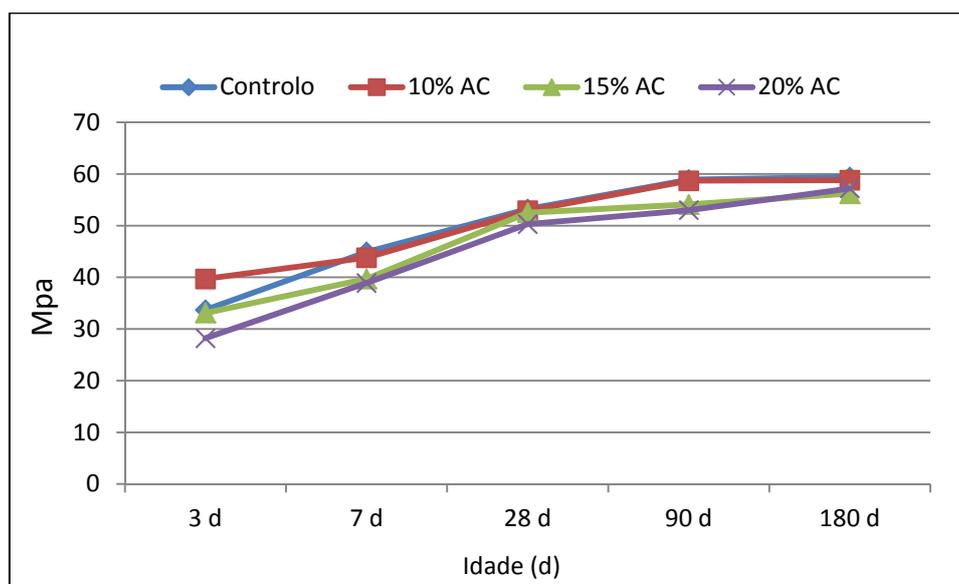


Gráfico 31: Evolução da resistência à compressão com a idade da fração CPI-63 C.

No decorrer da investigação e na sequência dos resultados do índice de atividade, foram realizados ensaios de avaliação da resistência à compressão utilizando argila calcinada com a amostra CPI-63 C e cimento CEM II/B-L 32,5N de modo a estudar o comportamento do betão quando fabricado com outro tipo de cimento que não o da classe CEM I. Escolheu-se a fração CPI-63 C por ser a que apresentou um maior consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  no ensaio Chapell modificado e ter apresentado o índice de atividade mais elevado entre as frações de Catraia dos Poços.

A Tabela 47 resume os resultados obtidos. Verifica-se que aos 3 e 7 dias a resistência à compressão para todas as combinações de substituição de cimento por argila calcinada é menor (ou igual) que a resistência da amostra padrão e passa a ser superior para todas as idades a partir dos 28 dias.

Tabela 47: Resultados da resistência à compressão da fração CPI-63 C com cimento CEM II/B-L 32,5N.

Dias (d) / %	Resistência à compressão (MPa)					
	3 d	7 d	28 d	90 d	180 d	%
Padrão 100% CEMII/B-L 32,5 N	22,28	30,45	38,95	39,99	40,52	100
10 % de argila calcinada	21,52	30,48	43,48	44,43	52,75	130,2
15 % de argila calcinada	17,63	27,04	42,99	48,15	48,88	120,6
20 % de argila calcinada	16,27	25,21	38,61	40,08	41,80	103,2

A resistência aos 180 dias é maior no provete com 10 % de substituição do cimento e verifica-se uma diminuição da resistência com o aumento da percentagem de substituição do cimento por argila calcinada, sendo no entanto sempre superior ao provete de controlo.

Em comparação com os resultados da mesma amostra CPI-63 C obtidos com cimento CEM I, verifica-se o melhor desempenho da argila calcinada quando utilizada com cimento CEM II/B-L 32,5N. Embora a utilização de 10 % ou 15 % de argila calcinada em substituição do cimento tenha um desempenho muito interessante no que respeita ao aumento da resistência à compressão, existe uma diferença importante já que a resistência à compressão com 15 % não evolui depois dos 90 dias.

Já a utilização de 20 % de metacaulino em substituição do cimento não acrescenta valor à resistência do betão, mas pode ser uma alternativa a considerar para a melhoria da durabilidade do betão ou até de natureza económica se a argila calcinada tiver menor custo que o cimento (Gráfico 32).

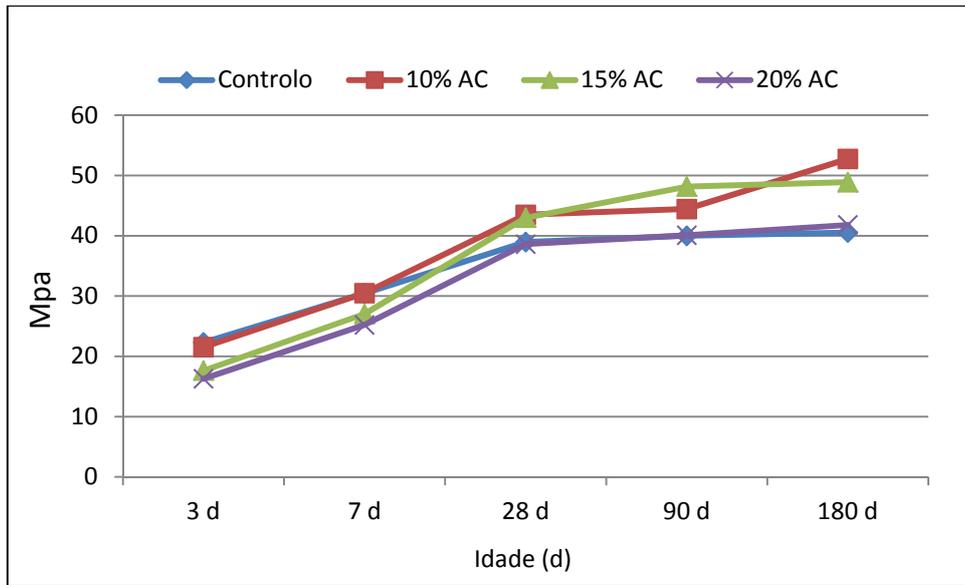


Gráfico 32: Evolução da resistência à compressão com a idade da fração CPI-63 C.



## **7 Discussão dos resultados**



Relembra-se que o objetivo deste trabalho era estudar a reação pozolânica de argilas calcinadas de modo a possibilitar a sua utilização como adição no fabrico de betão em substituição parcial do cimento portland.

Ao estudarmos o enquadramento do problema e a literatura existente sobre trabalhos similares deparamos com a primeira dificuldade relativa à falta de normalização em Portugal para a utilização de metacaulino como adição do betão que ajudasse a definir o tipo de ensaios a realizar. Recorremos por isso às normas ASTM C-618 e NF P 18-513.

Tal como referido por (Duxson et al., 2007), a utilização do geopolímero não sendo um problema precisa de ser enquadrado nas atuais normas reguladoras dos materiais cimentícios.

Ainda assim, com base num grande número de trabalhos desenvolvidos sobre a utilização de produtos pozolânicos procurando conhecer os fatores que afetam a resistência mecânica e durabilidade do betão e as condições de produção do metacaulino definiu-se o caminho desta investigação adaptada aos materiais selecionados, considerando que alguns estudos têm sido orientados para o aproveitamento de subprodutos industriais para a produção de pozolanas e outros pretendem determinar as condições de utilização de argilas pobres em caulinite na produção de metacaulino.

As duas normas sobre utilização de pozolanas naturais referenciadas neste estudo aparentemente idênticas, têm na realidade importantes diferenças no que respeita à origem dos materiais percussores do metacaulino e aos requisitos mínimos de utilização.

A norma NF P 18-513 é baseada no pressuposto do metacaulino ser produzido com argila caulínica de grande qualidade, o que sendo possível em algumas regiões, inibe a utilização de uma grande parte dos materiais argilosos que pelo facto de terem composição mineralógica e granulometria diversa, não permitem a produção de metacaulino de acordo com todos os requisitos da norma. Deste modo, os objetivos de produção de um material alternativo em condições economicamente favoráveis, mais amigo do ambiente que o cimento portland e aproveitando recursos disponíveis próximo dos locais de consumo, poderá estar comprometido. Mais comprometidos estarão todos os estudos realizados com o aproveitamento de subprodutos industriais. De facto, as diversas investigações conduzidas sobre o assunto, demonstram que existem diversos subprodutos e resíduos industriais com boas propriedades pozolânicas que poderiam ser utilizados em substituição de outras matérias-primas mais nobres e com maior interesse para outro tipo de aplicações para as quais não exista substituto.

No caso presente, o estudo procura conhecer as propriedades físicas e químicas da matéria-prima, as condições de calcinação, as propriedades físicas e químicas dos produtos calcinados, as propriedades pozolânicas e a influência da utilização do produto calcinado na resistência do betão.

Ao estudarmos dois subprodutos industriais e uma argila de mineralogia complexa fica desde logo patente a heterogeneidade dos depósitos minerais, não só pelas diferenças encontradas entre as várias proveniências como pelas diferenças existentes nos próprios minerais.

A norma ASTM C-618 parece ajustar-se a esta realidade, já que utiliza um requisito químico com o somatório da  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  de 70 % da massa independentemente das percentagens de cada um. Já no que respeita à norma NF P 18-513, mais restritiva, parece-nos difícil que depósitos minerais de argilas mais complexos, possam cumprir com o limite de 90 % de massa no somatório da  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , desde que não sejam submetidos a tratamento para beneficiação, com aumento de custo indesejável para um produto que se pretende possa ser uma alternativa economicamente viável. Numa análise a um grande número de trabalhos publicados sobre a obtenção de um produto pozolânico por calcinação de argilas caulínicas, verificamos que a maioria das composições químicas das amostras estudadas não atingia o valor de 90 % da massa no somatório do  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (Tabela 49).

Na discussão e análise que segue procura-se estabelecer uma relação entre os diferentes parâmetros determinados, no sentido de compreender o modo de obtenção de um produto pozolânico com argilas complexas.

### **7.1 Considerações sobre as matérias-primas utilizadas**

A heterogeneidade das argilas utilizadas ficou demonstrada nas diferentes análises realizadas. A composição química e em particular os teores de sílica e alumina dão a falsa ideia de estarmos perante produtos semelhantes. Na realidade a diferenciação é realizada pela mineralogia com diferentes combinações de caulinite, montmorilonite e illite.

Para o objetivo do trabalho interessava que a argila fosse o mais rica possível em caulinite. A presença da montmorilonite não sendo impeditiva para a pozolanidade, obriga à calcinação a temperaturas superiores. A illite, pela sua elevada temperatura de desidroxilação, acaba por não ter outra utilidade que o preenchimento de vazios da argamassa do betão.

Se no caso das argilas de Cervães e Coja estamos perante uma tentativa de aproveitamento do um subproduto industrial, já no caso da argila de Catraia dos Poços

trata-se de um depósito de considerável dimensão cujo aproveitamento industrial representaria uma mais-valia.

A informação obtida em estudos anteriores indica que o depósito é constituído maioritariamente por argilas com caulinite, montmorilonite e illite, com camadas diferenciadas de caulinite e illite ou caulinite e montmorilonite.

Como vimos, a dispersão de resultados obtidos nos ensaios nas diferentes frações de Catraia dos Poços, indicam que a produção de materiais pozolânicos deve ter em consideração a composição mineralógica ao longo do processamento de modo a garantir um produto com padrões de qualidade estáveis.

Os estudos efetuados pelo IGM (Grade & Moura, 1997) já tinham identificado a heterogeneidade do jazigo quer em profundidade quer em extensão, o que obriga à exploração em áreas alargadas para permitir que variações na qualidade da matéria-prima não afetem significativamente o produto final. A manutenção de grandes volumes armazenados para melhor homogeneização da matéria-prima parece-nos também obrigatória, embora sob o ponto de vista industrial represente um custo significativo seja no material ou nas instalações necessárias ao armazenamento em condições ideais.

O aumento da qualidade do metacaulino poderá passar por um processo de produção de uma argila com maior finura e superfície específica com possibilidade de obter uma composição mineralógica diferente, eventualmente com menor teor de sílica, oriunda das partículas de feldspato não caulinizado.

Sob o ponto de vista técnico, a homogeneidade do material de origem possibilitará o controlo dos parâmetros do produto pozolânico, nomeadamente o teor em  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , a composição mineralógica, a massa volúmica e a granulometria, fatores igualmente importantes para a definição das condições de desidroxilação. A exclusão das camadas mais ricas em illite no processo de produção é um fator a considerar.

## 7.2 Considerações sobre a composição química. Teor de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

Na Tabela 48 indicam-se o somatório dos teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o que permite verificar a compatibilidade dos diferentes produtos como pozolanas obtidas a partir da calcinação de argilas com as duas normas utilizadas neste estudo.

Tabela 48: Composição química – Adequabilidade às exigências das normas.

Frações	(%) de massa	
	(NF P18-513)	(ASTM C-618)
	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
CER-74 C	83,54	87,28
CER-63 C	81,52	85,45
COJ-74 C	84,37	88,85
COJ-63 C	83,38	87,66
CPS-74 C	88,16	89,50
CPS-63 C	89,27	92,01
CPI-74 C	87,84	89,78
CPI-63 C	84,12	85,29

Constata-se que todos os produtos cumprem com a especificação ASTM C-618, mas não cumprem com a norma NF P 18-513.

Certamente que a norma NF P 18-513 tem um objetivo ao introduzir este parâmetro. O que normalmente acontece é a não existência na natureza de argila com estas características. Um caulino, segundo Fernández, Martirena e Scrivener (2011), deverá possuir cerca de 48 % de  $\text{SiO}_2$  e 36,4 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  num total de 84,4 %. Murray (2007) indica que a composição teórica do caulino poderá ser 46,54 % de  $\text{SiO}_2$  e 39,5 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  num total de 86,04 %.

Outros autores (Tabela 49) estudaram a produção de materiais pozolânicos por calcinação de argilas tendo encontrado valores sempre inferiores a 90 % no somatório  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 49: Composição química (SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de amostras de argila calcinada.

Autor	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Σ
(Alujas, Fernández, Martirena, Scrivener, & Quintana, 2010)	57,74	18,71	76,45
(Al-Rawas & Hago, 2006)	54,1	16,7	70,8
(Agredo & Gutiérrez, 2007)	65,44	22,79	0,72
(Agredo & Gutiérrez, 2007)	45,46	38,87	1,3
(Sperberga, Sedmale, Stinkulis, Zeila, & Ulme, 2011)	49,39	16,60	65,99
(Souza & Molin, 2005)	46,0	40,0	86
(Elimbi, Tchakoute, & Njopwouo, 2011)	41,46	31,47	72,93
(Pinto, 2004)	47,0	37,1	84,1
(Pinto, 2004)	48,1	35,1	83,2
(Samet, Mnif, & Chaabouni, 2007)	58,3	28,7	87,0
(Bich, Ambroise, & Péra, 2009)	57,61	29,54	87,15
(Bich, Ambroise, & Péra, 2009)	47,41	35,98	83,39
(Bich, Ambroise, & Péra, 2009)	47,15	34,55	81,60

Os resultados obtidos nas amostras de Catraia dos Poços, não sendo representativos de um depósito daquela dimensão pelo modo e local em que as amostras foram recolhidas, não diferem muito dos obtidos nos estudos do IGM, onde aliás o valor médio para o somatório dos óxidos SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> era de 77,71 % (Grade & Moura, 1997).

Verifica-se ainda que as duas amostras de Catraia dos Poços recolhidas com a proximidade de 200 m, num depósito de grande dimensão, apresentam uma composição química diferente. A necessidade de produção de produtos pozolânicos de qualidade com grande uniformidade para poder assegurar resultados idênticos quando utilizado no fabrico de betão, obriga à exploração numa área alargada, desde logo incompatível com as boas práticas usualmente recomendadas e muitas vezes exigidas, para explorações mineiras a céu aberto.

Perante estas circunstâncias, face aos valores obtidos na soma do SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a maioria dos depósitos de argila estudados, não poderão ser utilizados como fonte alternativa de materiais cimentícios em correspondência com a norma NF P 18-513, ainda que na prática produzam betão com resistência à compressão superior à do betão apenas com cimento portland.

### 7.3 Relação entre a composição química e a perda de massa.

Não foi possível estabelecer uma relação direta entre a composição química das amostras e a perda de massa. Como se verifica na Tabela 50, as amostras com teores de sílica e alumínio semelhantes apresentam valores de perda de massa diferentes.

Tabela 50: Relação do teor  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  com a perda de massa.

Fração	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	Perda de Massa (%)
CER-74 C	60,38	23,16	4,33
CER-63 C	59,20	22,32	4,95
COJ-74 C	62,8	21,47	10,43
COJ-63 C	61,9	21,48	10,61
CPS-74 C	66,97	21,19	5,96
CPS-63 C	66,0	23,27	6,94
CPI-74 C	66,29	21,55	6,73
CPI-63 C	70,74	13,38	7,41

Na análise dos difratogramas das amostras de Coja e Catraias de Poços, verificamos uma maior predominância de caulinite e montmorilonite, razão pela qual admitimos que a maior perda de massa está relacionada com a presença destes minerais. As frações de Coja foram as que apresentaram a maior perda de massa com valores ligeiramente superiores a 10 %, eventualmente pela presença de maior quantidade de montmorilonite.

A perda de massa das frações CPS e CPI, por apresentarem um valor ligeiramente inferior a 50 % da perda de massa de uma caulinite pura, estará relacionada com a maior percentagem de ilite, quartzo e feldspato das amostras, minerais identificados na análise mineralógica por difração de raios X.

A perda de massa estará por isso ligada à natureza mineralógica da amostra e à percentagem de minerais de tipo caulinite e montmorilonite presentes.

### 7.4 Relação entre a granulometria e a superfície específica

A maioria dos produtores de metacaulino (Powerpozz, Argeco, MetaCem, Metastar) coloca no mercado produtos de grande superfície específica, normalmente com partículas inferiores a 20  $\mu\text{m}$ , capazes de possuírem uma elevada reatividade ao

mesmo tempo que possibilitam, pela sua finura, uma melhor distribuição das partículas e preenchimento dos vazios, aumentando a resistência à penetração dos agentes agressivos e a resistência à compressão pelo menor índice de vazios do produto final.

Nesta investigação, não foi excluída a possibilidade de obtenção de produtos de grande reatividade, mas procurou-se essencialmente obter um produto reativo com o máximo aproveitamento da matéria-prima original e sem necessidade de grande processamento mecânico.

Bich (2005) notou que não existe relação entre a atividade pozolânica e a quantidade de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$ .

A própria norma NP P18-513 anota que, relativamente à finura do metacaulino, existe um índice de atividade comparável entre produtos com 8  $\text{m}^2/\text{g}$  a 12  $\text{m}^2/\text{g}$  e produtos com 12  $\text{m}^2/\text{g}$  a 20  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Nas frações menores que 74  $\mu\text{m}$  utilizadas neste estudo é difícil estabelecer uma relação entre a superfície específica e o diâmetro médio das partículas ou a percentagem de partículas inferiores a 45  $\mu\text{m}$  já que existe alguma contradição nos valores obtidos (à maior percentagem de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$  não corresponde a maior superfície específica) (Tabela 51).

Tabela 51: Relação entre a granulometria e a superfície específica.

Granulometria e superfície específica				
Fração	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	< 45 ( $\mu\text{m}$ )%	< 10 ( $\mu\text{m}$ )%	Sup. Esp. ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
CER-74 C	28	76	22	3626
COJ-74 C	16	92	35	5842
CPS-74 C	17	85	39	2984
CPI-74 C	14	95	40	1674

### 7.5 Relação entre o valor do azul-de-metileno ( $\text{MB}_f$ ), a granulometria e a constituição mineralógica

Com os resultados obtidos nas frações 74  $\mu\text{m}$  é possível estabelecer uma relação entre o índice  $\text{MB}_f$  e a finura do material, neste caso por comparação com a percentagem de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$ , uma vez que valor do  $\text{MB}_f$  é maior nos produtos com maior percentagem daquelas partículas.

Já para as frações 63  $\mu\text{m}$  não é possível estabelecer qualquer relação entre o  $\text{MB}_f$  e a finura do material.

Os resultados azul-de-metileno podem estar ainda relacionados com a percentagem de minerais do tipo caulinite e montmorilonite da amostra. De fato, as frações de Cervães possuem na sua constituição cerca de 75 % destes minerais enquanto as amostras de Catraia dos Poços possuem cerca de 95 %. Já as frações de Coja com cerca de 80 % de minerais argilosos são as que possuem um  $MB_f$  intermédio (Tabela 52).

Tabela 52: Relação entre a granulometria ( $10\mu\text{m}$ ) e o  $MB_f$ .

Fração	% <10 $\mu\text{m}$	( $MB_f$ )
CER-74 C	22	1,5
COJ-74 C	35	5,7
CPS-74 C	39	8,3
CPI-74 C	40	8
CER-63 C	40	3,3
COJ-63 C	39	6,6
CPS-63 C	47	8
CPI-63 C	54	4,6

Fica por demonstrar se os produtos com maior finura e maior superfície específica, considerados com maior potencial para o desenvolvimento de propriedades pozolânicas, serão capazes de garantir o cumprimento do parâmetro  $MB_f$  da norma NF P 18-513.

### 7.6 Relação entre a superfície específica e a pozolanicidade

Não é possível, com os resultados obtidos, estabelecer uma relação entre a superfície específica e o consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Tabela 53). As frações CPS e CPI, por exemplo, possuem um consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  semelhante com superfície específica muito diferente. No entanto, a fração CPI-63, com a maior superfície específica, é aquela que apresenta maior consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , podendo este fato estar relacionado com a granulometria do produto e com a diminuição da quantidade de partículas mais grosseiras de ilite, quartzo e feldspato.

A fração CER-74 C com superfície específica maior que as frações CPS-74 C e CPI-74 C possui menor consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e a fração COJ-74 C com a mais elevada superfície específica das amostras ensaiadas, apresenta menor consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que as amostras de Catraia dos Poços.

Embora a superfície específica possa representar uma vantagem no consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  pela melhor distribuição das partículas na argamassa do betão, outros fatores como a composição mineralógica e o grau de desidroxilação dos seus elementos, estarão a contribuir para o desenvolvimento da pozolanicidade.

Tabela 53: Relação entre a superfície específica e a pozolanicidade.

Fração	Sup. Específica ( $\text{cm}^2/\text{gr}$ ).	Consumo de $\text{Ca(OH)}_2$ ( $\text{mg/g}$ )
CER-74 C	3626	212,1
COJ-74 C	5842	343,6
CPS-74 C	2984	420,0
CPI-74 C	1674	411,5
CPI-63 C	4464	445,4

### 7.7 Relação entre a pozolanicidade e índice de atividade com a percentagem de partículas < 10 $\mu\text{m}$

Nas frações estudadas encontrou-se uma forte correlação, evidenciada pelo elevado valor do coeficiente de determinação, entre a pozolanicidade e a percentagem de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$ , sendo de admitir que para produtos com a mesma constituição química e mineralógica, a pozolanicidade seja maior nas amostras com maior finura (Gráfico 33).

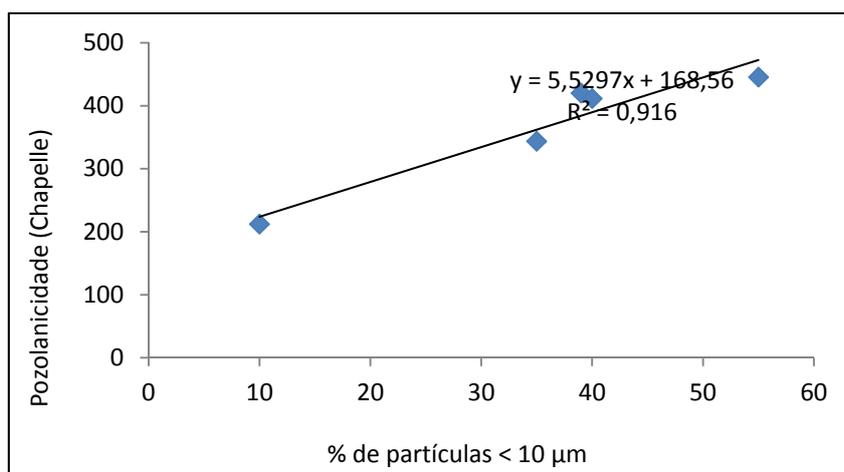


Gráfico 33: Correlação entre a pozolanicidade e percentagem de partículas < 10  $\mu\text{m}$ .

A percentagem de partículas menores que 10 µm também evidenciou uma forte correlação com o índice de atividade em que se utilizou o cimento do tipo CEM II/B-L 32,5N (Gráfico 34).

Já no que respeita ao índice de atividade com cimento CEM I 42,5R não foi possível estabelecer uma relação com a percentagem de partículas menores que 10 µm.

Notou-se no entanto uma boa relação entre o índice de atividade e a percentagem de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando utilizado o cimento CEM II/B-L 32,5N (Gráfico 35 e 36).

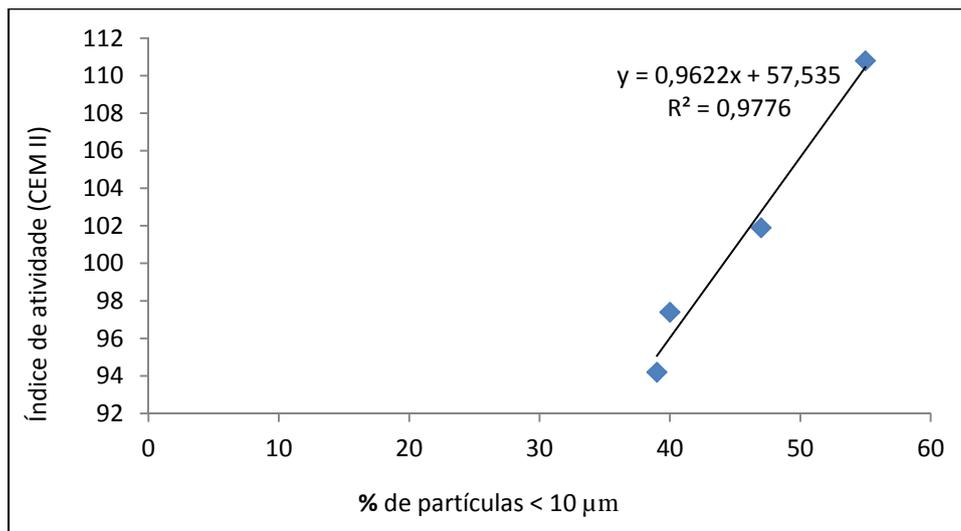


Gráfico 34: Correlação entre o índice de atividade e a percentagem de partículas <10 µm.

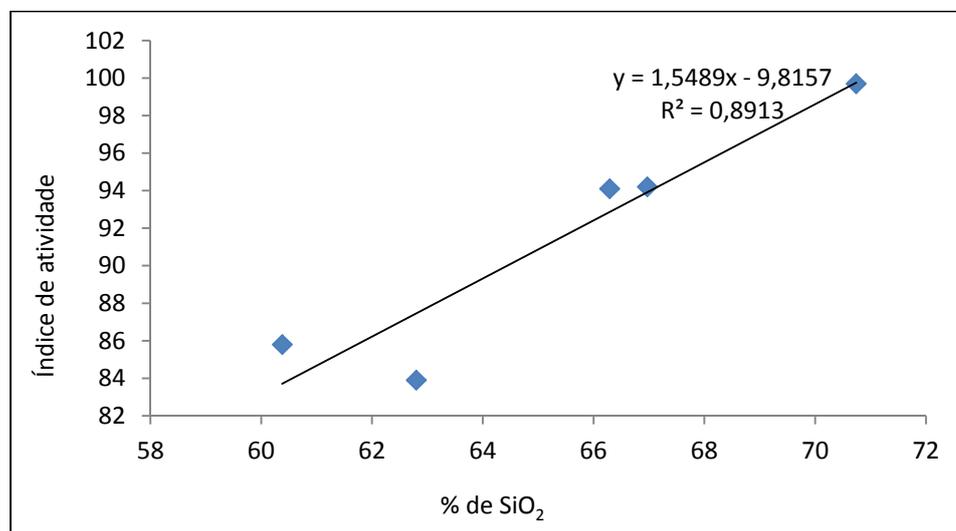


Gráfico 35: Correlação entre o índice de atividade e a percentagem de SiO<sub>2</sub>.

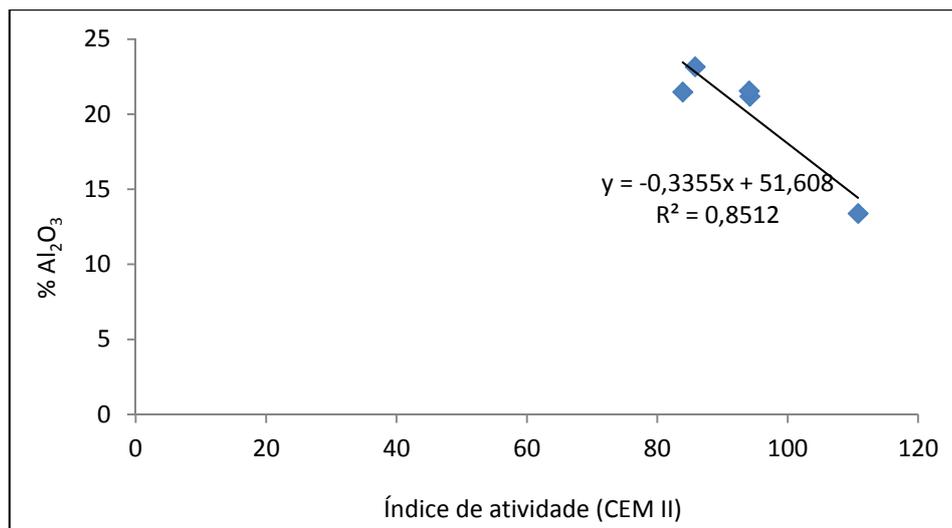


Gráfico 36: Correlação entre o índice de atividade e a percentagem de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 7.8 Relação entre a composição química (teor de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e a mineralogia, com o índice de atividade e a pozolanicidade

A composição mineralógica da amostra parece representar um papel fundamental na desidroxilação e obtenção de propriedades pozolânicas pela argila. Bich (2005) estudou a influência da temperatura de calcinação e tempo de exposição em diferentes tipos de caulino tendo concluído que a natureza da matéria-prima ditava as condições de calcinação para a obtenção da pozolanicidade.

Na fração CER-74 C, o menor consumo de Ca(OH)<sub>2</sub>, estará ligado à mineralogia da amostra e em particular ao baixo conteúdo de caulino, como confirmado na análise mineralógica por difração de raios X.

O resultado do ensaio Chapelle modificado para a amostra CER-74 C confirma a fraca pozolanicidade deste produto, com um consumo de 212,1 mg de Ca(OH)<sub>2</sub> por grama de metacaulino. A fraca perda de massa por calcinação, indicador de estarmos perante uma argila com baixa percentagem da caulinite ou outros minerais argilosos capazes de modificarem a sua estrutura por ação do calor, a granulometria grosseira e a baixa superfície específica da fração CER-74 C deverão ter contribuído para a fraca pozolanicidade obtida.

Por seu lado, a fração COJ-74 C, com consumo médio de Ca(OH)<sub>2</sub>, é também aquela em que se observa uma intensidade menor dos planos de difração por raios X da caulinite em relação às amostras de CPS e CPI com o aumento de intensidade dos planos de difração da montmorilonite. A argila de Coja, embora com uma perda de

massa por calcinação superior a 10 % apresenta uma pozolanicidade moderada baixa quando comparado com o valor especificado na norma NF P 18-513.

Deste modo, admite-se que as argilas com maior quantidade de caulinite possam ser as que apresentem maior consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Ao relacionar os valores de consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  com a composição química (Tabela 54), não se encontra um padrão de comportamento. O consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  é diferente para amostras com percentagem de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  idênticas (CER-74 C e COJ-74 C ) mas ao mesmo tempo é semelhante para amostras com percentagem iguais de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CPS-74 C e CPI-74 C),

Tabela 54: Relação entre a mineralogia, composição química e o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Fração	Composição química		Consumo de $\text{Ca(OH)}_2$ (mg/g)	Sup. específica ( $\text{cm}^2/\text{gr}$ )
	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)		
CER-74 C	60,38	23,16	212,1	3626
COJ-74 C	62,80	21,47	343,6	5842
CPS-74 C	66,97	21,19	420,0	2984
CPI-74 C	66,29	21,55	411,5	1674
CPI-63 C	70,74	13,38	445,4	4464

As frações CPS-74 C, CPI-74 C e CPI-63 C, com o maior consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$ , são igualmente aquelas em que se assinala uma maior intensidade dos planos de difração de raios X de caulinite e montmorilonite.

A argila de Catraia dos Poços calcinada é a que apresenta maior consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  para qualquer das frações analisadas. Verificou-se que as frações de idêntica granulometria de níveis diferentes apresentavam valores de consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  semelhantes (CPS-74 C e CPI-74 C).

A fração CPI-63 C é a que possui maior consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$ , eventualmente por possuir composição mineralógica diferente, já que foi a que apresentou o teor de  $\text{SiO}_2$  mais elevado e o menor teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Uma análise gráfica permite verificar uma forte correlação entre a percentagem de  $\text{SiO}_2$  e a percentagem de partículas menores que  $10 \mu\text{m}$  (Gráfico 37) e a percentagem de sílica e a pozolanicidade (Gráfico 38).

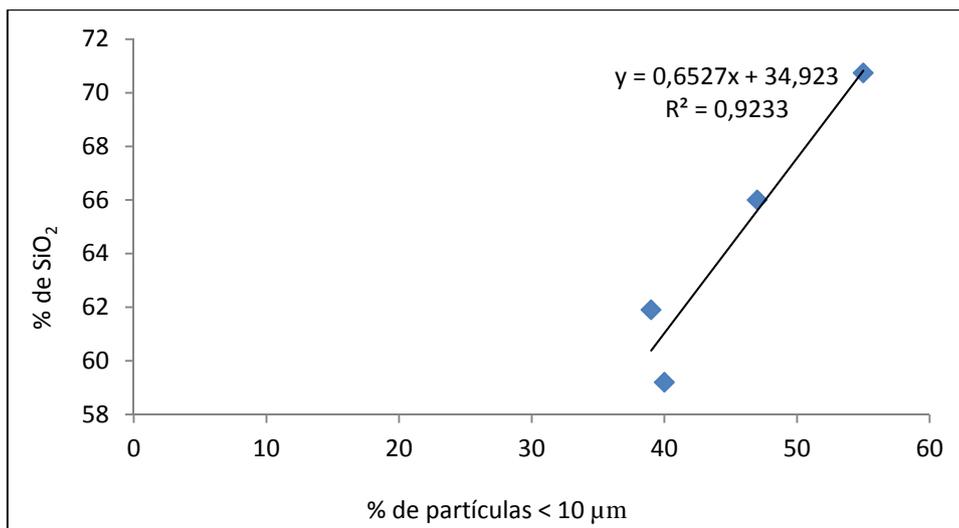


Gráfico 37: Correlação entre a percentagem de SiO<sub>2</sub> e a percentagem de partículas <10 μm.

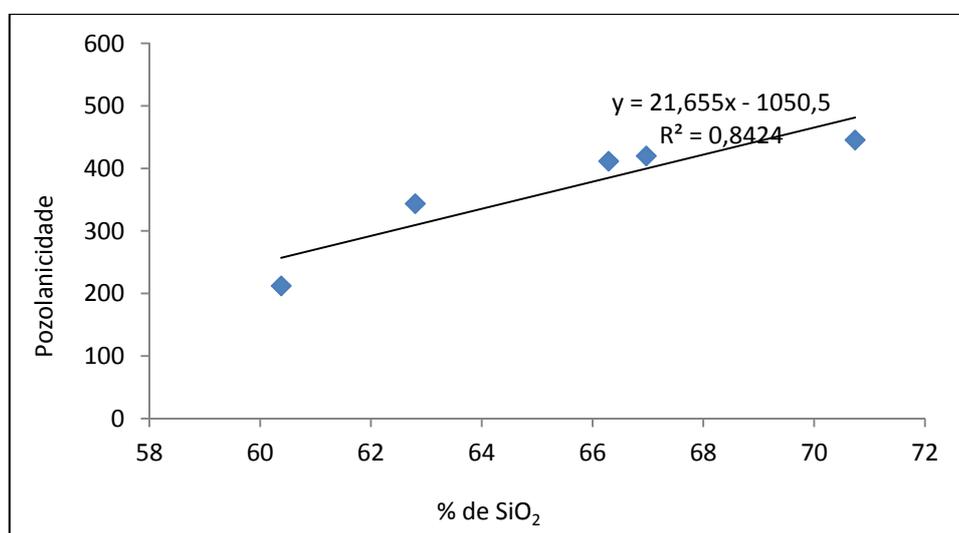


Gráfico 38: Correlação entre a pozolanicidade e a percentagem de SiO<sub>2</sub>.

### 7.9 Relação entre o consumo de Ca(OH)<sub>2</sub> e o índice de atividade.

Embora não exista uma relação direta para todas as frações ensaiadas, verifica-se uma tendência para o aumento do índice de atividade nas frações com maior consumo de Ca(OH)<sub>2</sub>, confirmando-se que a avaliação da pozolanicidade por ser realizada por métodos diretos ou indiretos (Tabela 55).

Tabela 55: Relação entre o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  e o índice de atividade.

Fração	Consumo de $\text{Ca(OH)}_2$ (mg/g)	IA (%) CEM I 42,5R
CER-74 C	212,1	85,8
COJ-74 C	343,6	83,9
CPS-74 C	420,0	94,2
CPI-74 C	411,5	94,1
CPI-63 C	445,4	99,7

Tendo em consideração que os produtos calcinados não foram objeto de beneficiação na fase de produção, procurando acima de tudo verificar as características possíveis de obter com um produto sem grande intervenção térmica e mecânica, os resultados obtidos parecem indicar que nos depósitos minerais de Coja e Catraia dos Poços, existe potencial para a produção de metacaulino de melhor qualidade e eventualmente cumprindo com os requisitos do índice de atividade do tipo A da norma NF P 18-513. Os ensaios para determinação do consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  foram realizados na fase do estudo para as frações de 74  $\mu\text{m}$ , e apenas com uma fração de controlo de 63  $\mu\text{m}$ . O consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  foi cerca de 8,3 % superior na fração mais fina da mesma amostra.

#### 7.10 Relação entre o Índice de atividade e a resistência à compressão

Na Tabela 56 indicam-se os valores da avaliação da resistência à compressão de uma mistura com 15 % de substituição de cimento por argila calcinada, já que é esta a percentagem indicada no método de ensaio para determinação do índice de atividade. Aos determinarmos a percentagem da resistência à compressão aos 28 dias em comparação com o valor da amostra padrão nos provetes de betão, verificamos que os resultados de um modo geral confirmam os encontrados no índice de atividade, muito embora se reconheça que nem sempre a percentagem de 15 % de substituição de cimento por argila calcinada é a que apresenta os melhores resultados aos 28 dias.

Tabela 56: Relação entre o índice de atividade e a resistência à compressão.

	IA (%)	RC (MPa)	% (RC)
Fração	CEM I 42,5R	28 d	
CER-63 C	93,0	49,8	93,9
COJ-63 C	100,0	52,2	98,1
CPS-63 C	92,6	52,1	97,9
CPI-63 C	99,7	52,5	98,7

### 7.11 Considerações relativas às propriedades do betão

No decorrer do estudo concluímos que as matérias-primas utilizadas não eram particularmente ricas em caulino e que o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  não se encontrava dentro do limite mínimo da norma NF P 18-513 para que qualquer dos produtos pudesse ser considerado pozolânico. Mas analisando os resultados dos ensaios da resistência à compressão a realidade é significativamente diferente.

Os resultados do ensaio Chapelle modificado devem ser entendidos como informativos já que as misturas com substituição de cimento por argila calcinada no fabrico de betão não se limitam aos 15 % utilizados na determinação do consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

No presente estudo o ensaio Chapelle modificado foi realizado com amostras das frações 74  $\mu\text{m}$  e apenas uma na fração CPI-63 C, com esta última a apresentar um consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  8,3 % superior à fração mais grosseira da mesma amostra.

Relativamente aos resultados da resistência à compressão aos 180 dias (Tabelas 43, Tabela 44, Tabela 45 e Tabela 46) vários e importantes comentários podem ser retirados:

- Com 10% de substituição de cimento CEM I 42,5R por argila calcinada no fabrico dos provetes de betão, qualquer dos produtos utilizados apresentou resistência à compressão próximo dos do provete padrão tendo a fração CPS-63 C ultrapassado aquele valor em 7 %.
- Nas restantes composições (15 % e 20 % de argila calcinada), os valores da resistência à compressão tenderam para resultados inferiores com exceção da fração COJ-63 C onde se verificou um valor 1% acima do provete padrão com a substituição de 15 %.
- Em todas as frações assiste-se a um aumento da resistência à compressão mais acentuada até aos 28 dias e a partir desta data a curva tende a horizontalizar.

- Com 10 % de substituição de cimento por argila calcinada, a resistência à compressão é igual ou superior ao valor do provete padrão aos 3 dias sendo inferior nas restantes idades com exceção dos 180 dias em que a resistência à compressão superou aquele valor.

Utilizando cimento CEM II/B-L 32,5N com a argila calcinada da fração CPI-63 C, os resultados da resistência à compressão (Tabela 47) são igualmente surpreendentes:

- A resistência à compressão é menor que a do provete padrão aos 3 e aos 7 dias para as percentagens de substituição de cimento por argila calcinada em 15% e 20 %. A resistência à compressão para composição com 10 % de argila calcinada iguala o valor do provete padrão para aquelas idades.
- Com qualquer das percentagens de substituição (10 %, 15 % e 20 %) os resultados da resistência à compressão aos 28 dias são iguais ou superiores aos do provete padrão.
- Aos 180 dias todos os resultados são superiores aos do provete padrão com a mistura com 10 % de argila calcinada superior em 30 %.
- A resistência à compressão aos 180 dias é menor para as composições com maior percentagem de argila calcinada.

Não sendo possível estabelecer um padrão de comportamento das diferentes combinações utilizadas para avaliar a resistência à compressão, é no entanto possível verificar as diferenças encontradas aos 180 dias para as frações inferiores a 63 µm com cimento tipo CEM I 42,5R e CEM II/B-L 32,5N (Tabela 57).

Tabela 57: Percentagem da resistência à compressão das frações estudadas em relação à do provete padrão.

Argila calcinada	CEM I 42,5R			CEM II/B-L 32,5N	
	CER-63 C	COJ-63 C	CPS-63 C	CPI-63 C	CPI-63 C
10 %	97,1	95,2	107,2	99	130,2
15 %	95,8	101,2	98,7	94,6	120,6
20 %	89,6	98,7	96,1	96,3	103,2

A fração CER-63 C tem o melhor desempenho com 10 % de substituição de cimento CEM I 42,5R por argila calcinada (Gráfico 39), diminuindo o valor à medida que a percentagem de substituição aumenta. Ficou por demonstrar se a resistência à

compressão do betão teria melhor desempenho com uma percentagem menor de substituição do cimento.

A fração COJ-63 C tem o melhor desempenho com 15 % de substituição do cimento por argila calcinada. Com 20 % de substituição, o valor da resistência à compressão embora menor que com 15 % é ainda assim maior que com 10 % de substituição.

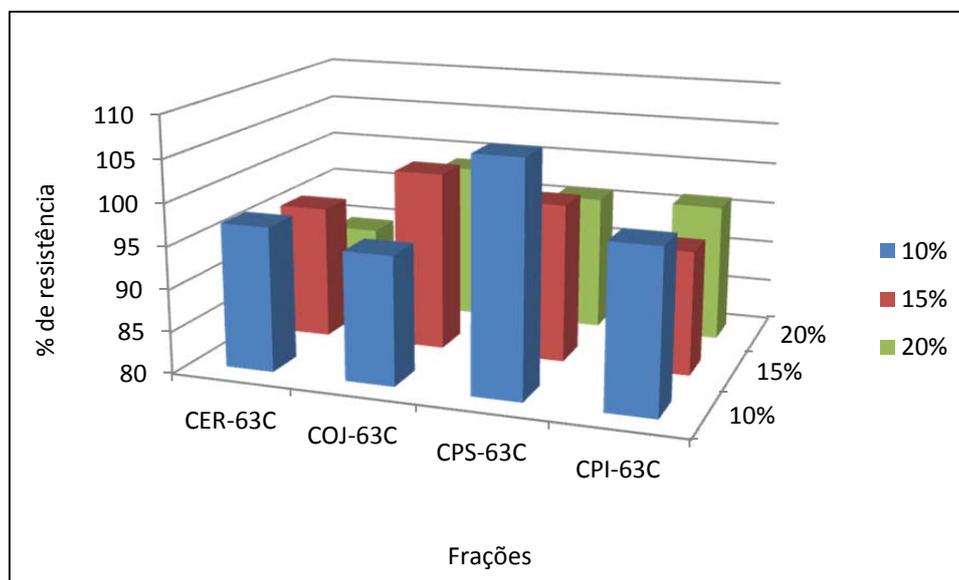


Gráfico 39: Percentagem da resistência à compressão das frações estudadas em relação à do provete padrão.

A fração CPS-63 C tem o melhor desempenho com 10 % de substituição do cimento por argila calcinada, diminuindo o valor da resistência à compressão com o aumento da percentagem de substituição.

Quanto à fração CPI-63 C verificamos que o melhor resultado é obtido com 10 % de substituição do cimento por argila calcinada, verificando-se uma diminuição para 15 % de substituição e um novo aumento com 20 %.

Nos resultados obtidos na fração CER-63 C com cimento CEM II/B-L 32,5N, constata-se que o melhor desempenho se verifica com 10 % de substituição do cimento por argila calcinada, diminuindo a resistência à compressão nas restantes combinações.

É difícil estabelecer uma relação entre a resistência à compressão, a percentagem de substituição do cimento por argila calcinada e a quantidade de minerais argilosos contidos na amostra. Contudo as frações CPI e CPS são as que possuem maior quantidade de caulinite e montmorilonite e em termos gerais os resultados mais consistentes, mas estes não diferem muito dos valores obtidos com as frações CER e COJ menos ricas em minerais argilosos.

Embora os resultados dos ensaios de caracterização das argilas calcinadas possam não cumprir com todos os requisitos das normas, em especial a NF P 18-513, a resistência

à compressão, para determinadas proporções de substituição do cimento portland no fabrico de betão, é igual ou superior aos valores de provetes só com cimento, permitindo equacionar a possibilidade de utilização de certos tipos de argilas calcinadas como adição na composição do betão sem diminuição da resistência mecânica.

Conhecidos os resultados da resistência à compressão do betão com argila calcinada de Catraia dos Poços e a possibilidade de ser ainda possível melhorar a qualidade da argila por processamento, possibilitando o fabrico de um produto com maior atividade pozolânica, fica por solucionar a questão legal de utilização de uma adição que não cumpre com todos os requisitos da norma NF P 18-513.

No decorrer da investigação procurou-se avaliar o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  por difração de raios X, verificando a evolução da intensidade do principal plano de reflexão aos 2,62 Å (Gráfico 40). Utilizou-se para teste uma argamassa de betão com argila calcinada da fração CPI-63 C.

Os resultados mostram que a quantidade de portlandite é inferior à da amostra padrão para qualquer das percentagens de substituição de cimento por argila calcinada até aos 28 dias.

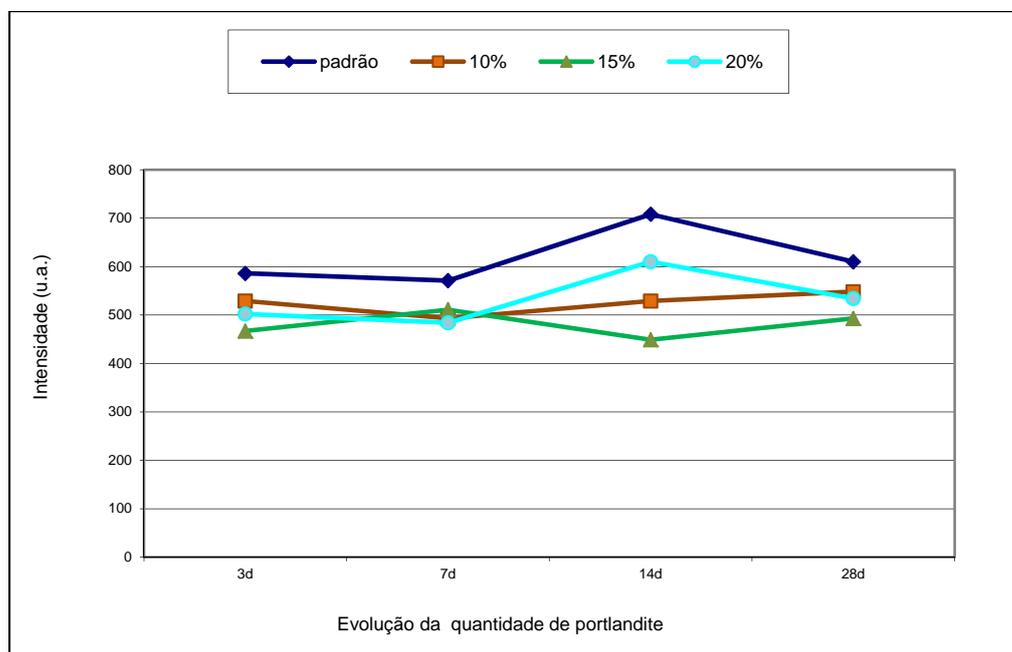


Gráfico 40: Evolução do consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  até aos 28 dias.

## 7.12 Compatibilidade das características das argilas calcinadas com a norma ASTM C-618

O índice de atividade foi obtido com um procedimento diferente do utilizado na especificação ASTM C 311, pelo que os seus valores não deverão ser utilizados para análise comparativa. No entanto, admitindo um padrão de comportamento regular entre o índice de atividade e a resistência à compressão (como concluído no subcapítulo 7.9), utilizaremos os valores obtidos nos ensaios de RC com 20 % de substituição do cimento por pozolana. Neste pressuposto, verifica-se que qualquer das frações ensaiadas CER e COJ (Tabela 58) cumpre com todos os requisitos da norma ASTM C-618.

Tabela 58: Compatibilidade das argilas calcinadas CER e COJ com a norma ASTM C-618.

Norma	ASTM C-618		Argila calcinada			
	Unidade	Classe N	CER-74 C	CER-63 C	COJ-74 C	COJ-63 C
Propriedades						
Material retido no peneiro 45 µm	% máx.	34	24	5	8	7
Índice da atividade aos 28 dias	% mín.	75		91,7 #		93,6 #
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% mín.	70	87,28	85,45	88,85	87,66
SO <sub>3</sub>	% máx.	4	<0,005		<0,005	
Perda ao fogo	% máx.	10	0,68		3,24	

#) Resultados obtidos do ensaios para determinação da RC com cimento CEM I 42,5R

A granulometria dos produtos de dimensão menor que 74 µm não parece ser um problema, já que o material retido na peneiração por via húmida a 45 µm, mesmo para a fração mais grosseira de CER-74 C, é significativamente menor que o requisito da norma.

Quanto aos requisitos químicos e perda ao fogo, verifica-se que todos os produtos cumprem facilmente com os valores limite.

Para as frações de Catraia do Poços (Tabela 59) a compatibilidade dos produtos calcinados é ainda mais favorável, com todos os produtos dentro dos limites dos requisitos físicos e químicos.

Tabela 59: Compatibilidade das argilas calcinadas CPS e CPI com a norma ASTM C-618.

Norma	ASTM C-618		Argila calcinada			
	Unidade	Classe N	CPS-74 C	CPS-63 C	CPI-74 C	CPI-63 C
Propriedades						
Material retido no peneiro 45 µm	% máx.	34	15	6	4	3
Índice da atividade aos 28 dias	% mín.	75		100 #		94,5 #
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% mín.	70	89,5	92,01	89,78	85,29
SO <sub>3</sub>	% máx.	4	0,05		0,05	
Perda ao fogo	% máx.	10	0,78	0,98	0,81	0,5

#) Resultados obtidos do ensaios para determinação da RC com cimento CEMI I 42,5R

### 7.13 Compatibilidade das argilas calcinadas estudadas com a norma NF P18-513

Alguns dos ensaios para determinação da composição química foram realizados apenas nas frações de 74 µm, mas é de esperar que as frações de 63 µm tenham composição semelhante.

Os resultados do índice de atividade para as frações CER-74 C e COJ-74 C foram obtidos com cimento diferente do indicado na norma de ensaio, pelo que não consideraremos estes valores na análise do produto.

Na análise de conformidade dos produtos calcinados de Cervães e Coja com a norma NF P 18-513, verificamos (Tabela 60):

- A argila calcinada CER-74 C cumpre com o requisito de finura apenas na classe F<sub>M</sub>, mas não cumpre com a massa da SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o consumo de Ca(OH)<sub>2</sub> e teor em CaO.
- A argila calcinada CER-63 C cumpre com o requisito do índice de atividade aos 28 dias (tipo B), mas não cumpre com a massa da SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Não foi determinado o consumo de Ca(OH)<sub>2</sub> nesta fração, mas admite-se comportamento idêntico ao da fração CER-74 C.
- A argila calcinada COJ-74 C cumpre com o requisito da finura para a classe F<sub>H</sub>. Não cumpre com a massa da SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o consumo de Ca(OH)<sub>2</sub>.
- A argila calcinada COJ-63 C cumpre com o requisito de finura e índice de atividade aos 28 dias (tipo B), mas não cumpre com a massa da SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Não foi determinado o consumo de Ca(OH)<sub>2</sub> nesta fração, mas admite-se comportamento idêntico ao da fração COJ-74 C.

Tabela 60: Compatibilidade das argilas calcinadas CER e COJ com a norma NF P18-513.

Norma	NF P18-513		Argila calcinada			
	Unidade	Valor	CER-74 C	CER-63 C	COJ-74 C	COJ-63 C
Propriedades						
Passados no peneiro 63 µm (Cat. F <sub>H</sub> )	% mín.	95	90	98	95	98
Passados no peneiro 63 µm (Cat. F <sub>M</sub> )	% mín.	70	90	98	95	98
Índice da atividade aos 28 dias (tipo A)	% mín.	110				
Índice da atividade aos 28 dias (tipo B)	% mín.	90	85,8 #	93	83,9 #	100
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% mín.	90	83,54	81,52	84,37	83,38
SO <sub>3</sub>	% máx.	1	<0,005		0,005	
MgO	% máx.	4	0,87		2,3	
CaO	% máx.	1	1,2		<0,1	
Cloretos	% máx.	0,1	<0,005		<0,005	
Alcalinos totais em Na <sub>2</sub> O		VD	0,68		3,24	
Perda ao fogo	% máx.	4	2,3	0,74	1,5	1,2
Azul-de-metileno	gr corante/kg	10	1,5	3,3	5,7	6,6
Consumo de Ca(OH) <sub>2</sub>	mg mín.	700	212,1	ND	343,6	ND

# - Valor obtido com cimento CEM II/B-L 32,5N

Na análise de conformidade dos produtos calcinados de Catraia dos Poços (Tabela 61) com a norma NF P 18-513, verificamos que:

- A argila calcinada CPS-74 C apenas cumpre o requisito de finura para a categoria F<sub>M</sub>, enquanto as restantes frações utilizadas neste estudo cumprem com os requisitos de finura relativos à categoria F<sub>H</sub>.
- As frações CPS-63 C e CPI-63 C cumprem com o requisito relativo ao índice de atividade aos 28 dias para a categoria B. Admite-se que as frações CPS-74 C e CPI-74 C possam ter um comportamento semelhante.
- As frações ensaiadas CPS e CPI não cumprem com os requisitos da soma SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superior a 90 % da massa total e consumo de Ca(OH)<sub>2</sub>.
- Todas as frações cumprem com os restantes requisitos químicos e valor do azul-de-metileno.

Tabela 61: Compatibilidade das argilas calcinadas CPS e CPI com a norma NF P18-513.

Norma	NF P18-513		Argila calcinada			
	Unidade	Valor	CPS-74 C	CPS-63 C	CPI-74 C	CPI-63 C
Propriedades						
Passados no peneiro 63 $\mu\text{m}$ (Cat. F <sub>H</sub> )	% mín.	95	93	98	98	99
Passados no peneiro 63 $\mu\text{m}$ (Cat. F <sub>M</sub> )	% mín.	70	93	98	98	99
Índice da atividade aos 28 dias (tipo A)	% mín.	110				
Índice da atividade aos 28 dias (tipo B)	% mín.	90	94,2 #	92,6	94,1 #	99,7
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% mín.	90	88,16	89,27	87,84	84,12
SO <sub>3</sub>	% máx.	1	0,05		0,05	
MgO	% máx.	4	0,68		0,72	
CaO	% máx.	1	<0,1		<0,1	
Cloretos	% máx.	0,1	<0,005		0,005	
Alcalinos totais em Na <sub>2</sub> O		VD	0,68		3,55	
Perda ao fogo	% máx.	4	0,78	0,98	0,81	0,5
Azul-de-metileno	gr corante/kg	10	8,3	8	8	4,6
Consumo de Ca(OH) <sub>2</sub>	mg mín.	700	420	ND	411,5	445,4

# - Valor obtido com cimento CEM II/B-L 32,5N

## 8 Conclusões



Esta investigação resultou da necessidade empresarial em encontrar um produto do tipo metacaulino com as propriedades necessárias para ser utilizado como adição do betão aumentando a sua durabilidade. Não se tratou por isso de uma investigação exaustiva sobre condições particulares de produção, mas teve antes um âmbito alargado para encontrar e estudar as matérias-primas, as condições de produção da pozolana por calcinação, as características físicas e químicas do produto calcinado de acordo com as normas conhecidas relativas à utilização de pozolanas naturais e a influência da sua utilização como adição em substituição parcial do cimento portland sobre a resistência à compressão do betão. O estudo deste amplo processo produtivo teve naturalmente que atender a opções sobre o número e tipo de ensaios a realizar com vista à obtenção do conhecimento sobre a matéria-prima e produto final, daí resultando a concentração da atenção sobre determinado produto à medida que a investigação avançava. Conscientes que algumas das propriedades encontradas poderão apresentar diferenças em novas avaliações, entendemos que os resultados são suficientes para considerar o processo industrial viável e o produto constituir uma alternativa para a melhoria da qualidade do betão.

Ao longo da investigação foram sendo seguidos os pressupostos iniciais de obtenção de produtos pozolânicos com origem no tratamento por seleção granulométrica e calcinação de subprodutos industriais e argilas de mineralogia complexa eventualmente pobres em caulinite.

Constatou-se que, embora sob o ponto de vista químico as argilas possam ter constituição semelhante, a composição mineralógica é diversificada nos diferentes depósitos minerais e dentro do mesmo depósito podem existir níveis de diferente composição.

A granulometria da massa mineral é também um fator a considerar, já que se verificou que amostras recolhidas no mesmo depósito mas em níveis diferentes, não apresentavam as mesmas percentagens de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$  e possuíam dimensão variada ao nível do diâmetro médio quando sujeitas ao mesmo processo de tratamento.

A necessidade de produtos calcinados de características constantes exige matérias-primas homogéneas o que obriga ao conhecimento prévio com grande pormenor sobre a constituição química, mineralógica e granulométrica do depósito mineral (nem sempre possível para minerais de baixo valor) e a um processo de extração, manuseamento e homogeneização que permita a produção de argila nas condições necessárias para o objetivo a atingir.

As amostras estudadas da região de Catraia dos Poços, pelo seu número e local de recolha, não devem ser consideradas representativas do depósito mineral. No entanto,

atendendo a predominância de montmorilonite e illite, admite-se que os resultados da investigação poderiam ter sido mais favoráveis com a argila mais homogênea e rica em caulinite. Para além disso, o melhoramento da qualidade da argila de Catraia dos Poços por processamento físico antes da calcinação poderá permitir o fabrico de um produto com elevada atividade pozolânica.

Os subprodutos industriais contendo argila, podem em alguns casos apresentar razoável pozolanicidade e serem uma alternativa para aplicações como substituto parcial do cimento no fabrico de argamassas e betão das classes menos exigentes.

Constata-se que todos os produtos utilizados na investigação cumprem com os requisitos da especificação ASTM C-618, mas não cumprem na totalidade com os requisitos da norma NF P 18-513.

Embora os produtos utilizados tenham evidenciado uma baixa superfície específica quando comparados com os produtos comerciais e outros utilizados em estudos semelhantes para determinação da pozolanicidade de argilas, na prática apenas as frações CER-74 C e CPS-74 C não cumprem com a categoria  $F_H$  da norma NF P 18-513. A trituração e seleção do produto calcinado poderão resolver esta não conformidade.

Verificou-se um grau de desidroxilação elevado nas frações calcinadas durante uma hora à temperatura de 750 °C. Ficou por demonstrar a possibilidade da redução do consumo de energia na calcinação com a utilização de tempo de exposição menor, mas pelos resultados da investigação preliminar realizada com amostras de Cervães, admite-se que tal seja possível.

A perda de massa de qualquer das frações estudadas foi inferior ao valor da perda de massa da caulinite desidroxilada, indicando a constituição complexa das amostras com minerais do tipo illite com temperatura de desidroxilação superior a 800 °C.

No que respeita aos requisitos químicos, a norma ASTM C-618 considera que as argilas calcinadas da classe N devem possuir o valor mínimo de 70 % de massa para a soma da  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ , valor facilmente atingido por qualquer das argilas calcinadas utilizadas na investigação, tal como os restantes requisitos químicos da referida norma.

Por seu lado, a norma NF P 18-513 exige 90 % de massa de  $SiO_2 + Al_2O_3$ , valor difícil ou mesmo impossível de obter, em argilas de composição mineralógica complexa. Numa investigação sobre a quantidade de massa de  $SiO_2 + Al_2O_3$  em amostras de argila estudadas para a produção de metacaulino concluiu-se que grande parte dos depósitos minerais não permite obter o valor de 90 %.

Embora se comprove a possibilidade de obtenção de produtos pozolânicos com argilas de valor inferior a 90 % da soma da  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , a limitação da norma poderá inibir a utilização destes produtos, não contribuindo deste modo para o aproveitamento sustentável dos recursos minerais, a diminuição da dependência do cimento, produto que exige maior quantidade de energia para a sua produção e liberta maior quantidade de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera e eventualmente para a diminuição do custo de produção do betão.

Ainda que a norma NF P 18-513 coloque este tipo de argilas em possível situação de incumprimento, é importante realçar os resultados obtidos na determinação da resistência à compressão, um dos principais parâmetros de avaliação da qualidade betão.

De um modo geral, com a substituição de 10 % do cimento por argila calcinada em qualquer das frações estudadas, obtiveram-se resultados da resistência à compressão aos 180 dias próximos ou superiores aos dos provetes padrão fabricado com cimento CEM I 42,5R.

Com cimento CEM II/B-L 32,5N os resultados da resistência à compressão aos 180 dias são para qualquer das percentagens de substituição melhores que os do provete padrão, chegando a ser 30 % superiores no provete com 10 % de substituição de cimento por argila calcinada.

Em todas as percentagens de substituição do cimento assiste-se a um aumento da resistência à compressão mais acentuada até aos 28 dias e a resistência à compressão aos 180 dias é menor para as composições com maior percentagem de argila calcinada.

É difícil estabelecer uma relação entre a resistência à compressão, a percentagem de substituição do cimento por argila calcinada e a quantidade de minerais argilosos contidos na amostra. Embora as frações CPI e CPS sejam as que possuem maior quantidade de caulinite e montmorilonite e em termos gerais os resultados mais consistentes, estes não diferem muito dos valores obtidos com as frações CER e COJ menos ricas em minerais argilosos.

O índice de atividade utilizado de acordo com a norma NF P 18-513, indicador do desempenho com a adição de 15 % de argila calcinada em argamassas de betão, não dá informação sobre o potencial pozolânico de um produto e sobre a correta classificação do tipo de metacaulino, já que como vimos, a resistência à compressão do betão com adição pozolânica, pode apresentar resultados diversos conforme a percentagem de substituição do cimento. Salienta-se que para a norma ASTM C-618 a percentagem de substituição de cimento por argila calcinada é de 20 % sendo

recomendado a realização de testes para avaliar a quantidade ótima de pozolana a utilizar.

A limitação da norma NF P 18-513 na classificação exclusiva de que um produto pozolânico corresponde aquele que possuir um consumo 700 mg de  $\text{Ca(OH)}_2$ /gr de metacaulino determinado pelo ensaio Chapelle modificado, são também um requisito inibidor da utilização de argilas calcinadas. Como se verificou, produtos calcinados com um consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  bastante inferior ao exigido pela norma NF P 18-513, apresentaram um razoável desempenho na avaliação do índice de atividade e um bom desempenho quanto à resistência mecânica do betão, com os resultados da avaliação da resistência à compressão em determinadas circunstâncias iguais ou mesmo superiores aos do provete padrão.

A determinação da pozolanicidade dos produtos calcinados pela norma NP EN 196-5 também não resolve o problema, já que produtos considerados não pozolânicos, podem apresentar bom comportamento e melhorar a resistência à compressão do betão, dependendo da percentagem de substituição e do tipo de cimento utilizado.

A avaliação dos resultados do ensaio do azul-de-metileno não é conclusiva quanto à sua relação com a granulometria e constituintes minerais do produto. Será interessante conhecer a evolução do valor  $\text{MB}_f$  para argilas calcinadas com elevada superfície específica, já que, embora todos os resultados da investigação se encontrem dentro do especificado, verificou-se a tendência para o aumento do valor  $\text{MB}_f$  com o aumento da percentagem de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$ .

Os subprodutos industriais de Cervães e Coja demonstraram possuir algum potencial pozolânico, embora se imponha o processamento das matérias-primas para aumentar a percentagem e qualidade dos minerais argilosos. Não nos parece contudo que sejam uma alternativa válida para a produção contínua de materiais pozolânicos face ao pequeno volume de subprodutos geralmente produzido neste tipo de indústria e à necessidade de garantir produtos homogêneos com propriedades químicas e físicas com pequena variação.

Como referido por Duxson, Provis, Lukey e Deventer (2007), a falta de histórico sobre resultados da durabilidade do betão por ser uma tecnologia recente e a posição conservadora e compreensível da indústria face à introdução de novos produtos são uma barreira à utilização deste tipo de adições.

Conhecidos os resultados da resistência à compressão do betão com a argila calcinada de Catraia dos Poços e a possibilidade que existe de melhorar a qualidade da matéria-prima por processamento, possibilitando o fabrico de um produto com maior atividade pozolânica, fica por solucionar a questão legal de utilização de uma adição que não

cumpra com todos os requisitos da norma NF P 18-513, colocando-se a necessidade de estudar e publicar uma norma europeia que enquadre este tipo de recursos minerais e defina uma designação abrangente que englobe os produtos pozolânicos resultantes da calcinação de argilas pobres em caulino, sob pena de serem inúteis as investigações de uma vasta comunidade científica preocupada em encontrar soluções alternativas ao cimento portland que permitam o aproveitamento sustentável dos recursos naturais e diminuam o impacto resultante da emissão dos poluentes atmosféricos.

### **Perspetivas de estudo e desenvolvimento**

Esta investigação é um contributo para o conhecimento das condições de produção de geomateriais deixando em aberto a possibilidade de futuras investigações sobre as condições de produção de argilas com potencial para o desenvolvimento de propriedades pozolânicas por calcinação.

A relação da pozolanidade com a granulometria e a composição mineralógica do produto merece uma maior investigação, de modo a dar indicações relevantes para um processo industrial de aproveitamento de argila de composição diversificada e pobre em caulinite.

Será igualmente interessante aprofundar o conhecimento sobre a utilização de materiais pozolânicos originários de argila calcinada como adição no fabrico de betão com diferentes tipos de cimento.

Importa ainda estudar as vantagens para a durabilidade do betão da utilização de argila calcinada em substituição parcial do cimento.



## 9 Bibliografia



Abo-el-Enein, S. A., Abbas, R., & Ezzat, E.-S. (2010). *Propriedades y durabilidad de los cementos adicionados com metacaolin*. Cairo: Materials de Construcción, Vol. 60, 299, 21-35, 2010.

Agredo, J. T., & Gutiérrez, R. M. (2007). *Influence of the mineralogical composition of kaolins on the performance of added mortars with MK*. Medellín: Dyna nº 153 61-67.

Agredo, J. T., Gutiérrez, R. M., & Gutiérrez, C. (2008). *Desenpeno de morteros addicionados com metacaolín frente a la acción de sulfatos*. Bogotá: Universidade Nacional de Colombia - Ingeniería e Investigación, Vol. 28, 1, 117-122.

Aguiar, J. E. (2006). *Avaliação dos ensaios de durabilidade do concreto armado a partir de estruturas duráveis*. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia UFMG, 173p.

Alonso, S., & Palomo, A. (2001). *Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Infflence of temperature, activator concentration and solids ratio*. Madrid: Elsevier Ltd, Materials Letters Vol. 47, 55-62.

Al-Rawas, A. A., & Hago, A. W. (2006). *Evaluation of field and laboratory produced burnt clay pozzolans*. Oman: Elsevier Ltd, Applied Clay Science Vol. 31, 29-35.

Alujas, A., Fernández, R., Martirena, F., Scrivener, K., & Quintana, R. (2010). *Evaluación del empleo de una roca arcillosa calcinada a diferentes temperaturas como material pozzolánico para el reemplazo de altos volúmenes de CPO*. Revista Cubana de química, Vol. XXII, 2, 63-71.

Alves, M. I., & Pereira, D. I. (2000). *A sedimentação e a gliptogénese no registo cenozóico continental do Minho (NW Portugal)* UNL ed, Ciências da Terra, Vol. 14, 99-110.

Armstrong, T. (2012). *The cement industry in figures*. International Cement Review. Disponível em <http://www.cemnet.com/> consultado em Abril de 2013.

Badogiannis, E. K. (2005). *Metakaolin as a main cement constituinte. Exploitation of poor Greek Kaolins*. Athens: Elsevier Science Ltd, Cement & Concrete Composites Vol. 27, 197-203.

Badogiannis, E., & Tsivilis, S. (2009). *Exploitation of poor Greek kaolins: Durability of metakaolin concrete*. Athens: Elsevier Science Ltd, Cement & Concrete Composites, Vol. 31, 128-133.

Badogiannis, E., Kakali, G., & Tsvilis, S. (2005). *Metakaolin as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metakaolin conversion*. Athens: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 81, 457-462.

Badogiannis, E., Papadakis, V. G., Chaniotakis, E., & Tsvilis, S. (2004). *Exploitation of poor Greek kaolins: Strength development of metakaolin concrete and evaluation by means of k-value*. Athens: Elsevier Science Ltd, Pergamon, Cement and Concrete Research Vol. 34, 1035-1041.

Barata, M. S., & Molin, D. C. (2002). *Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de metacaulinite altamente reativa*. Universidade Federal do Pará, Porto Alegre, Ambiente Construído, Vol. 2.1, 69-78.

Bich, C. (2005). *Contribution à l'étude de la activation thermique du kaolin: Évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique*. Dissertação apresentada em Lyon: Institute National de Sciences Appliquées, para obtenção do grau de Doutor, 264p.

Bich, C., Ambroise, J., & Péra, J. (2009). *Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin*. Lyon: Elsevier Science Ltd, Applied Clay Science Vol. 44, 194-200.

Brown, M. E. (1998). *Introductio to Thermal Analysis*. South África: Chapman and Hall, 264p.

Buchwald, A. H. (2009). *The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders*. Weimar, Germany: Elsevier, Applied clay science Vol. 46, 300-304.

Camões, A. (2006). *Betões de elevado desempenho*. Guimarães: Atas do Seminário da Feira Construnor 2006 - Inovação em Betões, 112p.

Camões, A., Cruz, P. J., Jalai, S., & Ferreira, R. M. (2004). *Aumento da durabilidade do betão através da utilização de metacaulino e latéx - um caso de estudo*. Guimarães: Encontro Nacional Betão Estrutural 2004, 8p.

Carmo, J. B., & Portella, K. F. (2008). *Estudo comparativo do desempenho mecânico da sílica ativa e do metacaulim como adições químicas minerais em estruturas de concreto*. Curitiba: Cerâmica Vol. 54, 309-318.

Chandrasekhar, S., & Ramaswamy, S. (2002). *Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermal treated products*. India: Elsevier Ltd, Applied Clay Science Vol. 21, 133-142.

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

Courard, L., Darimont, A., Schouterden, M., Ferauche, F., Willem, X., & Degeimbre, R. (2003). *Durability of mortars modified with metakaolin*. Liege: Pergamon, Science direct, Cement and concrete research Vol. 33, 1473-1479.

Coutinho, M. J. (2008). *Melhoria da durabilidade dos betões por tratamento da cofragem*. Porto: FEUP Edições 392p.

Cunha, P. P. (1999). *Unidades litoestratigráficas do terciário na região de Miranda do Corvo - Viseu (Bacia do Mondego - Portugal)*. Lisboa: Instituto Geológico e Mineiro, t 86, 143-196.

Cunha, P. P. (2000). *Litostratigrafia do terciário da região de Miranda do Corvo - Viseu*. Lisboa: UNL Ciências da Terra nº 14, 129-144.

Cunha, P. P. (2000). *Paleoalterações e cimentações nos depósitos continentais Terciários de Portugal central: Importância na interpretação de processos antigos*. Lisboa: UNL, Ciências da Terra nº 14, 145-154.

Cunha, P. P., & Reis, R. P. (1991). *Proposta de definição formal de unidades litoestratigráficas no registo arcósico, paleogénico e miocénico, do bordo NE da Bacia Lusitaniana*. Coimbra: 3º Congresso Nacional de Geologia, pp99.

Davidovits, J. (2008). *Geopolymer Chemistry & Applications*. Institut Géopolymère. 608p.

Drits, V. A., Besson, G., & Muller, F. (1995). *An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates*. France: Clays and clay minerals, Vol. 43, 6, 718-731.

Duxson, P., Fernández-Gimenez, A. Provis, J. L. Luckey, G. C, Palomo, A. & an Deventer, J. S. J. (2007). *Geopolymer Technology: The current state of the art*. Springer Science, Business Media. Journal of Material Science Vol. 42, 2917-2933.

Duxson, P., Lukey, G. C., & Deventer, J. S. (2006). *Thermal evaluation of metakaolin geopolymers: Part 1 - Physical evaluation*. Melbourne: Elsevier Ltd, Journal of Non-Crystalline Solids Vpl. 352, 5541-5555.

Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., & Deventer, J. S. (2007). *The role of inorganic polymer technology in the development of "green concrete"*. Elsevier ScienceDirect. Cement and Concrete Research, Vol. 37, 12, 1590-1597.

Elimbi, A., Tchakoute, H. K., & Njopwouo, D. (2011). *Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements*. Yaoundé: Elsevier Ltd - Construction and Building Materials Vol. 25, 2805-2812.

EuropeanComission. (2012). <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach-intro.htm>. Acedido em Novembro de 2012.

Farzam, H. (2000). *ACI 116R-00, Cement and concrete terminology*. American Concrete Institute.

Fernandez, R., Martirena, F., & Scrivener, K. L. (2011). *The origin of pozzolanic activity of calcined clays minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorilonite*. Cuba: Elsevier, Cement and Concrete Reserch Vol. 41, 113-122.

Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2009). *Chemical durability of geopolymers*. Oxford: In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, 165-193.

Florêncio, R. V., & Selmo, S. M. (2006). *Estudo comparativo de granulometria a laser para finos de reciclagem de resíduos de construção e demolição*. Foz do Iguaçu: 17º CBECITmat. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-112-050.pdf>.

Frías, M., Rojas, M. I., & Cabrera, J. (2000). *The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in the metakaolin-cement mortars*. Madrid: Pergamon, Elsevier Ltd, Cement and Concrete Research Vol. 30, 209-216.

Geopolymer-Institute, G. . (1996). *From acient concret to geopolymers*, Adaptado de *Arts e Métiers Magazine nº 180, Set 1993*. Saint-Quentin: Geopolymer Institute. Disponível em <http://www.geopolymer.org/library/technical-papers/10-from-ancient-concretes-to-geopolymers-2> consultado em Fevereiro 2011.

Gomes, C. F. (1986). *Argilas, o que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 457p.

Grade, J., & Moura, A. C. (1997). *Jazigo da Catraia, mineralogia, génese e estudo tecnológico da fração fina das arcoses da Lomaba do Alveite*. Porto: Instituto Geológico e Mineiro, Separata do Tomo 39.

Grade, Moura, A. C., Amarante, M., Botelho, A., Ramos, F., Moreira, M. E., Fernandes, E. & Machado Leite, M. (1994). *Jazigo da Catraia: Fonte alternativa de fundentes feldespáticos para a indústria cerâmica*. Lisboa: Instituto Geológico e Mineiro, Boletim de Minas Vol. 31, 33-46.

Gutiérrez, R. M., & Torres, A. J. (2003). *Puzzolana obtenida por activación térmica*. Colombia: III Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Red Iberoamericana de Rocas y Minerales Industriales, XIII-C - CYTED, San Juan Argentina, 25-29 Septiembre 2003.

Gutiérrez, R. M., Torres, J., Vizcayno, C., & Castello, R. (2008). *Influence of the calcination temperature of kaolin on the mechanical properties of mortars and concrete containing metakaolin*. Cali: Clay Minerals Vol. 43, 177-183.

He, C., Makovick, E., & Osbaeck, B. (1996). *Thermal treatment and pozzolanic activity of Na and Ca montmorillonite*. Denmark: Elsevier, Applied clay science Vol. 10, 351-368.

He, C., Makovicky, E., & Osbaeck, B. (1995). *Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite*. Denmark: Elsevier, Applied science clay Vol. 9, 337-354.

Heller-Kallai, L. (2006). *Thermally modified clay minerals* In *Handbook of clay science*. In F. Bergaya, B. G. Theng, & G. Lagaly. Elsevier Ltd, 289-308.

Heukamp, F. H. (2003). *Chemomechanics of calcium leaching of cement-based materials at different scales: the role of CH-Dissolution and C-S-H-Degradation on strength and durability performance of materials and structures*. Dissertação apresentada no Massachusetts Institute of Technology para obtenção do grau de Doutor, 380p.

Ilic, B. R., Mitrovic, A. A., & Milicic, L. R. (2010). *Thermal treatment of a kaolin clay to obtain metakaolin*. Belgrado: Institute for Testing Materials, Hem. ind. 64, 4, 351-356.

John, W. W., & Ding, C. I. (2007). *A Comprehensive report on pozzolanic admixtures, The cement industry, market and economic trends and major companies*

*operating in the far east with reference to Pagan Island. Report Prepared for the Secretary, Department of Public Lands, Commonwealth of Northern Mariana Islands, 51p. Disponível em [www.dpl.gov.mp](http://www.dpl.gov.mp) consultado em Abril 2010.*

Justice, J. M., Kenisson, L. H., Mohr, B. J., Beckwith, S. L., McCormick, L. E., Wiggins, B., et al. (2005). *Comparison of two metakaolins and a silica fume used as supplementary cementitious materials*. Washington DC: Proc. Seventh International Symposium on Utilization of high strength / high performance concret. Disponível em [https://www.innovateatthiele.com/pdf/Ga\\_Tech\\_Kaorock\\_Reports\\_Combined.pdf](https://www.innovateatthiele.com/pdf/Ga_Tech_Kaorock_Reports_Combined.pdf). Consultado em Junho 2010.

Kaloumenou, M., Badogiannis, E., Tsvivilis, S., & Kakali, G. (1999). *Effect of the kaolin particle size on the pozzolanic behaviour of the metakaolinite produced*. Athenes: Journal of Thermal analysis and calorimetry Vol. 56, 901-907.

Kakali, T. S. G. (2001). *Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity*. Athens: Elsevier - Applied clay science Vol. 20, 73-80.

Komnitsas, K., & Zaharaki, D. (2007). *Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry*. Greece: Elsevier - Minerals Engineering Vol. 20, 1261-1277.

Lewis, R., Lindon, S., Peter, W., & Ray, R. (2003). *Cementitious additions*. In J. Newman, & B. S. Choo, *Advanced concret technology - Constitutive materials*. Oxford: Elsevier Ltd, 288p.

Lewis, R., Sear, L., Wainwright, P., & Ryle, R. (2003). *Cementitious additions*. In J. Newman, & B. S. Choo, *Advanced concret technology - Constitutive materials*. Oxford: Elsevier Ltd, 288p.

Li, C., Sun, H., & Li, L. (2010). *A review: The comparisation between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements*. Beijing: Elsevier - Cement and Concrete Research Vol. 40, 1341-1349.

Lopez, R. F. (2009). *Calcined clayey soils as a potential replacement for cement in developing countries*. Lusanne: Dissertação apresentada na Escola Politécnica de Lausanne na obtenção do grau de Doutor em Ciências, 153p.

Makenzie, R. (1970). *Diferential thermal analysis - Vol 1*. London: Academic Press, pp 504.

Massazza, F. (1993). *Pozzolanic Cements*. Bergamo: Elsevier Science Ltd, Cement & Concrete Composites Vol. 15, 185-214.

Moir, G. (2003). *Cements*. In J. Newman, & B. S. Choo, *Advanced Concret Technology - Constituint materials*. Oxford: Elsevier Ltd, 288p.

Momtazi, A. S., Ranjbar, M. M., Balalaei, F., & Nemati, R. (2007). *The effect of Iran's metakaolin in enhancing the concrete compressive strength*. Coventry: UW Milwaukee CBU, p 131-141.

Murray, H. H. (2007). *Applied clay mineralogy*, pp 9. Elsevier.

Nilsson, L.-O. (2003). *Durability concept; Pore struture and transport process*. In J. Newman, & B. S. Choo, *Advanced Concret Technology - Concrete properties*. Oxford: Elsevier Ltd 8/3-8/28.

Nita, C., & John, V. M. (2007). *Materiais pozolânicos: O metacaulim e a sílica activa*. São Paulo: Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil, São Paulo, BT/PCC/451, 13 p.

Nóbrega, A. F., Sousa, J. d., Marinho, M., & Carneiro, A. (2000). *Estudo das propriedades de argamassas de cal e pozolana: Influência do tipo de metacaulino*. Pernambuco: Universidade federal. Disponível em [http://www.apfac.pt/congresso2010/comunicacoes/Paper%2023\\_2010.pdf](http://www.apfac.pt/congresso2010/comunicacoes/Paper%2023_2010.pdf). Consultado em Março 2011

Pacheco Torgal, J. P., & Jalali, S. (2006). *Bond strength between concrete substrate and repair materials. Comparisons between teungsten mine waste geopolymeric binder versus current comercial repair products*. Istanbul: Seven International Congress on Adevances in Civil Engineering, October 2006. Disponível em <http://hdl.handle.net/1822/5896> consultado em Junho 2010.

Palomo, A., Blanco-Varela, M. T., Granizo, M. L., Puertas, F., Vazques, T., & Grutzeck, M. W. (1999). *Chemical stability of cimentitious materials based on metakaolin*. Madrid: Pergamon, Cement and Concrete Research Vol. 29, 997-1004.

Pinto, A. T. (2004). *Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino*. Guimarães: Dissertação apresentada na Universidade do Minho para a obtenção do grau de Doutor de Engenharia Civil, 352p.

Poon, C. S., Kou, S. C., & Lam, L. (2002). *Pore size distribution of high performance metakaolin concrete*. Journal of Wuhan: Wuhan University of Technonoly, Vol 17, 1, 42-46.

Provis, J. L., & Deventer, J. S. (2009). *Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications*,. UK: Woodhead Publishing Limited, 464 p.

Rodrigues, M. P. (2004). *Argamassas de revestimento para alvenarias antigas. Contribuição para o estudo da influência dos ligantes*. Dissertação apresentada em Lisboa, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, para obtenção do grau de Doutor, 495p.

Roszczyński, W. (2002). *Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis*. Cracow, Poland: Journal of Thermal analysis and calorimetry Vol. 70, 387-392.

Rubenstein, M. (2012). *Mitigating emissions from cement*. Columbia Climate Center. Disponível em <http://dev.thegnccs.org/sitefiles/file/factsheets/GNCS%20Cement.pdf> consultado em Dezembro 2012.

Sabir, B. B., & S. Wild, J. B. (2001). *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*. Glamorgan, Wales: Elsevier Science Ltd, Cement and Concrete Composites, Vol. 23, 441-454.

Samet, B., Mnif, T., & Chaabouni, M. (2007). *Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cements*. Sfax - Tunisia: Elsevier - Cement and Concrete Composites Vol. 29, 741-749.

Sampaio, J., Coutinho, J. S., & Sampaio, M. N. (2001). *Melhoria do desempenho de betões pelo metacaulino*. Foz do Iguaçu: Instituto Brasileiro do Concreto - 43º Congresso Brasileiro do Concreto. Disponível em [http://sigarra.up.pt/feup/en/publs\\_pesquisa.FormView?P\\_ID=16652](http://sigarra.up.pt/feup/en/publs_pesquisa.FormView?P_ID=16652) consultado em Dezembro 2009.

Sánchez-Soto, P. J., Justo, A., & Pérez-Rodríguez, J. L. (1994). *Grinding effect on Kaolinite-pyrophyllite-illite natural mixtures and its influence on mullite formation*. Sevilla - Spain: Journal of Materials Science Vol. 29, 1276-1283.

Shvarzman, A., Kovler, K., Schamban, I., Grader, G., & Shter, G. (2002). *Influence of chemical and phase composition of mineral admixtures on their pozzolanic activity*. Israel: Advances in cement research, Vol. 14, 1, 35-41.

Shvarzman, A., Kovler, K., Grader, G. S., & Shter, G. (2003). *The effect of dehydroxylation/amorphisation degree on pozzolanic activity of kaolinite*. Israel: Pergamon. Cement and Concrete Research Vol. 33, 3, 405-416.

Souza, P. S. (2003). *Verificação da influência do uso de metacaulino de alta reactividade nas propriedades do concreto de alta resistência*. Dissertação

apresentada em PortoAlegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do grau de Doutor, 203p.

Souza, P. S., & Molin, D. C. (2002). *Estudo da viabilidade do uso de argilas calcinadas com metacaulim de alta reatividade*. Engenharia Civil UM nº 15, 45-54

Souza, P. S., & Molin, D. C. (2005). *Viability of using calcined clays from industrial by-products as pozzolans of high reactivity*. Rio Grande do Sul, Brasil: Elsevier Ltd, Cement and Concrete Research Vol. 35, 1993-1998.

Sperberga, I., Sedmale, G., Stinkulis, G., Zeila, K., & Ulme, D. (2011). *Comparative study of illite clay and illite-based geopolymer products*. Riga: IOP Publishing Ltd, Materials Science and Engineering Vol. 18 , 222027, 4p.

Stubna, I., Varga, G., & Trnik, A. (2006). *Investigation of kaolinite dehydroxylation is still interesting*. *Építőanyag*, 58, 1, 6-9.

Tafraoui, A., Escadeillas, G., Lebailli, S., & Vidal, T. (2009). *Metakaolin in the formulation of UHPC*. Elsevier Ltd, Construction and Building Materials, Vol. 23, 669-674.

Teixeira, C. Medeiros, A. d., Alves, C. d., & Moreira, M. M. (1969). *Noticia explicativa da folha 5-C Barcelos*. Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos.

Tilkalsky, P. J., & Huffman, M. V. (2001). *Use of raw or processed natural pozzolans in concrete*. ACI 232.1R-00 . American Concrete Institute. 1-24.

Torgal, F. P., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2008). *Alkali – activated binders: a review part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products*. Elsevier Ltd. Construction and Building Materials Vol. 22, 7, 1305-1314.

Torgal, F. P., Gomes, J. C., & Jalai, S. (2007). *Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder*. Elsevier Ltd, Construction and Building Materials, Vol. 22, 6, 1201-1211.

Torgal, F. P., Gomes, J. c., & Jalali, S. (2009). *Tungsten mine waste geopolimERIC binder: Preliminary hydration products investigations*. Elsevier Ltd, Construction and Building Materials Vol. 23, 200-209.

Torgal, F. P., Gomes, J. P., & Jalali, S. (2008). *Some considerations about the durability of historic mortars*. Guimarães: Historical Mortars Conference, 7p. Disponível em [http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/8911/1/Torgal\\_CI\\_2008.pdf](http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/8911/1/Torgal_CI_2008.pdf) consultado em Dezembro 2009.

Virta, R. L. (2001). *Zeolites*. USGS. 84.1-4 Disponível em <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/zeomyb01.pdf>

WBCSD. (2012). Emissions monitoring and reporting. Guidelines for Emissions Monitoring and Reporting in the Cement Industry, 40 p. Disponível em [http://www.wbcdcement.org/pdf/CSI\\_Guidelines%20for%20Emissions%20Monitoring%20and%20Reporting%20in%20the%20Cement%20Industry\\_v2\\_Mar%202012.pdf](http://www.wbcdcement.org/pdf/CSI_Guidelines%20for%20Emissions%20Monitoring%20and%20Reporting%20in%20the%20Cement%20Industry_v2_Mar%202012.pdf) Consultado em Junho 2013

Weil, M., Drombrowski, K., & Buchwald, A. (2009). *Life-cycle analysis of geopolimers*. In *Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications*, In J. L. Provis, & J. S. Deventer. Woodhead Publishing in Materials, 194-210.

## **10 Normas e Especificações**



ASTM C-125, *Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates.*

ASTM C -311, *Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use in portland cement concrete.*

ASTM C-618, *Standard specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for use in Concrete.*

EN 13.263-2, *Sílica fume for concrete. Part 2 – conformity evaluation.*

LNEC E 239-1970, *Análise granulométrica por peneiração.*

LNEC E 464-2007, *Metodologia prescritiva para uma vida útil de projeto de 50 e de 100 anos face às ações ambientais.*

LNEC E-461-2007, *Betões. Metodologias para prevenir reações expansivas internas.*

NF P 18-513:2010, *Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons – Définitions, spécification, critères de conformité.*

NP EN 1097-7:2008, *Determinação da densidade do fíler – Método do picnómetro.*

NP EN 12390-3:2009, *Ensaio do betão endurecido – Parte 3: Resistência à compressão dos provetes.*

NP EN 1744-1:2000. *Test for chemical properties of aggregates. Part 1: Chemical analysis, Section 17 – Determination of loss on ignition.*

NP EN 196-1:2006, *Métodos de ensaio dos cimentos. Parte 1: determinação das resistências mecânicas.*

NP EN 196-2:2006, *Método de ensaio dos cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos.*

NP EN 196-5:2006, *Ensaio de pozolanicidade de cimentos pozolânicos.*

NP EN 196-6:2006, *Métodos de ensaio dos cimentos pelo método de Blaine (permeabilidade ao ar).*

NP EN 206-1:2007, *Betão, Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade.*

NP EN 450-1:2008, *Cinzas volantes para betão. Parte 1: Definição, especificações e critérios de conformidade.*

NP EN 451-1:2006, *Métodos de ensaio das cinzas volantes. Parte 1- Determinação do teor de óxido de cálcio livre.*

NP EN 933-9:2002, *Ensaio das propriedades geométricas dos agregados. Parte 9: Determinação do teor de finos. Ensaio do azul-de-metileno.*

NP EN 934-2:2009, *Adjuvantes para betão, argamassas e caldas de injeção.*