

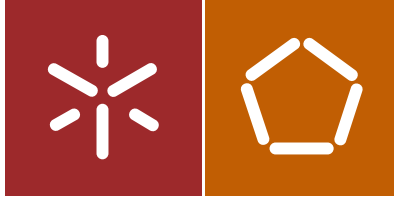


Alexandre Manuel Fonseca Marinho

OTIMIZAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ATIVADAS
ALCALINAMENTE

Universidade do Minho
Escola de Engenharia





Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Alexandre Manuel Fonseca Marinho

OTIMIZAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ATIVADAS
ALCALINAMENTE

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professor Aires Camões
Engenheiro Carlos Jesus

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



**Atribuição
CC BY**

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Agradecimentos

O final de uma etapa é algo bastante gratificante, principalmente quando atravessamos momentos difíceis para a sua conclusão. Deste o início da dissertação o apoio de todas as pessoas envolvidas foi fundamental, então a todos os envolvidos quero deixar o meu muito obrigado por tudo.

Ao meu orientador, Professor Aires Camões, pelo apoio concedido quer na orientação, quer na resolução de contratempos que surgiram no decorrer dos trabalhos.

Ao técnico de laboratório Engenheiro Carlos Jesus, que durante todo o processo teve o cuidado de acompanhar o meu trabalho, ajudando a ultrapassar grande parte das barreiras que apareceram. Muitas foram as horas de trabalho em que me ajudou.

Aos meus amigos que estiveram presentes no decorrer dos trabalhos pelo seu apoio incessante e, principalmente, pela sua amizade.

E, para finalizar, à minha família, Pais, Irmãs e Avós, pois sem eles nada disto seria possível.

A todos um muito obrigado!

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Otimização de Composições Ativadas Alcalinamente

RESUMO

A sustentabilidade é um problema que nos dias de hoje preocupa a população global em geral. Com o intuito de atenuar as emissões de gases de efeito de estufa estão a ser procuradas soluções alternativas à utilização do cimento Portland, sendo este um dos principais responsáveis pela emissão de gases de efeito de estufa associados à indústria da construção. Em alternativa aos materiais tradicionais baseados na utilização do cimento, as misturas ativadas alcalinamente tem sido vistas como uma alternativa inovadora e promissora.

A otimização de composições ativadas alcalinamente visa determinar uma solução viável, onde o principal objetivo se situa na obtenção de um desempenho idêntico ou superior ao dos materiais cimentícios comuns. Os precursores estudados para a substituição do cimento são materiais pozolânicos ricos em Si e Al como, por exemplo as cinzas volantes, o metacaulino e as escórias granuladas de alto-forno moídas.

Os principais fatores no dimensionamento deste tipo de composições foram as razões molares dos seus constituintes e a razão água/ligante (A/L) a adotar. As razões molares foram fixas de acordo com os precursores e ativadores utilizados. Na base da escolha da razão A/L, foi realizada uma pesquisa de valores na literatura, que posteriormente foram aplicados num processo iterativo até se determinar qual o mais satisfatório. O valor da razão ficou estabelecido nos 0,3. As condições para a determinação da temperatura de cura ótima, foram baseadas na revisão literária o que proporcionou o estudo de 4 diferentes, a saber: temperatura ambiente, 50, 70 e 100 °C.

A pasta ótima foi determinada tendo em consideração a melhor resistência à compressão e o fator de sustentabilidade, tendo em consideração a temperatura de cura das pastas. As argamassas ativadas alcalinamente obtiveram valores de resistência mecânica à compressão na ordem dos 45 MPa. A metodologia de otimização RSM revelou um processo funcional e importante na obtenção de misturas com bom desempenho e com maior eficácia nas misturas ativadas alcalinamente.

PALAVRAS-CHAVE:

Ativação alcalina, ativadores, precursores, resistência mecânica, temperatura de cura.

Optimization of Alkaline Activated Compositions

ABSTRACT

Sustainability is a problem that today concern the global population at large scale. In order to mitigate greenhouse gas emissions, new solutions were created to replace the use of Portland cement, this is the main pollution in the construction industry. As an alternative to traditional cement-based materials, alkaline-activated mixtures are innovation for the future.

Optimization of alkaline activated compositions tends to determine a viable solution, where the main objective is to obtain the high or same compressive strength to common materials. The precursors that have been studied for cement replacement are materials rich in Si and Al, pozzolanic, as an example of these materials are fly ash, metakaolin, blast furnace slag.

The main factors for optimization in this type of compositions are the molar ratios and water/binder. Molar ratios were fixed according to the chemical characteristics of the precursors / activators used, the choice of the A / L ratio was based on a literature search, which was then applied in an iterative process until the most satisfactory value for this type of mixtures was determined.

The value of the A / L ratio was fixed in 0.3. The conditions for the determination of the optimum cure temperature were imposed by the literary revision which allowed the study of 4 different temperatures, namely, ambient temperatures, 50, 70 and 100 °C.

The optimal paste has been determined considering the thermal temperature with the best compressive strength (MPa), taking into account the sustainability factor. After the paste optimization process, the alkaline activated mortars were performed with optimized values, obtaining values of mechanical compressive strength in the order of 45 MPa.

The RSM Optimization Methodology It proved to be a functional process and important in achieving high performance and higher performance mixtures in alkaline activated mixtures.

KEY WORDS:

Alkaline activation, activators, precursors, mechanical strength, cure temperature.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Descrição da Dissertação	2
2. Estado do conhecimento	5
2.1. Ativação alcalina	5
2.2. Qual a viabilidade da ativação alcalina na construção?	5
2.3. Geopolímero	7
2.3.1. Aplicações dos geopolímeros.....	8
2.3.2. Vantagens da utilização de geopolímeros.....	9
2.4. Sustentabilidade da ativação alcalina de cinza volante	10
2.5. Produção de cimento Portland e emissões de CO ₂	11
2.6. Ativação alcalina ao longo da história.....	12
2.7. Aplicações de cimento alcalino	13
2.8. Química de soluções de ativação alcalina	14
2.8.1. Hidróxido de sódio	15
2.8.2. Produção e problemática do hidróxido de sódio	15
2.8.3. Silicatos alcalinos.....	16
2.8.4. Produção e problemática do silicato de sódio	17
2.9. Formação dos géis N-A-S-H	19
2.10. Mecanismos de reação	21
2.11. Outros ativadores	23
2.12. Cinzas volantes	23
2.12.1. Cinzas volantes: produção e características	24
2.13. Metacaulino	25
2.14. Propriedade de argamassas alcalinas	26
2.14.1. Resistência mecânica.....	26
2.14.2. Comportamento reológico	27

2.14.1. Durabilidade de cimentos alcalinos	27
2.14.2. Durabilidade química	28
2.14.3. Durabilidade relacionada com os mecanismos de transporte	30
2.14.4. Carbonatação	30
2.14.5. Resistência ao fogo	31
3. Materiais e dimensionamento das misturas.....	33
3.1. Materiais.....	33
3.1.1. Cinzas volantes.....	33
3.1.2. Metacaulino	35
3.1.3. Areia e respetiva granulometria	36
3.1.4. Cimento.....	37
3.1.5. Hidróxido de Sódio.....	38
3.1.6. Silicato de sódio.....	39
3.2. Dimensionamento das misturas	40
3.2.1. Introdução	40
3.2.2. Mistura Central	40
3.2.3. Demonstração do Dimensionamento.....	41
3.2.4. Utilização do <i>software</i> Minitab	44
3.3. Procedimento de realização da mistura	47
3.3.1. Pastas ativadas alcalinamente.....	47
3.3.2. Argamassas.....	50
4. Descrição dos Ensaios Realizados	53
4.1. FRX	53
4.2. EDS	53
4.3. Características mecânicas.....	54
4.3.1. Resistência à flexão.....	54
4.3.2. Resistência à compressão.....	55
4.3.3. Estabilidade à água.....	55
4.3.4. Elevada Temperatura	56
4.4. Caracterização física	56
4.4.1. Absorção por capilaridade.....	56

4.4.2. Absorção por imersão	59
4.4.3. Resistividade	59
4.4.4. Índice de atividade	61
5. Análise de resultados	63
5.1. Fabrico das pastas e resultados.....	63
5.1.1. Pastas com cinzas volantes.....	64
5.1.2. Pasta com 70% de CV e 30% de MK	71
5.1.3. Pasta Híbrida curada a diferentes temperaturas.	76
5.1.4. Superfície de resposta do <i>software</i> Minitab	79
5.2. Argamassas	80
5.2.1. Consistência das argamassas	80
5.2.2. Argamassa com cinzas volantes	81
5.2.3. Argamassa composta por 70% de CV com 30% de MK.....	85
5.2.4. Argamassa híbrida	87
5.3. Estabilidade à água das argamassas produzidas.....	89
5.4. Misturas submetidas a elevada temperatura	91
5.5. Absorção por capilaridade	94
5.6. Absorção por imersão	97
5.7. Análise da dimensão de poros.....	100
5.8. Resistividade	102
5.9. Índice de atividade	103
6. Conclusões e Investigação Futura a Desenvolver	107
6.1. Sinopse do Estudo e Conclusões Gerais	107
6.2. Trabalhos futuros a desenvolver	110
7. Referências bibliográficas	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1 - Classificação dos materiais ativados alcalinamente em comparação com o OPC e Sulfoaluminossilicatos [14]	8
Fig. 2.2 – Principais países produtores de cimento e maiores emissores de CO ₂ [27]	12
Fig. 2.3 – Estrutura molecular do silicato.	18
Fig. 2.4 - Ciclo de formação dos géis N-A-S-H, no procedimento de ativação alcalina [15]	20
Fig. 2.5- Modelo 3D da estrutura do gel N-A-S-H [15]	21
Fig. 2.6 Esquema ilustrativo da produção da cinza volante.	24
Fig. 3.1 – Tipo de amostra da cinza volante utilizada no estudo.....	33
Fig. 3.2 Distribuição percentual da composição das cinzas volantes	34
Fig. 3.3 Amostra de metacaulino	35
Fig. 3.4 Análise gráfica da composição metacaulino.....	36
Fig. 3.5 - Análise granulométrica da areia	37
Fig. 3.6 Análise granulométrica do cimento CEM I 42,5 R.....	38
Fig. 3.7 Análise gráfica da composição silicato de sódio	39
Fig. 3.8 Misturas propostas pelo software Minitab.....	45
Fig. 3.9 Exemplificação do molde e pastas realizadas.	49
Fig. 3.10 Desmoldagem das pastas ativadas alcalinamente.	49
Fig. 3.11 Exemplo do ensaio à compressão das pastas.....	50
Fig. 4.1 Exemplo do mecanismo como funciona a medição da resistividade	60
Fig. 5.1 - Pastas sem endurecimento após 6 dias expostas a temperatura ambiente.....	63

Fig. 5.2. – Observação de alguma retração nas pastas ativadas alcalinamente a) e b)	63
Fig. 5.3 Resistência da pasta de cinza volante com uma temperatura de cura ambiente	65
Fig. 5.4 – Resistência à compressão dos 7 e 28 dias para uma cura de 50 °C	66
Fig. 5.5 - Resistência à compressão aos 7 e 28 dias da pasta de cinza volante a uma temperatura de cura de 70°C.....	68
Fig. 5.6 Representação das amostras de CV com temperatura de cura de 100°C.....	70
Fig. 5.7 Composições das diferentes misturas de CV e MK.....	71
Fig. 5.8 Gráfico das misturas compostas por 70% de CV com 30% de MK a temperatura ambiente... ..	72
A Fig. 5.8 ilustra graficamente a resistência média à compressão das misturas curadas a 50°C.	73
Fig. 5.9 Representação gráfica da pasta de 70%CV30%MK com uma temperatura de cura de 50°C..	73
Fig. 5.10 - Representação gráfica da pasta de 70%CV30%Mk com uma temperatura de cura de 70°C	75
Fig. 5.11 - Ilustração gráfica da pasta de 70%CV30%MK com uma temperatura de cura de 100°C.....	76
Fig. 5.12 – Representação gráfica da mistura híbrida com diferentes percentagens de cimento e temperatura de cura aos 7 dias	77
Fig. 5.13 – Representação gráfica da mistura híbrida com diferentes percentagens de cimento e temperatura de cura aos 28 dias	79
Fig. 5.14 – Superfície de resposta do Minitab aos 28 dias para CV.....	80
Fig. 5.15 – Determinação da consistencia das argamassas, a) mesa de compactação, b) espalhamento da argamassa.....	81
Fig. 5.16 – Representação gráfica da resistência média à compressão das argamassas de com CV otimizadas.....	83
Fig. 5.17 – Resistência à flexão da argamassa 100%CV consoante a idade de cura	84
Fig. 5.18 – Representação gráfica da resistencia à compressão da argamassa de 100%CV	85

Fig. 5.19 Resistência à flexão da argamassa com 70% CV e 30% MK.....	86
Fig. 5.20 Resistência à compressão da argamassa com 70% CV e 30% MK.....	87
Fig. 5.21 Resistência à flexão da argamassa híbridas.....	88
Fig. 5.22 Resistência à compressão da argamassa híbrida.....	89
Fig. 5.23 Perda de resistência à compressão de argamassas sujeitas à estabilidade em água	90
Fig. 5.24 - Variação de resistência à compressão de todas as argamassas estudadas quando sujeitas a diferentes temperaturas.....	92
Fig. 5.25 – Variação de resistência à compressão da argamassa tradicional exposta a diferentes temperaturas.....	92
Fig. 5.26 – Variação da resistência à compressão das argamassas compostas com 100%CV sujeitas a diferentes temperaturas.....	93
Fig. 5.27 Variação de resistência à compressão das argamassas compostas por 70% de CV e 30% de MK quando sujeitas a diferentes temperaturas.....	94
Fig. 5.28 Variação de resistência à compressão das argamassas compostas por 80% CV e 20% de CEM quando sujeitas a diferentes temperaturas.....	94
Fig. 5.29 Coeficientes de capilaridade das argamassas.....	95
Fig. 5.30 Resumo do ensaio de capilaridade das argamassas envolvidas no estudo.....	96
Fig. 5.31 Representação gráfica dos coeficientes de absorção.....	96
Fig. 5.32 Absorção por imersão da argamassa de referência a diferentes temperaturas.....	98
Fig. 5.33 Absorção por imersão nas argamassas com 100% cinzas volantes	98
Fig. 5.34 Absorção por imersão da argamassa composta por 70% CV 30% MK.....	99
Fig. 5.35 Absorção por imersão da argamassa híbrida sujeita a diferentes temperaturas	100
Fig. 5.36 Relação entre a absorção por imersão e coeficiente de capilaridade	101

Fig. 5.37 Fotos microscópicas dos poros nas diferentes argamassas..... 102

Fig. 5.38 Representação gráfica da resistividade das argamassas 103

Fig. 5.39 Resistência relativa dos diferentes provetes em relação ao padrão 104

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades físicas e termodinâmicas do silicato de sódio.....	18
Tabela 3.1 Composição química das cinzas volantes através do ensaio de FRX.....	34
Tabela 3.2 Composição química do metacaulino realizada através do ensaio EDS.....	35
Tabela 3.3 Composição química do cimento Portland – CEM I – Classe 42,5 R	37
Na Tabela 3.4 podemos constatar que o cimento utilizado no estudo para as ativações híbridas, apresenta para 90 % de acumulados um valor de 24,16 μm	38
Tabela 3.5 Composição química do silicato de sódio.....	39
Tabela 3.6 Resultado da corrida estatística dos módulos das misturas	46
Tabela 3.7 Tabela com os módulos das misturas e quantidade de ativadores e percursores.	46
Tabela 3.8 Dimensionamento das misturas	47
Tabela 5.1 Cura a temperatura ambiente.....	64
Tabela 5.2 Misturas submetidas a uma cura de temperatura a 50 °C.....	66
Tabela 5.3 Misturas curadas a uma temperatura de 70°C.....	67
Tabela 5.4 Misturas curadas a uma temperatura de 100°C.....	69
Tabela 5.5 Misturas compostas por 70% de CV com 30% de MK a temperatura ambiente.	71
Tabela 5.6 Misturas compostas por 70%CV30%MK a temperatura de 50°C.....	72
Tabela 5.7 - Pasta de 70%Cv30%Mk com temperatura de cura de 70°C	74
Tabela 5.8 - Pasta de 70%CV30%MK com temperatura de cura de 100°C	75
Tabela 5.9 -Mistura híbrida com diferentes percentagens de cimento e temperatura de cura aos 7 dias	77
A Fig. 5.12 ilustra graficamente os resultados presentes na Tabela 5.10.	77

Tabela 5.11 - Mistura híbrida com diferentes percentagens de cimento e temperatura de cura aos 28 dias.....	78
Tabela 5.12 - Otimização do MAA com Cinzas Volantes.....	82
Tabela 5.13 – Resistência à compressão da argamassa de 100%CV otimizada.....	82
Tabela 5.14 - Tensão de rotura à flexão da argamassa de cinza volante.....	84
Tabela 5.15- Resistência à compressão da argamassa de CV otimizada	84
Tabela 5.16 Resistência à flexão da argamassa com 70% CV e 30% MK	86
Tabela 5.17 Resistência à compressão da argamassa com 70% CV e 30% MK	86
Tabela 5.18 Resistência à flexão da argamassa híbrida	88
Tabela 5.19 Resistência à compressão da argamassa híbrida	88
Tabela 5.20 Comparação da resistência de compressão das argamassas ativadas alcalinas em água e em ambiente	90
Tabela 5.21 Resistência à compressão de argamassas	91
Tabela 5.22 Resumo da determinação do coeficiente de capilaridade das diferentes argamassas	95
Tabela 5.23 Absorção por imersão com diferentes temperaturas.....	97
Tabela 5.24 Dimensões dos poros determinadas através de análise microscopica.	101
Tabela 5.25 Resistividade das argamassas em estudo	102
Tabela 5.26 Perda de resistência das amostras sujeitas ao ensaio de índice de atividade	104

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

CV - cinza volante;

MK - metacaulino;

MAA - materiais ativados alcalinamente;

SS - silicato de sódio;

CO₂ - dióxido de carbono;

OPC - cimento Portland (*ordinary Portland cement* na língua Inglesa);

CaO - óxido de cálcio;

Na₂O - óxido de sódio;

NaOH - hidróxido de sódio;

Na₂CO₃ - carbonato de sódio;

SiO₂ - dióxido de silício;

Al₂O₃ - óxido de alumínio;

Fe₂O₃ - óxido férrico;

K₂O - óxido de potássio;

SO₃ - trióxido de enxofre;

MgO - óxido de magnésio;

P₂O₅ - pentóxido de difósforo;

TiO₂ - dióxido de titânio.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

A poluição ambiental é atualmente um dos maiores problemas que o mundo enfrenta. Este facto alarmante está diretamente relacionado com as emissões de CO₂ que são libertadas para a atmosfera. A indústria cimenteira é uma das principais fontes de emissões, sendo responsável por cerca de 8% das emissões globais [1]. Para contornar este problema é necessária a investigação e implementação de novas soluções e de novos materiais menos poluentes.

O processo realizado para a produção do cimento tradicional (cimento Portland), em todas as suas etapas produz gases prejudiciais para a atmosfera, sendo o principal o dióxido de carbono, CO₂. Para a produção de 1 kg de cimento são produzidos cerca de 1 kg de CO₂[2].

Diferentes materiais, como as cinzas volantes, escórias e até o metacaulino, tem sido introduzidos na indústria cimenteira para a produção de novos cimentos, contendo menos clínquer, e, portanto, sendo menos poluentes. Também a indústria do betão tem seguido o mesmo caminho, vulgarizando o uso de betões com incorporação de adições minerais, em dosagens que raramente ultrapassam os 40% de substituição de cimento em massa.

O que se verifica nestes novos betões é que ainda apresentam uma taxa de emissão de CO₂ alta, não atenuando o problema de modo a torná-lo menos significativo.

Em Portugal, quando comparamos a quantidade de produção do cimento Portland com as quantidades de cinzas volantes e escórias verifica-se uma grande discrepância. A percentagem de produção destes subprodutos apenas chega aos 4% da produção global de cimento, sendo, portanto, aparentemente ineficaz à substituição de cimento na sua totalidade.

Como a necessidade obriga, um dos subprodutos industriais que pode vir a ser utilizado em substituição do cimento Portland são as cinzas volantes, tendo em consideração que para a sua produção não temos diretamente a emissão de gases de efeito de estufa, pois as cinzas volantes advém da queima de carvão nas centrais termoelétricas para a produção de energia. Portanto, enquanto existirem centrais termoelétricas com queima de carvão a produção de cinza volante será uma realidade. O seu não aproveitamento faria com que ficássemos com um resíduo no meio ambiente que o poderia vir a poluir.

Nos últimos anos, vários investigadores empenharam-se em desenvolver novos materiais, alternativos ao cimento Portland, com melhor desempenho a nível ambiental e, também, relativamente a todas as outras propriedades como, por exemplo, resistência mecânica, resistência ao fogo, ataque de ácidos, durabilidade, etc. Os materiais ativados alcalinamente são uns desses novos materiais que têm merecido uma atenção crescente por parte da comunidade científica. No entanto, até à data, ainda não se produz nenhum material ativado alcalinamente que se possa eleger como o substituto do cimento Portland, principalmente devido ao custo de produção. Os geopolímeros são uma alternativa sustentável bastante promissora, verificando-se as suas boas características em estudos recentes [3].

1.2. Objetivos

O principal objetivo desta dissertação passa pela otimização, inicialmente de pastas e, posteriormente, de argamassas ativadas alcalinamente. A produção em laboratório e a respetiva caracterização experimental de pastas ativadas alcalinamente contendo cinzas volantes, misturas de cinzas volantes com metacaulino e cinzas volantes com cimento são o primeiro objetivo da dissertação. Como segundo objetivo tem-se a produção de argamassas, produzidas com cada uma das pastas anteriormente determinadas.

Para a obtenção das otimizações das misturas é necessário um estudo acerca das razões químicas associadas bem como dos métodos de mistura e cura.

Os trabalhos realizados foram elaborados de modo a que se encontrasse uma argamassa feita à base de cinzas volantes, onde a resistência à compressão ficasse entre os 20 e 50 MPa.

1.3. Descrição da Dissertação

Para uma devida organização, esta dissertação apresenta 7 capítulos, onde são apresentados os seguintes conteúdos:

- Capítulo 1 – Introdução. Apresenta o tema e os objetivos da dissertação, bem como o enquadramento da situação que conduziu ao desenvolvimento da mesma;
- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica. Estudo de trabalhos referentes ao tema desenvolvidos por investigadores ou empresas;

- Capítulo 3 – Materiais e dimensionamento da mistura. Neste capítulo são abordados os materiais utilizados na dissertação, bem como o método de realização do dimensionamento da ativação alcalina e mistura das pastas e argamassas;
- Capítulo 4 – Descrição dos Ensaios. Todos os ensaios relevantes para a realização da dissertação estão apresentados e explicados neste ponto;
- Capítulo 6 – Análise de resultados. Este capítulo contém todos os resultados obtidos bem como a sua análise devidamente fundamentada;
- Capítulo 7 – Considerações finais. Este capítulo apresenta as conclusões retiradas após a elaboração deste estudo bem como algumas perspetivas para futuros desenvolvimentos.

2. ESTADO DO CONHECIMENTO

2.1. Ativação alcalina

A ativação alcalina é definida, de modo geral, como uma reação de hidratação de aluminossilicatos com substâncias alcalinas ou alcalinoterrosas. A existência de uma vasta gama de materiais correspondentes a esta reação proporcionou uma enorme variedade de nomenclaturas, tais como: cimento ativado alcalinamente, geopolímero, cerâmica alcalina, geocimento e betão polímero inorgânico [4].

O investigador pioneiro dos geopolímeros foi o francês Davidovits que em meados de 1972, após a deflagração de vários incêndios em França envolvendo plásticos orgânicos inflamáveis, iniciou a sua pesquisa tendo como objetivo encontrar materiais inorgânicos não inflamáveis e resistentes ao fogo, chegando então a um material silicaluminoso ativado alcalinamente, denominando pelo pesquisador de geopolímero. Em 1979 o pesquisador registrou a patente do seu material e fundou o Geopolymer Institute [4].

Na década de 1950 tinham já sido desenvolvidos materiais semelhantes na antiga União Soviética, e que receberam o nome de solo-cimento. A designação “solo” foi dada pelo fato de utilizarem para sua produção material natural e “cimento” pela sua capacidade ligante. Os solo-cimentos eram obtidos a partir de aluminossilicatos minerais moídos, misturados com resíduos industriais ricos em álcalis. O investigador Glukhovsky foi o principal impulsionador destes estudos, alertando para o facto que os cimentos antigos foram desenvolvidos de forma similar e apresentavam elevada durabilidade [4].

2.2. Qual a viabilidade da ativação alcalina na construção?

A ativação alcalina de aluminossilicatos tem várias razões para existirem estudos a seu respeito, podendo estes aluminossilicatos ter origem natural como a argila ou industrial como as cinzas volantes. Estes materiais são ativados com soluções alcalinas contendo um pH bastante elevado, dando origem a um material com uma estrutura compacta, tal como um cimento [5].

Nas últimas três a quatro décadas a investigação acerca da ativação alcalina tem crescido em todos os cantos do mundo, contabilizando-se mais de 100 centros de investigação que estudam ou estudaram este tipo de material. Muitos dos centros de pesquisa apenas estudam materiais que podem vir a ser utilizados como percursos, tendo apresentado resultados no mínimo satisfatórios para a continuação

das investigações. Estes diferentes materiais estão relacionados com as matérias-primas existentes em cada local de investigação.

A classificação de material ativado alcalinamente é atribuída devido à aglutinação por reação de uma fonte de metal alcalino com um sólido de silicato.

Os aluminossilicatos podem ser ricos ou pobres em cálcio, como as escórias de alto-forno e as cinzas volantes, sendo que, geralmente, as escórias de alto-forno são ricas em cálcio e as cinzas volante pobres em cálcio. No entanto, há também cinzas volantes ricas em cálcio, com um teor de CaO superior a 10%.

Os materiais alcalinos podem incluir hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos ou óxidos, sendo uma qualquer substância solúvel onde seja possível misturar catiões de metais alcalinos, elevar o pH da mistura e acelerar a dissolução do precursor sólido [6].

A comunidade científica e da construção tem mostrado um vasto interesse no desenvolvimento, quer de argamassas, quer de betão alcalino. Com a evolução dos estudos nas últimas décadas muitas são as razões que levaram a tal interesse e entusiasmo, sendo elas:

- Boa resistência mecânica em idades jovens. Apenas com 20 horas de cura estes materiais podem chegar a valores de resistência comparados às argamassas e betões tradicionais, mas quando estes atingem cerca de 28 dias de cura [7].
- A sua produção tem um baixo número de emissões de dióxido de carbono e gasto de energia quando comparado ao do cimento Portland [8].
- A produção de cimentos alcalinos possibilita o escoamento de resíduos industriais como a cinza volante, proveniente da combustão do carvão em centrais termoelétricas e escórias de alto-forno. De outro modo, estes materiais acumular-se-iam em aterro, o que traria inconvenientes óbvios, quer ambientais quer paisagísticos [9].
- Os cimentos e betões alcalinos apresentam comportamentos similares e melhores do que os tradicionais, como, por exemplo, a boa resistência ao ataque de sulfatos, ao ataque de ácidos e apresentam uma menor percentagem de problemas de expansão. Mantêm boas propriedades quando sujeitos a elevadas temperaturas e podem mesmo atuar como imobilizadores de resíduos tóxicos e perigosos, inclusive de resíduos nucleares [10].

Assim, perante o exposto, parece promissor e razoável esperar que os materiais ativados alcalinamente possam ser utilizados na construção e substituir, se não no todo, em parte os materiais cimentícios convencionais, tendo em conta as suas boas características apresentadas.

2.3. Geopolímero

O termo geopolímero foi usado pela primeira vez em 1970 pelo cientista e engenheiro francês Joseph Davidovits. Geopolímeros, contudo e frequentemente, são classificados como um subconjunto dos materiais ativados alcalinamente. O processo de geopolimerização envolve uma reação química que se produz num meio altamente alcalino onde certos minerais como a sílica e a alumina irão reagir criando polímeros com ligações do tipo Si-O-Al-O [11].

O teor de cálcio dos materiais reagentes pode ser baixo e nesse caso dá-se origem à formação de estruturas zeolíticas, em vez das cadeias características dos hidratos de silicato de cálcio, e, subsequentemente, do gel principal.

A composição química dos geopolímeros é similar à dos zeólitos embora demonstre possuir uma microestrutura amorfa. Os zeólitos são um conjunto de aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos. A sua estrutura química é essencialmente constituída por tetraedros de sílica e alumina ligados entre si por iões de oxigénio. Os zeólitos encontram-se na natureza, por exemplo quando existe a deposição de cinzas vulcânicas em meio líquido com elevada alcalinidade ou quando há inundações de depósitos de cinzas vulcânicas por águas com elevada alcalinidade [12].

O ativador, normalmente, será um hidróxido ou silicato de metal alcalino. As cinzas volantes com baixo teor de cálcio e as argilas calcinadas são os precursores mais comuns utilizados na síntese do geopolímero.

A qualidade do geopolímero depende, essencialmente, da natureza do material de origem. Caso sejam produtos obtidos por calcinação, como por exemplo o metacaulino (caulino calcinado) ou cinzas volantes, o geopolímero possuirá boas características de resistência quando comparado com outro produto de origem não calcinado, com o caulino. O ativador (substância alcalina) pode ser simples ou composto. A diferença reside no facto de se utilizar um ativador constituído por uma única substância ou por várias [13].

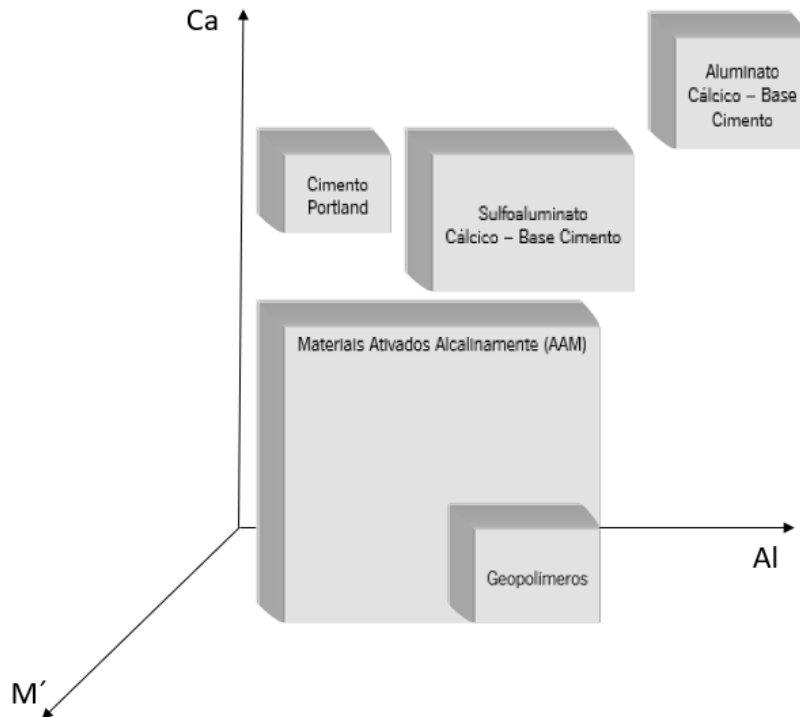


Fig. 2.1 - Classificação dos materiais ativados alcalinamente em comparação com o OPC e Sulfoaluminossilicatos [14]

A Fig. 2.1 acima apresentada faz a distinção entre os materiais ativados alcalinamente e o OPC, sendo possível verificar o aumento dos teores de alumínio e cálcio, sendo este um modo simplificado da química nos sistemas cimentícios, baseado principalmente em sistemas $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$. O objetivo deste gráfico é ilustrar a classificação dos materiais ativados alcalinamente e a sua posição em relação à dos sistemas de cimentação à base de OPC e de sulfoaluminatos [15].

2.3.1. Aplicações dos geopolímeros

Os geopolímeros podem ser utilizados de diversos modos e em diversos campos, que vão desde produtos compósitos resistentes ao calor e ao fogo, produtos cerâmicos, confinamentos de estruturas, materiais cerâmicos, etc. O seu campo de aplicação irá ser determinado em função da composição química do material de origem e do tipo de ativador utilizado. O geopolímero também pode ser utilizado como elemento de retenção de metais pesados [16].

2.3.2. Vantagens da utilização de geopolímeros

A utilização de geopolímeros pode trazer consigo a solução ou melhoria de diversos problemas, tais como:

- Utilização de matéria-prima abundante: é possível criar um geopolímero através do uso de uma vulgar pozolana ou através de produtos cuja composição contenha quantidades de sílica e alumina [17];
- Economia de energia e sustentabilidade ambiental: a produção de geopolímeros não requer grandes quantidades de energia. A energia que é necessária resume-se à energia para obter temperaturas de cerca de 600° C para a obtenção de certas pozolanas. As emissões de CO₂ para a atmosfera são igualmente insignificantes, quando comparado com as associadas à produção de cimento Portland [3];
- Processo de produção simples: baseia-se na mistura da pozolana com a solução alcalina. O processo de mistura assemelha-se à produção do betão convencional, que utiliza como ligante o cimento [2];
- Ganhos rápidos de resistência: estudos realizados indicam que os geopolímeros adquirem cerca de 70% da resistência à compressão decorridas apenas 4 horas [18];
- Excelente durabilidade: possuem uma resistência a ataques de ácidos significativamente superiores à resistência dos betões convencionais [10];
- Elevada resistência ao fogo: conseguem resistir a temperaturas de 1000 C a 1200°C sem perder características funcionais [19];
- Baixa condutividade térmica: A sua condutividade térmica varia entre valores de 0,24 a 0,3 w/m.k [20];
- Possuem excelente comportamento a ataques de sulfatos [10];
- Os geopolímeros têm um campo de aplicação bastante vasto que vai desde reforço estrutural, geotecnia, reabilitação, utilização em estruturas que estejam sujeitas a ataques de ácidos, etc [21].

2.4. Sustentabilidade da ativação alcalina de cinza volante

A sustentabilidade é um dos fatores que deve ser bem esclarecido quando se aborda o tema da ativação alcalina. A utilização das cinzas volantes como precursor faz com que um resíduo industrial seja reutilizado. O facto de a cinza volante poder substituir o cimento Portland apresenta uma grande vantagem, a nível de emissões de gases de efeito de estufa para a atmosfera, pois o processo de produção do clínquer que origina o cimento apresenta uma grande quantidade de emissões poluentes. Como a cinza volante é um subproduto a sua produção não apresenta libertação de CO₂ [3].

Da comparação entre a produção de cimento e cinzas volantes é possível afirmar que o cimento é muito mais poluente que as cinzas volantes. Porém, para realizar as misturas, tanto de pastas como de argamassas alcalinas, é necessário contabilizar as emissões do hidróxido de sódio e do silicato de sódio, que, geralmente, são utilizados no fabrico dos materiais ativados alcalinamente (MAA).

O parâmetro que pode, também, influenciar a produção de MAA é o preço associado. Os materiais utilizados como ativadores apresentam, geralmente, preços elevados, embora em utilizações e encomendas em grande escala esse preço possa vir a ser diminuído.

Na literatura disponível foi elaborada uma comparação entre argamassas à base de cimento e argamassas ativadas alcalinamente, onde os fatores a serem estudados estavam relacionados com a quantidade de CO₂ libertado, como também o seu preço de fabrico [22]. Os investigadores que realizaram o estudo, para contabilizar as emissões de CO₂ utilizaram como ferramenta de cálculo a *Foundation CO₂ Calculator*. A argamassa ativada alcalinamente à base de cinzas volantes produziu apenas 77% do CO₂ total da argamassa à base de cimento [22]. A maior parte das emissões geradas pela ativação alcalina são devidas aos ativadores utilizados, mas este facto, no futuro, pode ainda ser melhorado tendo em conta que novos ativadores menos poluentes podem ser descobertos [23]. A análise financeira mostrou que a solução à base de cimento é mais vantajosa que o MAA à base de cinzas volantes, com o custo médio da primeira em aproximadamente 90% da segunda. O preço dos ativadores representa um peso bastante significativo no custo total dos MAA[22].

Além disso, no global, os MAA são considerados materiais inovadores e com um teor baixo de carbono (CO₂), sendo que o uso em diferentes aplicações contribui para a sustentabilidade futura da indústria da construção [24].

2.5. Produção de cimento Portland e emissões de CO₂

Ao longo das últimas décadas o aquecimento global ter-se-á tornado um dos temas com maior relevância no mundo, sendo que as medidas para atenuar este efeito devem ser tomadas em todos os tipos de indústrias. A indústria da construção é uma das principais responsáveis pela libertação de CO₂ para a atmosfera, veja-se a comparação realizada pelo instituto de pesquisa britânico *Chatham House*, que revela que se a indústria da construção fosse um país seria o terceiro maior emissor de CO₂ do mundo [25].

O cimento Portland é um dos grandes responsáveis pela libertação do CO₂ para a atmosfera. Este é responsável por aproximadamente 8% das emissões mundiais de dióxido de carbono, conforme menciona o instituto de pesquisa britânico *Chatham House*.

A emissão progressiva de gases de efeito estufa, devido à rápida expansão industrial e a um aumento dramático no transporte público e individual, atingiram um nível alarmante e espera-se que se expandam ainda mais, a um ritmo mais rápido.

O processo de fabrico do cimento Portland sempre foi classificado na lista das principais fontes de emissão de dióxido de carbono entre as atividades industriais. A emissão de CO₂ é gerada principalmente por duas fontes, sendo a combustão de uma grande quantidade de combustíveis fósseis e a decomposição de CaCO₃ em CaO e CO₂ como principal fonte química de reação.

Entre 64-67% da composição do clínquer é óxido de cálcio e a restante quantidade corresponde à participação de óxidos de ferro e óxidos de alumínio. São produzidos cerca de 0,5 kg de CO₂ por cada quilograma de clínquer produzido. As emissões de CO₂ dependem da proporção de clínquer e cimento. Essa relação normalmente varia entre 0,5 e 0,95, onde, além disso, a quantidade de CO₂ gerada no processo varia com base na perda de matérias-primas (calcário) durante a iniciação do processo [26].

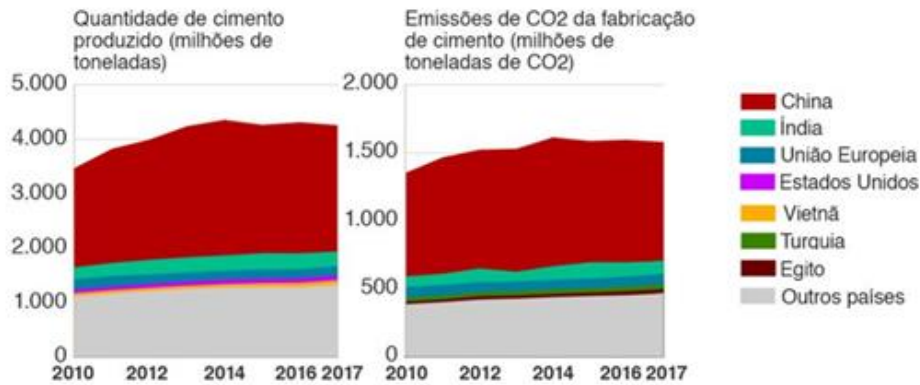


Fig. 2.2 – Principais países produtores de cimento e maiores emissores de CO₂ [27]

2.6. Ativação alcalina ao longo da história

Nas últimas três décadas houve um alto nível de discussão do ponto de vista histórico e de engenharia, em relação ao possível papel dos cimentos nas antigas construções egípcias e romanas, além da possibilidade da existência de cimentos com alto conteúdo alcalino possivelmente em alguns dos materiais usados nas primeiras civilizações na região do Médio-Oriente, como nas construções dos sírios e gregos, que precederam a chegada do Império Romano.

Davidovits promoveu a conexão entre "geopolímeros" e um possível papel na construção das pirâmides egípcias, com base em uma série de teorias detalhadas, nas quais sugere que os grandes blocos de construção que formam as pirâmides apresentam uma química semelhante à da ativação alcalina [14]. Uma análise mais detalhada de uma pedra piramidal não confirmou a presença de conteúdo alcalino ou de alumínio elevados, mas também não mostraram a presença de sílica amorfa ou outros componentes que poderiam ser consistentes na aglomeração de calcário. As pesquisas científicas e históricas até ao momento não foram capazes de produzir evidências totalmente confiáveis, a favor dessa teoria ou refutá-la completamente, o que significa que essa discussão precisa do apoio de relatórios sobre o estado da arte nessa área.

Também houve um debate importante sobre as possíveis conexões entre os betões romanos antigos e os sistemas modernos ativados alcalinamente. Os betões romanos são muito diferentes em termos de composição, operação e durabilidade, baseados na ativação de materiais pozolânicos [28].

As cinzas vulcânicas utilizadas nesses betões geralmente incluem conteúdo alcalino significativo, e os produtos finais do betão, quando examinados após 2000 anos de serviço, frequentemente

apresentavam evidências da presença de zeólitos. Sabe-se que esse zeólito está presente nas cinzas vulcânicas [29]. Um estudo exaustivo em argamassas romanas com pozolana não ativada revelou a presença de altas concentrações de analcime, indicando que é possível que o meio alcalino no interior dos betões tenha levado à formação de zeólitos adicionais, como ocorre quando as cinzas vulcânicas são expostas a condições geológicas alcalinas, embora também seja verdade que certas dificuldades foram encontradas devido à separação com alguma precisão dos materiais que reagiram e dos que não reagiram [30].

O interesse existente na comparação com o betão romano e a relevância da discussão aqui apresentada deriva principalmente dos argumentos relacionados com a durabilidade e as propriedades resistentes. Por um período de 2000 anos esses betões permaneceram em serviço em ambientes agressivos, como submersos na água do mar, enquanto outros, incluindo o Panteão de Roma, resistiram à atividade sísmica. A partir da mesma forma, estruturas de engenharia hidráulica, estradas baseadas em betão, pisos multicamadas, abóbadas e cúpulas mantidas até hoje são casos interessantes de estudo de estruturas com elevada longevidade. Embora, também, esteja claro que algumas estruturas romanas de betão se degradaram ao longo dos séculos, é verdade que todas aquelas que permanecem intactas nos fornecem importantes ensinamentos em termos de diferentes materiais de construção [30].

É possível tirar conclusões relacionadas à durabilidade dos cimentos modernos a partir da análise de certos materiais antigos, podendo estabelecer, favoravelmente, que a durabilidade desses materiais se baseia principalmente na química inerente aos aluminossilicatos.

2.7. Aplicações de cimento alcalino

Desde a descoberta de cimentos e betões ativados alcalinamente em 1958, eles foram produzidos e utilizados em uma variedade de projetos de construção na antiga União Soviética, China e outros países. Muita experiência foi entretanto adquirida com o projeto, produção e aplicações nos últimos 40 anos, o que é valioso para o desenvolvimento e aplicações desses materiais ativados alcalinamente.

Durante os anos 1999-2000, um grupo de cientistas na Ucrânia inspecionou várias estruturas de betão construídas com cimento ativado alcalinamente, entre as quais diferentes construções, como valas e aterros ferroviários construídos em 1982, edifícios residenciais construídos em 1960, betões e construções fabricadas durante o período 1999-2000 e pavimentos especiais de betão para camiões pesados (50-60 toneladas) construídos em 1984. Em todos esses casos, o tipo de material utilizado

ainda está em bom funcionamento e excede o desempenho do betão de cimento Portland usado na mesma altura. Foram realizados testes de desempenho e exame da microestrutura desses materiais, que indicaram que as propriedades do betão dependem das matérias-primas utilizadas, das condições de serviço e da idade [31].

A notoriedade dos novos cimentos ativados alcalinamente é deveras interessante tendo em conta que ao existir uma comparação entre a resistência deste cimento com o cimento tradicional verifica-se, não apenas uma maior resistência mecânica, mas também uma excelente aderência às armaduras de aço e, também, uma melhor estabilidade dimensional [32].

Além disso, produtos com diferentes graus de resistência podem ser fabricados modificando apenas as características do ativador alcalino utilizado. Os ativadores, que incluem certas quantidades de sílica solúvel, são adequados para acelerar a reação das cinzas volantes e podem até estipular a formação de um produto final mais polimerizado, com menos poros e maior resistência mecânica [21].

2.8. Química de soluções de ativação alcalina

As diferentes soluções alcalinas utilizadas para a preparação das novas argamassas geopoliméricas podem apresentar na sua constituição alguns grupos ativados separadamente. Com diferentes grupos de ativadores é possível realizar estudos em que sendo o precursor (sólido) o mesmo, venha a ter características diferentes [33].

Por norma, os ativadores utilizados para cimentos e betões alcalinos são os sais alcalinos ou hidróxidos alcalinos. Os ativadores foram separados em seis grupos distintos por Glukhovsky [34], como se pode verificar seguidamente:

1. Alcalis cáusticos, MOH ;
2. Sais ácidos fracos, M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF ;
3. Silicatos, $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$;
4. Aluminatos, $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$;
5. Aluminossilicatos, $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6) \text{SiO}_2$;
6. Sais ácidos fortes: M_2SO_4 .

Entre todos os ativadores, os que estão mais disponíveis são o NaOH, Na₂CO₃, Na₂O.nSiO₂ e Na₂SO₄. Alguns compostos de potássio têm sido utilizados em estudos de laboratório. No entanto, as suas aplicações são muito limitadas devido à sua disponibilidade e custo. Por outro lado, as propriedades dos compostos de sódio são muito semelhantes às do potássio.

2.8.1. Hidróxido de sódio

Os hidróxidos de metais alcalinos mais comumente usados como ativadores na síntese de geopolímeros são os de sódio ou de potássio. Até à data existem poucos estudos onde se misturam hidróxidos de sódio e de potássio, não sendo assim possível tirar conclusões a esse respeito [35].

Nesta dissertação estudaremos a utilização de hidróxido de sódio e silicato de sódio como ativadores dos diferentes aluminossilicatos (cinzas volantes).

O hidróxido de sódio é um dos compostos mais importantes da indústria química, compartilhando essa posição com o carbonato de sódio e o ácido sulfúrico. Pode-se verificar que quase todos os produtos tem na sua composição um destes três produtos químicos.

2.8.2. Produção e problemática do hidróxido de sódio

O hidróxido de sódio é produzido predominantemente através do processo cloralcalino. Este processo implica a produção de gases de efeito de estufa (devido à utilização de energia) e emissões de outros componentes como, por exemplo, o mercúrio.

O principal gasto energético no processo de produção do hidróxido de sódio ocorre na célula eletrolítica, que possui alta necessidade de energia elétrica, apesar de ser extremamente eficiente quando uma célula de membrana é utilizada.

Ao longo do tempo as propriedades termodinâmicas das soluções de hidróxido de sódio foram analisadas e modeladas em detalhe.

O hidróxido de sódio é utilizado como um ativador comum para geopolímeros e como um acelerador no processo de hidratação do cimento alcalino, devido ao seu baixo custo e, principalmente, à sua baixa viscosidade. O NaOH tem uma natureza altamente corrosiva o que, para a produção em grande escala de geopolímeros, obrigaria a ter equipamento especializado [35].

O uso de ativadores de hidróxido de sódio em geopolímeros leva à formação de estruturas zeolíticas, em particular após períodos prolongados de cura em condições húmidas ou mesmo após um curto período a alta temperatura [19]. Existem investigações sobre se esse fenómeno estará ligado a alguma mudança no comportamento dos materiais, uma vez que uma certa correlação foi observada entre a formação de zeólitos e a diminuição da resistência.

No entanto, ainda não está claro se isso é especificamente um efeito casual (ou seja, que a formação de zeólito leva a uma perda de desempenho) ou se é um fator, ou combinação de fatores, que causa essa perda de desempenho. A eflorescência (formação de cristais brancos de carbonato de sódio ou bicarbonato) também é um problema conhecido em materiais alcalinos ativados com altas concentrações de soluções de NaOH, onde o excesso de álcalis reage com o CO₂ atmosférico. Esse fenómeno é desagradável, mas nem sempre prejudicial à integridade estrutural do material [35].

2.8.3. Silicatos alcalinos

O silicato de sódio foi descoberto por Van Helmont em 1640, quando ele combinou sílica com um excesso de álcalis e obteve um líquido. Mais tarde, Johann Nepomuk Fuchs redescobriu este produto em 1818, durante as suas experiências. Neste caso, ele dissolveu sílica em potássio cáustico, observando que as propriedades do produto que obteve eram muito semelhantes às do vidro em uma solução, então ele chamou ao produto obtido "vidro solúvel" ou vidro de água. O fabrico de silicatos solúveis data de 1864, quando foi introduzido pela primeira vez pela empresa *Philadelphia Quartz*. Naquela época, o silicato de sódio era usado principalmente para fabrico de sabão.

O silicato de sódio é um composto com a fórmula Na₂O.nSiO₂. O número n pode ser qualquer número. Os silicatos de sódio com valores diferentes no número n podem ter propriedades diferentes com aplicações industriais altamente diversificadas. Geralmente, os silicatos de sódio utilizados na ativação alcalina têm um valor de n entre 1,6 a 3,85.

2.8.4. Produção e problemática do silicato de sódio

O silicato de sódio é um composto químico inorgânico produzido a partir da combinação, em proporções variadas, de areias de sílica (SiO_2) de alta pureza e carbonato de sódio (Na_2CO_3). A fusão destes materiais a temperaturas acima de 1000°C resulta em silicato de sódio em pedra ($\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{SiO}_2$) na forma de um cristal amorfo. Este silicato sólido é, então, dissolvido em água para obter o silicato solúvel ou líquido, usado em diversas aplicações industriais.

Os silicatos de sódio são sintetizados através de dois métodos possíveis de produção: processo seco e húmido. As matérias-primas utilizadas no processo a seco são cinza de soda e óxido de silício, enquanto a soda cáustica e a sílica são os materiais essenciais utilizados no processo húmido.

Processo seco:

- O óxido de silício é combinado em um recipiente de fusão que se encontra a aproximadamente 1000°C . Em seguida, a combinação é misturada com carbonato de sódio em um recipiente sob pressão de aquecimento;
- A aparência externa deste produto é uma forma semissólida semelhante a um vidro. Neste ponto, uma quantidade adequada de água é adicionada ao recipiente de aquecimento até à dissolução;
- Esta solução é enviada para um tanque de sedimentação para precipitar a maioria das impurezas. É então transferido para um tanque de filtro para filtragem fina. Em seguida, passa por um processo de branqueamento para clarificar a solução, transformando-a na concentração estipulada.

Processo húmido:

O processo é muito semelhante ao processo seco, exceto no primeiro passo em que as matérias-primas (sílica e soda cáustica) são colocadas diretamente em um vaso de pressão, que é aquecido para conduzir uma reação química e formar uma dissolução. Naturalmente, o recipiente construído no processo húmido não é exatamente o mesmo que no processo seco, mas qualquer processo subsequente é semelhante ao processo seco.

Independentemente do tipo de processo utilizado para a produção de silicato de sódio, esse processo industrial é considerado altamente poluente devido, principalmente, às emissões de gases de efeito de estufa que são realizadas ao longo do processo de produção, a partir da energia consumida, bem como associadas ao transporte.

As soluções de silicato estão entre as mais utilizadas na ativação alcalina de aluminossilicatos (escórias, cinzas volantes e metacaulino). A disponibilidade de sílica solúvel é importante nesses sistemas, pois afeta a trabalhabilidade, o ajuste e o desenvolvimento de forças mecânicas, modificando tanto a composição dos géis quanto a microestrutura do material formado.

A Tabela 2.1 ilustra as propriedades físicas e termodinâmicas do silicato de sódio. Comercialmente, os silicatos de sódio líquidos são geralmente produzidos com uma razão de massa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ variando de 1,60 a 3,85, o que significa que não há composição definida. Isso faz com que a estrutura e as propriedades desses silicatos vítreos líquidos variem. No entanto, existem certas composições químicas sob as quais um silicato solúvel pode ser definido.

Tabela 2.1 – Propriedades físicas e termodinâmicas do silicato de sódio

Fórmula	Densidade (g/cm ³)	Ponto de fusão (°C)	Calor de formação ΔH (Kcal/g.mol)	Energia libertada ΔG (Kcal/g.mol)	Entropia S
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$	2,614	1089	-359,8	-338	29
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	2,5	874	-576,1	-541,2	39,4
$\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$	-	-	151,8-28,3n	142,6-195,6n	18+11n
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,75	72,2	-722	-631,5	77
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,81	62,9	-792,6	-688,2	87
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,65	47,9	-1005,1	-803,3	107

Em química, um silicato é um membro de uma família de aniões, sendo constituído por silício e oxigénio, (Si_xO_y), um ou mais metais e possivelmente hidrogénio. O termo é usado, também, em referência à sílica ou a um dos ácidos siliciosos.

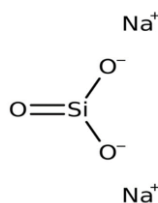


Fig. 2.3 – Estrutura molecular do silicato.

As maiores informações estruturais sobre a estrutura aniônica das soluções de silicato tornaram-se disponíveis apenas com o desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos e técnicas como

ressonância magnética nuclear (RMN), cromatografia, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e espectroscopia. Apesar desses importantes avanços nas técnicas de análise, as relações entre estrutura, propriedades e espécies de silicatos ainda não são totalmente compreendidas, porque as espécies de silicatos em solução são muito variáveis.

Após realizar uma análise de uma solução de silicato de sódio por ressonância magnética nuclear, foram determinados sete tipos de unidades estruturais, podendo ser classificados como: Q_0 , Q_1 , Q_{2cy-3} , Q_2 , Q_{3cy-3} , Q_3 e Q_4 ; onde os índices de Q representam o número de ligações existentes entre o átomo de Si e o átomo de Si vizinho via ligações Si-O-Si. Q_{2cy-3} e Q_{3cy-3} correspondem a unidades estruturais de SiO_4 ramificadas (anéis de 6 membros). As mudanças químicas das unidades Q_0 a Q_4 correspondem a um intervalo entre -70 a -110 ppm, onde indicam que cada átomo de silício é sempre coordenado por quatro átomos de oxigênio [36].

Os fatores mais relevantes aquando da utilização deste tipo de ativador são a concentração de sílica e a razão molar. Uma solução que contenha baixa concentração molar (1) é composta principalmente de monómeros (SiO_4^{4-}) e dímeros ($Si_2O_5^{2-}$), enquanto que uma solução com uma alta razão molar (3,3/1) apresenta uma proporção maior de espécies poliméricas [37].

O valor de pH da solução depende de sua razão molar. Quando o valor do pH é inferior a 10 a solução começa a gelificar. Esse efeito pode ser contrariado com um controlo da razão SiO_2/R_2O ou então adicionando álcalis (NaOH) que irão aumentar o valor do pH da solução.

O grau de polimerização tem um efeito triplo na cinética da reação e na natureza dos géis inicialmente formados (especialmente na formação de um gel N-A-S-H como resultado da ativação de cinzas volantes). A presença de monómeros e em menor extensão de dímeros (isto é, mal polimerizados) reduz o tempo necessário para o gel começar a precipitar. Entretanto, um aumento na quantidade de sílica acelera a precipitação do gel, que é mais instável nessas condições. Finalmente, a presença de trímeros cíclicos induz a formação de géis que são inicialmente mais estáveis, mas podem retardar o progresso da reação. Consequentemente, o valor ideal para a ativação alcalina de aluminossilicatos é de cerca de 1 a 1,5 [38].

2.9. Formação dos géis N-A-S-H

Recentemente alguns investigadores avançaram com o modelo de Glukhovsky para conseguirem explicar a formação de um geopolímero. Esta otimização do modelo passa por duas fases

fundamentais, que são a nucleação que, através da dissolução dos aluminatos, dá origem a espécies iônicas complexas e o crescimento, fenómeno que ocorre quando o núcleo obtém um tamanho crítico e o cristal começa a crescer.

O resultado final é uma matriz amorfa com propriedades de cimento, cujo principal componente é um gel de aluminossilicato de sódio hidratado, N-A-S-H [39]. O alumínio desempenha um papel primário na formação do gel de aluminossilicato de sódio hidratado (N-A-S-H), particularmente nas fases iniciais da reação, pois, como elo entre o tetraedro de silício, inicia as reações de condensação. A Fig. 2.4 ilustra a evolução do gel N-A-S-H nos seus dois estados de precipitação até ao seu estado de crescimento final.

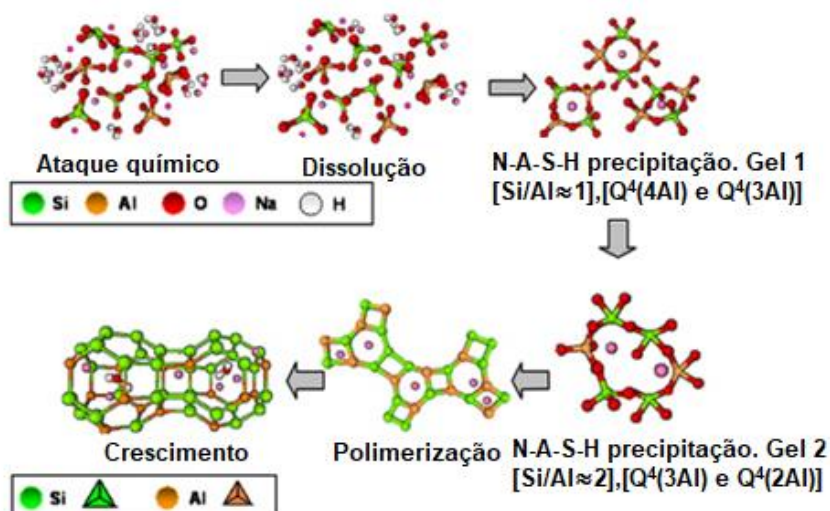


Fig. 2.4 - Ciclo de formação dos géis N-A-S-H, no procedimento de ativação alcalina [15]

O gel N-A-S-H é obtido através de uma série de fases, que se inicia com a fonte de aluminossilicato, que ao entrar em contato com a solução alcalina se dissolve em diversas espécies, de SiO_2 e de Al_2O_3 , principalmente monómeros. Estes monómeros interagem para formar dímeros, que por sua vez reagem com outros monómeros para formar trímeros, tetrámeros e assim por diante.

Quando a solução atinge uma saturação de gel de aluminossilicato, o gel de N-A-S-H precipita. Este gel é inicialmente rico em alumínio [33].

O alumínio reativo dissolve-se mais rapidamente do que o silício devido às ligações Al-O serem mais fracas do que as ligações Si-O. À medida que a reação progride, mais grupos de Si-O na fonte original de aluminossilicatos dissolvem-se, aumentando a concentração de silício no meio reacional e sua

proporção no gel N-A-S-H. Esta reorganização estrutural determina a composição final do geopolímero, bem como a microestrutura e distribuição dos poros no material, que é determinante no desenvolvimento de muitas propriedades físicas e mecânicas do compósito resultante [39].

É importante destacar que, neste último modelo, o gel de N-A-S-H é formado caso se tenha sódio na ativação, pois, caso contrário, por exemplo, ao se ter potássio, forma-se um gel de K-A-S-H. Assim, o gel formado é do tipo M-A-S-H, onde M representa o catião de metal alcalino utilizado na ativação. O efeito de uma sílica altamente polimerizada na formação do gel N-A-S-H poderá afetar a cinética da reação, causando um atraso na mesma e a cristalização de zeólitos. A Fig. 2.5 ilustra a estrutura final no gel N-A-S-H, bem como dos seus componentes .

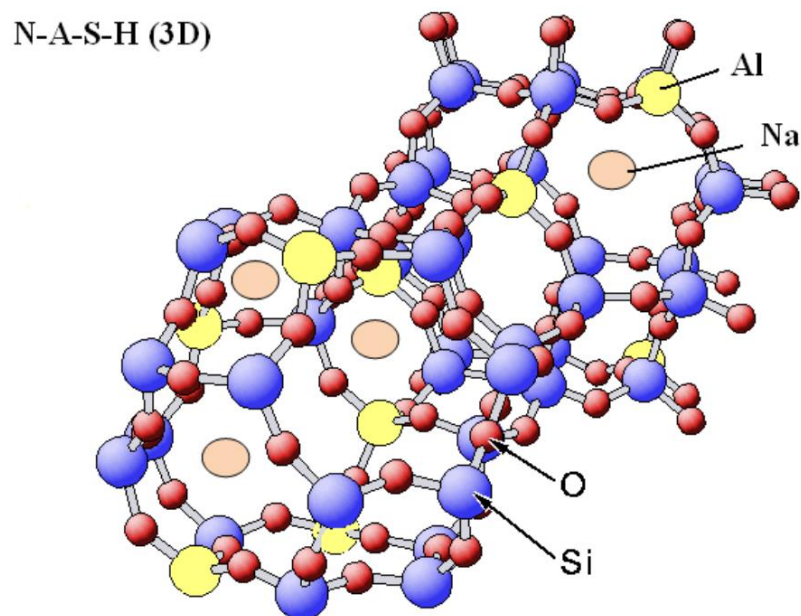


Fig. 2.5- Modelo 3D da estrutura do gel N-A-S-H [15]

2.10. Mecanismos de reação

O conhecimento acerca da utilização de materiais ricos em sílica e alumínio é menor do que quando se utilizam escórias granuladas de alto-forno moídas, pois, estes tipos de materiais fazem parte de estudos mais recentes. Glukhovsky propôs um método para estudar as reações de ativação alcalina. O seu método baseia-se em três passos: estágio de destruição-coagulação; coagulação por condensação e condensação-cristalização [1].

No primeiro estágio a reação começa quando os íons de OH⁻ do ativador alcalino rompem as ligações Si-O-Si. Os íons redistribuem a sua densidade de elétrons em torno dos átomos de silício, o que enfraquece as ligações Si-O-Si, tornando-os mais propensos a romper. Esses ataques causam a existência de espécies como silanóis (Si-OH) e silatos (Si-O⁻). A presença do cátion alcalino neutraliza a carga negativa resultante, enquanto que a formação da ligação (Si-O-Na⁺) dificulta a reversão para os silicatos.

No segundo estágio, a acumulação de espécies iônicas favorece o contacto entre os produtos desagregados e inicia a policondensação, dando origem a estruturas coaguladas. Os monómeros de sílica interagem para formar dímeros (que formam ligações Si-O-Si) que, por sua vez, reagem com outros monómeros para construir polímeros. Este estágio é catalisado por íons OH⁻. Os grupos formados como resultado da polimerização do ácido de sílica começam a crescer em todas as direções, causando a geração de colóides. Os aluminatos também participam da polimerização, substituindo isomorficamente o tetraedro de silício. Enquanto o metal alcalino catalisa a reação no primeiro estágio, no segundo ele atua como um componente estrutural.

Por último, no terceiro estágio, verifica-se a cristalização por condensação. A presença de partículas na fase sólida inicial promove a precipitação do produto da reação. A composição desses produtos depende da composição, da mineralogia e da química das matérias-primas, do ativador alcalino utilizado e das condições de cura.

No entanto, os mecanismos envolvidos na ativação alcalina das cinzas volantes geralmente estão em conformidade com as etapas descritas acima. Palomo e mais investigadores propuseram um modelo para descrever a ativação alcalina de cinzas volantes com base na síntese de zeólitos [37]. Nesse modelo, o processo consiste em duas etapas, a nucleação, com a dissolução dos aluminatos presentes nas cinzas e a formação, por polimerização, de espécies iônicas complexas, que abrangeriam os dois primeiros estágios propostos por Glukhovsky, e o crescimento, quando os núcleos atingem um tamanho crítico e o cristal começa a crescer. Esta etapa é experimental. O resultado da ativação alcalina da cinza volante é uma matriz amorfa com propriedades de cimentação cujo componente principal é um gel de aluminossilicato conhecido como gel N-A-S-H ou "precursor zeolítico". Hipoteticamente, este gel pode eventualmente se tornar um zeólito.

Esse modelo foi posteriormente atualizado. De acordo com o novo modelo, a formação do gel N-A-S-H inclui uma série de etapas. Quando a fonte de aluminossilicato entra em contato com a solução alcalina,

ela dissolve-se em várias espécies, principalmente em monómeros de sílica e alumina. Esses monómeros interagem para formar dímeros, que por sua vez reagem com outros monómeros para formar trímeros, tetrâmeros e assim por diante. Quando a solução atinge a saturação de um gel de aluminossilicato, o gel N-A-S-H precipita. Este gel é inicialmente rico em Al (chamado gel 1, um intermediário de reação metaestável) [9]. Sua formação pode ser explicada pelo alto teor de íons Al_3^+ no meio alcalino nos estágios iniciais da reação, uma vez que o alumínio reativo se dissolve mais rapidamente que o silício porque as ligações Al-O são mais fracas que as ligações Si-O. À medida que a reação progride, mais grupos Si-O se dissolvem da fonte original de aluminossilicato, aumentando a concentração de silício no meio de reação e a sua proporção no meio do gel N-A-S-H [9].

2.11. Outros ativadores

Um facto importante, que merece ser salientado é que a mistura de diferentes ativadores alcalinos tem efeitos positivos no desenvolvimento das resistências mecânicas. A combinação de silicato de sódio com hidróxido de sódio, verificaram-se materiais com um bom compromisso entre as resistências mecânicas e o custo de produção[40] [41].

Além disso, existem fontes alternativas de ativadores que podem oferecer vantagens em termos de preço ou impacto ambiental, como por exemplo a sílica de fumo quimicamente modificada combinada com NaOH como ativador alcalino [42]. Este estudo comprovou que a produção destes materiais ativados alcalinamente tem altos rendimentos, onde uma estrutura muito mais densa do gel pode ser identificada e também origina resistências mecânicas mais altas, quando comparadas com um silicato de sódio comercial [42].

Bernal também identificou aumentos nas resistências mecânicas quando foram utilizados sistemas de escória e metacaulino ativados por álcalis com sílica de fumo modificada quimicamente. Outras fontes alternativas de silício, como as cinzas de casca de arroz e a nano-sílica também foram avaliadas como fontes de sílica substituta nesses ativadores alternativos [43]. Estas fontes alternativas proporcionaram resultados semelhantes à utilização de hidróxido de sódio e silicato de sódio como ativadores.

2.12. Cinzas volantes

Minerais de aluminossilicatos sintéticos, como cinzas volantes de carvão, também podem ser usados como matérias-primas para a polimerização. Recentemente, inúmeras pesquisas e desenvolvimentos concentraram-se em cinzas volantes, devido ao seu baixo custo e elevada disponibilidade. Contudo, a

natureza das cinzas volantes, bem como as suas composições químicas e mineralógicas, influenciam o comportamento final dos geopolímeros obtidos. Como nos sistemas de escória ativada alcalinamente, a influência do ativador é uma variável que deve ser levada em consideração [44].

2.12.1. Cinzas volantes: produção e características

As cinzas volantes são o resultado da queima de carvão em centrais termoelétricas e que foi sujeito a altas temperaturas e pressões. A designação de volantes ("que voam") resulta da leveza das partículas, as quais, na ausência de dispositivos de filtragem, seriam arrastadas pelos gases para a atmosfera como fumo.

A sua obtenção é feita pela precipitação eletrostática, ou captação mecânica em filtros de saco ou dispositivos semelhantes, das poeiras contidas no fumo produzido pela queima de combustível nas centrais termoelétricas a carvão. O procedimento para a sua obtenção é ilustrado na Fig. 2.6.

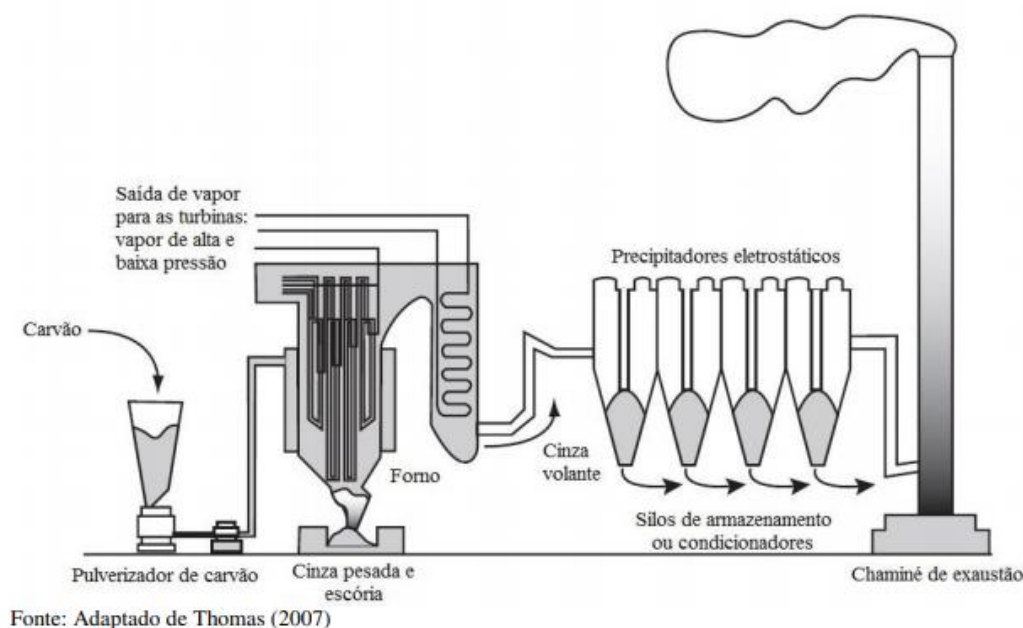


Fig. 2.6 Esquema ilustrativo da produção da cinza volante.

As cinzas volantes são um pó mineral fino, em grande parte constituído por pequenas partículas esféricas com dimensões que variam entre 0,5 μm e 100 μm , que resulta da fusão e calcinação das impurezas minerais incombustíveis contidas no carvão que foi queimado.

Os grãos de cinza são sólidos amorfos, ganham a sua estrutura tendencialmente esférica por solidificarem em suspensão no fluxo gasoso resultante da queima. Dado que estas cinzas apresentam

propriedades pozolânicas, são em geral valorizadas pela sua utilização como aditivo em argamassas e betões, sendo por essa razão as pozolanas artificiais mais comuns.

Dada a sua origem nas impurezas minerais contidas no carvão, as cinzas são maioritariamente constituídas por dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3), sendo por isso uma interessante fonte de alumínio e silício para geopolímeros. Exibem, também, atividade pozolânica, reagindo à temperatura normal e em presença de água com o hidróxido de cálcio e com álcalis para formar hidratos de silicato de cálcio, compostos com capacidade de presa, o que demonstra que atuam como ligante, permitindo substituir cimento em betões e argamassas.

A composição e a atividade pozolânica das cinzas volantes faz com que seja possível que sejam classificadas através da norma ASTM C618. A sua classificação faz-se em duas categorias, cinzas volantes de classe F e cinzas volantes de classe C. A principal diferença entre as duas classes passa pelo teor de cálcio, sílica, alumina e ferro existente na sua composição. As cinzas volantes consistem principalmente em fases vítreas e em proporções menores (entre 5-50%) por compostos cristalinos, como quartzo (5-13%), mulita (8-14%), magnetita (3-10%), sulfato de cálcio e sulfatos alcalinos [45]. A técnica de difração de raios X é muito útil na identificação dos componentes cristalizados nas cinzas volantes. A densidade média de cinzas volantes sem retificação varia entre 1900-2800 kg/m^3 .

O armazenamento a seco tem a principal vantagem de que as propriedades físico-químicas das cinzas permanecerem inalteradas, o que constitui uma reserva para uso futuro. O armazenamento a seco requer algumas medidas especiais para evitar os problemas associados à lixiviação de cinzas volantes, ou seja, a libertação de elementos metálicos para o meio ambiente, em geral, e, principalmente, para a contaminação das águas subterrâneas.

2.13. Metacaulino

O caulino é uma argila constituída essencialmente por caulinite, estruturada por justaposição de duas lâminas – tetraédrica de silício e octaédrica de alumínio ou magnésio – que só podem ser eliminadas com temperaturas acima de 500°C [46].

A desidroxilação (perda dos hidroxilos OH que se agrupam dois a dois libertando uma molécula de água e deixando no seu lugar um oxigénio) realiza-se quando o caulino é aquecido entre 500 C e 900 C durante algum tempo, dependendo do tipo de caulino utilizado. Estes parâmetros devem ser cumpridos porque, de 450°C a 500°C a reação é reversível devido ao défice de coordenação do alumínio, ou seja,

se juntarmos água ao produto consegue-se obter de novo a hidratação do caulino. Acima dos 900 C torna-se uma reação irreversível, iniciando-se as fases de cristalização a alta temperatura que modificam de maneira significativa o carácter amorfo do material e, logo, o seu potencial de combinação química [46].

A reação da modificação da caulinite, através da desidroxilação para metacaulino, verifica-se com a mudança da fórmula do caulino $Al_2O_3SiO_2 \cdot 2H_2O$, para a forma $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$ do metacaulino.

Após ser desoxidado, o caulino adquire uma estrutura amorfa e um potencial de reatividade elevado, tanto maior quanto menor for a percentagem de alumínio. Este material pozolânico, com pouco ou mesmo nenhum valor cimentício, apresenta propriedades aglomerantes quando moído finamente e na presença de humidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio a temperaturas ambientes com intenção de obter constituintes com propriedades idênticas às do cimento, nomeadamente silicatos de cálcio hidratados.

Palomo [37] concluiu que num ambiente altamente alcalino, a ativação alcalina do metacaulino na presença de hidróxido de cálcio conduz à formação de um aluminossilicato de sódio amorfo, com características idênticas ao gel geopolimérico [10].

O metacaulino ativado dá origem a uma matriz bastante homogênea, um gel com baixa relação Si/Al e um elevado grau de zeolitização [7].

2.14. Propriedade de argamassas alcalinas

Os MAA apresentam algumas características vantajosas em relação aos cimentos convencionais. Os MAA obtêm uma resistência mecânica mais elevada e mais rápida, têm boa resistência a ataques químicos e baixa temperatura de hidratação. Porém, estes cimentos alcalinos também têm alguns inconvenientes como a alta taxa de retração durante a secagem, um problema que está a tentar ser explicado e corrigido através de estudos mais aprofundados [2].

2.14.1. Resistência mecânica

Nem todos os cimentos tradicionais apresentam boas características mecânicas em idades iniciais, ao contrário dos cimentos ativados alcalinamente.

Fernández-Jiménez e Palomo [21] demonstraram que os betões de cinzas volantes ativados alcalinamente desenvolvem resistências à compressão apreciáveis, em idades iniciais muito precoces, em comparação com um betão convencional de cimento Portland. Os resultados destes betões passadas 24 horas aproximaram-se dos 45 MPa [21]. Outro fato digno de nota é que a resistência continua a aumentar ao longo do tempo, embora de maneira mais gradual. Quando a solução utilizada contém sílica solúvel a partir da utilização de silicato de sódio, é obtida uma clara melhoria no desenvolvimento das referidas resistências mecânicas.

2.14.2. Comportamento reológico

Segundo os investigadores Qing-Hua e Sarkar [47] o comportamento reológico dos cimentos ativados alcalinamente é bastante mais complexo do que o dos cimentos tradicionais. Estes autores estabeleceram que as pastas quando ativadas com silício têm um comportamento tixotrópico, assim como as pastas de cimento Portland. Estes autores indicaram que os grãos do material formam flocos, quando estes entram em contato com a solução alcalina e por vezes partem, quando uma força maior que a força de interação entre os flocos é aplicada, de modo que a pasta comece a fluir.

Os investigadores Stryczek e Gonet [48] conduziram um estudo preliminar sobre o comportamento reológico de pastas de escórias ativadas alcalinamente com carbonato de sódio. Esse estudo serviu de base, posteriormente, nos últimos anos, a várias investigações que pretendem explicar o modelo reológico ao qual as pastas e argamassas de escória ativada alcalinamente se ajustam usando ativadores de natureza diferente (NaOH, Na₂CO₃ ou silicatos de sódio), diferentes concentrações e diferentes módulos de SiO₂/Na₂O. Através destes estudos, verificou-se que as pastas ativadas com NaOH obedecem ao modelo de Bingham; enquanto os preparados com a solução de silício se encaixam melhor no modelo de Herschel-Bulkley [49][50].

Os estudos reológicos realizados em sistemas de cinzas volantes ativadas alcalinamente, até ao momento, quase não existem, portanto é difícil encontrar informação sobre os possíveis modelos reológicos que esses sistemas podem adotar, bem como o efeito que o uso de diferentes reologias pode ter nos ativadores, diferentes concentrações ou temperaturas [50].

2.14.1. Durabilidade de cimentos alcalinos

A durabilidade é uma das propriedades mais desejadas e mais importantes do betão e das argamassas. O betão é geralmente definido como um material intrinsecamente durável. No entanto, é suscetível a

ataques em várias exposições diferentes, a menos que certas precauções sejam tomadas. Em geral, os betões ativados alcalinamente exibem melhor resistência à penetração de agentes agressivos que provocam a corrosão das armaduras, melhor durabilidade contra agentes ácidos, melhor comportamento ao gelo-degelo, melhor resistência a altas temperaturas, etc. No entanto, existem algumas desvantagens em relação aos betões de cimento Portland, dentre as quais vale destacar uma maior retração e formação de microfissuras ou maior formação de eflorescência.

Atualmente, existe um grupo pertencente ao RILEM ("Teste de durabilidade de materiais ativados por álcalis - Comitê Técnico 247-DTA") liderado pelo Prof. John L. Provis, onde se pretende fazer um estudo sobre os diferentes testes de durabilidade, aos quais, os materiais ativados alcalinamente podem passar, a fim de estabelecer padrões específicos para esses materiais. Até agora, os testes de durabilidade realizados em betões e argamassas ativadas alcalinamente eram aplicados com diferentes padrões dos aplicados aos cimentos Portland padronizados. Muitos desses testes nesses materiais alternativos ao cimento Portland tiveram um desempenho melhor, mas também é verdade que muitos desses padrões não são adequados para uso em materiais alcalinos, principalmente devido à composição química diferente entre os sistemas de base de cimento Portland e sistemas de aluminossilicato alcalino ativado.

Quando se fala sobre a durabilidade de pastas e de argamassas de materiais ativados alcalinamente é importante distinguir os tipos que podem afetar a durabilidade, assim como a durabilidade química, a durabilidade devido aos mecanismos de transporte e a durabilidade de natureza física. Alguns destes tipos de afetação da durabilidade são mais discutidos do que outros, porque são pontos críticos relacionados com certas áreas de ativação alcalina, ou, por vezes, simplesmente porque as informações sobre alguns tipos de ataques nesses materiais ativados são limitadas, como a corrosão induzida biologicamente.

2.14.2. Durabilidade química

O material aglutinante pode entrar em contato com uma ampla gama de soluções aquosas agressivas. Os íões sulfato presentes nas águas subterrâneas ou nos solos ao redor da estrutura de betão ou argamassa podem representar uma ameaça à durabilidade do material a longo prazo. As reações por ataques de sulfato podem levar à deterioração da estrutura dos materiais alcalinos.

Os materiais com baixo teor de cálcio (cinzas volantes) apresentam bom comportamento contra o ataque de sulfatos, principalmente o ataque da dissolução de Na_2SO_4 . Palomo e outros investigadores [51] submeteram provetes de pasta com $10 \times 10 \times 60 \text{ mm}^3$ de metacaulino ativado alcalinamente a uma solução de Na_2SO_4 por 270 dias. Verificou-se uma flutuação da resistência mecânica em idades mais precoces, mas posteriormente a resistência mecânica estabilizou. Além disso, nenhuma alteração significativa na estrutura foi encontrada por espectroscopia de infravermelhos após o teste. Fernández-Jiménez e a restante equipa [37] observaram um comportamento semelhante quando amostras de argamassa de cinzas volantes ativadas alcalinamente foram testadas de modo a avaliar a sua resistência ao sulfato. Outros autores também investigaram o efeito do ataque de diferentes soluções de sulfato (Na_2SO_4 , MgSO_4 e até uma mistura de ambos) nas propriedades mecânicas e microestrutura de aluminossilicatos com baixo teor de cálcio [21]. Estes autores concluíram que os materiais ativados alcalinamente tendem a apresentar bom desempenho quando expostos a este tipo de sulfatos.

Concluindo, os sistemas ativados alcalinamente tendem a ter bons resultados quando expostos a uma solução de sulfato. No entanto, o mecanismo de ataque de sulfato desses materiais não é totalmente compreendido devido, principalmente, a uma ampla gama de composições químicas desses sistemas que influenciam esse ataque. Com base nos resultados de trabalhos anteriores realizados por ataque de sulfato e nos padrões e protocolos disponíveis para o cimento Portland, algumas recomendações podem ser feitas com relação a trabalhos futuros na avaliação da resistência ao sulfato de materiais silicaluminosos. Vários parâmetros de teste devem ser levados em consideração ao realizar o teste, como o tipo de amostra, a dosagem ou mistura das amostras, a cura das amostras e a solução usada.

O ataque por soluções ácidas também representa um tópico de crescente importância devido ao aumento de danos às estruturas de argamassas e betões em todo o mundo [52]. Esses meios ácidos originam-se geralmente em processos industriais, mas também são devidos à atividade humana e a eventos naturais, como a chuva ácida.

Provavelmente, a causa mais importante de dano induzido por ácido no betão é a corrosão biogênica do ácido sulfúrico.

Desde o desenvolvimento dos sistemas ativados alcalinamente, estes têm sido definidos como sistemas resistentes a soluções ácidas. O ataque ácido num material cimentício, num cimento Portland ou um material alcalino, ocorre através da degradação do ligante devido a reações de troca iónica. Devido ao

menor teor de cálcio nesses sistemas em comparação ao cimento Portland, espera-se que os processos de corrosão induzidos por ácido sejam diferentes [21].

Nos sistemas de cinzas volantes ativadas alcalinamente, alguns investigadores, estudaram o seu comportamento contra o ataque ácido em amostras de argamassas. Os resultados obtidos em termos de resistência mecânica mostraram que todas as argamassas sofreram uma queda de resistência entre 23 e 25%, sendo muito mais pronunciado nas argamassas preparadas com OPC (47%) [53]. Além disso, observou-se que após 90 dias de imersão na solução de HCl, eles apresentaram uma aparência física bastante boa e quase nenhuma perda de peso significativa foi detetada. Independentemente de as cinzas terem sido ativadas com NaOH ou com outro ativador, pode-se observar por microscopia eletrônica de varrimento que, após o ataque ácido, as amostras apresentaram uma matriz compacta formada pelo gel N-A-S-H. No entanto, a diferença encontrada entre as amostras submetidas ao ataque e as que não o foram foi a composição química do gel e dos zeólitos, resultando numa diminuição do alumínio. Resultados muito semelhantes foram encontrados por vários autores [45].

2.14.3. Durabilidade relacionada com os mecanismos de transporte

Na maioria das aplicações de betão armado, as falhas mais predominantes estão relacionadas à degradação do aço de reforço em vez do próprio aglutinante. Portanto, um papel fundamental que qualquer betão estrutural deve desempenhar é fornecer uma profundidade de revestimento suficiente e uma alcalinidade suficiente para manter o aço em um estado passivo por um período prolongado. A perda de resistência, em geral, ocorre devido à penetração de espécies agressivas como o cloreto ou devido à perda de alcalinidade causada por processos como a carbonatação.

2.14.4. Carbonatação

A reação química entre um material à base de cimento e dióxido de carbono (CO_2) é conhecida como carbonatação e é um dos processos de degradação mais prejudiciais que podem afetar drasticamente a durabilidade ao longo da vida útil. Um material verdadeiramente sustentável deve ser durável e, portanto, os esforços concentraram-se, na última década, em compreender as mudanças induzidas pela carbonatação na microestrutura de materiais ativados alcalinamente, bem como os seus consequentes efeitos na permeabilidade e resistência mecânica [14].

Em materiais ativados alcalinamente, o mecanismo de carbonatação ainda não está totalmente esclarecido, mas foi demonstrado que é fundamentalmente um mecanismo quimicamente controlado

que ocorre em duas etapas, a carbonatação da solução porosa que leva a uma redução do pH e descalcificação das fases ricas em cálcio e a carbonatação dos produtos de reação secundários presentes no sistema [43].

Esses materiais geralmente funcionam mal quando testados sob condições de carbonatação acelerada em comparação com os produtos de cimento Portland. No entanto, taxas de carbonatação tão baixas quanto 1 mm por ano foram identificadas [33]. Isso mostra que os métodos de teste acelerado de carbonatação aplicados a materiais alcalinos não replicam exatamente o que realmente ocorre sob condições naturais de carbonatação, aumentando a necessidade do uso de novas metodologias para o seu estudo.

2.14.5. Resistência ao fogo

Os investigadores, Krivenko e Guziy em 2007, realizaram uma avaliação ao desempenho de ligantes geopoliméricos ao fogo, tendo-se então comprovado um bom desempenho por parte destes materiais. Assim sendo, segundo estes investigadores, estes materiais devem ser utilizados em obras em que o risco de incêndio seja elevado [1]. De acordo com as normas vigentes na República Checa, considera-se um bom material, com comportamento antifogo, quando este material na face oposta à ação do fogo não ultrapassa a temperatura de 120°C. Durante os ensaios realizados, a temperatura estipulada pelas normas foi apenas atingida ao fim de aproximadamente duas horas, o que reflete um bom desempenho deste material [1].

3. MATERIAIS E DIMENSIONAMENTO DAS MISTURAS

3.1. Materiais

3.1.1. Cinzas volantes

Na dissertação, um dos principais precursores estudados foram as cinzas volantes (CV) provenientes da Central Termoelétrica do Pego, sediada em Abrantes, no Ribatejo. O precursor é de classe F de acordo com a norma ASTM C618, apresentando um baixo teor de cálcio e uma cor típica, como ilustrado na Fig. 3.1.



Fig. 3.1 – Tipo de amostra da cinza volante utilizada no estudo

O material usado foi submetido a uma análise de caráter químico para determinar as quantidades dos seus componentes. Uma pequena amostra de CV foi submetida a um ensaio de fluorescência de raios X, designado por FRX, realizado no Laboratório de Materiais no Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade do Minho.

Este método consiste numa emissão de raios X sobre a amostra a ensaiar. Quando esta é “bombardeada” com os raios X de alta energia, designados de raios gama, os constituintes químicos da amostra sofrem uma determinada excitação que possibilita a ionização das camadas mais internas dos seus átomos. Este fenómeno permite, assim, calcular e quantificar os seus componentes químicos com exatidão.

Na Tabela 3.1 estão presentes as substâncias químicas que constituem o precursor CV. As substâncias químicas que constituem as CV em maiores quantidades são a SiO_2 com 54,1%, a Al_2O_3 com 22,9% e o Fe_2O_3 com 12,8% respetivamente.

Tabela 3.1 Composição química das cinzas volantes através do ensaio de FRX.

Elemento Químico Composto	(%)
CaO	1,26
Fe_2O_3	12,80
K_2O	3,49
MgO	1,56
Na_2O	1,53
SO_3	0,79
SiO_2	54,11
TiO_2	1,60
Al_2O_3	22,87

A representação gráfica dos componentes das cinzas volantes é apresentada na Fig. 3.2, verificando-se que mais de metade da amostra é constituída por sílica, elemento essencial para a concretização do tipo de misturas ativadas alcalinamente que se pretende fabricar.

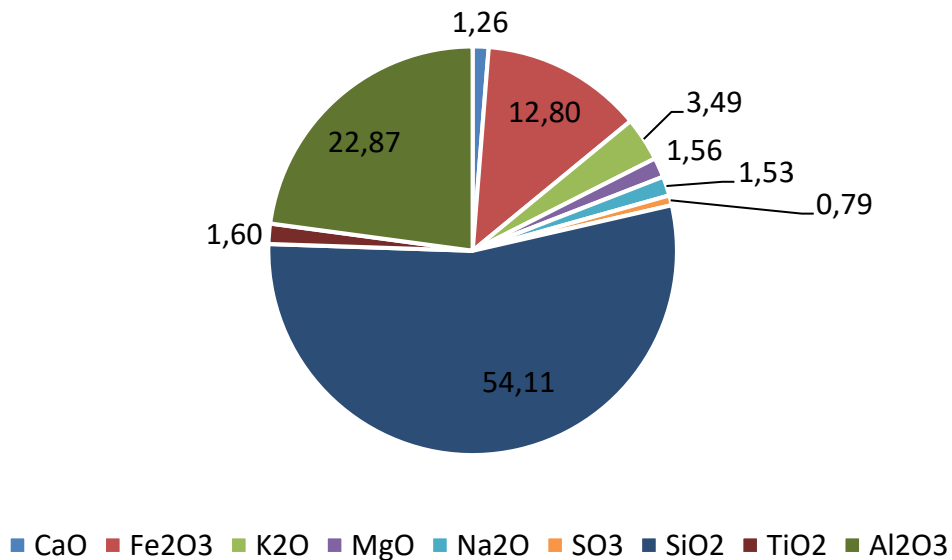


Fig. 3.2 Distribuição percentual da composição das cinzas volantes

3.1.2. Metacaulino

O metacaulino (MK) é uma pozolana artificial que resulta do processamento térmico do caulino, nomeadamente num intervalo de temperatura entre os 500 e 750°C. O caulino é, essencialmente, constituído por um mineral que se designa por caulinite que, quando é submetido a um tratamento térmico, provoca a sua desidroxilação. A desidroxilação provoca alterações estruturais na caulinite, transformando-se numa coordenação do alumínio uma vez que os hidroxilos intermédios dos octaedros se juntam dois a dois, resultando uma libertação de uma molécula de água, deixando no seu lugar um átomo de oxigénio. Neste estudo foi utilizado um caulino proveniente da zona Barqueiros, que por sua vez foi transformado pelo processo térmico em metacaulino, a uma temperatura de 750 °C, e que resultou numa cor rosada, como se pode verificar na Fig.3.3.



Fig. 3.3 Amostra de metacaulino

Foi realizada a caracterização química do MK e, desta forma, os elementos químicos presentes no metacaulino apresentam-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Composição química do metacaulino realizada através do ensaio EDS.

Elemento Químico Composto	(%)
Al ₂ O ₃	43,11
Fe ₂ O ₃	2,22
K ₂ O	1,79
MgO	0,48
Na ₂ O	0,21
SiO ₂	51,41
TiO ₂	0,78

Na Fig. 3.4 podemos observar a representação gráfica dos componentes do metacaulino, verificando-se que cerca de metade da amostra é composta por alumina, sendo outra parte bastante representativa a sílica, presente, também, em cerca de metade da amostra. Este fator, como já referenciado acima, é bastante importante para o fabrico dos materiais ativado alcalinamente.

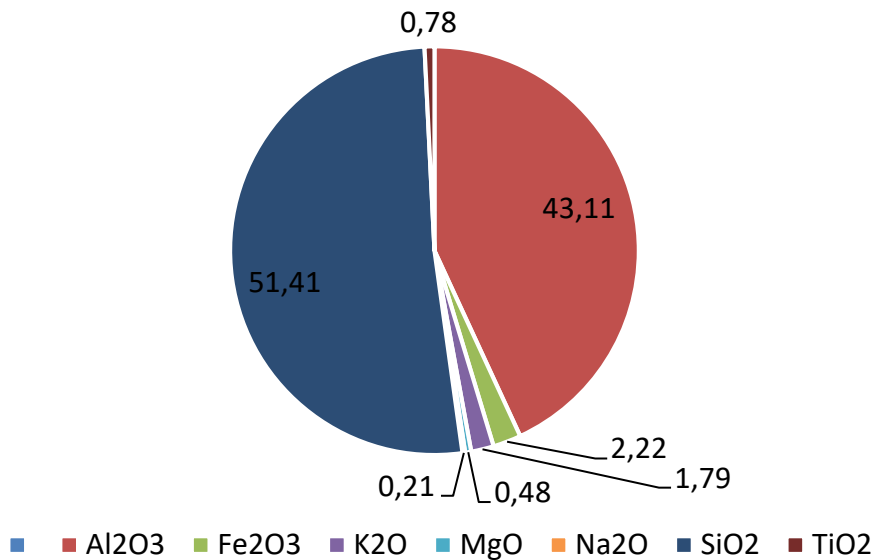


Fig. 3.4 Análise gráfica da composição metacaulino.

Numericamente as substâncias em maiores quantidades são o SiO₂ com 51,4% e Al₂O₃ com 43,1% respectivamente.

3.1.3. Areia e respetiva granulometria

O agregado utilizado no fabrico das argamassas geopoliméricas foi uma areia natural siliciosa, tendo sido fornecida pela Mibal. Este material apresenta uma dimensão dos grãos na ordem do 0/4 e 0/2 mm, como se pode observar na Fig. 3.5.

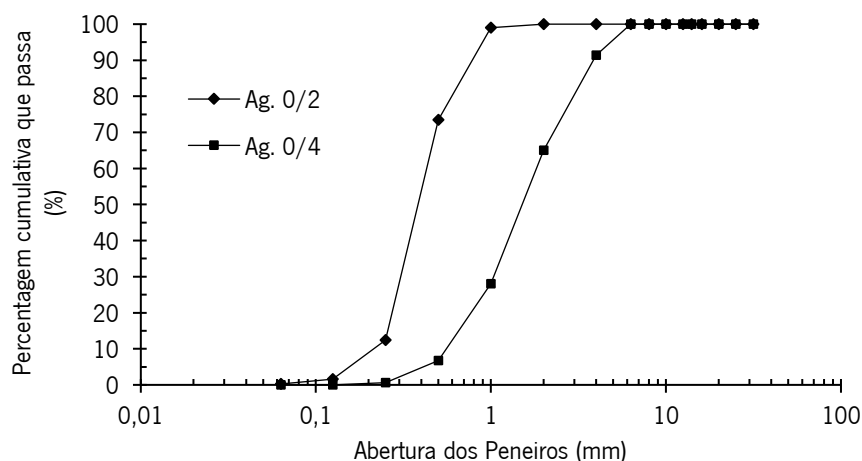


Fig. 3.5 - Análise granulométrica da areia

Esta amostra não possui, praticamente, grãos de dimensões superiores a 4mm, sendo que uma grande parte das partículas estão compreendidas entre 0 e 4mm, como se pode verificar pela inclinação da curva granulométrica resultante do ensaio de peneiração por via seca cumprindo os procedimentos normativos estipulados na NP EN 933-1 (2014) [54].

3.1.4. Cimento

O cimento utilizado foi o cimento Portland CEM I 42,5 R. Este foi utilizado para a realização das amostras de referência, para a pasta híbrida e, também, para a argamassa híbrida. A composição química do ligante está representada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Composição química do cimento Portland – CEM I – Classe 42,5 R

Elemento Químico Composto	(%)
CaO	67,70
Fe ₂ O ₃	4,37
K ₂ O	1,00
MgO	1,96
Na ₂ O	0,21
SO ₃	5,17
SiO ₂	14,90
Al ₂ O ₃	3,92

Na Tabela 3.4 podemos constatar que o cimento utilizado no estudo para as ativações híbridas, apresenta para 90 % de acumulados um valor de 24,16 μm .

Tabela 3.4 Percentagem de acumulados na amostra do CEM 42,5

Diâmetro	(μm)
10% de acumulados	1,33
50% de acumulados	9,3
90% de acumulados	24,16

Para este estudo foi também realizada uma análise granulométrica deste tipo de cimento, tal como podemos verificar na Fig. 3.6.

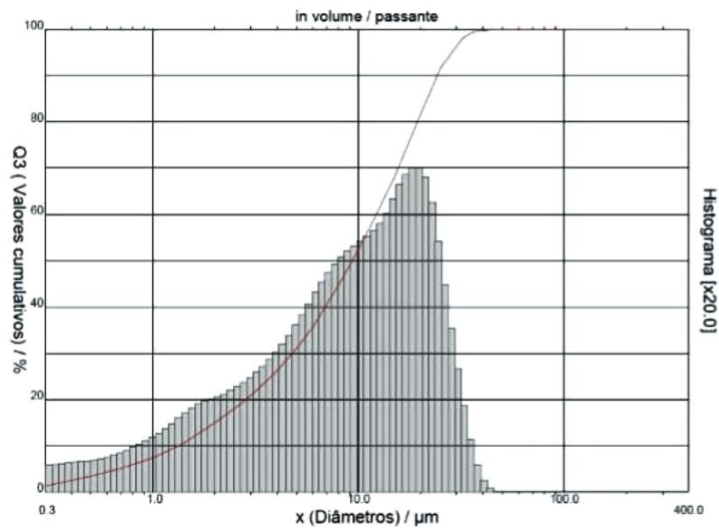


Fig. 3.6 Análise granulométrica do cimento CEM I 42,5 R

3.1.5. Hidróxido de Sódio

O principal ativador alcalino utilizado neste estudo foi o hidróxido de sódio (NaOH). Este ativador é um material com propriedades altamente corrosivas e com uma enorme facilidade de reação.

O hidróxido de sódio que foi utilizado estava em forma de palhetas sólidas, tendo-se, então, de dissolver previamente em água desmineralizada antes da realização da solução total.

O material tem um número CAS 1310-73-2, apresenta uma cor branca e inodora, com uma densidade de 2,13 g/cm^3 , valor este utilizado para o dimensionamento do MAA.

3.1.6. Silicato de sódio

O silicato de sódio (Na_2SiO_3), sendo também um ativador alcalino apresenta na sua constituição principalmente óxido de sódio (Na_2O) e sílica (SiO_2).

O silicato de sódio, além dos elementos químicos constituintes, é apresentado numa forma de solução aquosa, constituída por aproximadamente 54,9% de água e 45,1% de silicato de sódio. A Tabela 3.5 apresenta os constituintes e respetiva percentagem.

Tabela 3.5 Composição química do silicato de sódio

Elemento Químico Composto	(%)
Al_2O_3	0,35
CuO	0,03
Fe_2O_3	0,06
K_2O	0,17
Na_2O	23,00
SiO_2	76,30
TiO_2	0,05
ZrO_2	0,01

A Fig. 3.7 apresenta o gráfico de distribuição dos constituintes do silicato de sódio

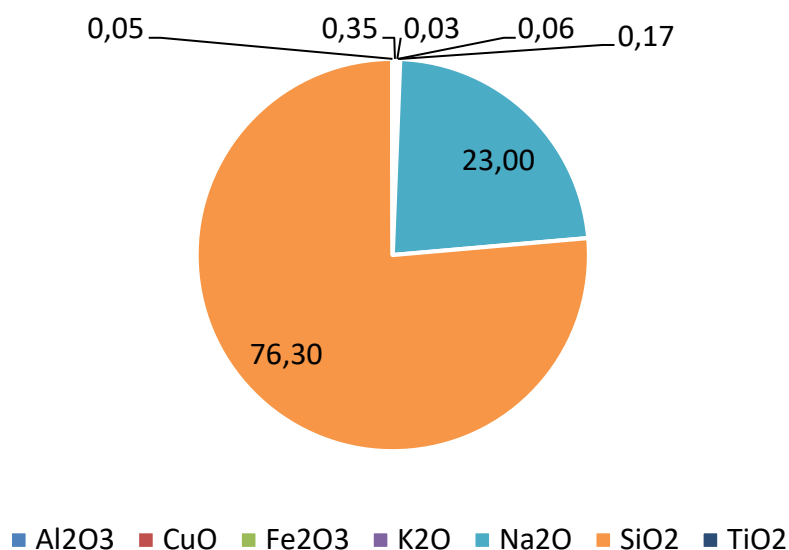


Fig. 3.7 Análise gráfica da composição silicato de sódio

Verifica-se que os constituintes presentes em maior quantidade são a SiO_2 com 76.30% e a Na_2O com 23%.

3.2. Dimensionamento das misturas

3.2.1. Introdução

O dimensionamento das misturas ativadas alcalinamente foi realizado com base numa análise das composições químicas dos precursores e ativadores, que permitiu realizar o cálculo para a determinação de razões molares associadas a estes, como demonstrado no ponto 3.2.3. A determinação das razões molares permitiram definir a mistura com um determinado módulo molar, designada de mistura central.

Numa segunda fase, esta definição de mistura central com o devido módulo molar dessa mistura será ampliada num determinado intervalo, sendo o início do intervalo superior ao cálculo desse módulo. Esse intervalo calculado para as diversas razões molares será utilizado numa ferramenta designada de *software* Minitab. Este permitirá, através desses módulos, fazer um varrimento de misturas dentro desses intervalos. A realização do varrimento resulta num total de 13 misturas, no qual 5 delas são a repetição da mistura central, tal como verificado na Fig. 3.8.

3.2.2. Mistura Central

O dimensionamento empírico das misturas ativadas alcalinamente não apresenta ainda nos dias de hoje uma metodologia padronizada, é como se existisse uma falta de uniformização e de conhecimento no processo de dimensionamento [55].

A falta de metodologia resulta da inexistência de uma norma específica de dimensionamento a seguir nas misturas ativadas alcalinamente. Este fator afeta os resultados mencionados na literatura em geral, verificando-se grandes diferenças de resultados, o que muitas vezes impede de chegar a um consenso acerca do desempenho destes materiais, mesmo ao usar o mesmo precursor e ativador alcalino. No entanto, esta lacuna de dimensionamento tem sido colmatada com novas investigações [56].

Neste estudo utilizou-se dimensionamento apoiado em quatro razões molares, sendo que o resultado destas variam consoante a utilização dos diversos precursores e o tipo de ativadores. As razões molares em estudo são:

$$\frac{Mol SiO_2}{Mol Al_2O_3} \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$\frac{Mol Na_2O}{Mol SiO_2} \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$L/S \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$\frac{Mol Na_2O}{Mol Al_2O_3} \quad \text{Eq. 3.4}$$

A determinação prévia da constituição química dos materiais e imposição da razão líquidos/sólidos (L/S) tornou possível determinar todas as razões molares acima referidas, sendo que o resultado será o valor do módulo central da mistura, designando-se de mistura central.

O processo de dimensionamento das quantidades finais dos materiais para uma mistura ativada alcalinamente central, baseia-se na ativação de 100 gr de precursor, tendo sempre em consideração as referidas razões molares.

Esta quantidade de precursor a ativar alcalinamente requer uma quantidade de hidróxido de sódio e silicato de sódio. As quantidades destes estão diretamente relacionadas com as razões molares do precursor e indiretamente com estas a quantidade água extra a calcular.

Basicamente, neste processo, o que se pretende é equilibrar o número de moles do precursor com ativador, de modo a que este seja devidamente ativado com características reológicas e mecânicas.

3.2.3. Demonstração do Dimensionamento

Anteriormente ao dimensionamento realizou-se o estudo dos componentes químicos dos ativadores e precursores a usar neste estudo, sabendo-se a composição química de cada material a utilizar. Seguidamente, apresenta-se o procedimento de cálculo das misturas ativadas alcalinamente com o precursor de cinza volante.

1º) Cálculo molar dos precursores (CV).

$$Massa molar SiO_2(Mol) = \frac{\% SiO_2}{Massa molar \%} = 0.8937 \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$\text{Massa molar } Al_2O_3(\text{Mol}) = \frac{\% Al_2O_3}{\text{Massa molar } \%} = 0.2226 \quad \text{Eq. 3.6}$$

2º) Determinação da razão SiO_2/Al_2O_3

$$\frac{\text{Mol } SiO_2}{\text{Mol } Al_2O_3} = 4.01 \quad \text{Eq. 3.7}$$

3º) Determinação da razão Na_2O/SiO_2

$$\frac{\text{Mol } Na_2O}{\text{Mol } SiO_2} = 0.027 \quad \text{Eq. 3.8}$$

Após a determinação dos módulos centrais da mistura, é necessário acertar a água da mistura com a referida razão L/S imposta.

Após a determinação das razões molares do precursor é então necessário equilibrar a quantidade de silicato de sódio e água extra a utilizar, de modo, a ativar a quantidade de precursor e a cumprir a razão L/S imposta.

O silicato de sódio, tal como referido no subcapítulo 3.1.6, tem na sua constituição 54.9% de água. Quando se verifica que a quantidade deste ativador não é suficiente para completar a razão L/S imposta, é então necessário a compensação com uma adição de água extra.

Inicialmente procede-se à determinação da massa molar dos principais constituintes do Na_2SiO_3 , SiO_2 , H_2O e Na_2O , respetivamente.

As razões molares do precursor determinadas anteriormente são a referência para a determinação das quantidades de Na_2SiO_3 a utilizar. Através de uma sequência de regras de três simples determinam-se as moles em falta, ou em excesso, nas 100g de Na_2SiO_3 .

4º) Cálculo das moles totais de SiO_2 para ativar o precursor

$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 5,1$; O valor 5,1 representa o valor da razão da mistura central. Como já foi determinado o valor das moles de alumínio no precursor determina-se diretamente a totalidade de moles de SiO_2 necessárias no Na_2SiO_3 .

A Eq. 3.9 representa a forma de determinação das moles de SiO₂ em falta.

$$SiO_{2_{totalis}} - SiO_{2_{CV}} = SiO_2 \text{ em falta} \quad \text{Eq. 3.9}$$

A quantidade de Na₂SiO₃ a utilizar é então determinada segundo uma regra de três simples, onde para 100g de Na₂SiO₃ temos a sua respetiva massa molar e a quantidade que se pretende determinar está para as moles de SiO₂ em falta.

5º) Cálculo das moles de Na₂O para ativar o precursor

$\frac{Na_2O}{SiO_2} = 0.35$ O valor 0.35 representa a razão da mistura central. Como já foi determinada a quantidade de moles totais de SiO₂ no precursor é então possível determinar a quantidade de moles de Na₂O totais para a ativação do precursor. Como no Na₂SiO₃ temos uma determinada quantidade de Na₂O é então necessário subtrair essa quantidade à total necessária. Para tal procede-se a uma regra de três simples onde em 100g de Na₂SiO₃ temos a massa molar de Na₂O correspondente, a quantidade de HS a ser utilizada tem o número de moles que pretendemos saber para subtrair às totais.

A Eq. 3.10 representa a forma de determinação das moles de Na₂O em falta.

$$Na_2O_{totalis} - Na_2O = Na_2O \text{ em falta} \quad \text{Eq. 3.10}$$

Através da seguinte expressão 3.11 determina-se o valor da massa de Na₂O:

$$mole \text{ em falta de } Na_2O \times mole \ Na_2O \times \frac{2 \text{ moles } NaOH}{mole \ Na_2O} = massa \text{ de } Na_2O \ (g) \quad \text{Eq. 3.11}$$

8º) Determinação do silicato de sódio (SS) anidro

Como em 100g de SS temos 54,8g de H₂O, na massa de SS em falta temos uma quantidade H₂O por determinar. Então, através de uma regra de três simples essa massa é determinada.

A quantidade de silicato de sódio anidro é então determinada através da subtração da massa de água à quantidade de SS.

9º) Ao impor a Eq. 3.12 é possível determinar a quantidade de água extra representada como x , visto que, o valor da razão líquidos/sólidos e as restantes incógnitas já são conhecidas.

$$\frac{L}{S} = \frac{SS_{Anidro}(g) + x}{SS(g) + Precursor\ sólido(g) + NaOH(g)} \quad \text{Eq. 3.12}$$

Este modelo de cálculo foi utilizado e implementado numa folha de cálculo para o dimensionamento das misturas ativadas alcalinamente.

3.2.4. Utilização do *software* Minitab

O Minitab é um *software* de cálculo estatístico que, através dos módulos molares calculados anteriormente, fornece um conjunto de misturas, como se verifica na Fig. 3.8. Este também serviu no estudo para analisar estatisticamente as resistências mecânicas, aplicando a metodologia de superfície de resposta (RSM), permitindo assim definir as composições mais eficazes e apoiar adequadamente a tomada de decisões ao longo do processo.

O objetivo foi determinar pastas alcalinas simples (cinzas volantes), binárias (cinzas volantes e metacaulino) e híbridas (cinzas volantes e cimento), utilizando o RSM para otimizar as proporções molares de SiO_2/Al_2O_3 e Na_2O/SiO_2 relacionando as resistências mecânicas à compressão aos 7 e 28 dias de idade, de forma a determinar o ponto ótimo das proporções molares e da resistência mecânica [55].

O ponto ótimo servirá de base e de referência (valores semelhantes ao do ponto ótimo) para o fabrico das futuras misturas, para cada tipo de precursor utilizado, assim como das misturas híbridas.

O objetivo da utilização deste *software* é encontrar a relação funcional entre os fatores e a resposta, o que significa que são estabelecidas conexões matemáticas entre a variável de resposta e as variáveis independentes. Neste estudo, essas variáveis independentes são as razões molares SiO_2/Al_2O_3 e Na_2O/SiO_2 e a resposta é a resistência à compressão.

A Fig. 3.8 ilustra o modo como variam as diferentes misturas propostas pelo *software*, de acordo com exemplo mencionando no subcapítulo 3.2.3.

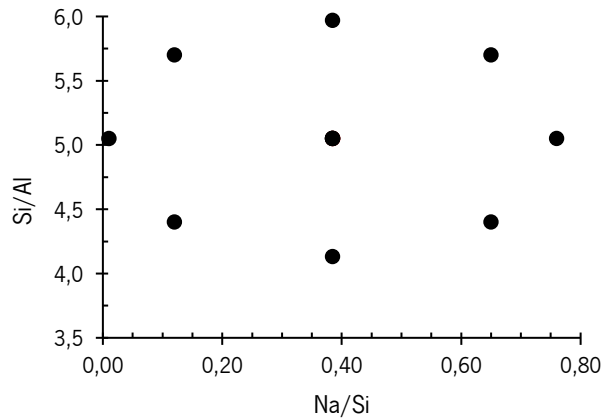


Fig. 3.8 Misturas propostas pelo software Minitab.

O varrimento de diferentes razões proporciona uma variação nas quantidades de hidróxido de sódio e de silicato de sódio nas misturas a realizar. Por outro lado, reflete uma variação de resistência mecânica das misturas, como ilustra na Fig. 5.3, podendo até, em alguns casos, não haver cura nas misturas. O objetivo deste procedimento é determinar qual a mistura dentro dos módulos molares determinados que apresenta o melhor desempenho, tendo em atenção a reologia destas.

Dependendo da composição do precursor e das propriedades do ativador, há sempre um valor que se destaca relativamente ao desempenho mecânico, isto porque certa combinação de razões molares corresponde à ótima, este facto pode ser influenciado com as condições de cura.

Quando a tendência de resposta pode ser modelada com uma função linear das variáveis independentes, o modelo é um polinômio de primeira ordem. Quando é necessária alguma curvatura, o nível do polinômio precisa aumentar. Nesse caso, e com base na experiência anterior dos autores com dados experimentais semelhantes, foi utilizado um polinômio quadrático.

$$Y_t = \beta_0 + \beta_1 \times X_1 + \beta_2 \times X_2 + \beta_3 \times X_1^2 + \beta_4 \times X_2^2 + \beta_5 \times X_1 \times X_2 \quad \text{Eq. 3.13}$$

Onde Y_t é a variável de resposta, a resistência à compressão aos 7 ou aos 28 dias (MPa); X_1 e X_2 são as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, respetivamente; e β_i são os coeficientes do modelo, β_0 é uma constante, β_1 , β_2 , β_3 , β_4 e β_5 são os coeficientes de regressão para os efeitos lineares, quadráticos e interação, respetivamente. Cada um mede o efeito parcial do parâmetro X_i na variável de resposta.

Como resultado da introdução da equação relativamente aos intervalos molares previamente definidos, resultou uma corrida estatística com um resultado variável das 13 misturas ativadas alcalinamente, 5 das quais repetidas como já referido anteriormente, como verifica na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Resultado da corrida estatística dos módulos das misturas

OrdemEst	OrdemCorrida	PtType	Bloques	Si/Al	Na/Si
11	1	0	1	5,10	0,35
12	2	0	1	5,10	0,35
13	3	0	1	5,10	0,35
6	4	-1	1	5,80	0,35
3	5	1	1	4,60	0,50
5	6	-1	1	4,39	0,35
8	7	-1	1	5,10	0,56
4	8	1	1	5,60	0,50
10	9	0	1	5,10	0,35
1	10	1	1	4,60	0,20
2	11	1	1	5,60	0,20
9	12	0	1	5,10	0,35
7	13	-1	1	5,10	0,13

Na Tabela 3.7 é possível verificar a variação dos módulos molares propostos pelo *software* Minitab assim como as quantidades dos materiais a utilizar nas diferentes misturas.

Tabela 3.7 Tabela com os módulos das misturas e quantidade de ativadores e percursores.

Data											
Módulo SiO2 / Al2O3	(4,6	5,6)	Módulo Central SiO2 / Al2O3	5,10			SiO2	0,894	
Módulo Na2O / SiO2	(0,2	0,5)	Módulo Central Na2O / SiO2	0,35			Al2O3	0,223	
L/S					0,300				Quantidade de Precursor (g)	100,000	

Mistura Central				Dimensionamento de Misturas Estatísticas						
Módulo		Massa dos Ativadores (g)		Número de Misturas	Módulos Molares			Massa dos Ativadores (g)		Água da Mistura (g)
SiO2 / Al2O3	Na2O / SiO2	NaOH	Na2SiO3		Si/Al	Na/Si	Na/Al	Na2SiO3	NaOH	
				11	5,10	0,35	1,79	47,49	26,140	15,11
				12	5,10	0,35	1,79	47,49	26,140	15,11
				13	5,10	0,35	1,79	47,49	26,140	15,11
				6	5,81	0,35	2,03	78,42	26,867	0,52
				3	4,60	0,50	2,30	25,62	37,916	29,11
				5	4,39	0,35	1,54	16,56	25,414	29,70
5,10	0,35	47,49	26,14	8	5,10	0,56	2,87	47,49	45,409	20,89
				4	5,60	0,50	2,80	69,36	41,615	9,28
				10	5,10	0,35	1,79	47,49	26,140	15,11
				1	4,60	0,20	0,92	25,62	13,337	21,74
				2	5,60	0,20	1,12	69,36	11,693	0,30
				9	5,10	0,35	1,79	47,49	26,140	15,11
				7	5,10	0,14	0,70	47,49	6,872	9,33

Após a realização das pastas, estas são ensaiadas à compressão, com idades de 7 e 28 dias. Posteriormente, os seus resultados são inseridos no *software* onde é possível estimar qual das misturas é a mais indicada, através da superfície de resposta da resistência à compressão. Por via gráfica o *software* consegue ilustrar quais os módulos que fornecem melhores resultados. A superfície de resposta e a otimização do módulo serão apresentadas no Capítulo 5.

3.3. Procedimento de realização da mistura

3.3.1. Pastas ativadas alcalinamente

A produção das pastas ativadas alcalinamente, com diversos precursores, nomeadamente as cinzas volantes e o metacaulino, foram fatores relevantes nesta dissertação, tal como o tipo de ativadores utilizados, o hidróxido de sódio e o silicato de sódio. Além das anteriores, realizaram-se pasta híbridas, com as cinzas volantes como precursor e um ligante hidráulico, o cimento Portland CEM I 42,5 R.

Primeiramente, procedeu-se à caracterização dos componentes dos ativadores, precursores e ligante para que fosse possível realizar o dimensionamento das pastas ativadas alcalinamente.

A determinação das razões molares possibilitou a utilização do *software* Minitab. Este programa propõe a realização de 9 misturas diferentes. Os módulos variam em torno do módulo molar central.

As quantidades de cada material e de cada amostra foram determinadas tendo por base os módulos obtidos por aplicação do *software* Minitab como se pode verificar na figura 3.9.

Tabela 3.8 Dimensionamento das misturas

Mistura Central				Dimensionamento de Misturas Estatísticas						
Módulo		Massa dos Ativadores (g)		Número de Misturas	Módulos Molares			Massa dos Ativadores (g)		Água da Mistura (g)
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Na ₂ O / SiO ₂	NaOH	Na ₂ SiO ₃		Si/Al	Na/Si	Na/Al	Na ₂ SiO ₃	NaOH	
5,10	0,35	47,49	26,14	11	5,10	0,35	1,79	47,49	26,140	15,11
				12	5,10	0,35	1,79	47,49	26,140	15,11
				13	5,10	0,35	1,79	47,49	26,140	15,11
				6	5,81	0,35	2,03	78,42	26,867	0,52
				3	4,60	0,50	2,30	25,62	37,916	29,11
				5	4,39	0,35	1,54	16,56	25,414	29,70
				8	5,10	0,56	2,87	47,49	45,409	20,89
				4	5,60	0,50	2,80	69,36	41,615	9,28
				10	5,10	0,35	1,79	47,49	26,140	15,11
				1	4,60	0,20	0,92	25,62	13,337	21,74
				2	5,60	0,20	1,12	69,36	11,693	0,30
				9	5,10	0,35	1,79	47,49	26,140	15,11
				7	5,10	0,14	0,70	47,49	6,872	9,33

Consoante as quantidades de cada material, o modo de realizar a mistura varia, pois o hidróxido de sódio utilizado é sólido e este quando interage com a água ocorre uma reação exotérmica, tendo-se verificado que a evaporação da água associada pode atingir valores muito elevados. Para contrariar esta ocorrência a dissolução do hidróxido fez-se de modo muito cuidadoso, por vezes diretamente com a água desmineralizada e posterior junção do silicato de sódio. Quando a quantidade de hidróxido de sódio era consideravelmente superior à quantidade de água, a mistura da solução passava pela colocação no recipiente dos três materiais ao mesmo tempo, de modo a que a reação se desenvolvesse mais lentamente, pois a presença do silicato de sódio ajuda a aumentar a quantidade de água na solução global.

Após a solução estar completamente dissolvida, esta era colocada em banho-maria para arrefecimento e conseqüente mitigação da água perdida por evaporação durante 30 minutos.

De seguida, procedeu-se à mistura da solução com os respetivos precursores e ligantes desejados, onde a mistura demorou cerca de 5 minutos em velocidade lenta com 140 ± 5 rpm devido à pouca quantidade de material, e um minuto final em velocidade alta com 285 ± 10 rpm para obter uma melhor mistura. Para o efeito usou-se uma misturadora normalizada de acordo com o descrito na NP EN 196-1. A pá da misturadora é acionada por um motor elétrico, com velocidade regulável, num movimento de rotação sobre si mesma, acompanhado de um movimento planetário em torno do eixo do recipiente.

Assim que a operação de mistura é concluída, a pasta é vertida para um molde de silicone com dimensões $20 \times 20 \times 20$ mm³. O molde foi colocado na mesa vibratória para que o ar em excesso no interior das amostras cúbicas fosse retirado. As pastas ficavam no molde até poderem ser desmoldadas sem danificar os provetes, sendo que o tempo de ganho de presa varia consoante a temperatura de cura a que foram expostas, podendo estas estar no molde 24h.



Fig. 3.9 Exemplificação do molde e pastas realizadas.

Após a desmoldagem, as amostras eram retiradas do molde e ficavam a temperatura ambiente até atingirem a idade pretendida para os ensaios à compressão. A Fig. 3.10 ilustra as nove diferentes misturas realizadas quando foram desmoldadas.



Fig. 3.10 Desmoldagem das pastas ativadas alcalinamente.

Com as idades de 7 e 28 dias os cubos de pasta foram ensaiados à compressão, conforme a Figura 3.12 documenta, sendo obtidos os respectivos gráficos de comportamento à compressão até atingida a rotura da amostra.



Fig. 3.11 Exemplo do ensaio à compressão das pastas.

Para a realização da pasta com cinzas volantes e com metacaulino e da pasta com cinzas volantes e cimento as percentagens do precursor e do ligante foram colocadas na folha de cálculo de modo a determinar os módulos molares para este tipo de pastas. O resto do processo foi igual ao anteriormente descrito.

3.3.2. Argamassas

O processo de otimização das argamassas de cinzas volantes esteve diretamente relacionado com a confeção da mistura. A determinação da quantidade de agregado foi de acordo com o traço convencional da argamassa de cimento 1:3, considerando para a dosagem de areia uma quantidade, em volume, igual ao triplo da quantidade de pasta. Assim, através da determinação do volume de pasta determinou-se o volume de agregado que seria necessário. Ao longo dos trabalhos veio-se a entender que não se devia adicionar água diretamente à solução ativada alcalinamente pois a reação exotérmica existente voltava a repetir-se. Então, os agregados passaram a ser humedecidos previamente.

A pasta a ser utilizada na argamassa foi a que teve melhor resultado no ensaio de resistência à compressão, consoante a temperatura de cura a que foi sujeita.

O processo da confeção da argamassa foi idêntico ao da pasta. Iniciou-se com a preparação da solução atempadamente. Depois da solução estar arrefecida, esta foi colocada na misturadora onde as cinzas volantes e a areia foram adicionadas durante 3 minutos com a misturadora a uma velocidade lenta, de

145 rpm. A argamassa ficou cerca de 8 minutos a misturar, sendo os 2 últimos minutos em velocidade rápida.

Após a mistura de todos os componentes, a argamassa resultante foi vertida para moldes $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ até preencherem cerca de meia secção do molde e, posteriormente, foi vibrada durante 60 segundos. Depois, foi completado o resto da secção com material ativado alcalinamente e vibrado na mesa vibratória por 60 segundos, completando assim o processo de moldagem.

Por último, o molde foi coberto com uma película transparente e impermeável, de forma a não haver trocas de água com o meio ambiente. Esta película apenas foi retirada assim que foi possível o desmolde dos provetes.

4. DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS REALIZADOS

4.1. FRX

O ensaio de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica utilizada ao longo das últimas décadas para caracterizar os materiais quimicamente. O ensaio consiste na irradiação de raios de alta gama de energia sobre uma amostra do material a caracterizar. Posteriormente procede-se à deteção de emissões secundárias de raios-X sendo estas características de cada elemento, permitindo, assim, a sua análise química e avaliação da composição elementar dos diversos tipos de materiais.

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos químicos presentes numa amostra, permitindo uma análise qualitativa. Esta técnica permite estabelecer a concentração de cada elemento que se encontra na presente amostra.

A utilização deste método apresenta três vantagens principais:

- a) É uma técnica elementar, permite a identificação dos materiais componentes de um objeto, como também o estudo de sua proveniência e tecnologias de fabrico;
- b) Não é destrutiva;
- c) Adequa-se à instrumentação portátil, o que possibilita a sua utilização no interior de museus e de laboratórios de restauro para análise de obras de difícil locomoção, por serem frágeis ou de grandes proporções.

Este processo é particularmente usado na investigação de metais, cerâmicos, materiais de construção, assim como na ciência forense e, também, na arqueologia.

4.2. EDS

O ensaio de espectroscopia de raios-X (*energy dispersive x-ray spectroscopy*, na literatura inglesa – EDS) por dispersão em energia permite determinar a composição química de amostras com tamanhos muito reduzidos, possibilitando uma análise pontual da amostra. O método de ensaio EDS permite a imediata identificação da composição dos materiais em estudo, sendo eficaz e rápido.

É uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio X, que se baseia na investigação de uma

amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios-X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. A sua capacidade de caracterização é devida em grande parte ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento.

4.3. Características mecânicas

4.3.1. Resistência à flexão

A resistência mecânica à flexão foi determinada de acordo com o estipulado na norma EN 1015-11 (1999) [57]. De acordo com a norma, o objetivo deste ensaio é determinar a tensão de rotura de cada provete ensaiado (MPa). A determinação da resistência foi realizada numa prensa com controlo de deslocamentos, com o objetivo de se obter o comportamento pós-pico do material. Os ensaios de flexão foram realizados com velocidade de carregamento de 0,001 mm/s, em amostras cujas dimensões, largura, altura e comprimento foram 40, 40 e 160 mm, respetivamente. Os provetes foram ensaiados quando obtiveram uma idade de 7 e 28 dias.

O método adotado, de forma simplificada, consiste em apoiar os provetes em dois apoios e submetê-los a uma força gradualmente crescente, de modo contínuo e sem aumentos bruscos exercida a meio vão, até à rotura por flexão. Por fim, regista-se o valor da força de rotura imediatamente antes da rotura do provete.

A tensão de rotura à flexão de cada provete é dada pela seguinte expressão:

$$Rf = \frac{1.5 \times Ff \times L}{B \times D^2} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Onde,

- Rf – resistência à flexão [MPa];
- Ff – força de rotura à flexão [N];
- L – Distância entre os apoios [mm];
- B – Largura do provete [mm];
- D – Espessura do provete [mm].

4.3.2. Resistência à compressão

A resistência à compressão e à flexão foi determinada de acordo com o preconizado na norma EN 1015-11 (1999) [57]. Os ensaios para a determinação da resistência à flexão e compressão foram executados em provetes de $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ para as idades de 7, 28 dias. As metades dos provetes, resultantes do ensaio de flexão, foram, posteriormente, submetidas a ensaios de compressão. Os valores obtidos de resistência à compressão resultaram, assim, da média dos valores obtidos em seis provetes.

O equipamento usado para realizar o ensaio de resistência à compressão é idêntico ao da resistência à flexão, mas no ensaio de resistência à compressão os provetes utilizados encontram-se assentes numa superfície com uma área de 160 mm^2 , e a força é aplicada numa superfície com a mesma área referida. A força aplicada sobre o provete é feita de forma gradualmente crescente, de modo contínuo e sem aumentos bruscos até se dar a rutura do mesmo, determinando assim a carga máxima que o provete suporta.

O valor da resistência à compressão é dado pela seguinte fórmula:

$$R_c = \frac{F}{A} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Onde:

- R_c – Resistência à compressão [N/mm^2];
- F – Valor da carga máxima aplicada à amostra [N];
- A – Área de aplicação da carga [160 mm^2].

4.3.3. Estabilidade à água

O ensaio de estabilidade à água permite determinar a variação da resistência à compressão e à flexão dos provetes de argamassa ativada alcalinamente. O ensaio realizou-se quando as argamassas atingiram 28 dias de cura. Para o estudo da variação das resistências mecânicas foi necessário ter provetes para ensaiar assim que estes atingiram os 28 dias de idade servindo para futura comparação e provetes das mesmas misturas para colocar em água para estudar o seu comportamento.

As amostras colocadas em água foram dispostas na vertical, num recipiente apropriado. Estas ficaram totalmente submersas durante os 28 dias de cura. O ensaio decorreu em ambiente controlado, onde não se verificaram variações de temperatura e humidade relativa significativas.

A variação da resistência mecânica foi então determinada ao fim de 28 dias de cura. Os ensaios à flexão e compressão permitem determinar a percentagem de perda de resistência que estas amostras sofreram.

Realça-se o facto de que este ensaio não é normativo, servindo apenas para elucidação da capacidade de resistência das argamassas ativadas alcalinamente aquando da sua colocação em contacto e em permanência com a água.

4.3.4. Elevada Temperatura

A sujeição dos provetes de argamassa ativada alcalinamente a elevada temperatura tem por base o estudo da sua durabilidade. A metodologia adotada para a realização deste ensaio teve por base o artigo 129-MHT da RILEM [58] tendo em conta que não existe uma norma específica para o ensaio em questão.

O procedimento iniciou-se com a elaboração dos diferentes tipos de argamassas. Estas ficaram em condições de temperatura ambiente por cerca de 28 dias, idade em que se deve realizar o ensaio.

Após os 28 dias de cura os provetes foram submetidos a temperaturas de 300 C, 500 C e 700 C, sendo, posteriormente, submetidos a ensaios de flexão e compressão.

A utilização da estufa foi feita consoante o descrito pela RILEM [51], tendo a temperatura aumentado com uma velocidade de 4°C por minuto e, assim que a temperatura pretendida foi alcançada, a estufa permaneceu em patamar durante uma hora. Com a conclusão do patamar a estufa foi então desligada e a temperatura diminuiu de uma forma gradual até atingir a temperatura ambiente. Este procedimento foi repetido de igual modo para todas as temperaturas em estudo.

4.4. Caracterização física

4.4.1. Absorção por capilaridade

A determinação da absorção de água por capilaridade realizou-se de acordo com a Norma EN 1015-18:2002 [59]. O ensaio realizou-se aos 28 dias de idade sendo testados três provetes com dimensões $40 \times 40 \times 80$ mm³. O ensaio caracteriza-se pela colocação dos provetes com as faces laterais impermeabilizadas e em contacto com uma altura de água na ordem dos 5 mm, dentro de uma caixa fechada.

O resultado do ensaio de absorção de água por capilaridade permite determinar um indicador de durabilidade dos provetes em estudo.

O coeficiente de capilaridade é determinado, para as primeiras horas do ensaio, através do traçado da quantidade de água absorvida por unidade de área da base do provete (kg/m²) em função da raiz quadrada do tempo (\sqrt{h}), que se designa curva de absorção capilar. O coeficiente de capilaridade corresponde ao declive da linha de tendência que melhor se ajusta à fase inicial da curva de absorção capilar.

Descrição do ensaio:

Primeiramente foram contruídos os provetes, sendo estes constituídos de argamassas tradicionais de referência, argamassa ativada alcalinamente com 100% cinza volante, argamassa com 70% de cinza volante e 30% de metacaulino e de 80% de cinzas volantes com uma percentagem de 20% de cimento Portland CEM I 42.5R. O método seguido para a realização do ensaio foi de acordo com a norma EN 1015-18, tendo como procedimento os seguintes pontos:

- Submeter os provetes a um processo de secagem em estufa a uma temperatura $60 \pm 5^\circ\text{C}$ até atingirem massa constante (erro $\leq 1\%$);
- Impermeabilizar as faces laterais das amostras com silicone para que à água seja absorvida apenas pela face em contacto com a água;
- Colocar os provetes num recipiente em que no fundo se encontrem suportes destinados a manter a face inferior em contacto com a água;
- Adicionar de forma cuidada água até que a base dos provetes fique em contacto com a água e as faces laterais imersas em 5 ± 0.3 mm em água;

- Iniciar a contagem de tempo, tendo o cuidado de, durante o ensaio, manter o nível de água dentro do estipulado;
- Cobrir o recipiente entre medições para evitar a evaporação da água;
- Efetuar pesagens ao fim de 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 e 1200 minutos, registando-se todos os resultados das pesagens obtidas para cada provete;
- O ensaio termina quando o provete atinge uma massa constante (1% de diferença entre pesagens consecutivas espaçadas de um dia).

O resultado da absorção de água por capilaridade é obtido através da seguinte fórmula:

$$AC = \frac{M_i - M_0}{A} \times 1000 \quad \text{Eq. 4.3}$$

Em que,

- M_0 - massa do provete seco (g);
- M_i - massa do provete a um tempo i (g);
- A – área da superfície inferior em contacto com a água (mm^2);
- AC – absorção de água por capilaridade (kg/m^2).

O valor do coeficiente de absorção de água por capilaridade é conseguido através do declive da reta para um intervalo de valores de absorção de água por capilaridade em relação a um intervalo de tempo de ensaio e é expresso em $[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0.5})]$.

4.4.2. Absorção por imersão

A absorção de água por imersão foi determinada de acordo com a norma EN 1015-10 (1999) [60], esta é determinada através da diferença entre a massa do provete endurecido imerso em água e a massa do mesmo provete quando seco, expressa em termos do volume do provete.

O resultado da absorção de água por imersão resulta da média da absorção obtida em 3 provetes com as dimensões 40×40×80 mm³.

Procedimento do ensaio:

- Colocação em estufa dos provetes a uma temperatura de $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ até que estes adquiram um peso constante com margem de erro de 1%;
- Quando as amostras adquirem um peso seco constante, esse valor é registado de modo a proceder ao ensaio;
- Em seguida, procede-se à colocação dos provetes em água e são feitas leituras de pesagem até os provetes terem massa constante com uma margem de erro de 1%;
- Assim que as amostras estiverem saturadas o seu peso é registado dentro e fora de água, tendo-se assim concluído o ensaio.

4.4.3. Resistividade

A resistividade é o modo que os materiais apresentam para se oporem ao fluxo de corrente elétrica. Quanto mais baixa for a resistividade, mais facilmente o material permite a passagem de uma carga elétrica. A unidade da resistividade é o ohm-metro ($\Omega\cdot\text{m}$).

São vários os fatores que influenciam a resistividade elétrica. Na estrutura porosa, a solução intersticial é responsável por grande parte do transporte da corrente elétrica. Os fatores que influenciam a rede porosa são o tipo e dosagem do ligante, a razão água/ligante e a natureza eletroquímica da solução intersticial.

No caso de uma argamassa húmida, com mais poros, bem como maior ou menor tortuosidade da rede porosa a resistividade reduz-se. Para uma humidade relativa constante e em condições estacionárias, a resistividade aumenta para uma menor relação água/cimento, e evolui com o tempo, resultado das

reações de hidratação ou das reações pozolânicas associadas à presença de adições minerais, como as escórias de alto-forno e as cinzas volantes. De salientar que, quase todos os fatores estão interligados entre si.

A resistividade pode ser calculada através da seguinte equação:

$$\rho = \frac{2\pi aV}{I} \quad \text{Eq. 4.4}$$

Onde:

- ρ – resistividade elétrica ($\Omega.m$);
- a - Afastamento entre elétrodos (m);
- V – Diferença de potencial (V);
- I – Intensidade de corrente (A).

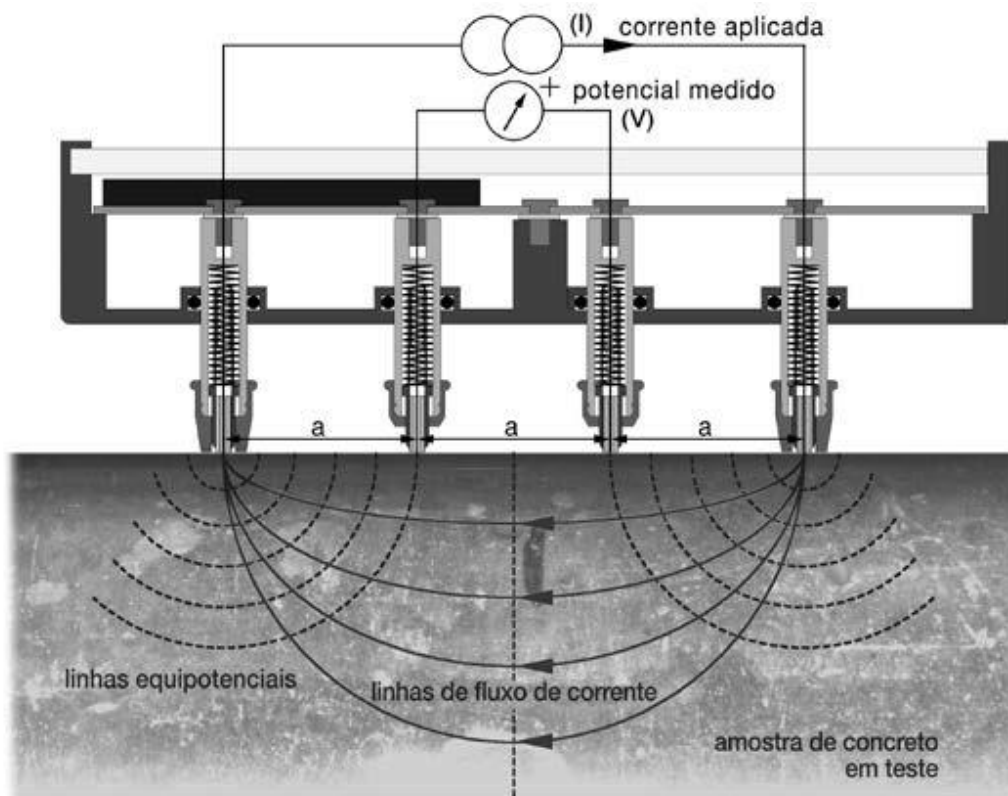


Fig. 4.1 Exemplo do mecanismo como funciona a medição da resistividade

O equipamento utilizado para a medição da resistividade das argamassas em estudo foi concebido para medir a resistividade elétrica do betão. Este equipamento regista a resistividade através da aplicação

de uma corrente entre os dois elétrodos das extremidades e a diferença de potencial é medida entre os dois elétrodos internos. A corrente é transportada por iões no líquido do poro da estrutura.

Procedimento de ensaio:

- 1- Primeiramente, os provetes são colocados em água de modo a que fiquem com as faces limpas e molhadas;
- 2- De seguida, o equipamento é calibrado antes da realização das leituras. Sempre que se troca de provete a ensaiar este deve ser colocado com as pontas de leitura em água, para que as leituras não apresentem erros;
- 3- Após calibração e molhagens das pontas do equipamento este está pronto a realizar leituras, bastando então pressionar os elétrodos do equipamento contra o provete a ensaiar, no visor aparece então o valor da resistividade das argamassas.

4.4.4. Índice de atividade

Este ensaio relaciona a resistência à compressão de uma dada argamassa de cimento Portland conforme com a NP EN 196-1 (2017) [59] com uma argamassa em que se substitui uma parte do ligante por um determinado teor de pozolana. A norma determina a preparação da argamassa normalizada assim como a resistência à compressão. As argamassas ensaiadas não devem ter o índice de atividade aos 28 dias inferior a 75%.

A argamassa normalizada de referência segundo a norma é constituída por 100% de cimento, as argamassas normalizadas preparadas foram constituídas por 75% de cimento e 25% de cinzas volantes ou 25% de metacaulino. Todas as argamassas foram ensaiadas com a mesma idade.

O resultado do ensaio do índice de atividade não dá indicação direta sobre a contribuição das cinzas volantes e do metacaulino na resistência à compressão das argamassas. A utilização destes percursos não se limita à percentagem de mistura utilizada nestes ensaios.

Para a execução do ensaio de índice de atividade realizaram-se os procedimentos descritos de seguida: utilizou-se uma misturadora de argamassa, um compactador automático, prensa de ensaios de resistência à flexão e compressão e moldes normalizados com as dimensões 40 x 40 x 160 mm³. Utilizou-se um cimento Portland CEM I 42,5 R, os materiais a testar, água destilada e areia. Por cada material em teste efetuaram-se três amostras, respetivamente para as idades de 7 e 28 dias.

Após a amassadura realizou-se a moldagem, que foi feita em duas camadas (a primeira correspondente a cerca de metade da altura do molde), compactadas com 60 pancadas em compactador mecânico. Após 24 h em câmara de cura a 20 °C e 90 % de humidade relativa, desmoldaram-se os provetes e colocaram-se em recipientes com água para a continuação da cura. Quando os provetes atingiram a idade de 28 dias procedeu-se à determinação das suas resistências à compressão.

5. ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1. Fabrico das pastas e resultados

A obtenção das pastas ativadas alcalinamente foi o primeiro grande desafio do trabalho realizado, pois a determinação da razão de água a utilizar, bem como a temperatura de cura tornou-se num processo iterativo e bastante demorado.

Inicialmente a razão A/L utilizada nas pastas ativadas alcalinamente foi de 0,4, o que se tornou um processo complexo, isto porque, as pastas à temperatura ambiente não endureciam como se pode verificar na Fig. 5.1.



Fig. 5.1 - Pastas sem endurecimento após 6 dias expostas a temperatura ambiente

De modo a contornar este problema a razão água/ligante foi reduzida para 0,3, onde se verificou que as pastas já endureciam quando sujeitas a cura em temperatura ambiente.

A temperatura de cura em estufa foi estudada a 50°C, 70°C e 100°C. A temperatura contribuiu para o aparecimento de problemas relacionados com a retração e fissuração, conforme se pode verificar na Fig. 5.2. A otimização pretendida está relacionada com o fator sustentabilidade, porém a resistência da pasta também é fundamental para que possa ser um substituto exequível do cimento convencional.



Fig. 5.2. – Observação de alguma retração nas pastas ativadas alcalinamente a) e b)

5.1.1. Pastas com cinzas volantes

Neste subcapítulo são apresentadas diversas tabelas com as diferentes temperaturas de cura, nomeadamente curas de 20, 50, 70 e 100 °C, relacionados com os diversos desempenhos de resistência à compressão para as pastas ativadas alcalinamente. Na Tabela 3.8, pág.47 estão representadas todas as quantidades dos materiais constituintes das diferentes misturas da Tabela 5.1.

É possível verificar, na Tabela 5.1, que nem todas as amostras endureceram à temperatura ambiente decorridos 7, ou mesmo 28 dias.

Tabela 5.1 Cura a temperatura ambiente.

Mc - [SiO ₂ / Al ₂ O ₃] [4.6 - 5.6]; [Na ₂ O / SiO ₂] [0.2-0.5]; [L/S] [0.3]					
M. Minitab	Temperatura de cura (°C)	Tempo de cura (d)	Tensão de rotura (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)
1	Ambiente	7	9,79	0,92	2,09%
2			4,56	0,01	1,29%
3			S/ Resultado	0,00	0,00%
4			S/ Resultado	0,00	0,00%
5			1,39	0,03	2,70%
6			0,04	0,06	6,34%
7			4,17	0,03	2,62%
8			S/ Resultado	0,00	0,00%
9			S/ Resultado	0,00	0,00%
1		28	16,80	0,92	5,16%
2			16,69	1,32	7,89%
3			S/ Resultado	0,00	0,00%
4			S/ Resultado	0,00	0,00%
5			10,76	0,88	8,07%
6			26,34	1,57	5,96%
7			14,01	0,60	4,26%
8			S/ Resultado	0,00	0,00%
9			30,80	1,95	6,34%

É importante salientar que este facto ocorre devido à quantidade de água e silicato de sódio usado nas misturas, pois as que tinham uma maior concentração destes materiais foram as que não obtiveram cura a temperatura ambiente.

Na Tabela 5.1 podemos ainda verificar a média da tensão de rotura à compressão das pastas, pois para cada mistura foram ensaiados 3 provetes.

Aos 7 dias a pasta com melhor comportamento foi a mistura 1, já em relação aos 28 dias a mistura com melhor desempenho foi a número 9, este facto deve-se às misturas serem constituintes apenas por CV, constituinte este que adquire uma resistência mais elevada em idades mais tardias.

Na Fig. 5.3 estão representadas as resistências das pastas de cinzas volantes aos 7 e 28 dias de cura ambiente, sendo possível verificar, com maior clareza, que a pasta que teve um aumento mais significativo da resistência à compressão foi a pasta 9. Esta apresentou o melhor desempenho aos 28 dias, porém aos sete dias ainda não se encontrava endurecida. Mais se verifica que os valores de resistência média à compressão encontram-se num intervalo de 15 a 30 MPa aos 28 dias. É notável a diferença de valores entre as diferentes misturas, algumas sem alcançar resistência aos 7 e 28 dias, o caso da mistura 3, 4 e 8, este fator deve-se primeiramente as razões molares devido à quantidade de ativador que não se verificou ser suficiente para ativar a quantidade de precursor, outro aspeto que influenciou estes resultados foram as condições de cura.

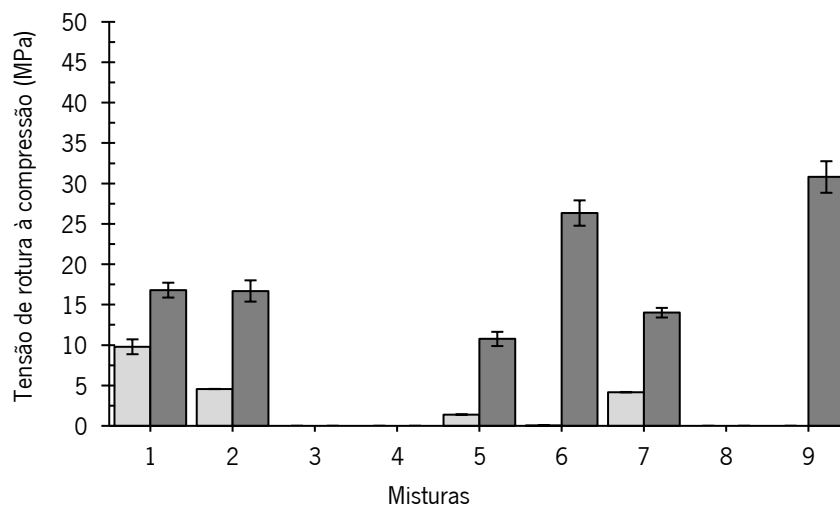


Fig. 5.3 Resistência da pasta de cinza volante com uma temperatura de cura ambiente

O fabrico das pastas com uma cura à temperatura de 50°C já proporcionou um aumento de misturas endurecidas, como se verifica na Tabela 5.2.. Esta fornece todos os resultados da tensão de rotura à compressão média para as 13 misturas dimensionadas com o Minitab, assim como o desvio padrão e o coeficiente de variação.

Tabela 5.2 Misturas submetidas a uma cura de temperatura a 50 °C

Mc - [SiO ₂ / Al ₂ O ₃] [4.6 - 5.6]; [Na ₂ O / SiO ₂] [0.2-0.5]; [L/S] [0.3]					
M. Minitab	Temperatura de cura (°C)	Tempo de cura (d)	Tensão de rotura (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)
1	50	7	32,85	6,84	20,81%
2			20,95	1,31	6,25%
3			0,04	0,00	1,28%
4			S/ Resultado	0,00	0,00%
5			4,21	2,04	48,46%
6			1,40	0,98	70,09%
7			42,79	7,07	16,51%
8			S/ Resultado	0,00	0,00%
9			1,88	0,38	20,47%
1	50	28	19,29	3,04	15,75%
2			13,03	0,86	6,59%
3			0,12	0,00	3,50%
4			S/ Resultado	0,00	0,00%
5			20,94	2,21	10,53%
6			4,18	0,40	9,54%
7			28,69	1,53	5,32%
8			S/ Resultado	0,00	0,00%
9			7,06	1,10	15,65%

Na Fig. 5.4 apresenta-se graficamente todos os valores da Tabela 5.2, sendo possível verificar e analisar o desempenho das mesmas.

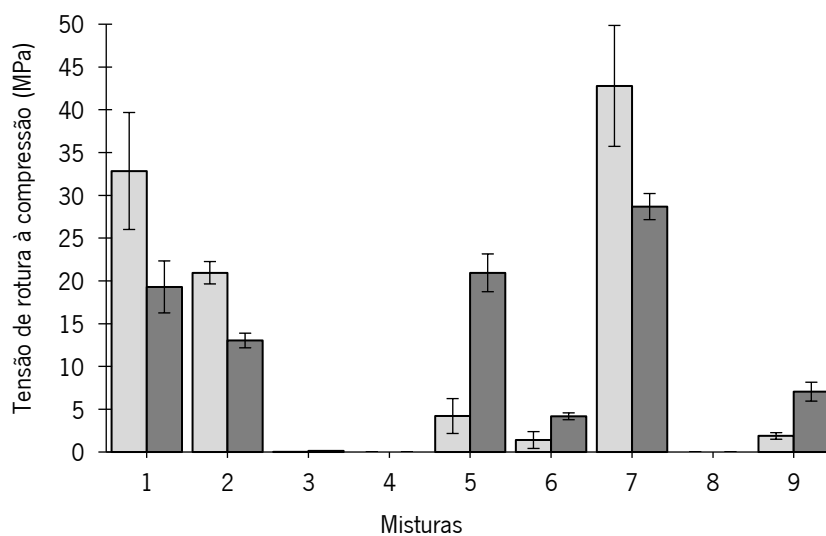


Fig. 5.4 – Resistência à compressão dos 7 e 28 dias para uma cura de 50 °C

No gráfico da Fig. 5.4 é possível verificar que os valores de resistência média à compressão dos provetes curados a 50 °C aumentaram significativamente, quando comparados com os resultados da cura à temperatura ambiente.

Neste intervalo de cura, também é possível observar-se uma variação de valores relativamente dos 7 dias com os dos 28 dias, isto é, verifica-se que a maioria das misturas tem valores superiores aos 7 dias. Este facto é explicado tendo em consideração a retração que surge neste tipo de misturas quando submetidas a uma cura sujeita a temperaturas mais elevadas.

Na Fig. 5.4 verifica-se um aumento das resistências médias de todas as misturas quando comparadas com mesmas misturas com cura ambiente. É de realçar que a mistura número 7 teve um valor superior em relação às restantes misturas nos 7 e 28 dias e que as mesmas misturas quando submetidas a diferentes curas apresentam um aumento de resistência consoante a elevação da temperatura.

Tabela 5.3 Misturas curadas a uma temperatura de 70°C

Mc - [SiO ₂ / Al ₂ O ₃] [4.6 - 5.6]; [Na ₂ O / SiO ₂] [0.2-0.5]; [L/S] [0.3]					
M. Minitab	Temperatura de cura (°C)	Tempo de cura (d)	Tensão de rotura (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)
1	70	7	33,89	1,20	3,62%
2			15,03	0,59	4,83%
3			2,26	0,04	11,43%
4			4,34	0,33	5,98%
5			24,88	0,71	5,45%
6			12,57	0,30	6,71%
7			27,19	2,36	7,77%
8			3,31	0,28	7,24%
9			14,08	0,19	4,12%
1		28	33,23	1,75	4,98%
2			12,11	0,66	4,42%
3			0,33	0,22	9,92%
4			5,46	0,35	8,01%
5			12,99	1,30	5,21%
6			4,45	0,38	3,06%
7			30,36	2,64	9,70%
8			3,87	0,23	7,04%
9			4,69	0,83	5,86%

Na Tabela 5.3 são representados os resultados obtidos com uma cura de 70 °C. Nestas condições, todas as misturas do estudo obtiveram endurecimento aos 7 dias de idade, em comparação com as condições de curas anteriores, em que algumas misturas não endureciam. Podemos concluir que a

temperatura de cura dos 70 °C foi um ponto de viragem na questão do endurecimento da pasta para a obtenção de cura aos 7 de dias de idade. Um dos aspetos a reter é que a diferença de temperatura entre os 50 e 70°C permitiu o aumento de resistência média à compressão das pastas.

Na Fig. 5.5 apresenta-se graficamente todos os valores, sendo possível analisar o desempenho das misturas.

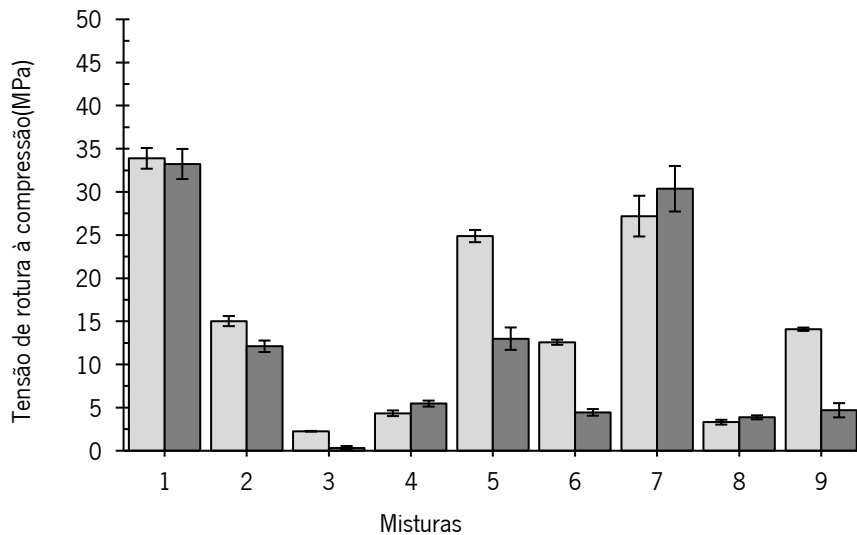


Fig. 5.5 - Resistência à compressão aos 7 e 28 dias da pasta de cinza volante a uma temperatura de cura de 70°C

É possível constatar que os valores de resistência média à compressão se encontram entre os 15 e os 35 MPa, a discrepância de valores deve-se mais uma vez, como referido anteriormente às razões molares atribuídas pelo *software* Minitab às diferentes misturas, o que proporciona um desempenho diferente entre elas.

Também é possível observar-se uma variação de valores entre os 7 dias e dos 28 dias, isto é, verifica-se uma ligeira diminuição de resistência em algumas misturas, facto explicado tendo em consideração a retração ocorrida, como já foi mencionado anteriormente.

Comparativamente, nas idades de 7 e 28 dias, a amostra que registou a maior resistência à compressão foi a mistura 1.

Relativamente às curas anteriores do estudo realizadas para a mistura 7, verificou-se uma diminuição de resistência de compressão com uma cura de 70°C comparados com os resultados das curas térmicas anteriores, não se constatando esta regra para as restantes misturas.

Na Tabela 5.4 são representados os resultados obtidos com uma cura térmica de 100 °C. Nestas condições, todas as misturas se apresentaram endurecidas, notando-se que o endurecimento se deu de forma substancialmente mais rápida do que para as temperaturas inferiores testadas.

Tabela 5.4 Misturas curadas a uma temperatura de 100°C.

Mc - [SiO ₂ / Al ₂ O ₃] [4.6 - 5.6]; [Na ₂ O / SiO ₂] [0.2-0.5]; [L/S] [0.3]					
M. Minitab	Temperatura de cura (°C)	Tempo de cura (d)	Tensão de rotura (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)
1	100	7	22,20	1,03	4,65%
2			13,85	0,66	4,78%
3			29,41	0,55	1,86%
4			17,48	1,01	5,80%
5			30,63	1,66	5,42%
6			22,06	1,11	5,03%
7			24,82	1,34	5,40%
8			14,66	0,19	1,32%
9			31,53	2,17	6,90%
1	100	28	23,03	1,70	7,40%
2			6,59	0,47	7,17%
3			36,40	1,56	4,29%
4			21,52	1,36	6,31%
5			44,11	1,18	2,67%
6			27,26	2,04	7,49%
7			25,11	1,76	7,00%
8			25,46	1,27	5,00%
9			39,80	2,29	5,74%

Na Tabela 5.4 é apresentado o parâmetro desvio padrão das misturas, tal como também nas anteriores. Pode-se verificar que em média o desvio padrão para cura térmica de 100 °C, variou.

A Fig. 5.6 apresenta graficamente os resultados obtidos possibilitando um melhor esclarecimento acerca da resistência aos 7 e aos 28 dias de idade.

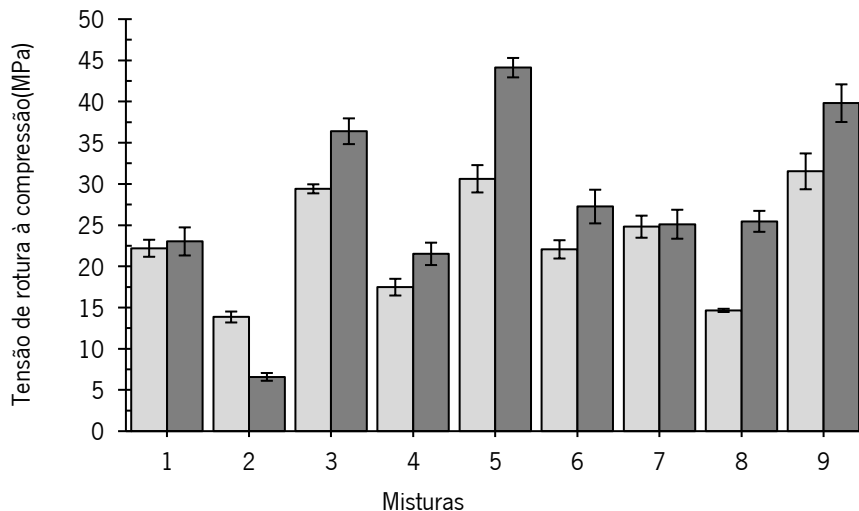


Fig. 5.6 Representação das amostras de CV com temperatura de cura de 100°C

Como conclusão esta cura térmica de 100°C obteve valores de resistência à compressão média superiores às restantes.

Na Fig. 5.6 constata-se que com a temperatura de 100°C apenas uma mistura perdeu resistência dos 7 para os 28 dias, algo que se verificava nas curas com temperaturas inferiores em mais misturas.

Este facto deve-se às reações existentes na estrutura interna das misturas, devido à temperatura a que são submetidas.

Com a cura de 100 C, a mistura com melhor desempenho foi a mistura número 5, atingindo os 44,1 MPa em comparação com as restantes que apresentam valores de resistência média na ordem dos 20 a 45MPa.

Tendo em consideração todas as misturas realizadas e todas curas térmicas realizadas no estudo, os resultados obtidos com melhor desempenho proveem da mistura 7 com uma temperatura de cura a 50°C. Os fatores que levaram à escolha desta amostra como a melhor foram o resultado aos sete dias à compressão e a temperatura de cura. Existem amostras com resultados semelhantes aos da mistura escolhida, porém com uma temperatura de cura mais elevada o que leva a um gasto extra de energia, facto que é prejudicial.

5.1.2. Pasta com 70% de CV e 30% de MK

Neste ponto são apresentados os resultados obtidos nas pastas constituídas por 70% de CV e 30% de MK a diferentes temperaturas de cura. A Fig. 5.7 ilustra as quantidades de ativador utilizados em cada tipo de mistura realizada.

Data		Nome da Mistura - AAM	
Módulo SiO ₂ / Al ₂ O ₃	(3,3 4,1) 3,7	SiO ₂	0,882
Módulo Na ₂ O / SiO ₂	(0,1 0,3) 0,2	Al ₂ O ₃	0,283
L/S	0,30	Quantidade de Precursor (g)	100,000

Mistura Central					Dimensionamento Estatísticas								
Módulo		Massa dos Ativadores (g)		Número de Misturas	Módulos Molares			Massa dos Ativadores (g)		Água Extra (g)	ATIVADOR/	SS/NaOH	L/S
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Na ₂ O/ SiO ₂	NaOH	Na ₂ SiO ₃		Si/Al	Na/Si	Na/Al	Na ₂ SiO ₃	NaOH				
3,70	0,20	32,14	12,91	11	3,70	0,20	0,74	32,140	12,908	18,487	0,45	2,49	0,300
				10	3,70	0,20	0,74	32,140	12,908	18,487	0,45	2,49	0,300
				5	3,13	0,20	0,63	0,723	14,089	33,880	0,15	0,05	0,418
				2	4,10	0,10	0,41	54,355	2,802	4,821	0,57	19,40	0,208
				4	4,10	0,30	1,23	54,355	21,345	10,384	0,76	2,55	0,221
				1	3,30	0,10	0,33	9,925	6,281	27,133	0,16	1,58	0,389
				13	3,70	0,20	0,74	32,140	12,908	18,487	0,45	2,49	0,300
				8	3,70	0,34	1,26	32,140	24,741	22,037	0,57	1,30	0,300
				6	4,27	0,20	0,85	63,557	11,728	3,094	0,75	5,42	0,179
				3	3,30	0,30	0,99	9,925	21,205	31,610	0,31	0,47	0,379
				12	3,70	0,20	0,74	32,140	12,908	18,487	0,45	2,49	0,300
				9	3,70	0,20	0,74	32,140	12,908	18,487	0,45	2,49	0,300
				7	3,70	0,06	0,22	32,140	1,076	14,937	0,33	29,87	0,300

Fig. 5.7 Composições das diferentes misturas de CV e MK

A pasta foi sujeita a quatro temperaturas de cura diferentes, bem como a pasta de CV. Foi de igual modo que decorreu todo o seu processo.

As misturas curadas à temperatura ambiente, proporcionaram a Tabela 5.5, onde está mencionada a resistência a compressão, desvio padrão e coeficiente de variação. Como se observa, todas as misturas realizadas obtiveram cura aos 7 e 28 dias.

Tabela 5.5 Misturas compostas por 70% de CV com 30% de MK a temperatura ambiente.

Mc - [SiO ₂ / Al ₂ O ₃] [3.3 - 4.1]; [Na ₂ O / SiO ₂] [0.1-0.3] ;[L/S][0.3]					
M. Minitab	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de Cura (d)	Tensão de Rotura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coeficiente de Variação (%)
1	T. ambiente	7	1,37	0,09	6,70%
2			36,88	2,15	5,83%
3			10,38	0,48	4,60%
4			13,28	1,05	7,94%
5			9,22	0,67	7,24%
6			28,24	0,78	2,76%

7		1,54	0,15	9,66%
8		13,93	0,66	4,73%
9		3,02	0,29	9,55%
1	28	1,60	0,10	6,07%
2		43,60	3,93	9,02%
3		13,21	0,79	5,98%
4		26,80	1,56	5,80%
5		11,41	0,62	5,40%
6		27,81	1,43	5,13%
7		4,13	0,38	9,22%
8		15,56	1,56	10,00%
9		3,07	0,14	4,59%

Na Fig. 5.8 está representado o gráfico correspondente à Tabela 5.5, onde se pode observar que a mistura com maior resistência à compressão é a 2. Ao contrário das pastas de CV estas não apresentam diminuição de resistência à compressão dos 7 para os 28 dias, com exceção da mistura 6, onde se verifica uma ligeira diminuição de resistência.

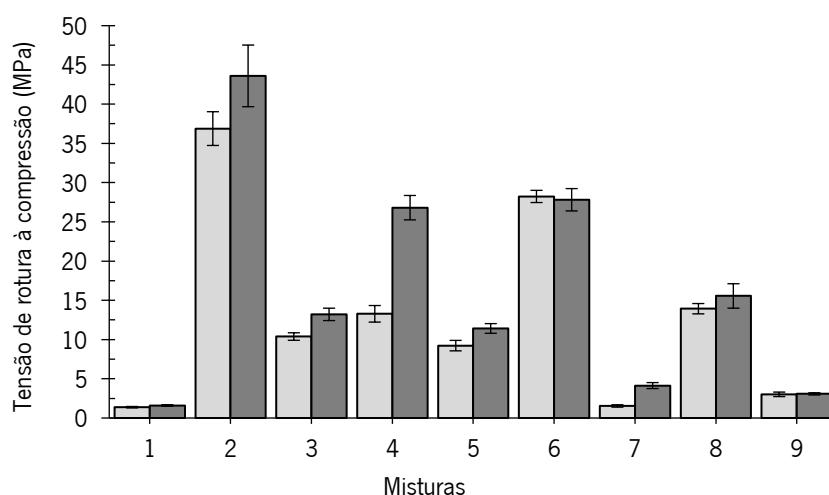


Fig. 5.8 Gráfico das misturas compostas por 70% de CV com 30% de MK a temperatura ambiente

Na Fig. 5.8 observa-se que a resistência à compressão aumenta com o tempo na maioria das misturas, a única mistura onde não se verificou um aumento de resistência foi a mistura 6. A mistura que apresenta um maior ganho de resistência dos 7 para os 28 dias é a mistura 4, com um ganho de resistência de 13MPa.

Tabela 5.6 Misturas compostas por 70%CV30%MK a temperatura de 50°C.

Mc - [SiO₂ / Al₂O₃] [3.3 - 4.1]; [Na₂O / SiO₂] [0.1-0.3] ;[L/S][0.3]

M. Minitab	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de Cura (d)	Tensão de Rotura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
1	50	7	2,14	0,05	2,13%
2			49,93	4,03	8,07%
3			3,79	0,11	2,82%
4			10,00	0,78	7,77%
5			5,39	0,24	4,53%
6			13,24	0,45	3,37%
7			3,58	0,18	4,92%
8			5,07	0,29	5,73%
9			2,96	0,06	1,94%
1		28	1,46	0,05	3,60%
2			51,29	1,23	2,40%
3			19,87	1,52	7,67%
4			14,88	0,75	5,07%
5			6,20	0,55	8,92%
6			9,89	0,00	0,00%
7			4,07	0,14	3,48%
8			10,66	0,49	4,56%
9			4,33	0,28	6,46%

Os ensaios efetuados nas misturas com uma temperatura de cura de 50°C deu origem aos resultados apresentados na Tabela 5.6

Na Tabela 5.6 verifica-se que o coeficiente de variação das pastas ensaiadas está abaixo do apresentado quando as pastas foram submetidas a cura ambiente. Isto acontece devido à aceleração da formação da matriz endurecida, pois o endurecimento das pastas parece acontecer de forma mais uniforme com o aumento da temperatura.

A Fig. 5.9 ilustra graficamente a resistência média à compressão das misturas curadas a 50°C.

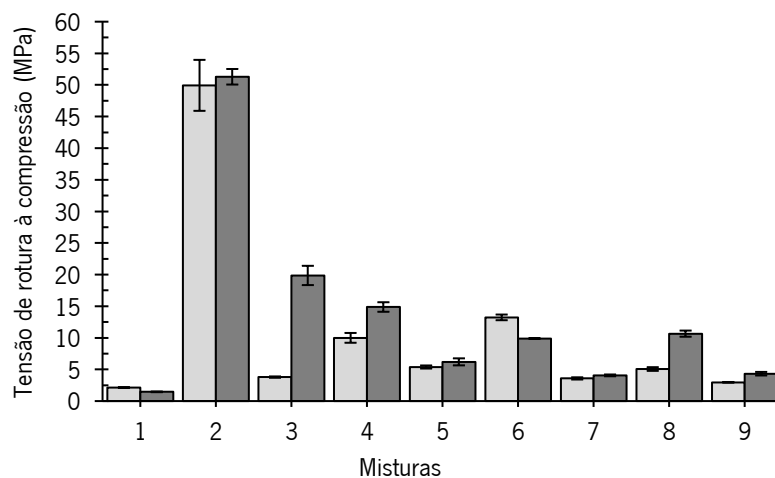


Fig. 5.10 Representação gráfica da pasta de 70%CV30%MK com uma temperatura de cura de 50°C

Através da Fig. 5.10 é possível afirmar que a mistura que proporcionou a resistência média mais elevada foi a mistura 2. Verificando-se ainda uma grande discrepância de resultados aquando da comparação com as restantes misturas. Existiu, também, uma diminuição considerável de resistência da mistura 4 e 6 em comparação com a temperatura de cura ambiente.

Os resultados obtidos com uma cura de 70°C nas pastas com 70% de CV e 30% de MK estão presentes na Tabela 5.7. Esta fornece resultados esclarecedores devido à cura sujeita a esta temperatura, pois, verifica-se um decréscimo global da resistência média das misturas.

Tabela 5.7 - Pasta de 70%Cv30%Mk com temperatura de cura de 70°C

Mc - [SiO ₂ / Al ₂ O ₃] [3.3 - 4.1]; [Na ₂ O / SiO ₂] [0.1-0.3];[L/S][0.3]					
M. Minitab	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de Cura (d)	Tensão de Rotura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
1	70	7	0,58	0,02	3,58%
2			25,27	1,56	6,18%
3			5,25	0,35	6,57%
4			11,55	1,07	9,23%
5			2,85	0,05	1,67%
6			11,25	1,04	9,22%
7			4,69	0,38	8,21%
8			1,21	0,06	4,90%
9			3,32	0,07	2,25%
1		28	0,73	0,07	8,93%
2			27,67	0,91	3,29%
3			4,18	0,17	4,16%
4			17,01	1,36	8,01%
5			3,19	0,13	4,07%
6			13,50	0,95	7,07%
7			3,47	0,19	5,45%
8			8,52	0,83	9,78%
9			3,13	0,22	7,02%

Na Fig. 5.11 estão representados os resultados da média de resistência à compressão.

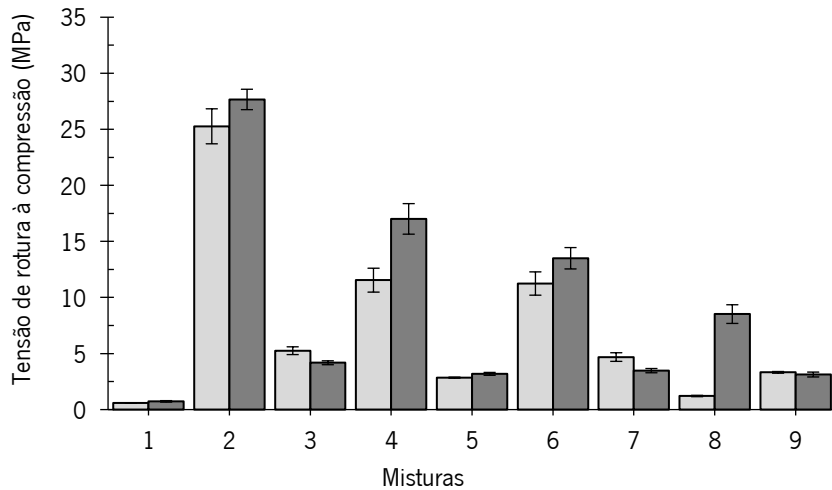


Fig. 5.11 - Representação das pastas de 70%CV30%Mk com uma temperatura de cura de 70°C

A Fig. 5.11 demonstra que a mistura com melhor resistencia é a 2, esta mistura até então, foi a que obteve em todas as temperaturas estudadas a melhor resistencia. Constata-se que as restantes misturas não obtiveram nenhum aumento significativo.

Tabela 5.8 - Pasta de 70%CV30%MK com temperatura de cura de 100°C

Mc - [SiO ₂ / Al ₂ O ₃] [3.3 - 4.1]; [Na ₂ O / SiO ₂] [0.1-0.3] ;[L/S][0.3]					
M. Minitab	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de Cura (d)	Tensão de Rotura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
1	100	7	1,30	0,04	2,95%
2			16,95	0,58	3,40%
3			24,05	0,90	3,74%
4			14,77	0,83	5,65%
5			0,00	0,00	0,00%
6			17,65	0,83	4,73%
7			4,92	0,28	5,73%
8			16,41	1,09	6,66%
9			4,67	0,09	1,85%
1	100	28	1,02	0,02	1,50%
2			17,05	0,75	4,39%
3			17,58	0,94	5,33%
4			24,46	2,26	9,22%
5			9,02	0,09	1,03%
6			18,24	0,94	5,14%
7			4,57	0,10	2,28%
8			18,17	1,00	5,49%
9			3,42	0,32	9,22%

Por último, neste tipo de pasta estudou-se a cura com uma temperatura de 100°C. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 5.8.

Por observação da Tabela 5.8 constata-se que o coeficiente de variação da resistência média de compressão diminuiu. Este fator verifica-se gradualmente com o aumento da temperatura de cura.

A representação gráfica dos resultados obtidos na cura das misturas a 100°C está ilustrada na Fig. 5.12. Com esta temperatura de cura verifica-se um ligeiro aumento de resistência na globalidade das misturas. A mistura que a 100°C obteve melhor desempenho foi a 4.

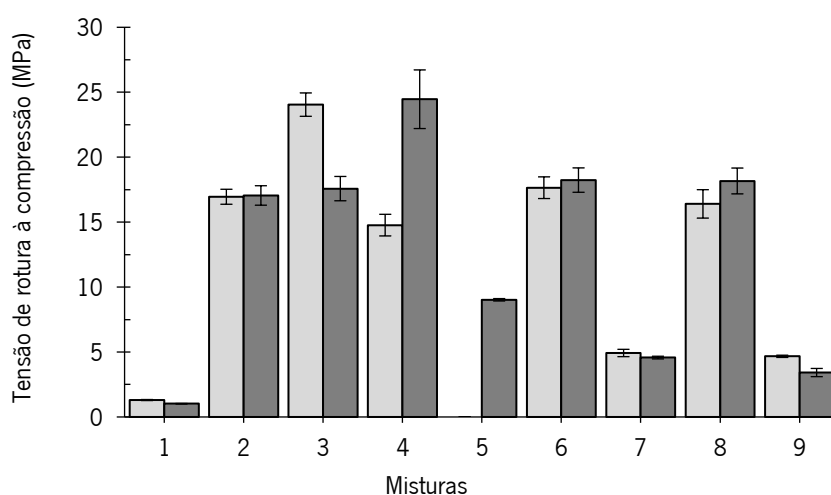


Fig. 5.12 - Ilustração gráfica da pasta de 70%CV30%MK com uma temperatura de cura de 100°C

Em suma, o estudo do aumento de temperatura nas misturas compostas de 70%CV30%MK foi bastante esclarecedor quando à resistência apresentada pela junção destes percursos. Verificou-se, ao longo do estudo, que a temperatura de cura ideal para este tipo de pasta se situa nos 50 C, temperatura em que se registou a mistura com melhor desempenho (mistura 2).

5.1.3. Pasta Híbrida curada a diferentes temperaturas.

A elaboração da pasta híbrida teve por base a pesquisa bibliográfica. A revisão permitiu determinar quais as melhores percentagens de cimento Portland a utilizar com as cinzas volantes. Deste modo, foram seleccionados quatro tipos de pastas com diferentes percentagens de cimento. As percentagens estudadas foram de 5%, 10%, 20% e 30% de cimento, com a restante percentagem a ser completada por cinzas volantes.

Tendo por base a literatura, assim como, o resultado obtido através das otimizações realizadas anteriormente optou-se por realizar a cura apenas à temperatura ambiente e a 50°C.

A Tabela 5.9 resume o estudo deste tipo de pasta a temperaturas de cura ambiente e de 50°C, aos 7 dias de idade.

Tabela 5.9 -Mistura híbrida com diferentes percentagens de cimento e temperatura de cura aos 7 dias

Mistura	% de Ligante	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de Cura (d)	Tensão média de Rotura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
1	0% CEM	T. Ambiente	7	9,27	0,45	4,87%
2	5% CEM			8,48	0,33	3,86%
3	10% CEM			7,39	0,42	5,69%
4	20% CEM			17,73	0,41	2,31%
5	30% CEM			7,70	0,46	6,02%
6	0% CEM	50	7	9,27	0,45	4,87%
7	5% CEM			9,28	0,20	2,13%
8	10% CEM			6,02	0,46	7,67%
9	20% CEM			14,73	0,39	2,68%
10	30% CEM			13,72	0,34	2,46%

Os resultados observados na Tabela 5.9 indicam existir um ligeiro desvio padrão entre as pastas ensaiadas. A diferença de temperaturas aos sete dias indica que a resistencia média de compressão varia minimamente.

A Fig. 5.13 ilustra gráficamente os resultados presentes na Tabela 5.10.

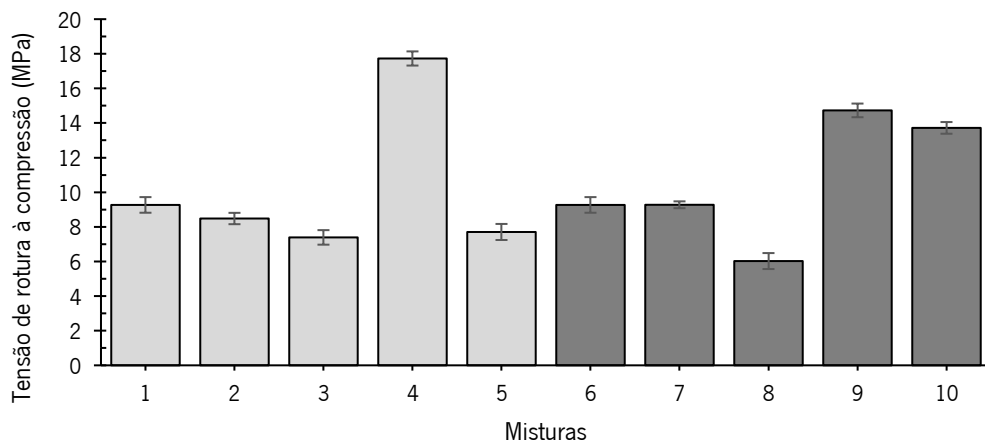


Fig. 5.13 – Representação das misturas híbridas com diferentes percentagens de cimento e temperatura de cura aos 7 dias

A interpretação da Fig. 5.13 levou à conclusão que a variação da percentagem de cimento nas misturas aos 7 dias de idade proporcionou resultados bastante semelhantes quer para a cura a temperatura ambiente quer para a cura a 50°C. Com a idade de 7 dias a mistura que apresenta melhor desempenho é a 4, composta por 80%CV20%CEM.

A Tabela 5.11 apresenta os resultados obtidos das misturas híbridas com uma idade de 28 dias. A informação presente nesta tabela indica que tanto o desvio padrão como o coeficiente de variação não mudaram muito em comparação com os 7 dias de idade.

Tabela 5.11 - Mistura híbrida com diferentes percentagens de cimento e temperatura de cura aos 28 dias

Mistura	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de Cura (d)	Tensão média de Rotura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coeficiente de Variação (%)
0% CEM	30	28	10,21	0,56	5,44%
5% CEM			13,33	0,09	0,66%
10% CEM			7,11	0,45	6,31%
20% CEM			16,20	0,06	0,35%
30% CEM			10,04	0,39	3,86%
0% CEM	50	28	10,21	0,56	5,44%
5% CEM			9,98	0,74	7,42%
10% CEM			6,74	0,66	9,79%
20% CEM			14,28	0,61	4,24%
30% CEM			12,42	0,37	3,01%

As médias de resistência à compressão aos 28 dias de idade estão apresentadas graficamente na Fig. 5.14.

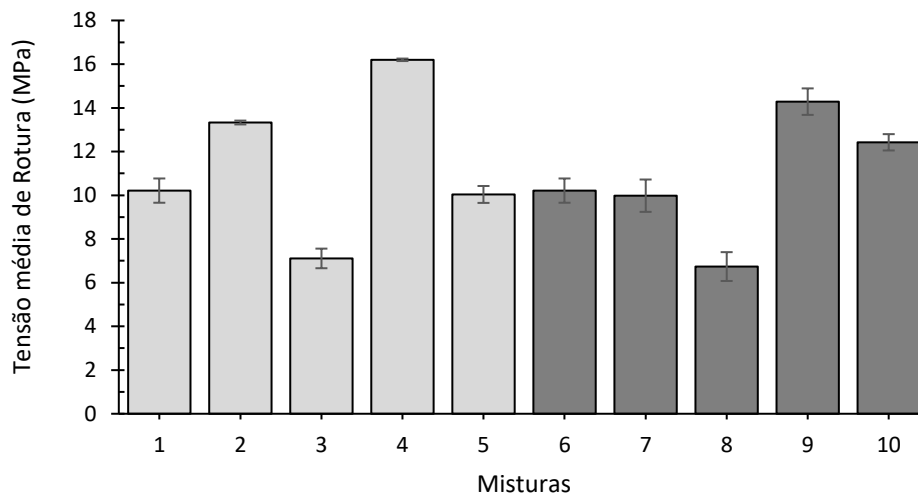


Fig. 5.14 – Representação gráfica da mistura híbrida com diferentes percentagens de cimento e temperatura de cura aos 28 dias

A Fig. 5.14 demonstra que existiu um aumento da resistência média à compressão aos 28 dias de idade exceto na mistura 3. Com os valores resultantes conclui-se que a mistura híbrida com melhor desempenho foi a 4 com uma temperatura de cura ambiente.

A conclusão deste ponto foi fulcral para o desenvolvimento dos trabalhos seguintes, pois as misturas agora determinadas como tendo o melhor desempenho foram as utilizadas no fabrico das argamassas ativadas alcalinamente.

Em modo síntese a mistura escolhida para 100% de cinza volante foi a 7 com uma temperatura de cura de XYZ °C, a mistura de 70%CV30%MK escolhida foi a 2 com uma cura de 50°C e a mistura híbrida escolhida foi a 4 com cura à temperatura ambiente.

5.1.4. Superfície de resposta do *software* Minitab

A superfície de resposta do *software* apenas pode ser realizada com a prévia determinação dos valores da resistência média à compressão das amostras, com 7 e 28 dias de idade.

Exemplifica-se na Figura 5.14 a superfície de resposta fornecida pelo Minitab para os ensaios dos 28 dias da CV. Nesse gráfico podemos observar os dois eixos com os rácios molares relacionados com a

resistência mecânica à compressão, a mancha com maior resistência relaciona-se com os respectivos raios molares com as misturas com maior desempenho e otimizadas.

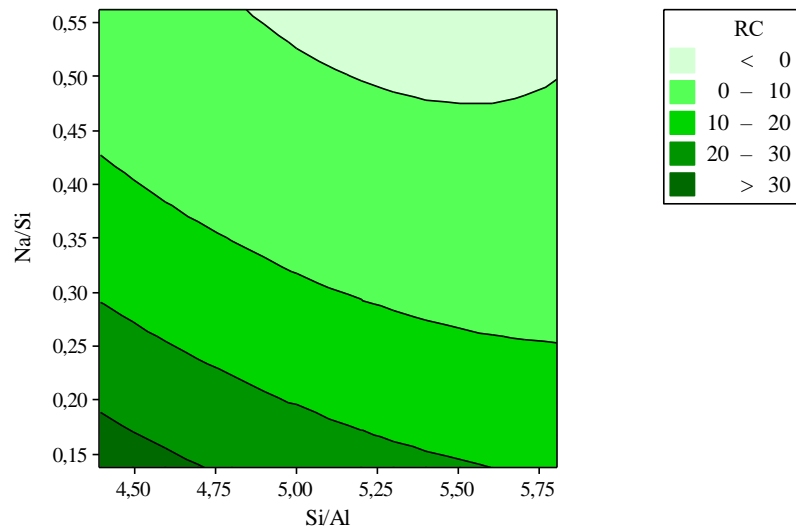


Fig. 5.15 – Superfície de resposta do Minitab aos 28 dias para CV

É possível verificar na Fig. 5.15 quais os intervalos das razões que melhores resultados fornecem para o estudo. A distribuição das cores está diretamente relacionada com a resistência em MPa.

5.2. Argamassas

A elaboração das argamassas iniciou-se pelo prévio dimensionamento, onde se utilizou o tradicional traço 1:3. A pasta referente a cada argamassa tem o seu determinado volume, em função desse volume traçou-se o traço 1:3. A razão de água a utilizar foi otimizada aquando da realização da argamassa 100%CV. Nesta etapa também se decidiu utilizar o agregado previamente humedecido.

5.2.1. Consistência das argamassas

O ensaio de consistência foi determinado de acordo com a norma EN 1015-3 (1999)[61]. Os principais passos associados ao ensaio estão relacionados com a colocação da argamassa em duas camadas, onde cada uma é compactada por 10 pancadas do pilão para um preenchimento uniforme do molde. Posteriormente retira-se o molde e bate-se a mesa 15 vezes, sendo que cada pancada deve ser realizada com um intervalo de tempo de 1 segundo. Por último, são retiradas as medidas perpendiculares de espalhamento da argamassa.



a)

b)

Fig. 5.16 – Determinação da consistência das argamassas, a) mesa de compactação, b) espalhamento da argamassa

A consistência das argamassas ativadas alcalinamente apresentou um diâmetro de espalhamento de 14 cm, resultado esse obtido com uma razão A/L de 0,3. Com o resultado obtido, a moldagem foi realizada sem problemas, sendo que, este resultado apresenta um valor de consistência idêntico às argamassas convencionais.

5.2.2. Argamassa com cinzas volantes

A primeira etapa para a realização das argamassas ativadas alcalinamente de CV passou pelo estudo da utilização de água extra na mistura, isto para se determinar essencialmente a trabalhabilidade ótima destas. Este fator é determinante pois os fenômenos como a segregação ocorrem e as argamassas perdem parte da sua resistência devido à perda parcial dos ligantes na componente da matriz.

Neste tipo de misturas com CV foi realizada uma pesquisa na literatura de forma a compensar o início e fim de presa e como também aumentar a resistência mecânica. A pesquisa de investigação dos autores [62], provou que a adição significativa de óxido de cálcio tem um desempenho favorável quando se pretende ter uma cura mais rápida e a uma temperatura ambiente mais eficaz neste tipo de misturas ativadas alcalinamente.

A temperatura de cura, a percentagem do tipo de areias e a adição do óxido de cálcio (utilizado para ajudar a acelerar o tempo de presa das argamassas visto que à temperatura ambiente por vezes surge esse problema na matrizes constituídas por CV) também foi estudada na realização das argamassas como está representado na Tabela 5.12 seguinte.

Tabela 5.12 - Otimização do MAA com Cinzas Volantes

Grupos de Mistura	Água Extra		Porcentagem de Tipo de Areia		Temperatura de Cura (°C)
			0/4	0/2	
G1	A	S	100	0	50
	B	N	100	0	50
G2	A	S	50	50	50
	B	N	50	50	50
G3	A	N	50	50	0
	B	N	100	0	0

G1 – Areia 0/4

G2 – Areia 0/4 + Areia 0/2

G3 – Areia 0/4 + Areia 0/2 + 2% O.

Cálcio

Após sete dias de cura todas as argamassas elaboradas foram ensaiadas à flexão e à compressão de modo a ser possível determinar a que apresenta melhor desempenho. A Tabela 5.13 ilustra os resultados obtidos.

Tabela 5.13 – Resistência à compressão da argamassa de 100%CV otimizada

Misturas	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de cura	Tensão de Rotura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
G1. A	50	7	23,28	1,28	5,48%
G1. B	50		26,50	0,65	2,46%
G2. A	50		22,53	0,97	4,31%
G2. B	50		15,91	1,02	6,40%
G3. A	30		11,06	0,56	5,02%
G3. B	30		12,79	0,57	4,45%
G1. B	50	28	25,51	1,60	6,26%

Das argamassas estudadas é possível verificar que o melhor desempenho encontrado, aos 7 dias de idade, foi na argamassa 100%CV com agregado grosso, sem utilização de água extra e com uma temperatura de cura de 50 C.

A representação gráfica dos valores médios de resistência encontra-se na Fig. 5.17.

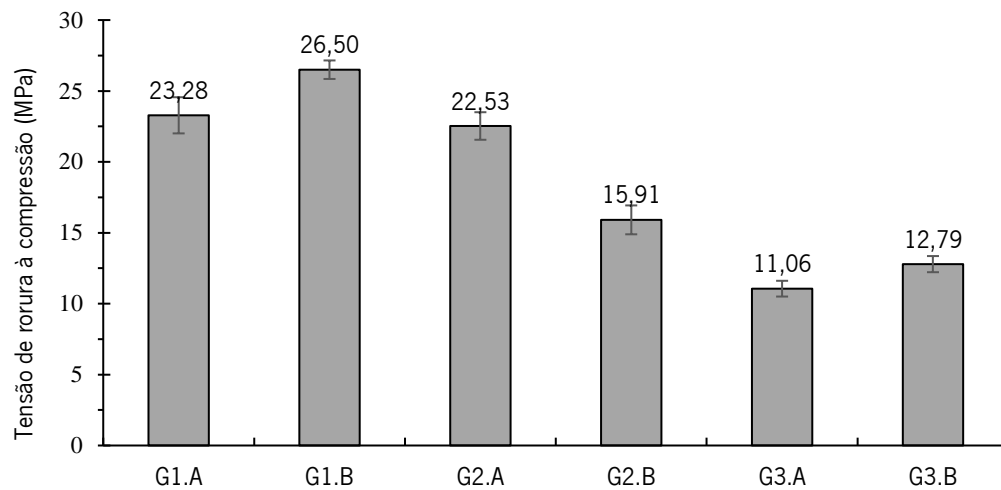


Fig. 5.17 – Representação gráfica da resistência média à compressão das argamassas de com CV otimizadas

O ensaio de resistência à flexão da amostra G1.B aos 7 e 28 dias de cura está representado na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Tensão de rotura à flexão da argamassa de cinza volante.

Misturas	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de cura (dias)	Tensão de Rotura (MPa)
CV	50°C	7	4,31
		28	4,58

A variação de resistência à flexão entre os 7 e os 28 dias de cura não apresenta uma variação significativa como é possível observar na Tabela 5.14.

A representação gráfica da resistência à flexão é ilustrada na Fig. 5.18

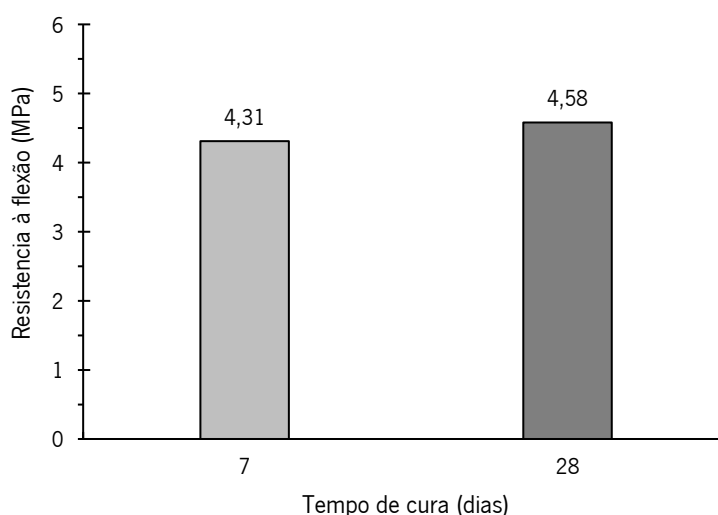


Fig. 5.18 – Resistência à flexão da argamassa 100%CV consoante a idade de cura

Na Tabela 5.15 são apresentados os resultados de resistência média à compressão aos 7 e 28 dias de idade da argamassa otimizada com 100%CV.

Tabela 5.15- Resistência à compressão da argamassa de CV otimizada

Misturas	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de cura	Tensão de Rotura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
G1.B 7D	50	7	26,50	0,65	2,46%
G1.B 28D		28	25,51	1,60	6,26%

A Tabela 5.15 indica que aos 28 dias de idade os resultados da argamassa mostraram uma maior dispersão entre os provetes ensaiados, verificando-se um desvio padrão de cerca de 1.6 MPa. Este

facto pode ajuda a explicar que aos 28 dias a resistência de rotura média fosse inferior à verificada aos 7 dias.

A representação gráfica da resistência média de rotura está apresentada na Tabela 5.15.

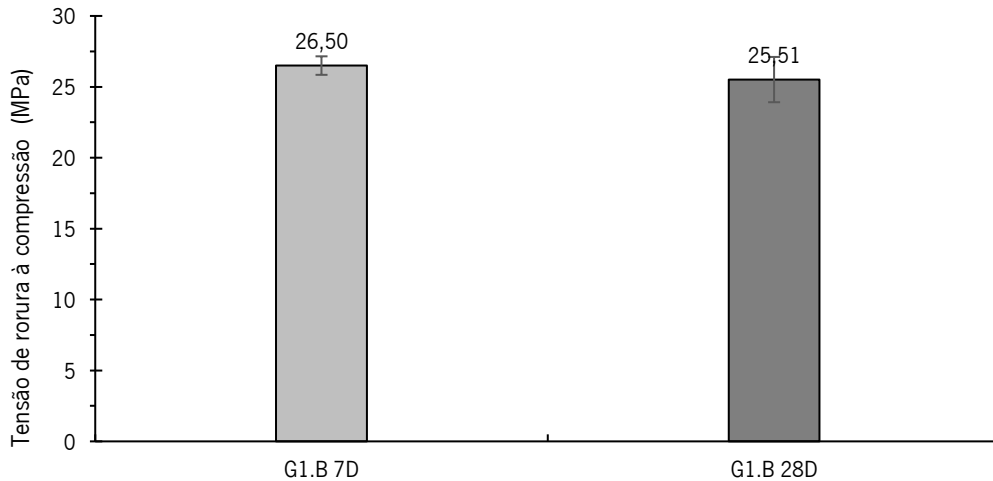


Fig. 5.19 – Representação gráfica da resistencia à compressão da argamassa de 100%CV

5.2.3. Argamassa composta por 70% de CV com 30% de MK

A argamassa com cinzas volantes e metacaulino foi realizada com a melhor pasta de metacaulino anteriormente determinada, correspondente a uma temperatura de cura de 50 C. O agregado utilizado foi o mesmo da argamassa de 100% de cinzas volantes, sendo também previamente humedecido antes da sua utilização como anteriormente referido.

A realização dos ensaios de resistência à compressão e flexão levou à determinação da tensão de rotura da argamassa. Os resultados obtidos nos ensaios de resistência à flexão encontram-se na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 Resistência à flexão da argamassa com 70% CV e 30% MK

Misturas	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de cura (dias)	Tensão de Rotura (MPa)
0,7CV+0,3MK	50°C	7	6,13
		28	6,96

A Tabela 5.16 e a Fig. 5.20 demonstram que existe um aumento de resistência à flexão dos 7 para os 28 dias de idade.

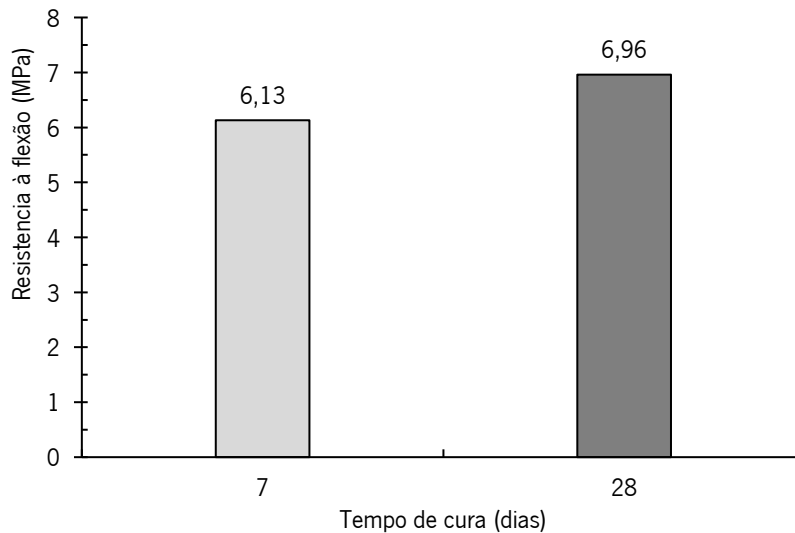


Fig. 5.20 Resistência à flexão da argamassa com 70% CV e 30% MK

O valor médio da resistência à compressão da argamassa de 70%CV 30% MK aos 7 e 28 dias de idade encontra-se registado na Tabela 5.17

Tabela 5.17 Resistência à compressão da argamassa com 70% CV e 30% MK

Misturas	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de cura (dias)	Tensão de Rotura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
0,7CV+0,3MK	50°C	7	25,39	1,64	6,50%
		28	42,80	0,53	1,23%

Conforme a Tabela 5.17 é possível verificar que aos 7 dias de idade o desvio padrão e o respectivo coeficiente de variação apresentam-se mais elevados do que com uma idade de 28 dias. Este fator pode ser explicado devido à estabilidade da rigidez da estrutura interna da argamassa, tendo em conta que a matriz se encontra mais estável consoante a idade de cura das argamassas.

A Fig. 5.21 contém a representação gráfica da resistência média à compressão da argamassa com 70% CV e 30% MK.

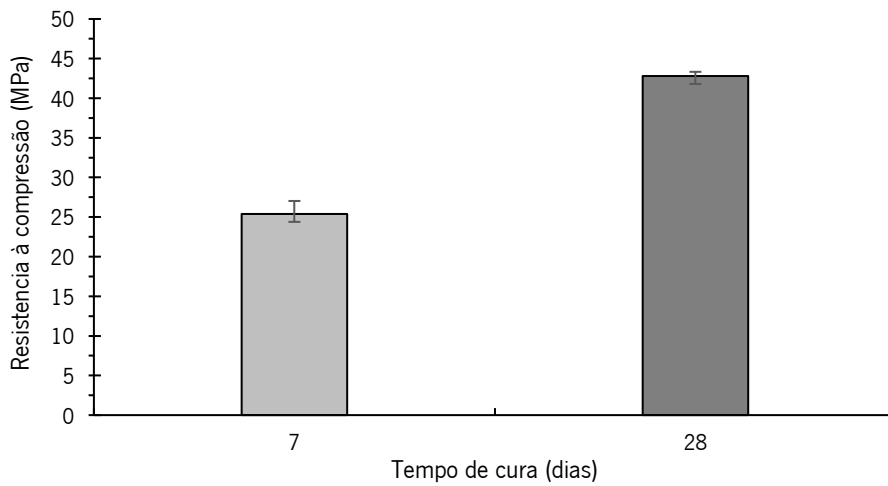


Fig. 5.21 Resistência à compressão da argamassa com 70% CV e 30% MK

A interpretação da Fig. 5.21 indica que existiu um aumento considerável do desempenho da argamassa dos 7 para os 28 dias de idade. A resistência de compressão aos 28 dias situou-se nos 42,8 MPa.

5.2.4. Argamassa híbrida

Assim como nas anteriores argamassas estudadas a elaboração da argamassa híbrida (80%CV com 20%CEM) iniciou-se com a utilização da pasta e temperatura de cura anteriormente definidas. O agregado utilizado foi igual ao utilizado nos tipos de argamassas anteriores.

Os resultados obtidos na resistência à flexão da argamassa híbrida estão apresentados na Tabela 5.18

Tabela 5.18 Resistência à flexão da argamassa híbrida

Misturas	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de cura (d)	Tensão de Rotura (MPa)
0,8CV+0,2CEM	T. ambiente	7	2,63
		28	3,00

Conforme se pode observar na Tabela 5.18 a resistência média à flexão aumentou dos 7 para os 28 dias de idade. O mesmo aumento também se pode verificar na Fig. 5.22., sendo que a resistência à flexão da argamassa híbrida se situou nos 3 MPa.

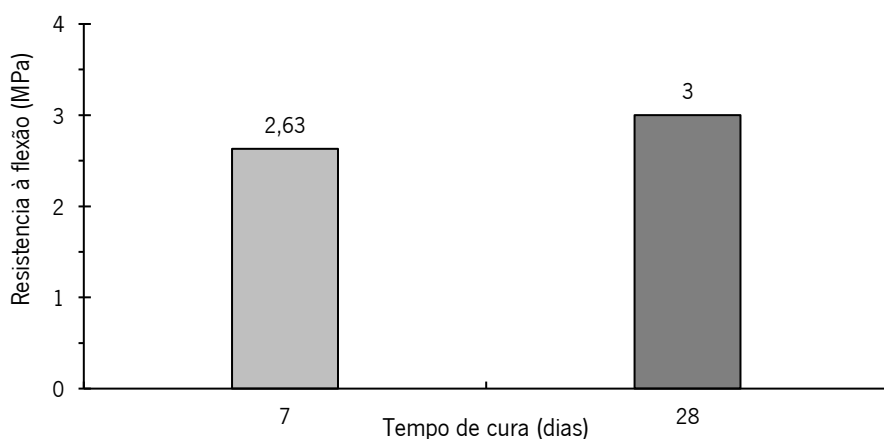


Fig. 5.22 Resistência à flexão da argamassa híbridas

Os resultados da resistência à compressão são apresentados na Tabela 5.19. O coeficiente de variação determinado demonstra que existiu uma dispersão pequena nos resultados dos provetes ensaiados.

Tabela 5.19 Resistência à compressão da argamassa híbrida

Misturas	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de cura (dias)	Tensão de Rotura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coeficiente de Variação (%)
0,8CV+0,2CEM	T. ambiente	7	22,54	0,63	2,8
		28	23,15	0,81	3,49

Na Fig. 5.23 são apresentados graficamente os resultados de resistência média à compressão aos 7 e aos 28 dias da argamassa híbrida. Como se pode verificar existe um aumento significativo da resistência à compressão no decorrer dos 28 dias de idade. A resistência de rotura média aos 28 dias foi de 28 MPa.

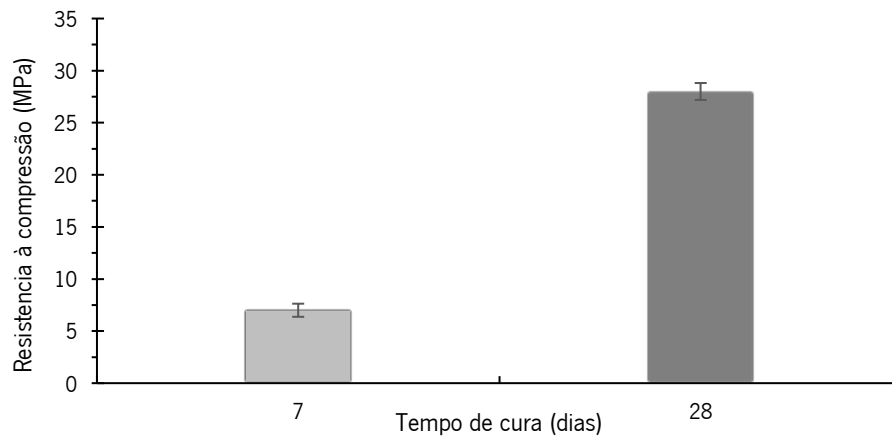


Fig. 5.23 Resistência à compressão da argamassa híbrida

A resistência média à compressão dos três tipos de argamassas estudadas é satisfatório, pois como objetivo principal da dissertação, tinha-se fixado o intervalo pretendido entre os 20 e 50 os MPa, ponto que foi cumprido com sucesso. Das três argamassas ativadas alcalinamente produzidas, a que obteve melhor desempenho foi a argamassa composta por 70%CV30%MK.

5.3. Estabilidade à água das argamassas produzidas

Este ensaio foi realizado com os três tipos de argamassas, quando estas atingiram um tempo de cura de 28 dias. Os provetes foram totalmente submersos em água durante 28 dias, perfazendo, à data do ensaio, uma idade de 56 dias.

Os provetes de referência foram preservados num ambiente a uma temperatura de 20 °C e 90% de humidade relativa, enquanto os restantes foram condicionados em água até à data do ensaio, ou seja, 56 dias. No final desta idade foram sujeitos a ensaios de compressão para determinar a perda de resistência das argamassas ativadas alcalinamente. Na Tabela 5.20 é possível verificar e comparar todos valores das condições a que foram submetidos os provetes das diferentes misturas.

Tabela 5.20 Comparação da resistência de compressão das argamassas ativadas alcalinas em água e em ambiente

Misturas	Tempo de cura (dias)	Tensão de Ruptura à compressão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
CV _{REF}	28	25,51	1,60	6,3%
CV _{Água}		16,72	0,92	5,5%
MK _{REF}		42,80	0,53	1,2%
MK _{Água}		29,80	1,76	5,9%
HB _{REF}		23,15	0,81	3,5%
HB _{Água}		18,84	1,24	6,6%

Na Tabela 5.20 é possível verificar a diferença de resistência à compressão das argamassas ativadas alcalinamente quando sujeitas a ambientes diferentes. A interpretação da tabela indica que todas as pastas quando colocadas em água por 28 dias perdem parte da sua resistência à compressão.

A Fig. 5.24 ilustra graficamente a perda de resistência à compressão das argamassas em estudo.

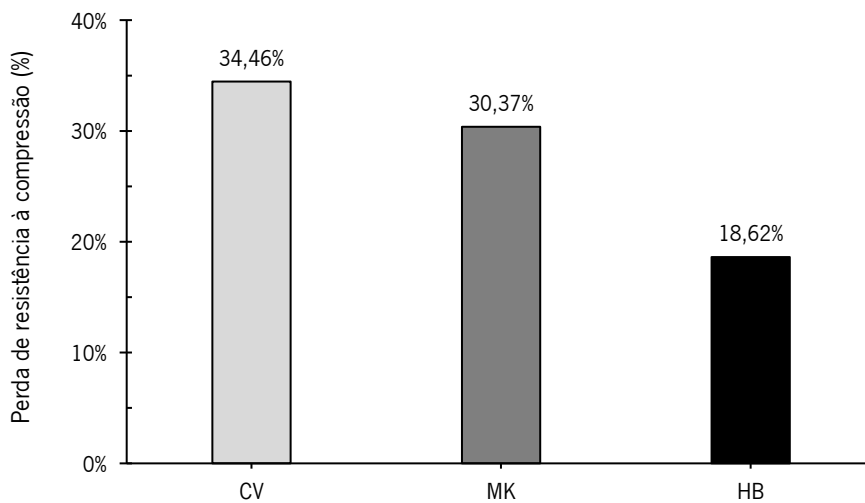


Fig. 5.24 Perda de resistência à compressão de argamassas sujeitas à estabilidade em água

Como é possível verificar na Fig. 5.24 a argamassa onde se verificou maior perda de resistência foi a argamassa composta por 100% CV, embora a argamassa composta por 70%CV 30%MK tenha apresentado uma percentagem de perda de resistência da mesma ordem de grandeza.

O fenómeno de perda de resistência das argamassas vai de encontro ao fenómeno de lixiviação que ocorre com a dissolução dos compostos do silicato e hidróxido de sódio, presentes na estrutura da argamassa. No decorrer dos ensaios verificou-se que a água em que as argamassas estavam colocadas ficou mais densa, facto esse que confirma a referida lixiviação.

5.4. Misturas submetidas a elevada temperatura

Este ensaio consistiu em estudar as argamassas ativadas alcalinamente produzidas quando sujeitas a elevadas temperaturas. Os ensaios foram realizados com a temperatura ambiente, 20 °C, 300 °C, 500 °C e 700 °C. Após as argamassas serem sujeitas a temperaturas elevadas foram ensaiadas à resistência de compressão. Os resultados destes ensaios encontram-se resumidos na Tabela 5.21.

Tabela 5.21 Resistência à compressão de argamassas

Mistura	Nº da Mistura	Temperatura (°C)	Tempo de cura (d)	Tensão de compressão (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	% Perda de resistência
REF	1	T. Ambiente		26,03	1,26	4,84%	100%
CV	2			23,23	0,62	2,69%	100%
MK	3			42,71	0,34	0,78%	100%
HB	4			23,63	0,80	3,37%	100%
REF	5	300	28	21,17	0,08	0,37%	81%
CV	6			14,64	0,52	3,53%	63%
MK	7			26,36	1,73	6,58%	62%
HB	8			8,63	0,36	4,13%	37%
REF	9	500		13,58	0,36	2,64%	52%
CV	10			14,17	0,42	2,95%	61%
MK	11			24,83	2,79	11,23%	58%
HB	12			16,50	0,55	3,31%	70%
REF	13	700		12,19	1,26	4,84%	47%
CV	14			20,27	1,00	4,94%	87%
MK	15			14,39	0,82	5,71%	34%
HB	16			17,38	0,66	3,80%	74%

É de realçar que este estudo de otimização tem como grande objetivo avaliar as resistências mecânicas. A comparação entre as argamassas de referência e as argamassas ativadas alcalinamente tinham como objetivo a obtenção de resultados aproximados e, assim, atingirem, pelo menos, um desempenho idêntico, ou mesmo superior, às de referência. Na Fig. 5.25 é possível comparar a resistência à compressão dos diferentes tipos de argamassa sujeitas a diferentes temperaturas.

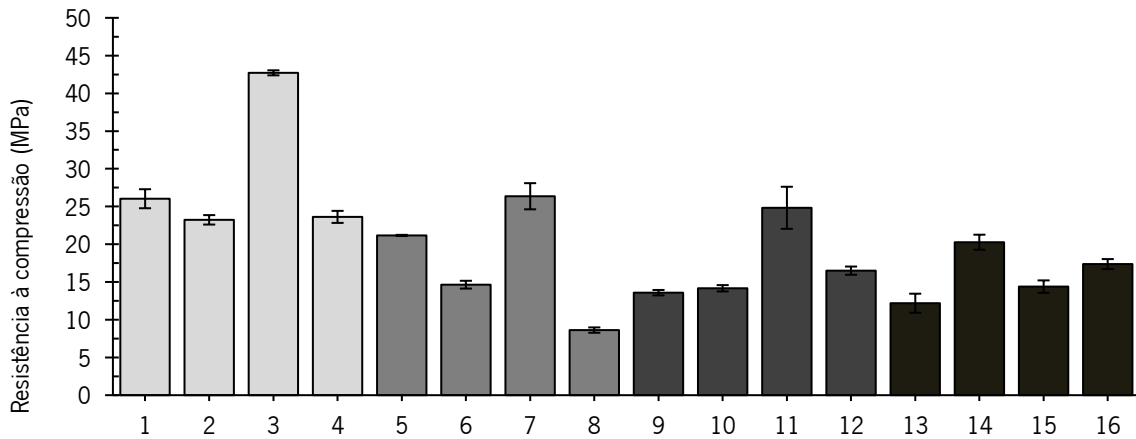


Fig. 5.25 - Variação de resistência à compressão de todas as argamassas estudadas quando sujeitas a diferentes temperaturas

Com base nos resultados obtidos é possível afirmar que a argamassa que melhor desempenho teve a diferentes temperaturas foi a argamassa constituída por 70%CV30%MK, verificando-se que apenas aos 700°C é que obteve uma resistência inferior às outras.

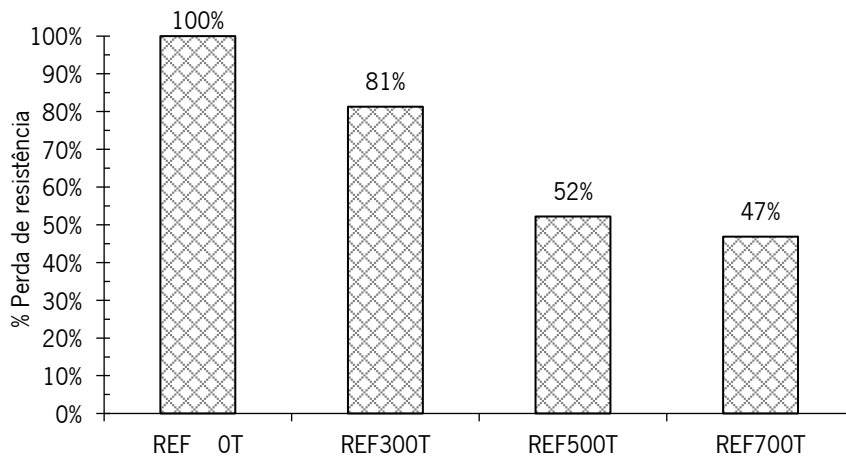


Fig. 5.26 – Variação de resistência à compressão da argamassa tradicional exposta a diferentes temperaturas

No Fig. 5.26 está representada a variação de resistência mecânica para a argamassa de referência, verificando um comportamento com uma tendência de perda linear, com o aumento gradual da temperatura. É possível concluir que a perda de resistência aumenta consoante aumenta a temperatura de exposição, tal como esperado e verificado na revisão da literatura para este tipo de ensaios.

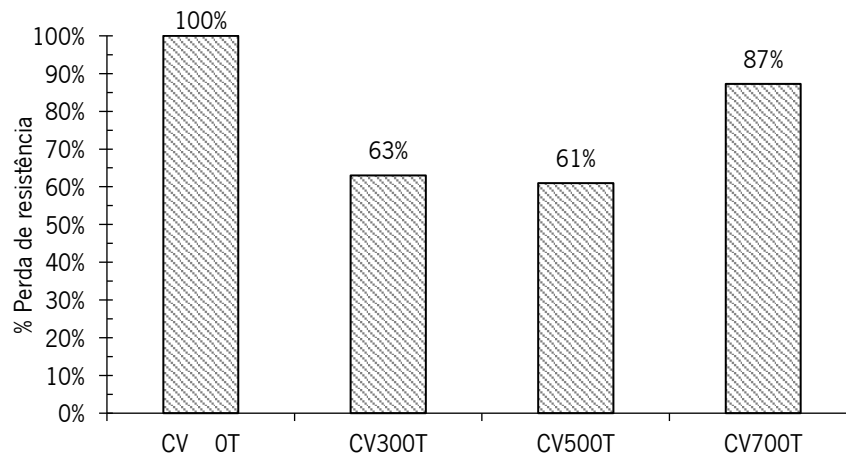


Fig. 5.27 – Variação da resistência à compressão das argamassas compostas com 100%CV sujeitas a diferentes temperaturas

Neste grupo submetido a este tipo de ensaio, é de saliente que a mistura de 100%CV obteve uma variação de perda e de ganho de valores de resistência à compressão quando sujeitas a diferentes temperaturas.

Se analisarmos no global este grupo, pode-se verificar que existe uma perda de resistência para as temperaturas de 300, 500 °C e menor perda para a temperatura de 700 °C quando comparamos com a mistura de referência.

Este facto pode dever-se ao alto teor de álcalis presente no material, pois os alcalis favorecem a formação de uma fase fundida a altas temperaturas (600 a 700 °C). A solidificação dessa fase fundida durante o processo de arrefecimento pode explicar a alta resistência à compressão de cinzas volantes ativadas alcalinamente tratadas termicamente e arrefecidas.

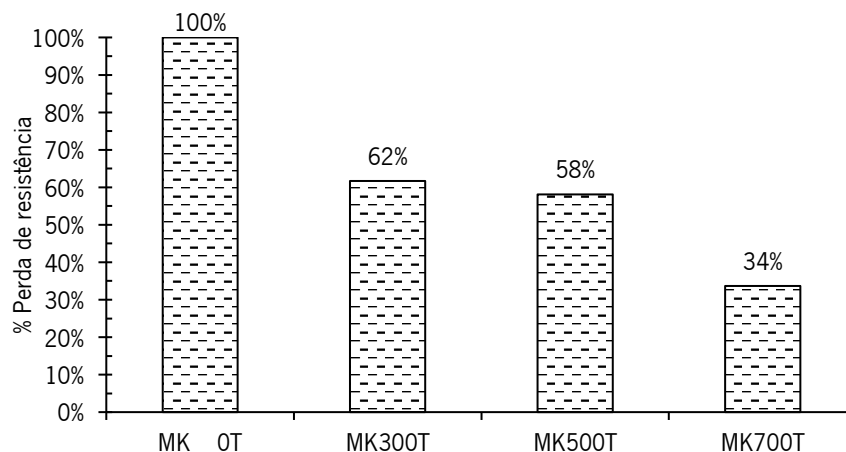


Fig. 5.28 Variação de resistência à compressão das argamassas compostas por 70% de CV e 30% de MK quando sujeitas a diferentes temperaturas

Na Fig. 5.28 está representada a variação de resistência da argamassa compostas por 70% de cinzas volantes e 30% de metacaulino quando sujeitas a diferentes temperaturas. É possível verificar que a perda de resistência aumenta consoante aumenta a temperatura de exposição. Esta argamassa teve o mesmo comportamento que a argamassa tradicional, embora durante todo o ciclo de temperaturas tivesse maiores resistência à compressão.

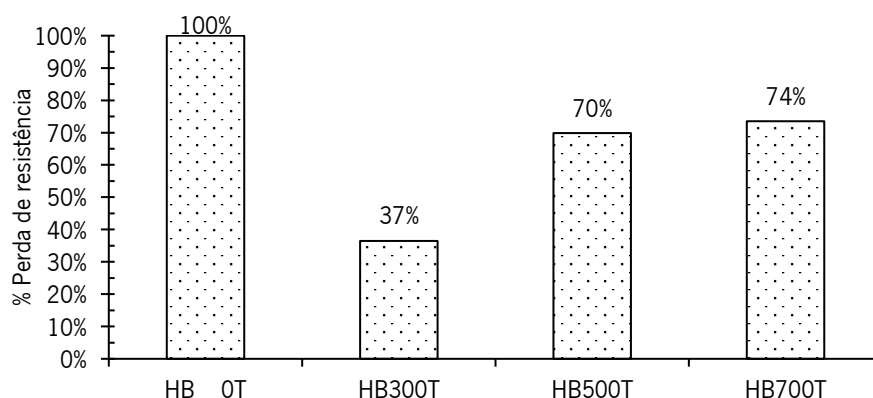


Fig. 5.29 Variação de resistência à compressão das argamassas compostas por 80% CV e 20% de CEM quando sujeitas a diferentes temperaturas

Como se verificou na argamassa de 100% de cinzas volantes, a argamassa composta por 80% de CV e 20% de cimento também apresentou uma perda de resistência e depois, a uma temperatura mais elevada, um ganho de resistência. Esta situação dá-se devido à solidificação do material fundido quando este está na fase de arrefecimento.

5.5. Absorção por capilaridade

O coeficiente de absorção de água por capilaridade foi obtido pela representação gráfica preconizada pela especificação do LNEC E393. Os coeficientes de capilaridade são determinados graficamente, para os primeiros instantes do ensaio, através do traçado da quantidade de água absorvida por unidade de área da base do provete (kg/m^2) em função da raiz quadrada do tempo (\sqrt{t}), denominando-se por curva de absorção capilar.

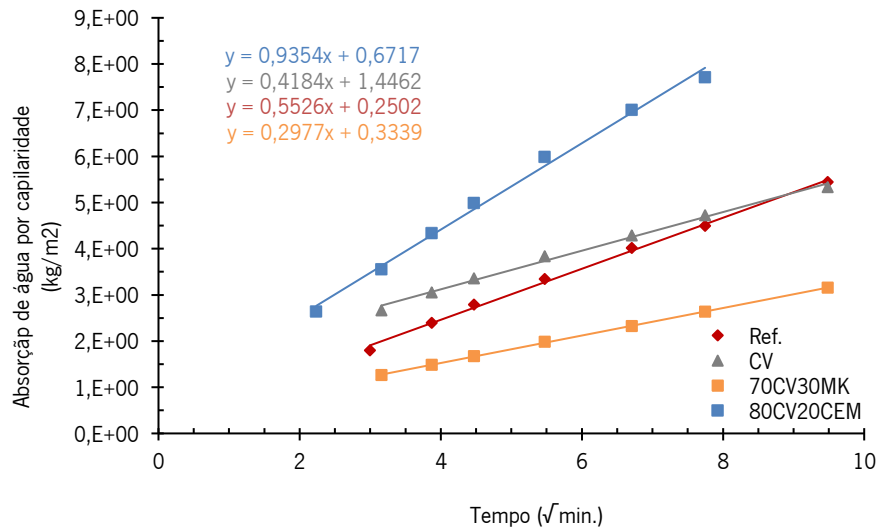


Fig. 5.30 Coeficientes de capilaridade das argamassas

A Fig. 5.30 demonstra o modo como o coeficiente de capilaridade foi obtido, mas diferentes argamassas. O coeficiente é então obtido através da equação da reta de aproximação com os pontos obtidos no ensaio.

A Tabela 5.22 apresenta o quadro resumo dos coeficientes de capilaridade das argamassas em estudo.

Tabela 5.22 Resumo da determinação do coeficiente de capilaridade das diferentes argamassas

Misturas	Coefficiente de absorção por capilaridade - kg / (m² · min ^{0,5})
Ref	5,53E-01
CV	4,18E-01
70CV30MK	2,98E-01
80CV20CEM	9,35E-01

A argamassa com maior coeficiente de absorção por capilaridade é a argamassa híbrida, este resultado é influenciado quer pela porosidade da argamassa em questão bem como pela absorção de água por parte do cimento presente para hidratação. A porosidade média das argamassas será referida no ponto 5.7 da dissertação.

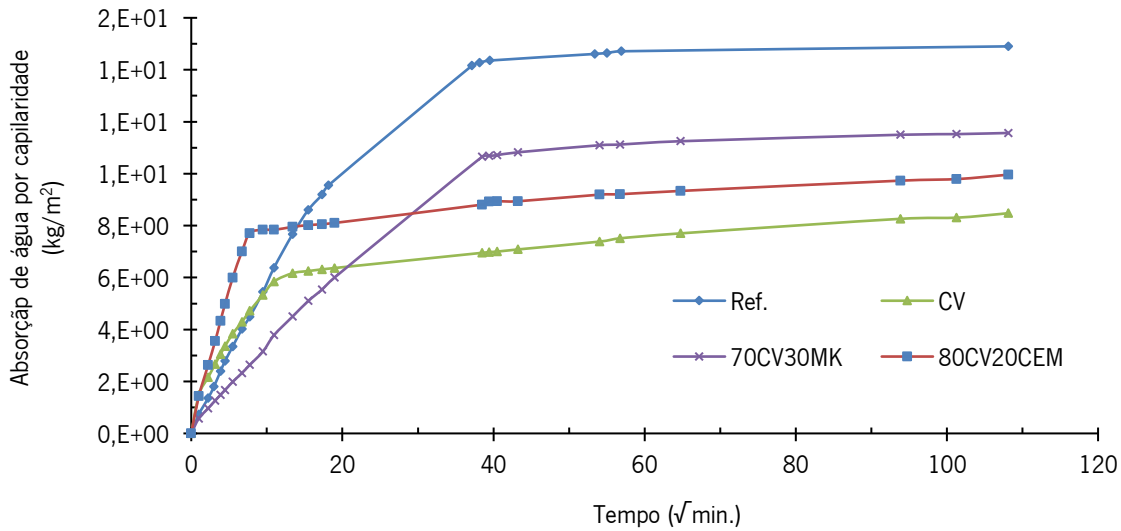


Fig. 5.31 Resumo do ensaio de capilaridade das argamassas envolvidas no estudo

Da Fig. 5.31 é possível concluir que a estabilidade de absorção das argamassas varia consoante o tipo de precursor e ligante utilizados e combinados.

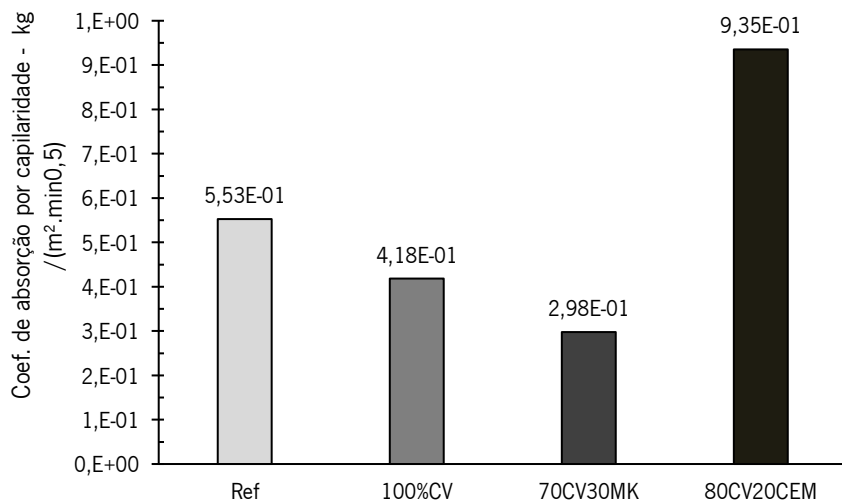


Fig. 5.32 Representação gráfica dos coeficientes de absorção

Através dos resultados obtidos verifica-se que as argamassas de 100%CV e 70%CV30MK apresentam um coeficiente de absorção por capilaridade (ver Fig. 5.32) inferior ao da argamassa de referência. Por outro lado, a argamassa híbrida apresentou um coeficiente de absorção a rondar o triplo da argamassa 70%CV30MK o que leva a querer que esta argamassa tenha uma porosidade superior às outras em estudo. A porosidade, como referido anteriormente, será discutida no ponto 5.7.

A estrutura zeolítica das argamassas ativadas alcalinamente pode justificar em grande parte este comportamento, pois como é evidente os poros capilares e grande parte dos microporos são os responsáveis pelos fenómenos de capilaridade.

5.6. Absorção por imersão

Este ensaio estudou a absorção por imersão das argamassas ativadas alcalinamente e da argamassa de referência. Foram submetidas a ensaio argamassas sujeitas a temperatura ambiente, assim como sujeitas a temperaturas elevadas (300, 500 e 700 °C, respetivamente). A inserção neste ensaio das argamassas sujeitas a temperatura veio com a possibilidade da determinação do aumento de poros devido às elevadas temperaturas a que estiveram sujeitas. Na Tabela 5.23 são apresentados os resultados globais da absorção de água por imersão.

Tabela 5.23 Absorção por imersão com diferentes temperaturas

Mistura	Absorção média (%)	Desvio Padrão (%)	Coefficiente de Variação (%)
Ref-T. Amb	9,45%	0,24%	2,6%
Ref-T. 300 °C	9,91%	0,11%	3,1%
Ref-T. 500 °C	11,90%	0,11%	1,0%
Ref-T. 700 °C	12,21%	0,01%	0,1%
CV-T. Amb	8,06%	0,18%	2,29%
CV-T. 300 °C	13,32%	0,10%	0,74%
CV-T. 500 °C	12,47%	0,17%	1,37%
CV-T. 700 °C	13,55%	0,13%	0,93%
MK-T. Amb	12,67%	0,30%	2,37%
MK-T. 300 °C	15,65%	0,05%	0,32%
MK-T. 500 °C	15,74%	0,09%	0,55%
MK-T. 700 °C	15,44%	0,03%	0,18%
HB_20%Cem-T. Amb	10,96%	0,02%	0,22%
HB_20%Cem-T. 300 °C	15,09%	0,15%	0,98%
HB_20%Cem-T. 500 °C	12,90%	0,07%	0,52%
HB_20%Cem-T. 700 °C	15,04%	0,05%	0,36%

De modo a simplificar a explicação dos resultados, as diferentes argamassas vão ser explicadas separadamente via gráfica para alcançar uma análise mais adequada.

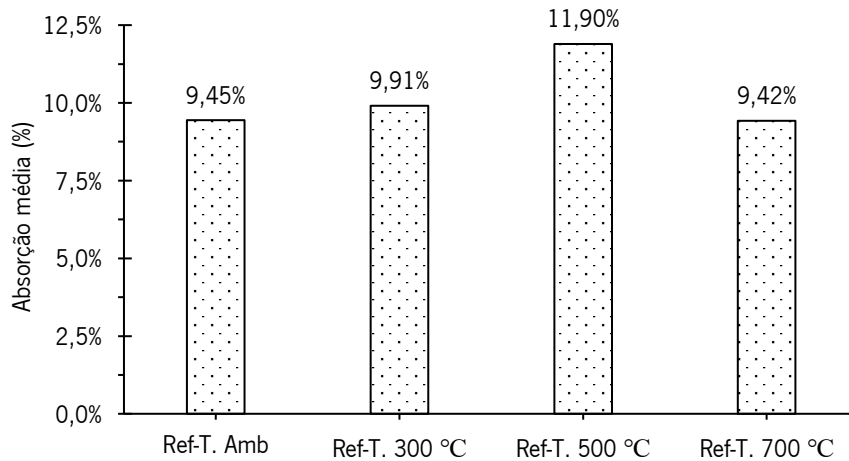


Fig. 5.33 Absorção por imersão da argamassa de referência a diferentes temperaturas

Na Fig. 5.33 é possível verificar que a argamassa de referência com o aumento da temperatura tende também a aumentar a água absorvida por imersão, o que leva a concluir que o aumento da temperatura leva ao aumento do número de poros, que por sua vez aumenta a permeabilidade da argamassa de referência.

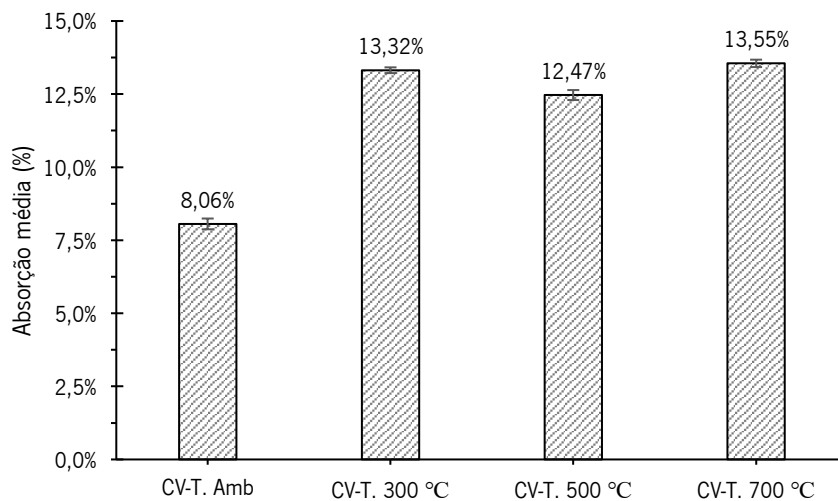


Fig. 5.34 Absorção por imersão nas argamassas com 100% cinzas volantes

A Fig. 5.34 apresenta a taxa de absorção por imersão nas argamassas de 100%CV. Esta interpretação leva a concluir que a temperatura faz aumentar o número de poros pois nota-se um aumento

significativo da absorção por imersão. É possível verificar na argamassa que esteve sujeita a 500 C de temperatura uma diminuição da taxa de absorção, este fenómeno pode ser explicado tendo em conta o fenómeno de recristalização que ocorre quando a argamassa é arrefecida. Os alcalis presentes na argamassa tem um papel duplo, se a matriz não for sujeita a temperatura o papel dos alcalis é de equilíbrio do sistema interno estrutural, caso as argamassas sejam expostas a elevadas temperaturas os alcalis atuam como um fluxo, dando assim a possibilidade de recristalização da estrutura enquanto esta arrefece.

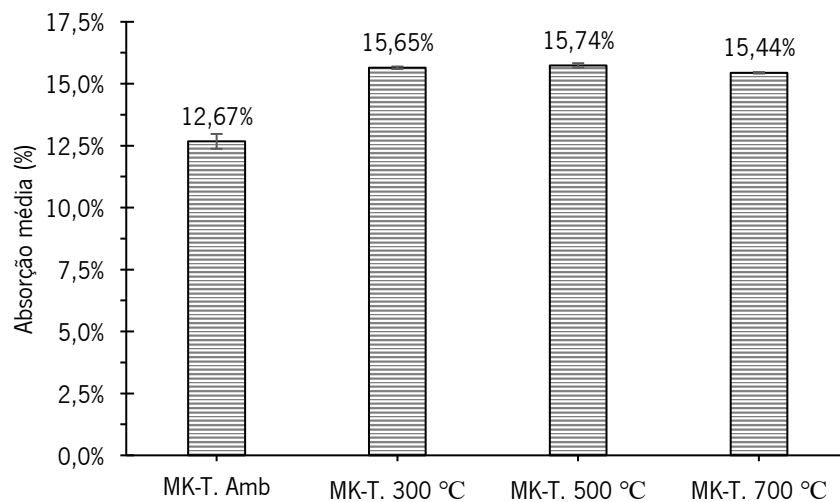


Fig. 5.35 Absorção por imersão da argamassa composta por 70% CV 30% MK

A Fig. 5.35 representa o comportamento da argamassa 70% CV 30% MK ao ensaio de absorção por imersão a diferentes temperaturas. Neste caso, verifica-se que a diferença de absorção de temperatura ambiente para as restantes temperaturas é idêntica, não existindo uma variação gradual. Este facto deve-se ao excesso de partículas de sódio que não reagiram com o aglutinante, deste modo quando há uma evaporação de água e posterior recristalização da estrutura interna estas partículas acabam por reagir tornando o núcleo estrutural resistente a temperaturas mais elevadas.

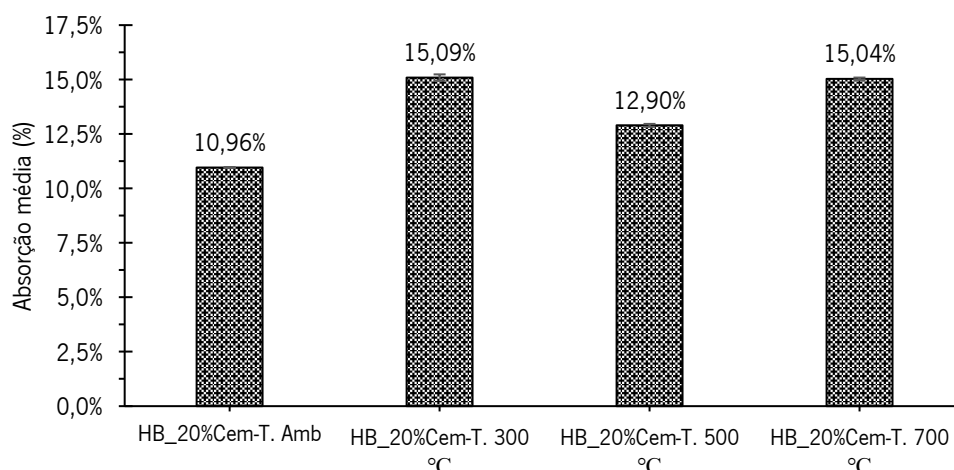


Fig. 5.36 Absorção por imersão da argamassa híbrida sujeita a diferentes temperaturas

A Fig. 5.36 demonstra a taxa de absorção por imersão nas argamassas híbridas, a interpretação da figura leva a concluir que a temperatura faz aumentar o número de poros nas argamassas como aconteceu com todas as anteriores argamassas estudadas. Neste tipo de argamassa aos 500°C existiu uma diminuição da taxa de absorção por imersão, assim como existiu na argamassa de cinzas volantes. Este facto deve-se à recristalização do núcleo, explicado anteriormente.

De modo geral a temperatura faz aumentar a água absorvida, nomeadamente a porosidade aberta, sendo que os resultados indicam não haver grande diferença entre 300 e 700 °C.

5.7. Análise da dimensão de poros

A absorção por capilaridade e imersão das argamassas é diretamente influenciada pela quantidade e dimensão de poros presentes nas argamassas realizadas. De modo a estudar as dimensões dos poros de cada tipo de argamassa, recorreu-se à microscopia ótica, de modo a que se identificassem as dimensões médias dos poros nas argamassas. A Tabela 5.24 resume a dimensão média mínima e máxima presente nos diferentes tipos de argamassas.

Tabela 5.24 Dimensões dos poros determinadas através de análise microscópica.

Mistura	Dimensão média dos Poros (mm)	
	Mínima	Máxima
Ref.	0,21	3,66
100%CV	0,32	3,01
70%CV30%MK	0,16	2,45
Híbridas	0,23	2,54

Como se pode verificar na Tabela 5.24 o valor máximo da dimensão média dos poros nas misturas ativadas alcalinamente foi registado na argamassa de referência com o valor de 3,66 mm, sendo que o valor mais inferior nesse grupo foi registado na mistura de 70%CV30%MK, sendo este valor na ordem dos 0,16 mm.

Neste grupo podemos analisar que as misturas com maior dimensão foram as misturas de referência e de cinzas volantes, sendo que as restantes apresentam valores significativamente inferiores.

Este estudo dá uma pequena ideia da dimensão dos poros para todas as misturas estudadas, podendo servir para justificar os resultados do ensaio de capilaridade e de imersão.

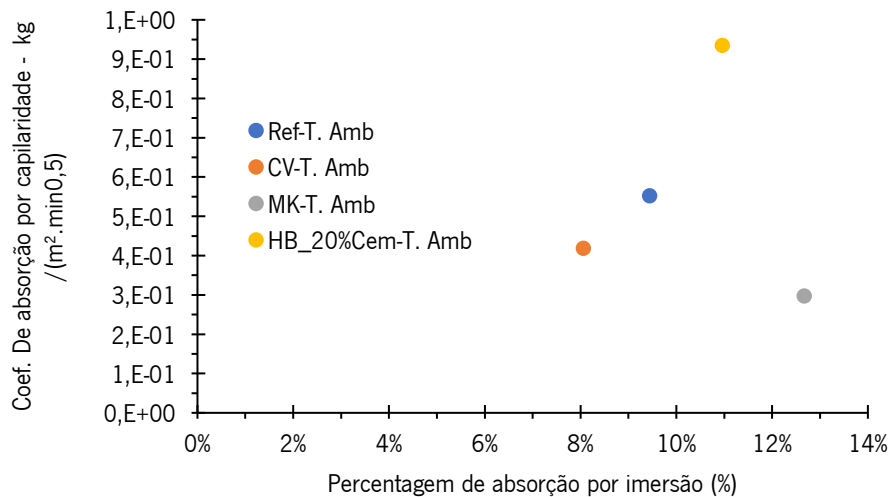


Fig. 5.37 Relação entre a absorção por imersão e coeficiente de capilaridade

Através da Fig. 5.37 é possível comparar os resultados obtidos de absorção por capilaridade e por imersão com as dimensões médias dos poros das respetivas argamassas.

Entre as argamassas estudadas a que apresentou uma maior dimensão de poros foi a de referência, o seu comportamento aquando sujeito a ensaios de absorção por capilaridade e imersão foi mediano, o que traduz que o registo dos poros efetuados não é suficiente para caracterizar a porosidade da argamassa. A quantidade de imagens recolhidas também pode ter uma influência negativa, pois com um maior leque de imagens poderia ter sido possível determinar um valor de dimensão média mais correto. A Fig. 5.38 apresenta as imagens microscópicas bem como as dimensões dos poros.

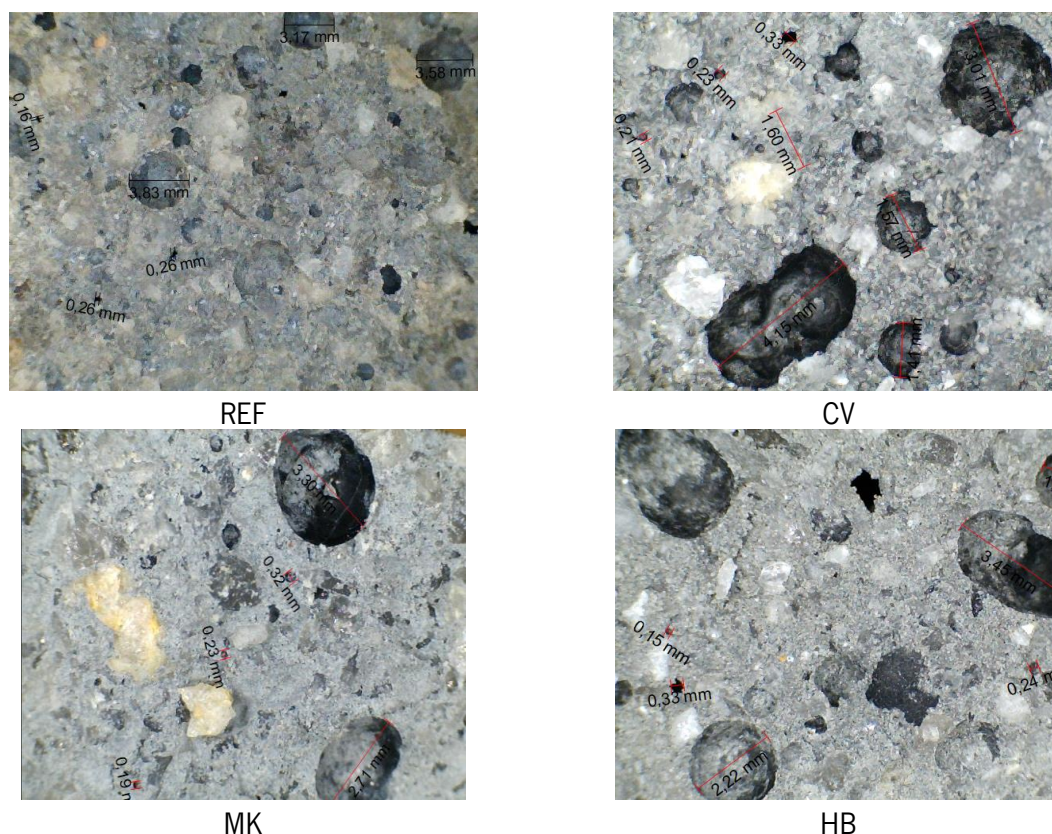


Fig. 5.38 Fotos microscópicas dos poros nas diferentes argamassas

5.8. Resistividade

Na Tabela 5.25 estão representados os valores médios de resistividade estudados nos diferentes tipos de argamassa

Tabela 5.25 Resistividade das argamassas em estudo

Misturas	Valores Médios	Desvio Padrão(kΩ/cm)	Coefficiente de Variação (%)
Ref.	12,98	0,97	7,44%
CV	16,11	0,49	3,04%
MK	16,94	0,49	2,88%
HB	11,13	0,16	1,41%

Na Tabela 5.25 é possível verificar os valores médios de resistividade das diferentes argamassas, assim como o respetivo desvio padrão e coeficiente de variação. De modo a ter uma melhor percepção da variação de resistividade entre as argamassas foi elaborado o gráfico presente na Fig. 5.39.

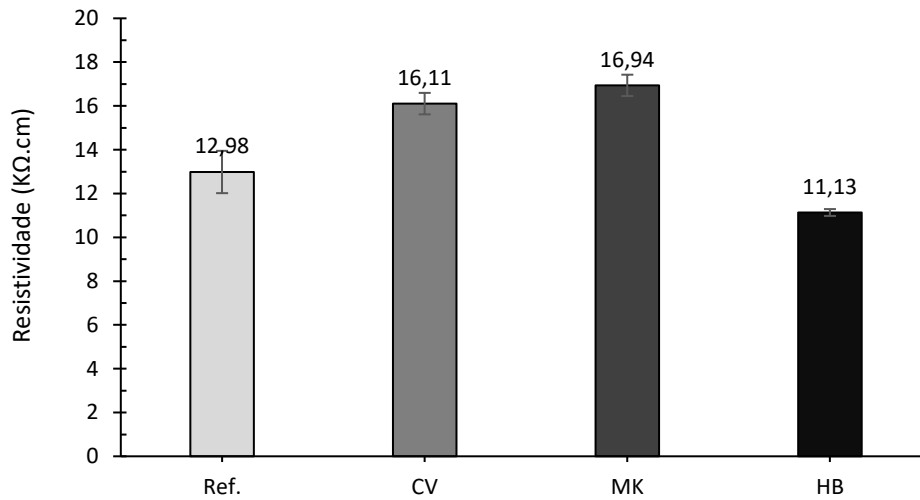


Fig. 5.39 Representação gráfica da resistividade das argamassas

A partir da Fig. 5.39 é possível determinar que a argamassa que apresenta maior resistividade é a composta por 70%CV30%MK, a argamassa que menos resistividade apresentou foi a híbrida.

Observa-se, ainda, que as condições de cura, humidade e temperatura, em que são colocados os provetes, influenciam o resultado da resistividade elétrica registada. À medida que diminui a temperatura, e para as mesmas condições de humidade, aumenta a viscosidade do fluido intersticial, diminuindo a mobilidade dos iões que transportam a corrente.

5.9. Índice de atividade

Em análise estão os resultados do ensaio do índice de atividade, onde se realizou o ensaio de resistência à compressão dos provetes de referência constituídos por 100% de cimento, dos provetes constituídos por 75% de cimento e 25% de cinzas volantes e dos provetes constituídos por 75% de cimento e 25% de metacaulino. A Fig. 5.40 representa o valor médio dos três provetes ensaiados contendo os resultados da tensão de rotura (MPa), desvio padrão (MPa), coeficiente de variação (%) e a perda de resistência (%). Os resultados do índice de atividade aos 28 dias mostram que todos os materiais estudados apresentaram valores de resistência à compressão inferiores aos da argamassa padrão.

Tabela 5.26 Perda de resistência das amostras sujeitas ao ensaio de índice de atividade

Misturas	Tempo de cura (dias)	Tensão de Rotura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)	Resistência (%)
Ref		42,44	1,51	3,56%	100,00%
CV	28	36,94	2,35	6,36%	87,04%
MK		41,14	1,81	4,40%	96,94%

Na Fig. 5.40 é possível verificar a diferença de variação entre os três diferentes tipos de argamassas estudados.

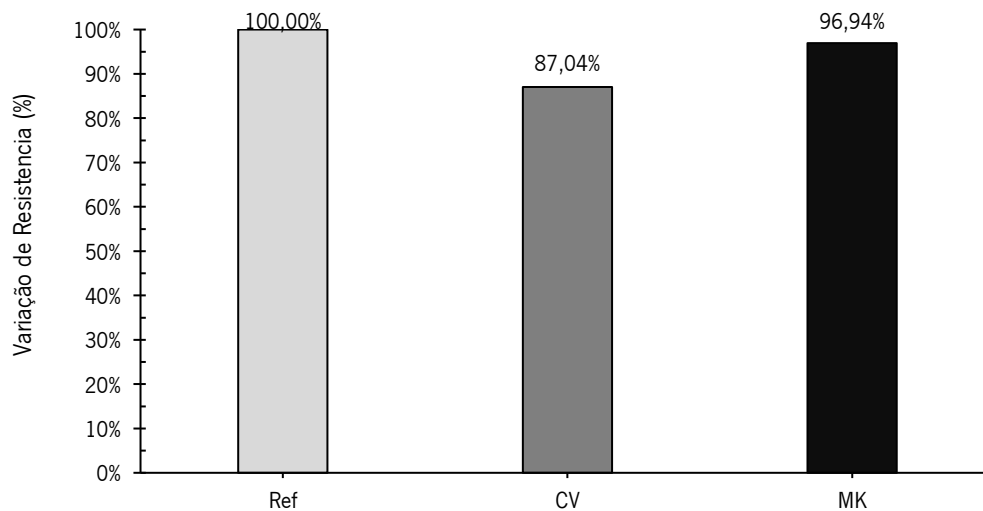


Fig. 5.40 Resistência relativa dos diferentes provetes em relação ao padrão

A realização deste ensaio conduziu aos resultados apresentados anteriormente, onde se percebe que a argamassa que teve um desempenho idêntico ao da referência aos 28 dias foi a argamassa composta por 75% de cimento e 25% de metacaulino.

Ambas as substituições do ligante apresentaram resultados satisfatórios, pois como a norma indica, com 28 dias de idade o índice de atividade não deve ser inferior a 75%. Tendo este ponto cumprido pode-se realçar que ambas as argamassas são satisfatórias, embora que a composta por metacaulino tenha apresentado valores mais próximos à de referência.

Contudo, são considerados pozolânicos os materiais que apresentem aos 28 dias valores de IA superiores a 75 % do valor de referência. Com base nos resultados obtidos verifica-se então que as cinzas volantes e o metacaulino podem ser considerados pozolânicos.

6. CONCLUSÕES E INVESTIGAÇÃO FUTURA A DESENVOLVER

6.1. Sinopse do Estudo e Conclusões Gerais

A realização deste estudo teve um objetivo direto, sendo ele, a otimização de pastas e argamassas ativadas alcalinamente. O processo de otimização das pastas permitiu determinar as misturas com melhor desempenho de resistência à compressão, segundo a superfície de resposta realizada no *software* estatístico Minitab.

O processo de otimização permitiu determinar as 3 misturas ótimas com uma variação de utilização de percussores e ativadores.

A pasta com melhor desempenho foi determinada com uma temperatura de cura a 50°C e uma resistência à compressão na ordem dos 45 MPa, esta tem uma matriz de 100% de cinzas volantes.

Em relação à matriz com metacaulino ativada alcalinamente, sendo esta uma pasta constituída por 70%CV30%MK, a mistura no processo de dimensionamento que mais se destacou foi a mistura 2. A pasta teve uma cura à temperatura de 50°C e obteve valores de resistência situados nos 50 MPa.

No grupo das pastas híbridas, a mistura que mais se destacou em termos de resistência mecânica foi a mistura constituída por 80%CV20%CEM. As percentagens de ligante otimizadas e utilizadas neste estudo demonstrou e verificou que esta percentagem tem maior desempenho na resistência mecânica, de acordo com os valores da revisão literária, que são na ordem dos 20% de ligante. Em relação aos grupos estudados a matriz híbrida foi aquela que obteve os valores mais inferiores, obtendo assim resistências mecânicas à compressão de 16 MPa.

Retém-se também detalhes bastantes específicos aquando da elaboração das pastas ativadas alcalinamente, tais como, as condições de temperatura de cura que influenciam diretamente o tempo de endurecimento e a resistência à compressão.

A razão água/ligante é um aspeto que requer bastante estudo devido aos incidentes ocorridos como a retração das pastas ou a lixiviação nas argamassas.

Algumas relações observadas ao longo do trabalho forneceram conclusões específicas acerca das razões estudadas, como por exemplo:

- Quando a razão A/L é menor, a resistência à compressão é maior e vice-versa, embora que se a razão A/L for inferior à necessária esta ainda pode alcançar altas resistências à compressão pois a proporção da razão de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ complementa a falta de água, devido à água presente no silicato de sódio;
- A junção de uma baixa razão de ativador/precursor com uma baixa relação A/L proporciona uma mistura com baixo desempenho de resistência à compressão. No entanto, se for utilizada uma razão baixa de ativador/precursor com uma porção maior da razão $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ pode-se verificar um aumento da resistência à compressão;
- Verificou-se, também, que existe uma grande relação entre a razão de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ com a razão de ativadores/percursores pois quando se misturam no intervalo adequado proporcionam um bom desempenho a nível de resistência à compressão.

O desempenho de resistência à compressão das argamassas ativadas alcalinamente quando comparado com as de referência, demonstrou que aos 28 dias de idade as argamassas compostas por 100%CV e híbridas têm uma resistência mais baixa do que a referência na ordem dos 3 MPa, enquanto que a argamassa composta por 70%CV30%MK tem um desempenho bastante superior, tendo sido registados cerca de 45 MPa.

O estudo da estabilidade à água das argamassas ativadas alcalinamente demonstra que estas perdem resistência quando estão em contacto com a água. Foi possível verificar que as argamassas perderam em média cerca de 40% da sua resistência à compressão.

As argamassas ativadas alcalinamente apresentam resultados mais estáveis do que as argamassas de referência quando sujeitas a temperaturas elevadas. Enquanto que o aumento de temperatura nas argamassas de referência proporciona uma diminuição gradual da resistência à compressão, nas argamassas ativadas alcalinamente existe, também, uma diminuição de resistência, porém os alcalis presentes favorecem a formação de uma fase fundida a altas temperaturas. A solidificação desta fase fundida durante o processo de arrefecimento faz com que aumente a resistência das pastas e argamassas. A resistência das argamassas ativadas alcalinamente após a segunda solidificação nunca ultrapassa a resistência à temperatura ambiente. Os aumentos de resistência foram verificados na argamassa de 100%CV e na argamassa híbrida. O aumento de resistência de argamassa 100%CV deu-se aos 700 C, onde se registou 87% da sua resistência à temperatura ambiente, sendo que esta aos 500 C apenas tinha 61% da resistência à compressão inicial. A argamassa híbrida teve um aumento de resistência à compressão quando foram atingidos os 500 C, tendo-se verificado um aumento de

resistência à compressão de 37% aos 300 C para 70% aos 500 C. A argamassa composta por 70%CV30%MK não obteve qualquer aumento de resistência com o aumento da temperatura, este acontecimento pode ter ocorrido devido a uma escassez de alcalis na argamassa ou então devido ao varrimento de poucas temperaturas pois essa reação pode dar-se até aos 1000°C.

A porosidade das argamassas é um dos fatores que influencia a sua capacidade de absorção por capilares e por imersão. Nos estudos realizados a nível microscópico verificou-se uma porosidade média diferente em cada tipo de argamassa, sendo que, a argamassa de referência apresentou uma porosidade média de cerca de 9.45%, a argamassa 100% CV obteve 8.06%, a argamassa 70%CV30%MK obteve 12.67% e por fima a argamassa híbrida tinha 10.96%.

Os resultados obtidos no ensaio de absorção por capilaridade demonstraram que a argamassa híbrida obteve um coeficiente de absorção capilar de $9,35E-01 \text{ kg / (m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$, o maior registado, enquanto que a argamassa de 70%CV30%MK teve um coeficiente de absorção capilar de $2,98E-01 \text{ kg / (m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$ o menor registado. As restantes argamassas apresentaram resultados intermédios.

A maior taxa de absorção por imersão à temperatura ambiente foi verificada na argamassa de 70%CV30%MK com uma absorção de 12,67%. As restantes argamassas apresentaram uma diminuição de taxa de absorção que ronda os 3%. O aumento da temperatura levou a um aumento da absorção por imersão de todos os tipos de argamassa. Este facto ocorreu, pois, o aumento de temperatura fez com que o número de poros aumentasse, devido à quebra de ligações na estrutura interna das argamassas.

As argamassas ativadas alcalinamente estudadas, na maioria apresentaram uma resistividade mais elevada do que a verificada na argamassa de referência. Apenas a argamassa híbrida apresentou uma resistividade inferior.

O índice de atividade indicou que os percursos utilizados apresentam bom desempenho, pois ambos apresentam um índice de atividade superior aos 75% aos 28 dias, valor padronizado pela norma. A utilização de metacaulino proporcionou resultados idênticos à referência, tendo este substituto aos 28 dias de idade 96,9% de índice de atividade, a cinza volante aos 28 dias 87,0% de índice de atividade. Ambas as adições apresentaram resultados positivos, sendo que, ficou comprovado que o metacaulino é melhor do que as cinzas volantes selecionadas.

Através da realização de todos os ensaios é possível afirmar que as argamassas ativadas alcalinamente apresentaram melhor características físicas e mecânicas do que as argamassas de referência.

Em suma, o objetivo da dissertação foi cumprido, uma vez que inicialmente foi estabelecido um objetivo de resistência à compressão para um intervalo de 20 a 50MPa, no qual todas as pastas e argamassas otimizadas cumpriram.

6.2. Trabalhos futuros a desenvolver

No decorrer dos trabalhos alguns pontos específicos não puderam ser estudados ou aprofundados. Na realização de trabalhos futuros os principais aspetos a considerar devem ser:

- Aprofundar a otimização da cura a temperatura ambiente;
- Estudo da retração das pastas;
- Influência da razão água/ligante na consistência e lixiviação das argamassas;
- Otimização de uma argamassa composta por cinzas volantes e metacaulino. O estudo aprofundado deste tipo de argamassa certamente pode vir a proporcionar valores de resistência na ordem dos 50 MPa;
- Influência do tamanho do agregado na resistência das argamassas ativadas alcalinamente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Torgal, F.; Jalali, “Considerações sobre a Sustentabilidade dos Materiais de Construção,” *C. Mater.*, p. 2010, 2010.
- [2] M. T. Carrasco, “Manuel Torres Carrasco,” 2015.
- [3] A. Fernández-Jiménez, N. Cristelo, T. Miranda, and Á. Palomo, “Sustainable alkali activated materials: Precursor and activator derived from industrial wastes,” *J. Clean. Prod.*, vol. 162, pp. 1200–1209, 2017.
- [4] C. G. S. Severo, D. L. Costa, I. M. T. Bezerra, R. R. Menezes, and G. A. Neves, “Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente,” *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 82, pp. 55–67, 2013.
- [5] Ruby, W. Gordillo, Valencia-Saavedra, and M. Mejia de Gutiérrez, “Geopolymeric concretes based on fly ash with high unburned content,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 165, pp. 697–706, 2018.
- [6] J. S. J. Van Deventer, J. L. Provis, P. Duxson, and D. G. Brice, “Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 1, no. 1, pp. 145–155, 2010.
- [7] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. Van Deventer, “Geopolymer technology: The current state of the art,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007.
- [8] R. J. Flatt, N. Roussel, and C. R. Cheeseman, “Concrete: An eco material that needs to be improved,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 11, pp. 2787–2798, 2012.
- [9] C. Shi, A. F. Jiménez, and A. Palomo, “New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 750–763, 2011.
- [10] A. Fernandez-Jimenez, I. Garcia-Lodeiro, and A. Palomo, “Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 3055–3065, 2007.
- [11] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and applications*, no. January 2008. 2008.

- [12] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry & Applications*, no. January 2008. 2017.
- [13] R. A. Robayo-Salazar, J. F. Rivera, and R. Mejía de Gutiérrez, "Alkali-activated building materials made with recycled construction and demolition wastes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 149, no. May, pp. 130–138, 2017.
- [14] J. L. and S. A. B. Provis, *Binder chemistry – Blended systems and intermediate Ca content, in Alkali-Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*,. 2014.
- [15] M. Torres-Carrasco and F. Puertas, "La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros," *Rev. Ing. Constr.*, vol. 32, no. 2, pp. 5–12, 2017.
- [16] S. G. Kumar, M. I. A. Aleem, and S. Dinesh, "Application of Geopolymer Concrete," *Int. Res. J. Eng. Technol.*, no. December, pp. 96–99, 2016.
- [17] F. P. Torgal, "Ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira . Resistência ao desgaste e ao ataque de soluções ácidas," pp. 67–76, 2008.
- [18] K. Neupane, "High-Strength Geopolymer Concrete- Properties, Advantages and Challenges," *Adv. Mater.*, vol. 7, no. 2, p. 15, 2018.
- [19] J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, "Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 12, pp. 3075–3085, 2005.
- [20] G. Samson, M. Cyr, and X. X. Gao, "Thermomechanical performance of blended metakaolin-GGBS alkali-activated foam concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 157, pp. 982–993, 2017.
- [21] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Propiedades y aplicaciones de los cementos alcalinos," *Rev. Ing. Constr.*, vol. 24, no. 3, pp. 213–232, 2009.
- [22] N. Cristelo *et al.*, "Assessing the production of jet mix columns using alkali activated waste based on mechanical and financial performance and CO₂ (eq) emissions," *J. Clean. Prod.*, vol. 102, pp. 447–460, 2015.
- [23] K. H. Yang, J. K. Song, and K. Il Song, "Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete,"

- J. Clean. Prod.*, vol. 39, pp. 265–272, 2013.
- [24] R. Robayo-Salazar, C. Jesús, R. Mejía de Gutiérrez, and F. Pacheco-Torgal, “Alkali-activated binary mortar based on natural volcanic pozzolan for repair applications,” *J. Build. Eng.*, vol. 25, no. April, p. 100785, 2019.
- [25] L. Rodgers, “Climate change: The massive CO₂ emitter you may not know about,” *BBC*, 2018.
- [26] M. Torres-Carrasco, “Palavras-chave: Geopolímero, hidróxido de sódio, metacaulim. INTRODUÇÃO De acordo com Torres-Carrasco e Puertas (2017) a indústria de cimento utiliza recursos naturais e libera gases contaminantes para a atmosfera (CO₂, SO₂, NO_x,” no. x, pp. 988–995, 2018.
- [27] L. Rodgers, “Climate change: The massive CO₂ emitter you may not know about,” *BBC*, 2018.
- [28] I. D. Rowland and T. N. Howe, “Vitruvius: ‘Ten Books on Architecture’.” 2001.
- [29] G. . Kirov, “EXPERIMENTAL CRYSTALLIZATION OF VOLCANIC GLASSES IN The formation of zeolite deposits in thick sedimentary series and around hydrothermal hearths takes place with a considerable temperature gradient . The present paper considers the possibility of . creat,” vol. 26, pp. 17–28, 1979.
- [30] D. M. Roy, W. Jiang, and M. R. Silsbee, “Chloride diffusion in ordinary, blended, and alkali-activated cement pastes and its relation to other properties,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 12, pp. 1879–1884, 2000.
- [31] J. Labrincha *et al.*, *From NORM by-products to building materials*. 2017.
- [32] L. F. B. Ferreira, H. S. S. Costa, I. I. A. Barata, E. N. B. S. Jú lioB, P. M. N. Tiago, and J. F. J. Coelho, “Precast alkali-activated concrete towards sustainable construction,” *Mag. Concr. Res.*, vol. 66, no. 12, pp. 618–626, 2014.
- [33] C. Shi and A. Fernández-Jiménez, “Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 3, pp. 1656–1663, 2006.
- [34] R. Thomas, H. Ye, A. Radlinska, and S. Peethamparan, “Alkali-Activated Slag Cement Concrete,” *Concr. Int.*, vol. 38, no. 1, 2016.

- [35] S. V. Petrenko and K. S. Pitzer, "Thermodynamics of aqueous NaOH over the complete composition range and to 523 K and 400 MPa," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 18, pp. 3589–3595, 1997.
- [36] K. MacKenzie and M. E. Smith, "NMR of Other Commonly Studied Nuclei," *Multinucl. Solid-State NMR Inorg. Mater.*, pp. 399–457, 2002.
- [37] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 106, no. 1–3, pp. 180–191, 2007.
- [38] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, and J. Sanz, "Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR Survey," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 109, no. 1–3, pp. 525–534, 2008.
- [39] Z. Shi, C. Shi, S. Wan, and Z. Ou, "Effect of alkali dosage on alkali-silica reaction in sodium hydroxide activated slag mortars," *Constr. Build. Mater.*, vol. 143, pp. 16–23, 2017.
- [40] M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, and B. Lothenbach, "Cement and Concrete Research Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 3, pp. 301–310, 2011.
- [41] C. D. Atis, "Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar," vol. 23, pp. 548–555, 2009.
- [42] E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, J. Paya, J. M. Monzo, and M. V. Borrachero, "Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 35, no. 1, pp. 1–11, 2013.
- [43] S. A. Bernal, J. L. Provis, D. G. Brice, A. Kilcullen, P. Duxson, and J. S. J. Van Deventer, "Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 10, pp. 1317–1326, 2012.
- [44] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "The role of inorganic polymer

- technology in the development of ‘green concrete,’” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 12, pp. 1590–1597, 2007.
- [45] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements,” *Fuel*, vol. 82, no. 18, pp. 2259–2265, 2003.
- [46] A. M. Rashad, “Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition- A comprehensive overview,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 41, pp. 303–318, 2013.
- [47] C. Qing-hua and S. L. Sarkar, “A Study of Rheological and Mechanical Properties of Mixed Alkali Activated Slag Pastes,” pp. 1–7, 1994.
- [48] S. S. Andrzej Gonet, “Predicting rheological parameters of slag-alkaline slurries,” vol. 35, no. 1, pp. 49–56, 2010.
- [49] G. Skripkiunas, M. Daukšys, A. Štuopys, and R. Levinskas, “The Influence of Cement Particles Shape and Concentration on the Rheological Properties of Cement Slurry,” *Mater. Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 1392–1320, 2005.
- [50] K. Vance, A. Dakhane, G. Sant, and N. Neithalath, “Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration,” *Rheol. Acta*, vol. 53, no. 10–11, pp. 843–855, 2014.
- [51] A. Palomo, M. T. Blanco-varela, M. L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, and M. W. Grutzeck, “Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin,” vol. 29, pp. 997–1004, 1999.
- [52] M. Alexander, A. Bertron, and N. De Belie, *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, vol. 10. 2013.
- [53] M. G. D. Gutiérrez-padilla, A. Bielefeldt, S. Ovtchinnikov, M. Hernandez, and J. Silverstein, “Cement and Concrete Research Biogenic sulfuric acid attack on different types of commercially produced concrete sewer pipes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 2, pp. 293–301, 2010.
- [54] N. E. 933-1:2014-pt, “Ensaio das propriedades geométricas dos agregados; Parte 1: Análise granulométrica; Método da peneiração;,” *NP EN 933-12014-pt*, pp. 1–24, 2014.

- [55] J. F. Rivera, N. Cristelo, A. Fernández-Jiménez, and R. Mejía de Gutiérrez, "Synthesis of alkaline cements based on fly ash and metallurgic slag: Optimisation of the $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ molar ratios using the response surface methodology," *Constr. Build. Mater.*, vol. 213, pp. 424–433, 2019.
- [56] R. M. Rafael Robayo Salazar, "Desarrollo y Propiedades de un Concreto Sostenible Basado en la Activación Alcalina de una Puzolana Natural Volcánica," 2019.
- [57] EN-1015-11:1999/A1:2006, "Methods of test for mortar for masonry; Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar;," 1999.
- [58] RILEM-TC, "RILEM TC 129-MHT: Test methods for mechanical properties of concrete at high temperatures," vol. 33, no. February, pp. 6–13, 2000.
- [59] EN-196-1:2017-pt, "Métodos de ensaio de cimentos; Parte 1: Determinação das resistências mecânicas;," pp. 1–6, 2017.
- [60] EN-1015-10:1999/A1:2006-en, "Methods of test for mortar for masonry; Part 10: Determination of dry bulk density of hardened mortar;," 1999.
- [61] EN-1015-3:1999/A2:2006-en, "Methods of test for mortar for masonry; Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table);," no. February 1999, 1999.
- [62] P. Chindapasirt, T. Phoo-ngernkham, S. Hanjitsuwan, S. Horpibulsuk, A. Poowancum, and B. Injorhor, "Effect of calcium-rich compounds on setting time and strength development of alkali-activated fly ash cured at ambient temperature," *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 9, p. e00198, 2018.